Kinetische Untersuchungen von Oberflächenreaktionen mittels hochaufgelöster Röntgen-Photoelektronenspektroskopie – Oxidation von CO auf Pt(111) und zugehörige Elementarschritte

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

> vorgelegt von Martin Kinne aus Würzburg

Inhaltsverzeichnis

1	Ein	leitung	5	1
2	Gru	ındlage	${ m en}$	4
	2.1	Röntg	en-Photoelektronenspektroskopie	4
		2.1.1	Chemische Verschiebung	5
		2.1.2	Untergrund	6
		2.1.3	Linienform	9
		2.1.4	Synchrotronstrahlung	11
		2.1.5	Photoelektronenbeugung	13
	2.2	Molek	ularstrahl	14
	2.3	LEED		17
	2.4	Therm	nische Desorptionsspektroskopie und TPXPS	18
3	Exp	erime	ntelles	20
	3.1	Aufba	u	21
		3.1.1	Vakuumsystem	21
		3.1.2	Messkammer	26
		3.1.3	Präparationskammer	31
		3.1.4	Molekularstrahlkammer	32
		3.1.5	Probenhalter und Kryostat	36

129

	3.2	Charal	kterisierung	43
		3.2.1	Spektrometer	43
		3.2.2	Molekularstrahl	50
	3.3	Probe	npräparation	54
	3.4	Datena	auswertung	55
4	CO	auf Pt	z(111)	60
	4.1	Grund	llagen	60
		4.1.1	Bindung an die Oberfläche	60
		4.1.2	Geordnete Strukturen	61
		4.1.3	Bindungsenergie	62
		4.1.4	Theoretische Rechnungen	63
		4.1.5	Modellierung	64
	4.2	Ergebr	nisse	66
		4.2.1	Spektroskopie	66
		4.2.2	Druckabhängigkeit der Adsorption	76
		4.2.3	Isotherme Adsorption	79
		4.2.4	Isostere Temperaturänderung	85
		4.2.5	Isotherme Desorption	85
		4.2.6	Temperaturprogrammierte Desorption	91
		4.2.7	Adsorptionskinetik	101
		4.2.8	Hohe Bedeckungen	106
		4.2.9	Gittergas-Simulation	118
	4.3	Zusam	menfassung	L26

5 Oxidation von Kohlenmonoxid

	5.1	Grund	llagen	29
		5.1.1	Reaktionsmechanismus	29
		5.1.2	Ratengleichung	30
		5.1.3	Sauerstoff	31
		5.1.4	Koadsorption bei tiefen Temperaturen	32
		5.1.5	Reaktionskinetik	32
	5.2	Ergeb	nisse	33
		5.2.1	Spektroskopie	33
		5.2.2	Quantitative Auswertung	10
		5.2.3	Verhalten bei 100 K	12
		5.2.4	Verhalten nahe Raumtemperatur	16
		5.2.5	Druckabhängigkeit der Reaktionsrate	50
		5.2.6	Temperaturabhängigkeit der Reaktionsrate	55
		5.2.7	Temperaturprogrammierte Reaktion	32
	5.3	Zusan	nmenfassung	35
6	\mathbf{CO}_2	auf F	${ m Pt}(111)$	5 7
	6.1	Grund	llagen	37
	6.2	Ergeb	nisse	39
		6.2.1	Temperaturprogrammierte Desorption	39
		6.2.2	XPS-Ergebnisse	74
	6.3	Zusan	nmenfassung	35
-	T Z	1		. =
7	Koa	_	tion von CO mit Wasser 18	57
	7.1	Grund	llagen	37
		7.1.1	Wasser auf Pt(111)	37

		7.1.2	Koadsorption von CO mit Wasser	189
	7.2	Ergebr	nisse	190
		7.2.1	D_2O auf $Pt(111)$	190
		7.2.2	CO-Adsorption auf einer D_2 O-Bilage	198
		7.2.3	Adsorption von D_2O auf eine mit CO vorbelegte Probe	209
	7.3	Zusam	menfassung	214
8	Zusa	ammer	${f nfassung}$	216
9	Aus	blick		220
\mathbf{A}	Kon	strukt	ionspläne	222
	A.1	Moleki	ularstrahlteile	223
	A.2	Prober	nhalter	228
	A.3	Anschl	lüsse Kühlung	233
	A.4	Kryost	at	235

Kapitel 1

Einleitung

Katalytische Reaktionen von Gasen an Metalloberflächen spielen in vielen technischen Prozessen eine wichtige Rolle [1]. Die wohl bekannteste Anwendung der heterogenen Katalyse dürfte der Abgaskatalysator für Verbrennungsmotoren sein, der giftige Abgasbestandteile wie CO und NO_x in ungiftige Substanzen (CO₂, N₂, O₂) umwandelt [2].

Um solche Reaktionen detailliert zu verstehen, müssen mehrere Elementarschritte betrachtet werden: Die Edukte adsorbieren auf der Katalysatoroberfläche, können dort diffundieren und auch wieder desorbieren. Die Reaktion selbst läuft in der Regel nach einem von zwei bekannten Mechanismen ab: Bei einem Langmuir-Hinshelwood-Prozess reagieren bereits adsorbierte Moleküle auf der Oberfläche miteinander; die Reaktion eines adsorbierten Moleküls mit einem Teilchen aus der Gasphase ist als Eley-Rideal-Mechanismus bekannt [3]. In beiden Fällen hängt der Reaktionsprozess möglicherweise von der chemischen Zusammensetzung und der Morphologie der Oberfläche, der geometrischen Verteilung der Adsorbatmoleküle und der Anwesenheit von Verunreinigungen ab. Das Reaktionsprodukt kann wiederum auf der Oberfläche diffundieren und schließlich desorbieren. In der Regel ist die Gesamtreaktion also als ein kompliziertes Zusammenspiel vieler Einzelprozesse zu sehen.

Der Schlüssel zum detaillierten, quantitativen Verständnis der genannten Prozesse liegt zum einen darin, sich auf wohldefinierte Modellsysteme zu beschränken, d.h. auf hochreine Einkristalloberflächen (in dieser Arbeit: Pt(111)) in einer Ultrahochvakuumumgebung. So können unbekannte Störfaktoren weitgehend ausgeschlossen werden. Zum anderen ist es oft hilfreich, die einzelnen Elementarprozesse wie Adsorption, Desorption oder Reaktion getrennt zu beobachten, um gegenseitige Einflüsse auszuschalten. Beispielsweise kann man im Fall einer thermisch aktivierten Langmuir-

Hinshelwood-Reaktion die Edukte zunächst bei niedriger Temperatur adsorbieren lassen. So ist es möglich, den Adsorptionsprozess unbeeinflusst von einer Reaktion zu beobachten. Durch Temperaturerhöhung kann dann in einem zweiten Schritt die Reaktionsrate untersucht werden, ohne dass Einflüsse der Adsorption auf die Reaktionskinetik berücksichtigt werden müssen. Nur mit einem solchen Ansatz, der die Komplexität eines Systems reduziert, ist es möglich, kinetische Parameter wie etwa Aktivierungsenergien oder Haftfaktoren auf molekularer Ebene zu ermitteln.

Zur Untersuchung der Kinetik der genannten Oberflächenprozesse benötigt man eine Messmethode, mit der ein Prozess während seines Ablaufs zeitaufgelöst beobachtet werden kann. Eine solche Methode, die "an Ort und Stelle" durchgeführt wird, wird daher oft auch "in-situ" genannt. Zudem sollten quantitative Aussagen über die Bedeckung der Oberfläche mit verschiedenen Spezies möglich sein, d.h. das Messsignal sollte sich direkt proportional zur Adsorbatkonzentration verhalten. Weiterhin sollte es die Methode erlauben, zwischen unterschiedlichen Adsorptionsgeometrien (Adsorptionplätzen) von Molekülen zu unterscheiden. Die hochaufgelöste Röntgen-Photoelektronenspektroskopie ("X-ray Photoelectron Spectroscopy", kurz XPS) erfüllt die genannten Anforderungen: In Kombination mit Synchrotronstrahlung von Speicherringen der dritten Generation können Messzeiten in der Größenordnung von wenigen Sekunden pro Spektrum erreicht werden. Die gleichzeitig hohe apparative Auflösung (Größenordnung 100 meV) ermöglicht die Unterscheidung zwischen sehr nahe benachbarten Spektrallinien.

Ein elektronenspektroskopisches Verfahren beschränkt allerdings den möglichen Druck während der Messung auf etwa 10^{-8} mbar. Kombiniert man diese Messmethode jedoch mit einem Überschall-Düsenstrahl, mit dem ein Gasstrahl gezielt auf die Probe gerichtet wird, so können lokal Drücke im Bereich von 10^{-6} mbar während der Messung erreicht werden. Zusätzlich bietet der Gasstrahl die Möglichkeit, den Gasdruck sehr schnell an- und abzuschalten und außerdem die kinetische Energie der Gasteilchen innerhalb gewisser Grenzen zu variieren (0,03 - 2 eV für CO).

Die Kombination von Überschall-Düsenstrahl und einer Spektroskopiemethode hat sich bereits seit einiger Zeit in Verbindung mit HREELS ("High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy") bewährt [4]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde erstmals eine transportable Apparatur entwickelt, die XPS und Überschall-Düsenstrahl miteinander verbindet und am Speicherring BESSY in Berlin eingesetzt wurde. XPS zeichnet sich gegenüber anderen spektroskopischen Methoden durch chemische Sensitivität und die Möglichkeit einer quantitativen Analyse aus. Parallel zu diesem Projekt wurden ent-

sprechende XPS-Apparaturen von anderen Arbeitsgruppen am Elektronenspeicherring ELETTRA (Trieste, Italien) [5] bzw. SPring-8 (Hyogo, Japan) [6] als ortsfeste Anlagen realisiert. Der Vorteil der transportablen Anlage besteht darin, dass zwischen zwei Messperioden am Synchrotron vorbereitende Messungen im Labor in Erlangen durchgeführt werden können. Zudem ist kein fester Stellplatz am Synchrotron nötig.

Im Mittelpunkt dieser Arbeit steht die Oxidation von Kohlenmonoxid auf der Pt(111)-Oberfläche, einer thermisch aktivierten Langmuir-Hinshelwood-Reaktion. Einerseits handelt es sich dabei um ein bereits vielfach untersuchtes System, das einfach zu handhaben und deshalb ideal als Testobjekt für die neue Apparatur geeignet ist. Andererseits gibt es teilweise widersprüchliche Aussagen in der Literatur (etwa über den genauen Reaktionsmechanismus oder die Energieverhältnisse bei der Adsorption von CO) und Aspekte, über die nur wenige experimentelle Ergebnisse bekannt sind (wie das Verhalten des Reaktionsprodukts CO₂ auf der Pt(111)-Oberfläche oder die Eigenschaften einer CO-Lage mit hoher Bedeckung). Eine neue Methode kann helfen, die bestehenden Unklarheiten zu beseitigen.

Im Folgenden wird zunächst nach einem grundlegenden Überblick über die verwendeten Methoden (Kapitel 2) die neu konstruierte Ultrahochvakuum-Apparatur beschrieben und charakterisiert (Kapitel 3). Im Ergebnisteil werden elementare Prozesse der CO-Oxidation auf der Pt(111)-Oberfläche betrachtet. Als Erstes wird das Adsorptionssystem CO/Pt(111) untersucht (Kapitel 4) und es werden thermodynamische Parameter wie die Bindungsenergie der Moleküle und die Differenz der Bindungsenergien zwischen den beiden Adsorptionsplätzen on-top und bridge ermittelt. Die Kinetik der CO-Oxidation, genauer die Reaktion von CO mit einer sauerstoffvorbedeckten Pt(111)-Oberfläche, wird in Kapitel 5 betrachtet. Die Wechselwirkung des Reaktionsprodukts CO₂ mit der Oberfläche ist Gegenstand von Kapitel 6. Schließlich wird am Beispiel von D₂O auf den möglichen Einfluss von gezielt eingebrachten "Verunreinigungen" auf die Adsorption von CO eingegangen. Die wichtigsten Ergebnisse sind jeweils am Ende der einzelnen Kapitel und insgesamt in Kapitel 8 zusammengefasst.

Kapitel 2

Grundlagen

In diesem Kapitel sollen die physikalischen Grundlagen der verwendeten Methoden, insbesondere der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie und der Molekularstrahltechnik, kurz erläutert werden.

2.1 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

Die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie ist eine weit verbreitete Analysemethode in der Oberflächenphysik bzw. -chemie [7–10]. Man versteht darunter die Emission von Elektronen durch Anregung mit Röntgenstrahlung einer Energie von $h\nu \geq 100$ eV [8]. Aufgrund der relativ hohen Energien ist diese Methode besonders zur Spektroskopie der kernnahen Rumpfelektronen geeignet, im Gegensatz zur Photoelektronenspektroskopie mit UV-Licht (UPS), die für Untersuchungen im Bereich der Valenzelektronen verwendet wird.

Die Energiebilanz des *Photoeffekts* an Festkörpern, dessen Erklärung durch die Quantennatur des Lichts auf A. Einstein zurückgeht [11], lautet

$$E_{\rm kin} = h\nu - E_{\rm B} - \phi; \tag{2.1}$$

dabei ist $E_{\rm kin}$ die kinetische Energie der emittierten Elektronen, $E_{\rm B}$ die Bindungsenergie (Ionisierungsenergie) des angeregten Niveaus und ϕ die Austrittsarbeit der Probe. Mit Gleichung 2.1 ist auch der Nullpunkt der verwendeten Energieskala definiert, nämlich das Ferminiveau, das sich vom Vakuumniveau gerade um den Betrag der Austrittsarbeit

unterscheidet¹.

Bei Messungen an einer leitfähigen Probe sind in der Regel Probe und Analysator elektrisch leitend verbunden und besitzen daher das gleiche Ferminiveau. Im Allgemeinen sind jedoch die Austrittsarbeiten der Probe ϕ und des Analysators $\phi_{\rm A}$ unterschiedlich, so dass sich die Vakuumniveaus direkt über der Probenoberfläche und am Analysator gerade um die Differenz $|\phi - \phi_{\rm A}|$ unterscheiden. Auf ihrem Weg von der Probe zum Analysator werden die Elektronen um diesen Betrag beschleunigt bzw. abgebremst; daher muss man für die gemessene kinetische Energie in Gleichung 2.1 ϕ durch die Austrittsarbeit des Analysators $\phi_{\rm A}$ ersetzen [12].

 $\phi_{\rm A}$ erhält man für metallische Proben in der Regel aus der maximalen kinetischen Energie emittierter Elektronen, die als *Fermikante* im Spektrum zu erkennen ist, über die Beziehung

$$E_{\rm kin, max} = h\nu - \phi_{\rm A}. \tag{2.2}$$

Mithilfe tabellierter Bindungsenergien der Rumpfniveaus verschiedener Elemente gibt ein XP-Spektrum Aufschluss über die chemische Zusammensetzung einer Probe. Daher verwendet man für die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie auch die Bezeichnung ESCA ("Electron Spectroscopy for Chemical Analysis").

Da die mittlere freie Weglänge der Elektronen in Festkörpern, abhängig von ihrer kinetischen Energie und dem Probenmaterial, zwischen etwa 3 und 50 Å liegt [13], ist diese Methode extrem oberflächenempfindlich und daher gut zur Untersuchung dünner Adsorbatschichten geeignet. Im folgenden Abschnitt wird erläutert, welche weiteren Informationen die Spektren enthalten können.

2.1.1 Chemische Verschiebung

Obwohl die Rumpfelektronen nicht an der chemischen Bindung eines Atoms in einem Molekül beteiligt sind, werden die gemessenen Rumpfniveaus eines Atoms dennoch von dessen chemischer Umgebung beeinflusst. Man unterscheidet dabei zwischen zwei verschiedenen Ursachen für die chemische Verschiebung: Anfangszustandseffekte und Endzustandseffekte, je nachdem, ob der Zustand, in dem sich die Elektronen vor oder nach dem Photoemissionsprozess befinden, durch die chemische Umgebung beeinflusst worden ist [8, 9, 12]. Ein Beispiel für einen Anfangszustandseffekt ist eine negative

¹Bei Messungen an gasförmigen Proben bezieht man im Gegensatz dazu die Bindungsenergien auf das Vakuumniveau.

Partialladung am Ort der Photoemission, die eine abstoßende Wechselwirkung auf das Photoelektron ausübt. Dies hat zur Folge, dass eine verringerte Bindungsenergie der Elektronen festgestellt wird.

Ein Endzustandseffekt entsteht zum Beispiel durch unterschiedlich starke Abschirmung des positiv geladenen Rumpflochs durch Elektronen aus der Umgebung nach dem Emissionsprozess. Eine schnelle Abschirmung reduziert die anziehende Wechselwirkung zwischen Loch und Photoelektron und verringert somit die gemessene Bindungsenergie. Dieser Effekt tritt beispielsweise bei unterschiedlich stark an ein Substrat gebundenen Adsorbaten in unterschiedlicher Stärke auf, denn die abschirmenden Elektronen müssen in diesem Fall vom Substrat auf das Adsorbat übertragen werden. Die Effizienz der Abschirmung ist von der Stärke der chemischen Bindung abhängig. Unterschiedliche Bindungsstärken sind etwa bei der Adsorption eines Moleküls auf ein-, zweioder dreifach koordinierten Plätzen gegeben und man kann im XP-Spektrum die Besetzung verschiedener Adsorptionsplätze ablesen [14]. Bei der Zuordnung der Zustände im Spektrum ist jedoch Vorsicht geboten: eine größere chemische Bindungsenergie hat nicht zwangsläufig eine kleinere Bindungsenergie der Rumpfelektronen zur Folge (siehe Kapitel 4, Adsorption von CO auf Pt(111)).

Auch sogenannte "shake up-" und "shake off-" Satelliten im Spektrum zählen zu den Endzustandseffekten. Hierbei handelt es sich um Wechselwirkungen des Photoelektrons mit gebundenen Elektronen, die durch Energieabgabe des Photoelektrons auf höhere Energieniveaus gehoben (shake up) bzw. ganz aus dem Atom entfernt werden (shake off). Wenn die Anregung zwischen diskreten Energiezuständen erfolgt, ist auch der Energieverlust des Photoelektrons diskret und im Spektrum erscheint ein Satellit als zusätzliche Linie in einigen eV Entfernung zur Hauptlinie [8]. Es sind jedoch auch kontinuierliche Anregungen denkbar, wenn der Anfangs- oder Endzustand der angeregten Elektronen nicht diskret ist, sondern innerhalb eines kontinuierlichen Bandes liegt (z. B. bei Metallen). Dies äußert sich im Spektrum dadurch, dass kein diskreter Satellit auftritt, sondern die Hauptlinie asymmetrisch verbreitert wird. Eine solche Linie kann durch die Doniach-Šunjić-Funktion beschrieben werden [15], die in Abschnitt 2.1.3 noch näher erläutert wird.

2.1.2 Untergrund

Neben den primären Photoemissionslinien enthält ein Rumpfniveauspektrum immer einen Untergrund aus Photoelektronen, die durch inelastische Stöße Energie verloren haben. Bei Adsorbatspektren gibt es dafür zwei verschiedene Quellen: Einerseits tragen gestreute Photoelektronen aus Substratniveaus zu den Spektren bei, andererseits werden die Photoelektronen der Adsorbatlinien auch inelastisch gestreut und führen zu einer Erhöhung der Untergrunds auf der Seite des Spektrums mit höherer Bindungsenergie. Bei der Auswertung der Spektren muss der Verlauf des Untergrunds berücksichtigt werden.

Untergrund aus Photoelektronen des Substrats

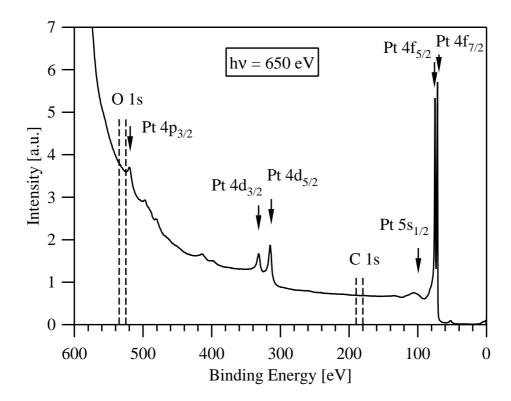


Abbildung 2.1: Übersichtsspektrum der Pt(111)-Oberfläche ($h\nu=650$ eV). Die Pt-Photoemissionslinien sind entsprechend gekennzeichnet. Gestrichelt: Bereiche, in denen der O 1s- und C 1s-Beitrag von Adsorbaten untersucht wird.

Der erstgenannte Beitrag zum Untergrund wird aus Abbidung 2.1 deutlich: In einem Spektrum der Pt(111)-Probe über einen weiten Bindungsenergiebereich sind die Bereiche markiert, in denen C 1s- und O 1s-Spektren gemessen werden, etwa zur Untersuchung der Adsorption von CO. Besonders im O 1s-Bereich hat man einen geneigten Untergrund, der von einem starken Anstieg der Sekundärelektronen des Substrats auf der Seite hoher Bindungsenergie herrührt und mit dem das Spektrum einer Adsorbatlinie stets überlagert ist. Auch im C 1s-Bereich ist das Spektrum der sauberen Probe

nicht exakt waagrecht. In beiden Fällen verhält sich der Untergrund in den markierten Bereichen näherungsweise linear. Daher kann er in den Adsorbatspektren berücksichtigt werden, indem man zunächst eine Gerade an das Spektrum der sauberen Oberfläche anpasst und diese von den Spektren der adsorbatbedeckten Probe abzieht. Man muss jedoch bedenken, dass der Anteil der Substratelektronen im Spektrum von den Adsorbatmolekülen gedämpft wird (siehe dazu Abschnitt 3.4); daher wird die Gerade vor dem Subtrahieren mit einem Faktor multipliziert, so dass sie auf der Seite niedriger Bindungsenergie mit den Datenpunkten des Spektrums übereinstimmt. In Abbildung 2.2 ist der so berechnete lineare Untergrund (gestrichelte Linie) im O 1s-Bereich der CO-bedeckten Pt(111)-Oberfläche dargestellt. Es sei noch erwähnt, dass man bei dieser Methode eine mögliche Änderung der Form des Untergrunds durch die Anwesenheit des Substrats vernachlässigt.

Shirley-Untergrund

Man sieht in Abbildung 2.2, dass auf der linken Seite der beiden CO-Linien die Datenpunkte noch über dem linearen Untergrund liegen. Die Ursache dafür sind inelastisch

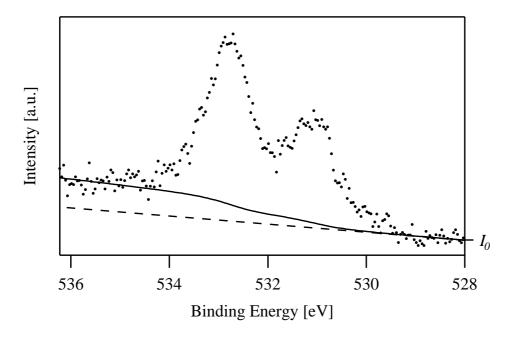


Abbildung 2.2: CO/Pt(111), O 1s Region ($h\nu = 650 \text{ eV}$). Gestrichelt: Lineare Näherung des Spektrums der sauberen Probe, Durchgezogen: Summe aus Shirley- und linearem Untergrund.

gestreute Photoelektronen der O 1s-Linien; um sie vom Spektrum abzuziehen wird häufig eine von Shirley [16] vorgeschlagene Methode verwendet: Dabei nimmt man an, dass die Intensität der inelastisch gestreuten Elektronen $I_{\rm U}$ mit einer bestimmten kinetischen Energie $E_{\rm kin}$ proportional zur Intensität aller ungebremsten Elektronen I(E') der Energie $E' > E_{\rm kin}$ ist:

$$I_{\rm U}(E_{\rm kin}) = C \int_{E' > E_{\rm kin}} (I(E') - I_0) dE'$$
 (2.3)

 I_0 ist dabei die Intensität auf der Seite des Spektrums mit hoher kinetischer Energie (niedriger Bindungsenergie). Die Konstante C wird dabei so gewählt, dass der Untergrund auf der anderen Seite den gleichen Wert wie das Spektrum hat. Da I (Intensität der ungebremsten Elektronen) zunächst nicht bekannt ist, erfolgt die Berechnung iterativ: Als ersten Iterationsschritt setzt man für I das gemessene Spektrum in Gleichung 2.3 ein. Im nächsten Schritt wird anstelle von I_0 der vorher berechnete Untergrund I_U und für I wiederum das gemessene Spektrum eingesetzt und damit ein neuer Untergrund berechnet. Dies wird fortgesetzt, bis sich der Untergrund innerhalb gewisser Grenzen nicht mehr ändert. Es ist jedoch auch üblich, nur den ersten Iterationsschritt durchzuführen (siehe z.B. [8]); dies wurde auch in dieser Arbeit getan, da sich der Unterschied zu mehreren Iterationen als vernachlässigbar erwies. Die Summe des so berechneten Shirley-Untergrunds und der vorher bestimmten Geraden ist als durchgezogene Linie in Abbildung 2.2 dargestellt.

2.1.3 Linienform

Zur quantitativen Analyse der XP-Spektren ist es nötig, die Photoemissionslinien durch Modellfunktionen zu beschreiben, da die Intensitäten überlappender Beiträge nur durch Anpassen ("Fit") solcher Funktionen bestimmt werden können. Die Breite einer Linie setzt sich in einfachen Fällen aus der Breite der Apparatefunktion und der natürlichen Linienbreite zusammen. Erstere wird normalerweise durch eine Gauß-Funktion beschrieben, in deren Breite die Auflösung des Analysators und die Monochromasie der anregenden Strahlung eingehen (siehe dazu Abschnitt 3.2.1). Die natürliche Linienbreite resultiert aus der Lebensdauer des angeregten Zustandes und führt zu einer Linienform, die durch eine Lorentzkurve beschrieben werden kann. Die Faltung aus beiden Beiträgen, die auch als Voigt-Funktion bezeichnet wird (siehe z.B. Referenz [17]), beschreibt also die XPS-Linien:

$$I_{\rm V}(E) \propto \int_{-\infty}^{\infty} dE' \exp\left(-4\ln(2)\frac{E'^2}{\sigma_{\rm C}^2}\right) \frac{1}{(\sigma_{\rm L}/2)^2 + (E - E_0 - E')^2}.$$
 (2.4)

 $\sigma_{\rm G}$ und $\sigma_{\rm L}$ sind dabei die Halbwertsbreiten ("Full Width at Half Maximum", kurz FWHM) der Gauß- bzw. Lorentz-Funktionen und E_0 die Linienposition. Da für das Faltungsintegral keine analytische Lösung bekannt ist, wird Gleichung 2.4 durch eine numerische Näherung [18] ausgewertet.

Die Voigt-Funktion ist eine achsensymmetrische Funktion; bei Spektren metallischer Proben treten jedoch auch asymmetrische Linienformen auf. Der Ursprung der Asymmetrie ist ein Energieverlust der Photoelektronen durch kontinuierliche Anregungsprozesse von Elektronen nahe der Fermienergie (siehe Abschnitt 2.1.1). Dieser Effekt tritt besonders bei Metallen mit hoher Zustandsdichte nahe der Fermikante auf; die Linienform lässt sich durch folgende, von Doniach und Šunjić gefundene Funktion beschreiben [15]:

$$I_{\rm DS}(E) \propto \frac{\cos(\pi\alpha/2 + (1-\alpha)\arctan(2(E-E_0)/\sigma_{\rm L}))}{((E-E_0)^2 + (\sigma_{\rm L}/2)^2)^{(1-\alpha)/2}}$$
 (2.5)

 α ist dabei der Asymmetrieparameter; für $\alpha=0$ wird $I_{\rm DS}$ zu einer Lorentz-Funktion mit der Halbwertsbreite $\sigma_{\rm L}$. Zur Beschreibung der Spektren wird wie bei der Voigt-Funktion eine Faltung aus Gaußkurve und Doniach-Šunjić-Funktion verwendet, die wiederum numerisch berechnet werden muss. Hier ist allerdings kein Näherungsalgorithmus bekannt, so dass das Faltungsintegral hier explizit mit einem Runge-Kutta-Verfahren vierter Ordnung mit adaptiver Schrittweitensteuerung (siehe dazu z.B. [19]) ausgewertet wird. Beispiele dieser Funktion für verschiedene Asymmetrieparameter sind in Abbildung 2.3 dargestellt. Dabei sieht man, dass das Maximum der Kurve je nach Wahl von α etwas von der nominellen Linienposition ($E_0=0$ eV) abweicht.

Ein Problem der Doniach-Šunjić-Funktion besteht darin, dass sie nicht normierbar ist, d.h., dass das Integral unter der Kurve divergiert. Zur Bestimmung der Intensität eines Zustands wird daher in der Praxis das Integral über den Bereich des gemessenen Spektrums herangezogen. Obwohl die Doniach-Šunjić-Funktion streng genommen nur auf die Rumpfniveaus der Metalle anwendbar ist, ist es dennoch üblich, auch asymmetrische Linien von Adsorbatmolekülen damit zu beschreiben (siehe z.B. Bondino et al. [20]). In diesem Fall kann die Asymmetrie außer durch inelastische Streuung mit Elektronen z.B. durch Vibrationsanregungen, die im Spektrum nicht aufgelöst werden können, hervorgerufen werden (siehe dazu Föhlisch et al. [21]). Auch bei symmetrischen Linien können nicht aufgelöste Vibrationszustände die Linienform beeinflussen. Dies kann dazu führen, dass in diesen Fällen $\sigma_{\rm G}$ nicht der apparativen Auflösung entspricht, sondern einen Effektivwert darstellt, der die Breite der Vibrationsaufspaltung beschreibt.

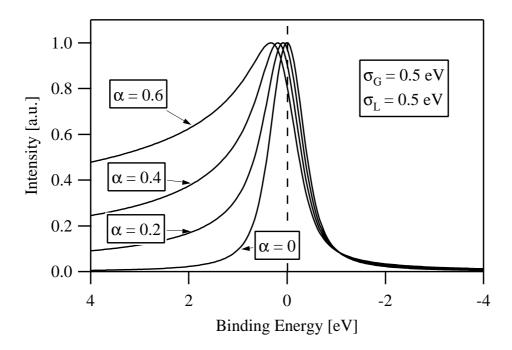


Abbildung 2.3: Faltung aus Gauß- und Doniach-Šunjić-Funktion für verschiedene Asymmetrieparameter α , normiert auf gleiche Maximalwerte. Für alle Kurven gilt: $\sigma_L = \sigma_G = 0.5 \text{ eV}$; $E_0 = 0$.

2.1.4 Synchrotronstrahlung

Die Messungen in dieser Arbeit wurden fast ausschließlich mit Synchrotronstahlung von BESSY II² durchgeführt. Bei der Erzeugung von Synchrotronstrahlung nutzt man die Tatsache, dass hochrelativistische Elektronen (BESSY II: $E_{\rm kin}=1,7~{\rm GeV}$) bei Ablenkung in Magnetfeldern ein breites Spektrum elektromagnetischer Wellen vom Infraroten bis in den harten Röntgenbereich abstrahlen.

Besonders intensive (hochbrillante) Strahlung erhält man mit einem *Undulator*, einer periodischen Anordnung von abwechselnd antiparallel gepolten magnetischen Dipolen, durch die die Elektronen auf eine wellenförmige Bahn gebracht werden. Konstruktive Interferenz der an den einzelnen Dipolen abgegebenen Strahlung führt zu einer hohen Intensität und einem Spektrum aus diskreten Emissionslinien, deren Energie durch Variation des Polabstandes ("*Undulatorspalt*") der Dipole verändert werden kann. Die nötige Energieauflösung erreicht man mit einem Gittermonochromator mit variabler Energie; für maximale Transmission muss das Emissionsmaximum des Undulators im-

 $^{^2\}mathrm{Berliner}$ Elektronen-Speicherringgesellschaft für Synchrotronstrahlung

mer auf diese Monochromatorenergie eingestellt werden.

Für die Photoemission ist die einstellbare Energie neben der hohen Intensität ein entscheidender Vorteil von Synchrotronstrahlungsquellen im Gegensatz zu Laborröntgenquellen. Dies wird in Abbildung 2.4 deutlich: Da der Anregungsquerschnitt für die Photoemission stark energieabhängig ist, kann die Elektronenausbeute durch Anpassen der Anregungsenergie optimiert werden. Im Fall des Kohlenstoff-1s-Niveaus gewinnt man demnach mit einer Energie von $h\nu=380$ eV im Vergleich zu Al K_{α} -Strahlung (1486,6 eV) ungefähr einen Faktor 30 in der Ausbeute. Durch die verhältnismäßig niedrige Elektronenergie bei Anwendung von Synchrotronstrahlung erhöht sich zudem die Oberflächenempfindlichkeit, da dann die freie Weglänge der Elektronen in der Probe geringer ist. Dies resultiert bei der Untersuchung von Adsorbaten in einem verbesserten Verhältnis von Signal zu Untergrund.

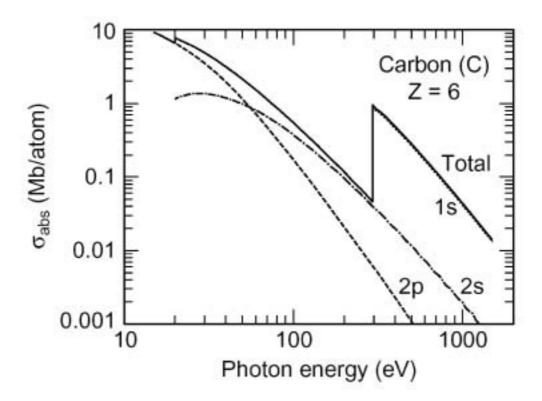


Abbildung 2.4: Berechnete Anregungsquerschnitte für die Photoemission an Kohlenstoff aus verschiedenen Energieniveaus (gepunktet: C 1s); aus [22]. Siehe auch [23, 24].

2.1.5 Photoelektronenbeugung

Die Photoelektronenspektroskopie ist prinzipiell eine quantitative Methode: Die Signalintensität einer bestimmten Spezies³, die in einer monomolekularen Schicht auf der Probenoberfläche adsorbiert ist, ist proportional zu deren Bedeckung, da die Emissionswahrscheinlichkeit in der Regel nicht von der Umgebung eines Atoms beeinflusst wird [8,9]. Die Möglichkeit der quantitativen Analyse hat jedoch ihre Grenzen, für die mehrere Ursachen zu nennen sind. Unmittelbar einsichtig ist, dass die Gesamtmenge eines Adsorbates, das in dickeren Schichten (Multilagen) auf der Oberfläche vorliegt, nicht direkt aus der Signalintensität bestimmt werden kann, da die Photoelektronen aus einer tiefer liegenden Schicht aufgrund von Dämpfungseffekten einen geringeren Beitrag zum Spektrum liefern als die aus der obersten Lage [10]. Diesen Effekt kann man berücksichtigen, wenn die mittlere freie Weglänge der Elektronen und die Art des Schichtwachstums (glatte oder rauhe Schichten) bekannt sind.

Ein komplizierteres Problem bei der quantitativen Auswertung ist die Photoelektronenbeugung, kurz PED ("Photoelectron Diffraction"). Ähnlich wie bei der Beugung langsamer Elektronen ("Low Energy Electron Diffraction", kurz LEED) werden die Photoelektronen nach der Emission an benachbarten Atomen gestreut; primäre und gestreute Elektronenwellen interferieren miteinander und führen zu einer Intensitätsmodulation, die vom Emissionswinkel und auch von der Elektronenenergie abhängt [8,25]. Im Gegensatz zu LEED sind diese Modulationen jedoch auch in Abwesenheit einer langreichweitigen Ordnung beobachtbar. Da nun ein bestimmtes Atom in verschiedenen Spezies eine unterschiedliche Anordnung von Streuern in seiner Nachbarschaft hat, können Streueffekte eine unterschiedliche Gewichtung im Spektrum bewirken. Dieser Effekt tritt beispielsweise bei CO auf Pt(111) auf, das auf zwei verschiedenen Bindungsplätzen adsorbiert (siehe dazu Kapitel 4). Für eine vollständig quantitative Messung müsste man die Intensität über den gesamten Raumwinkel um die emittierenden Atome integrieren, um Beugungseffekte auszuschalten. Dies ist im Fall einer ebenen Probenoberfläche natürlich unmöglich; in der Praxis wird häufig nur ein kleiner Winkelbereich in einer bestimmten Richtung berücksichtigt.

Zumindest für hohe kinetische Energien der Elektronen (einige 100 eV) lassen sich Streueffekte relativ leicht vorhersagen bzw. interpretieren: In diesem Fall erfolgt die Streuung hauptsächlich in *Vorwärtsrichtung*, d.h. vom Emitter aus gesehen in Richtung

 $^{^3}$ Unter verschiedenen "Spezies" versteht man hier unterschiedliche Moleküle, aber auch Moleküle in unterschiedlichen Bindungskonfigurationen.

des streuenden Atoms [8,26]. Am Beispiel CO/Fe(001) wurde dieser Effekt ausgenutzt, um den Winkel des CO-Moleküls relativ zur Oberfläche zu bestimmen [27]: Das Molekül bindet über das Kohlenstoffatom an diese Oberfläche. Daher hat das C 1s-Signal aufgrund der Vorwärtsstreuung am Sauerstoffatom ein Maximum in Richtung der Molekülachse. In Kapitel 4.2.1 wird auf diesen Effekt am System CO/Pt(111) eingegangen. Befinden sich mehrere Streuer in einer Reihe, so wird der Effekt der Vorwärtsstreuung abgeschwächt; man spricht von "Defokussierung" [26]. Liegen vier oder mehr Streuer in einer Linie, so wird die Vorwärtsstreuung fast vollständig aufgehoben.

Bei niedrigen kinetischen Energien der Photoelektronen lässt sich die Streuung nicht so einfach erklären; zum tieferen Verständnis muss eine umfassende Berechnung des Streuprozesses durchgeführt werden. Durch Vergleich der Rechnung mit der gemessenen Winkelabhängigkeit kann, ähnlich wie bei einer LEED-IV-Analyse, die geometrische Struktur einer Oberfläche oder einer Adsorbatschicht bestimmt werden [20].

2.2 Molekularstrahl

Ein Molekularstrahl ist ein Aufbau, in dem durch Expansion eines Gases aus einer Düse in eine Hochvakuumkammer ein mehr oder weniger gerichteter Teilchenstrom erzeugt wird. Durch ein nachgeschaltetes Blendensystem mit differentiellen Pumpstufen kann der Strahl auf einen scharf definierten Raumwinkelbereich begrenzt werden. Erstmals wurde ein solcher Aufbau von Becker und Bier [28] beschrieben; eine ausführliche Übersicht über die Eigenschaften von Molekularstrahlquellen ist in Referenz [29] zu finden. In der Dissertation von S. Kneitz [30] wird ein Molekularstrahl beschrieben, der ähnlich dem in dieser Arbeit aufgebauten konstruiert ist; die folgenden Ausführungen über die Funktionsweise sind im Wesentlichen auch dort zu finden.

Die physikalischen Eigenschaften des Molekularstrahls sind über die Parameter Düsendruck $p_{\rm D}$, Düsentemperatur $T_{\rm D}$, Gaszusammensetzung und Hintergrunddruck in der Kammer $p_{\rm B}$ einstellbar. Überschreitet das Verhältnis $p_{\rm D}/p_{\rm B}$ einen kritischen Wert von etwa 2,1, so erreicht das expandierende Gas Überschallgeschwindigkeit und man spricht von einem Überschall-Düsenstrahl⁴ [29]. Dieser Wert wird mit dem in dieser Arbeit verwendeten Molekularstrahl bei weitem überschritten; er liegt in der Größenordnung von 10^6 .

⁴Der kritische Wert ist genauer gesagt durch den Ausdruck $((\gamma + 1)/2)^{\gamma(\gamma - 1)}$ gegeben [29], wobei mit γ der Adiabatenexponent gemeint ist.

Um eine möglichst ungestörte Expansion zu erreichen, ist es wünschenswert, dass die mittlere freie Weglänge ℓ der Gasmoleküle (ℓ ist gegeben durch $p_{\rm B}$: $\ell \propto 1/p_{\rm B}$ [31].) wesentlich größer ist als die Wegstrecke, die der Strahl zurücklegt. Der Hintergrunddruck $p_{\rm B}$ ist proportional zum Gasfluß durch die Düse und indirekt proportional zur Saugleistung S der Pumpe in der Düsenkammer; daher wird der maximale sinnvolle Gasfluss durch die Düse in der Praxis durch S limitiert.

Strahlenergie

Im Gegensatz zu einer effusiven (Knudsen-) Quelle, bei der sich das ausströmende Gas im thermodynamischen Gleichgewicht befindet und durch eine Maxwellverteilung beschrieben werden kann, ist das Gas nach der Überschallexpansion in einem Nichtgleichgewichtszustand. Die Expansion ist ein adiabatischer Prozess, wobei sich die innere Energie eines mehratomigen Gases vor dem Durchtritt durch die Düse aus einem Translations-, Vibrations- und Rotationsanteil zusammensetzt. Durch die große Zahl von Stößen der Gasteilchen untereinander während der Expansion wird die ungerichtete Translations- und auch die Vibrations- und Rotationsenergie teilweise in eine gerichtete Bewegung umgewandelt. Im Idealfall einer vollständigen Umwandlung der ungerichteten Translationsenergie besitzen alle Teilchen nach der Expansion die gleiche Geschwindigkeit. In der Praxis bleibt jedoch eine endlich breite Energieverteilung erhalten, die allerdings schmaler ist als eine Maxwellverteilung mit der gleichen mittleren Energie. Außerdem zeigt sich, dass die Rotationsenergie sehr effektiv umgewandelt wird, während die Vibrationsanregung durch die Expansion kaum verändert wird [29]. Im Fall eines zweiatomigen Gases (z. B. CO) wird die Energie aus drei Translationsund zwei angeregten Rotationsfreiheitsgraden (jeweils $1/2k_{\rm B}T_{\rm D}$) umgewandelt; zusätzlich geht die Volumenarbeit $(p_D - p_B)V \approx p_D V = k_B T_D$ in die Energiebilanz ein und man erwartet also eine Translationsenergie in Strahlrichtung von etwa $7/2k_{\rm B}T_{\rm D}$.

Man kann also die Energie der Gasteilchen über die Düsentemperatur verändern; eine weitere Möglichkeit ist das Beimischen eines inerten Gases (z.B. Helium) mit unterschiedlichem Teilchengewicht zum Strahlgas ("seeding"). Da alle Teilchen im Idealfall nach der Expansion die gleiche Geschwindigkeit haben, erhöht sich die kinetische Energie der massereicheren Teilchen durch seeding im Vergleich zur Expansion des reinen Gases. Ist der Partialdruck des leichteren Gases wesentlich höher als der des schwereren, so kann die Energie des schwereren Gases um einen Faktor von maximal $m_{\rm schwer}/m_{\rm leicht}$ (Verhältnis der Molekülmassen) erhöht werden. In der Praxis wird dieser Faktor aller-

dings nicht erreicht, da der Angleich der Teilchengeschwindigkeiten nur unvollständig erfolgt ("velocity slip") [30].

Druck im Molekularstrahl

Für Adsorptionsexperimente ist die Teilchenflussdichte j im Strahl (Zahl der Teilchen, die pro Zeiteinheit auf ein Flächenelement senkrecht zur Strahlrichtung auftreffen) ein wichtiger Parameter. Erfolgt die Adsorption nicht aus einem Molekularstrahl, sondern über den Hintergrunddruck, gibt man gewöhnlich den Druck als Maß für die Rate an, mit der die Gasteilchen auf die Probenoberfläche auftreffen. Druck und Teilchenflussdichte j eines Gases im thermodynamischen Gleichgewicht sind über folgende Formel miteinander verknüpft [29]:

$$p = j\sqrt{\frac{4}{3}\pi m\bar{E}_{\rm kin}} = j\sqrt{2\pi mk_{\rm B}T}$$
 (2.6)

Diese Gleichung ist nur korrekt für ein Gas, das einer Maxwellverteilung unterliegt, was für den Molekularstrahl nicht zutrifft. Allgemein ist der Druck über den Impulsübertrag pro Zeit auf eine Einheitsfläche definiert und kann durch die Formel

$$p = 2nm \int_{v_x = -\infty}^{\infty} \int_{v_y = -\infty}^{\infty} \int_{v_z = 0}^{\infty} v^2 f(v_x, v_y, v_z) \ dv_x \ dv_y \ dv_z$$
 (2.7)

beschrieben werden [32]. Dabei ist n die Teilchendichte, m die Molekülmasse und v^2 das Quadrat der Teilchengeschwindigkeit. $f(v_x, v_y, v_z)$ stellt eine normierte Wahrscheinlichkeitsverteilung der drei räumlichen Geschwindigkeitskomponenten $v_{x,y,z}$ dar, wobei die z-Richtung senkrecht zur Probe orientiert ist. Im Idealfall eines monoenergetischen Strahls, der senkrecht auf eine Probe trifft, vereinfacht sich diese Gleichung zu

$$p = 2nmv^2 (2.8)$$

und daraus mit $v^2 = 2E_{\rm kin}/m$ zu

$$p = 4nE_{\rm kin}$$
 bzw. $p = 14nk_{\rm B}T_{\rm D};$ (2.9)

letzteres gilt im Fall eines CO-Strahls mit $E_{\rm kin}=7/2k_{\rm B}T_{\rm D}$. Ersetzt man n dabei durch die Teilchenflussdichte j=nv, ergibt sich daraus (mit $v=\sqrt{2E_{\rm kin}/m}$)

$$p = j\sqrt{8mE_{\rm kin}}$$
 bzw. $p = j\sqrt{28mk_{\rm B}T_{\rm D}}$. (2.10)

Im Vergleich mit Gleichung 2.6 sieht man, dass ein Maxwellgas bei einer bestimmten Temperatur T_0 einen um $\sqrt{14/\pi} \approx 2.1$ höheren Druck auf einer Probe erzeugt als ein monoenergetischer Molekularstrahl mit $T_{\rm D} = T_0$ bei gleicher Teilchenstromdichte.

2.3. LEED 17

Da bei einem Adsorptionsexperiment die Teilchenflussdichte und nicht der Druck die entscheidende Größe darstellt, ist es nicht sinnvoll, die Drücke bei Adsorption aus dem Hintergrund bzw. aus dem Strahl miteinander zu vergleichen. Gleiches gilt für den Vergleich der Drücke bei Adsorption aus dem Strahl mit verschiedenen Teilchenenergien. Um dennoch vergleichbare Drücke angeben zu können, kann man durch Einsetzen der Teilchenflussdichte des Strahls in Gl. 2.6 einen effektiven Strahldruck berechnen, den ein Maxwellgas haben müsste, um die gleiche Auftreffrate von Teilchen auf eine Probenoberfläche zu erzielen. Im Folgenden sind die für den Strahl angegebenen Drücke stets solche effektiven Drücke. Da sowohl Düse als auch Vakuumkammer bei den Experimenten in dieser Arbeit stets Raumtemperatur hatten (~ 300 K), könnte man den tatsächlichen Strahldruck (im Sinne eines Impulsübertrags pro Fläche und Zeit) aus dem angegebenen durch Multiplizieren mit dem Faktor 2,1 berechnen. Die experimentelle Bestimmung des Strahldrucks wird in Abschnitt 3.2.2 beschrieben.

2.3 LEED

Die Beugung langsamer Elektronen, kurz LEED ("Low Energy Electron Diffraction") ist eine der wichtigsten Analysemethoden der Oberflächenphysik (siehe z.B. [9,33]). Dabei wird ein fokussierter Strahl niederenergetischer Elektronen (50 - 500 eV) auf die Probe geschickt und das Beugungsbild in Reflexion auf einem fluoreszierenden Schirm beobachtet. Da die de-Broglie-Wellenlänge von Elektronen dieser Energie in der Größenordnung atomarer Abstände in Festkörperkristallen liegt, erlaubt das Beugungsbild Rückschlüsse auf die Periodizität des Gitters auf atomarer Ebene. Wie bei der Photoelektronenspektroskopie führt die geringe mittlere freie Weglänge der Elektronen im Festkörper [13] zu einer hohen Oberflächenempfindlichkeit dieser Methode. Daher ist LEED sehr gut geeignet, neben der Gitterstruktur des Probenkristalls die Anordnung langreichweitig geordneter Adsorbate auf Oberflächen zu untersuchen. In dieser Arbeit wurde LEED eingesetzt, um bestimmte bekannte Adsorbatstrukturen zu identifizieren und damit eine Kalibrierung des XPS-Signals in Bezug auf die Bedeckung durchzuführen (siehe dazu Abschnitt 3.4).

2.4 Thermische Desorptionsspektroskopie und TPXPS

Eine weitere Standardmethode der Oberflächenphysik ist die thermische Desorptionsspektroskopie, kurz TDS oder TPD ("Temperaturprogrammierte Desorption", siehe z. B. [3, 12, 34, 35]). Sie stellt einen Ansatz zur Ermittlung thermodynamischer und kinetischer Parameter eines Adsorptionssystems dar, wie etwa die Bindungsenergie eines Moleküls an die Oberfläche. Man geht dabei von einer adsorbatbedeckten Probe aus, deren Temperatur linear mit der Zeit erhöht wird. Die Desorptionsrate $-d\theta/dt$ (θ : Zahl der adsorbierten Teilchen pro Substratoberflächenatom) wird formal durch die Polanyi-Wigner-Gleichung [36] beschrieben:

$$\frac{d\theta}{dt} = -D\theta^n = -\nu\theta^n \exp\left(-\frac{E_d}{k_B T}\right); \qquad (2.11)$$

dabei ist D die Desorptionskonstante und n die Desorptionsordnung. D wurde im rechten Teil durch einen Arrheniusfaktor ersetzt, wobei der präexponentielle Faktor ν (auch Frequenzfaktor genannt) und die Desorptionsenergie E_d eingeführt wurden. Im allgemeinen Fall muss man davon ausgehen, dass ν und E_d selbst noch bedeckungsabhängig sind, etwa wenn laterale Wechselwirkungen zwischen den Adsorbatmolekülen existieren.

Die Desorptionsordnung ist abhängig vom Desorptionsmechanismus, wie an den folgenden Beispielen deutlich wird: Bei Desorption nullter Ordnung (n=0) ist die Desorptionsrate unabhängig von der Bedeckung, wie man es bei der Desorption von dicken Schichten (Multilagen) eines Adsorbats erwartet. Desorption erster Ordnung findet man im Fall eines wechselwirkungsfreien Adsorbats, das in einer monomolekularen Schicht adsorbiert ist. Die Desorptionsrate ist somit proportional zur Bedeckung. Desorption zweiter Ordnung tritt bei rekombinativen Prozessen auf, wenn sich etwa zwei Atome auf der Oberfläche zu einem Molekül verbinden müssen, bevor Desorption möglich ist.

Die Messgröße bei einem temperaturprogrammierten Experiment kann zum einen die Bedeckung θ selbst sein, die etwa durch zeitaufgelöste XP-Spektroskopie bestimmt wird. Diese relativ neue Methode, die in dieser Arbeit häufig angewandt wurde, wird auch als temperaturprogrammierte Röntgen-Photoelektronenspektroskopie, kurz TPXPS, bezeichnet [37]. Außer der Gesamtbedeckung erhält man dadurch natürlich noch detailliertere Informationen, etwa über die Besetzung verschiedener Bindungsplätze. In den sehr häufig eingesetzten TPD-Messungen wird der Partialdruck der

desorbierenden Moleküle mit einem Massenspektrometer nachgewiesen. Dieser hängt neben der Desorptionsrate noch von der Saugleistung der Pumpen ab und wird durch folgende Bilanzgleichung beschrieben (siehe z. B. [3]):

$$\dot{p} = \frac{k_{\rm B}T}{V} \left(-N_{\rm S}\dot{\theta} - \dot{N}_{\rm Pumpe} + \dot{N}_{\rm Leck} \right), \tag{2.12}$$

wobei $\dot{N}_{\rm Pumpe}$ und $\dot{N}_{\rm Leck}$ die Änderungen der Teilchenzahlen durch die Pumpen bzw. durch Lecks in der Kammer bezeichnen; V ist das Kammervolumen und $N_{\rm S}$ die Anzahl der Oberflächenatome der Probe⁵. Mit $\dot{N}_{\rm Pumpe} = pS/k_{\rm B}T$ (S: Saugleistung) und $\dot{p} = \dot{\theta} = 0$ ergibt sich daraus der Gleichgewichtsdruck $p_0 = \dot{N}_{\rm Leck}k_{\rm B}T/S$ ohne Desorption von der Probenoberfläche und damit

$$\dot{p} = -\frac{k_{\rm B}TN_{\rm S}}{V}\dot{\theta} + \frac{S}{V}(p_0 - p). \tag{2.13}$$

Gewöhnlich wird an dieser Stelle in quasistationärer Näherung $\dot{p}=0$ gesetzt, und damit erhält man als Ergebnis

$$(p_0 - p) \propto \dot{\theta}. \tag{2.14}$$

Die durch Desorption hervorgerufene Druckänderung ist also direkt proportional zur Bedeckungsänderung. Das Maximum von p als Funktion der Temperatur hängt u.a. von der Bindungsenergie ab und ist daher ein Maß für die Bindungsstärke des Adsorbats an die Probenoberfläche.

Die hier gezeigten Uberlegungen gelten jedoch nur für den einfachen Fall eines einzigen Adsorptionszustands (Bindungsplatz) auf der Oberfläche. Für mehrere Zustände, wie es z.B. beim System CO/Pt(111) der Fall ist (siehe Kapitel 4), muss Gleichung 2.11 entsprechend erweitert werden [3].

Eine einfache Methode, um aus dem Maximum eines TPD-Spektrums bei Desorption erster Ordnung auf die Desorptionsenergie E_d der Moleküle zu schließen, stellt die sogenannte Redhead-Formel [35, 38] dar: Die Position des Desorptionsmaximums $T_{\rm m}$ kann durch Nullsetzen der ersten Ableitung von Gleichung 2.11 bestimmt werden. Da das Ergebnis nicht analytisch nach E_d aufgelöst werden kann, wurde von Redhead folgende empirische Näherungsformel vorgeschlagen [38]:

$$E_d = k_{\rm B} T_{\rm m} \cdot \left[\ln \left(\frac{\nu T_{\rm m}}{\beta} \right) - 3,64 \right] \tag{2.15}$$

Dabei ist β die Steigung der linearen Heizrampe. Zur Bestimmung von E_d muss demnach der Vorfaktor ν bekannt sein, der für eine grobe Abschätzung der Energie häufig mit einen Wert von $\nu = 10^{13}$ 1/s angenähert wird [12].

 $^{^5 {\}rm Demzufolge}$ ist $N_{\rm S} \dot{\theta}$ die Zahl der von der Probe desorbierenden Teilchen pro Zeit.

Kapitel 3

Experimentelles

Im ersten Abschnitt dieses Kapitels soll die Vakuumapparatur beschrieben werden, die im Rahmen dieser Arbeit aufgebaut und in Betrieb genommen wurde und an der fast alle vorgestellten Experimente durchgeführt wurden. Ziel der Planung war es, die Messmethode Photoelektronenspektroskopie und einen Überschall-Düsenstrahl zur Gasdosierung in einer Apparatur zu vereinigen, so dass Gasdosierung und Messungen gleichzeitig erfolgen können. Da sowohl Messungen mit einer Laborröntgenquelle als auch mit Synchrotronstrahlung möglich sein sollten, musste der Aufbau kompakt sein, um einen einfachen Transport zu gewährleisten. Eine weitere Vorgabe, die sich aus dem geplanten Einsatz bei BESSY ergab, war die ausschließliche Verwendung von ölfreien Vakuumpumpen, also Turbomolekularpumpen auf der Hochvakuumseite und Membran- bzw. Klauenpumpen auf der Vorvakuumseite. Schließlich wurde noch ein besonderes Augenmerk auf den Aufbau der Molekularstrahlkammer gelegt: Mit dem Ziel eines hohen Drucks im Molekularstrahl am Ort der Probe sollte der Abstand zwischen Strahldüse und Probe so klein wie möglich gehalten werden.

Die Ergebnisse von Messungen, die zur Charakterisierung der Anlage durchgeführt wurden, sind in Abschnitt 3.2 zusammengefasst. Entscheidende Größen sind dabei die erreichbare Auflösung des Spektrometers, Geschwindigkeit der Messung, und möglicher Gasdruck am Ort der Probe bei gleichzeitigem Betrieb des Spektrometers. Eine kurze Beschreibung des Aufbaus ist in Referenz [39] zu finden.

¹Die Randbedingungen für die äußeren Abmessungen waren dabei durch die Breite der Labortür und den Lastenaufzug im Institut für Physikalische Chemie in Erlangen gegeben.

3.1 Aufbau

Das gesamte Vakuumsystem ist aus drei einzelnen Kammern aufgebaut, die auf einem gemeinsamen Edelstahlrahmen montiert sind. Es besteht aus Messkammer, Molekularstrahlkammer und Präparationskammer, die mit manuell zu betätigenden Ventilen miteinander verbunden sind. Ein Foto der Anlage ohne Vorvakuumsystem und sämtliche Anschlussleitungen ist in Abbildung 3.1 zu sehen; Abbildung 3.2 zeigt eine schematische Skizze von der anderen Seite.

Mit dem Bau wurde die Firma Pink (Wertheim) beauftragt, die auch die detaillierten Baupläne anfertigte. Zum Transfer der Probe zwischen Mess- und Präparationskammer ist ein XYZ-Manipulator mit Drehdurchführung (Pink, 800 mm Hub) an der Präparationskammer angebracht. Präparations- und Molekularstrahlkammer wurden aus Edelstahl (1.4435) hergestellt, bei 950°C geglüht und zur Oberflächenveredelung glasperlfeingestrahlt. Die kugelförmige Messkammer, an der sich unter anderem das Photoelektronenspektrometer befindet, besteht dagegen aus Mu-Metall, um störende Magnetfelder von außen abzuschirmen, die sonst die Photoelektronen auf ihrem Weg ins Spektrometer ablenken könnten. Je niedriger die kinetische Energie der Elektronen ist, desto größer ist ihre Ablenkung durch ein Magnetfeld; daher ist eine Abschirmung bei Messungen mit Synchrotronstrahlung niedriger Energie besonders wichtig (im Vergleich zu Laborröntgenquellen). In Abbildung 3.2 ist auch die Geometrie des Messaufbaus zu erkennen: Der Winkel zwischen einfallender Strahlung und Bahn der nachgewiesenen Elektronen beträgt 50° (horizontal), der zwischen Elektronenbahn und Molekularstrahl 45° (vertikal). Die Ebene, die vom Molekularstrahl und der Elektronenbahn aufgespannt wird, steht senkrecht zu derjenigen, in der der einfallende Röntgenstrahl und die Elektronenbahn liegen. Diese Winkel sind als feste Randbedingungen gegeben; mit einem drehbaren Probenhalter (siehe Abschnitt 3.1.5) und der Drehdurchführung des Manipulators kann nur der Winkel der Probenoberfläche relativ zur Kammer variiert werden.

3.1.1 Vakuumsystem

Abbildung 3.3 zeigt schematisch das Vakuumsystem der Apparatur; die dort verwendeten Abkürzungen sind in Tabelle 3.1 zusammengefaßt. Präparations- und Messkammer werden jeweils von einer Turbomolekularpumpe (TP1, TP2) und einer Ionengetterpumpe (IP1, IP2) mit integrierter Titansublimationspumpe (TSP1, TSP2) evakuiert. Die

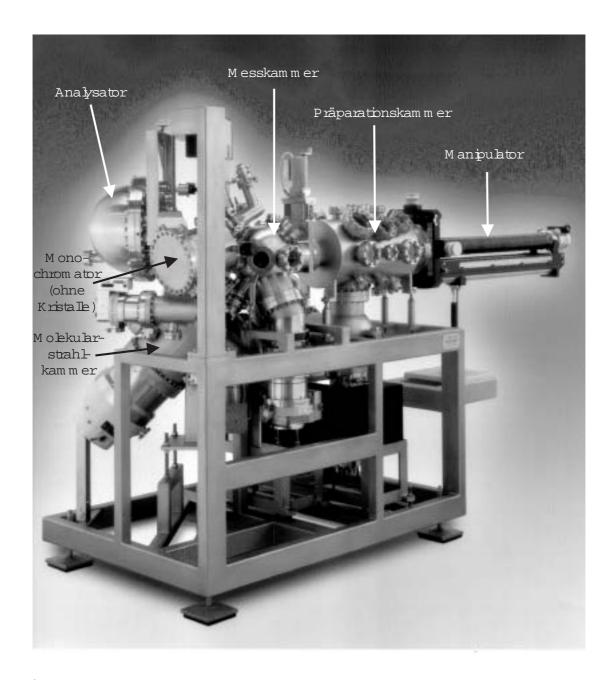


Abbildung 3.1: Foto der Messapparatur. Es fehlen die Vorvakuumpumpen und sämtliche Anschlussleitungen; am Monochromator ist statt der Kristallhalterung ein Blindflansch angebracht.

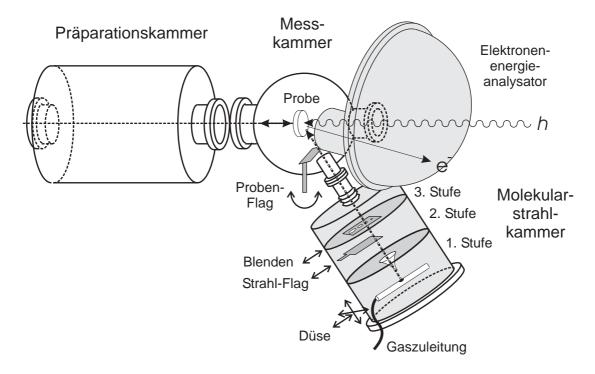


Abbildung 3.2: Schematischer Aufbau der Messapparatur, nicht maßstabsgetreu.

drei differentiellen Pumpstufen der Molekularstrahlkammer sind mit je einer Turbomolekularpumpe (TP3, TP4, TP5) versehen. Mess-, Präparationskammer und dritte Stufe des Molekularstrahls sind zusammen an ein gemeinsames Vorvakuumsystem, bestehend aus einer weiteren Turbomolekularpumpe (TP6) in Reihe mit einer Membranpumpe (MP1) angeschlossen. Die zwischengeschaltete Turbomolekularpumpe ist dabei nötig, da der erreichbare Druck der Membranpumpe mit 2 mbar zu hoch wäre, um einen Enddruck von $< 10^{-10}$ mbar in den Rezipienten zu erzielen. Wegen des hohen Gasanfalls in der ersten und zweiten Strahlstufe ist hier eine leistungsfähige Vorpumpe nötig; es wurde eine trockenverdichtende Pumpe (P) mit einem Saugvermögen von 50 m³/h eingesetzt. Wenn der Molekularstrahl nicht in Betrieb ist, besteht durch Schließen von Ventil V6 und Öffnen von V5 die Möglichkeit, diese Vorpumpe abzuschalten und die gesamte Strahlkammer an das Vorvakuumsystem der beiden anderen Kammern anzuschließen. Ein Sicherungssystem verhindert dabei, dass das pneumatisch betätigte Ventil V6 geöffnet werden kann, wenn die Vorpumpe ausgeschaltet ist. Die beiden differentiellen Pumpstufen der Drehdurchführung am Probenmanipulator sind an eine Membranpumpe (MP3) bzw. eine kleine Ionengetterpumpe (IP3) angeschlossen.

Ein Gasdosiersystem erlaubt, über die Dosierventile DV1-4 gleichzeitig bis zu vier verschiedene Gase aus Druckdosen in die Mess- oder Präparationskammer einzulassen. Es ist an ein separates System aus Turbomolekularpumpe (TP7) und Membranpumpe

Abkürzung	Bezeichnung
TP 1,2	Turbomolekularpumpe, Pfeiffer TMU 521, 520 l/s
TP 3	Turbomolekularpumpe, Pfeiffer TMU 1601, 1380 l/s
TP 4	Turbomolekularpumpe, Pfeiffer TMU 521, 520 l/s
TP 5	Turbomolekularpumpe, Pfeiffer TMU 261, 210 l/s
TP 6,7,8	Turbomolekularpumpe, Pfeiffer TMU 071 P, 60 l/s
MP 1,2	Membranpumpe, Vacuubrand MD 4T, 3,3 m ³ /h
MP 3	Membranpumpe, Vacuubrand MZ 2C, 1,7 m ³ /h
Р	Trockenverdichtende Pumpe, Pfeiffer DBP 050, 50 m³/h
IP 1,2	Ionengetterpumpe Varian VacIon Plus Star Cell; 300 l/s
IP 3	Ionengetterpumpe Varian VacIon Plus Star Cell; 2 l/s
IP 4	Ionengetterpumpe Varian VacIon Plus Star Cell; 100 l/s
TSP 1,2	Titansublimationspumpe, Varian Titanium Sublimation Cartridge
IM 1-5	Ionisationsmanometer, Varian UHV-24
CC	Kaltkathodenmessröhre, Varian
TC 1,2	Pirani Messröhre, Varian
ВТ	Membranmanometer, MKS Baratron 121 A, Messbereich 10^{-4} - 1 mbar
PV 1-5	Plattenschieber, VAT
DV 1-4	Dosierventil, Varian, Modell 951-5106

Tabelle 3.1: Erläuterung der Abkürzungen in Abbildung 3.3

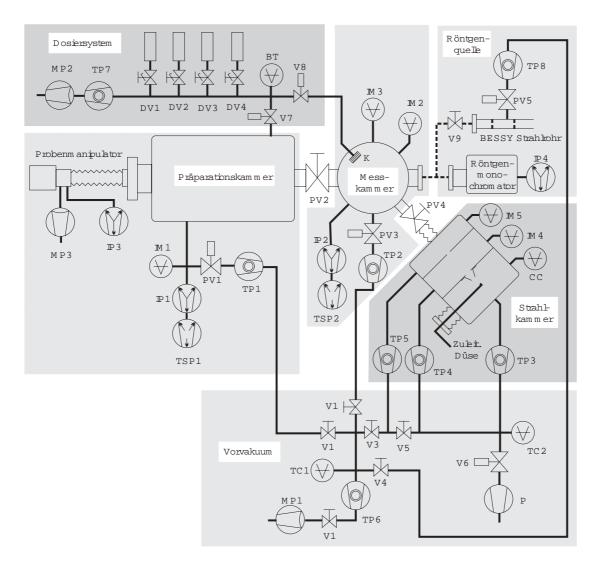


Abbildung 3.3: Schemazeichnung des Vakuumsystems; zur Erklärung der Abkürzungen siehe Tabelle 3.1. Zur besseren Übersicht sind zusammengehörende Teile grau hinterlegt.

(MP2) angeschlossen und mit einem Membranmanometer (BT) versehen. Der Einlass in die Präparationskammer erfolgt dabei über eine Lochblende (Durchmesser 1,0 mm); in die Messkammer wird das Gas über einen Kapillardosierer (K) eingebracht (siehe 3.1.2).

An die Messkammer kann entweder eine Röntgenquelle mit Monochromator für Labormessungen oder ein Synchrotronstrahlrohr ("Beamline") angeschlossen werden (gestrichelte Linien). Beim Betrieb am Synchrotron wird ein differentiell gepumptes System aus zwei Blenden (Durchmesser 10 mm) zwischengeschaltet, um einerseits das Strahlrohr vor Druckstößen aus der Messkammer zu schützen und um andererseits Kontamination der Probe durch das Restgas im Strahlrohr (typischer Druck: 10^{-9} mbar) zu

vermeiden. Die Pumpe TP8 und der Plattenschieber PV5 sind dabei Teile eines von BESSY zur Verfügung gestellten Pumpstandes. An die Kammer des Röntgenmonochromators (Thermo VG Scientific) ist eine eigene Ionengetterpumpe (IP4) angebracht.

Die Zuleitungen zur Düse in der Strahlkammer sind aus Gründen der Übersichtlichkeit in Abb. 3.3 weggelassen worden; auf den Aufbau des Strahls wird noch in Abschnitt 3.1.4 eingegangen. In den folgenden Abschnitten sollen nun die einzelnen Teile der Apparatur beschrieben werden.

3.1.2 Messkammer

Wie bereits erwähnt, ist die kugelförmige Messkammer (Innendurchmesser: 260 mm) konzipiert worden, um photoelektronenspektroskopische Messungen an einer Probe durchzuführen, auf die gleichzeitig ein Molekularstrahl gerichtet ist. Ein Foto des Kammerinneren ist in Abbildung 3.4 zu sehen. Wichtigste Komponente der Messkammer ist der Elektronenanalysator.

Analysator

Zum Nachweis der Photoelektronen wird ein kommerziell erhältliches System der Firma Omicron (EA 125 U7 HR) eingesetzt (siehe Abbildung 3.5). Dabei handelt es sich um einen hemisphärischen Analysator mit einem vorgesetzten elektronenoptischen Linsensystem, das zur Fokussierung und zur Verzögerung bzw. Beschleunigung der Elektronen dient. Der mittlere Radius der Elektronenbahn zwischen den beiden konzentrischen Hemisphären beträgt dabei 125 mm. Zum Nachweis der Elektronen nach Durchlaufen der Halbkugeln werden sieben Elektronenvervielfacher, sogenannte *Channeltrons* (Firma Burle), verwendet.

Das Prinzip der Energieselektion der Elektronen soll hier nur kurz skizziert werden. Von der Probe emittierte Elektronen werden durch das Linsensystem des Analysators auf den Eintrittsspalt abgebildet, wenn der mit Röntgenstrahlung beleuchtete Teil der Probenoberfläche im Fokus² des Linsensystems steht. Diese Abbildung kann in drei verschiedenen Vergrößerungsstufen erfolgen, nämlich in fünf-, zwei- und einfacher (keiner) Vergrößerung. Mit der Vergrößerung ändert sich auch der Akzeptanzwinkel des Analysators; er beträgt 16°, 8° bzw. 2° bei fünf-, zwei- bzw. einfacher Vergrößerung.

 $^{^2\}mathrm{Der}$ Abstand zwischen dem Ende des Linsensystems und dem Fokus ist fest vorgegeben und beträgt $30~\mathrm{mm}.$

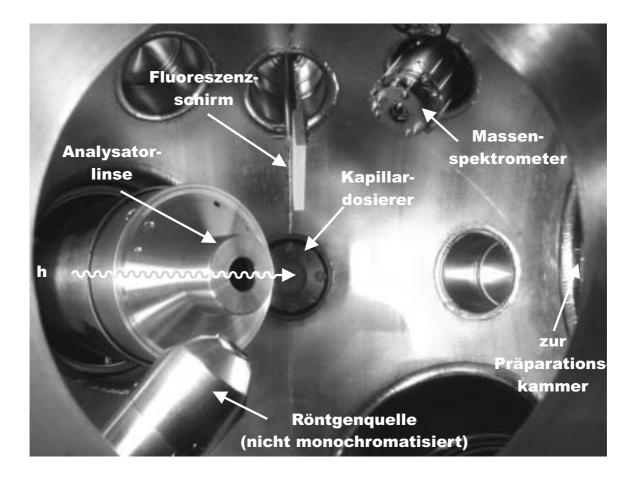


Abbildung 3.4: Innenansicht der Messkammer. Synchrotron- bzw. monochromatisierte Röntgenstrahlung kommt von links, der Probenhalter von rechts. Der Anschluss zum Molekularstrahl ist durch die Röntgenquelle verdeckt.

Nach Passieren des Eintrittsspaltes durchlaufen die Elektronen das Hemisphärensystem, wobei Elektronen mit einer bestimmten kinetischen Energie, der Passenergie E_P , am mittleren der sieben Austrittsspalte ankommen und von dem dahinter angebrachten Channeltron nachgewiesen werden. E_P ist dabei durch das elektrische Potential an den beiden Hemisphären festgelegt. Elektronen mit etwas geringerer bzw. höherer Energie kommen an einem der äußeren bzw. inneren Spalte an, wobei die Energiedifferenz zwischen den Elektronen am innersten und äußersten Austrittsspalt stets $\sim 0.1 \cdot E_P$ beträgt. Die Energieauflösung des Spektrometers hängt neben der Passenergie von der Größe des Eintritts- bzw. der Austrittsspalte ab; daher stehen fünf verschieden große Eintritts- 3 und drei Sätze von Austrittsspalten 4 zur Verfügung, die durch Drehdurchführungen leicht gewechselt werden können. Jedes Elektron, das an

 $^{^3}$ Zweimal rechteckig (6 mm × 12 mm, 1 mm × 12 mm) und dreimal kreisförmig (Durchmesser 6 mm, 2 mm, 1 mm)

 $^{^4}$ Rechteckig (5 mm × 11 mm, 3 mm × 10 mm bzw. 1 mm × 10 mm)

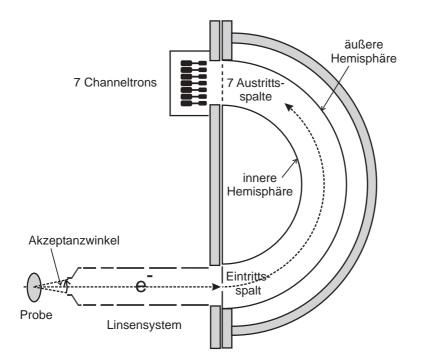


Abbildung 3.5: Schematische Zeichnung des Analysators Omicron EA 125 U7 HR.

einem Channeltron ankommt, löst dort einen Ladungspuls von $10^7 - 10^8$ Elektronen aus [40], was ausreichend für die Weiterverarbeitung mit einem Vorverstärker ist.

Röntgenmonochromator

Zur Erzeugung von Röntgenstrahlung bei Messungen im Labor in Erlangen wird eine Al K_{α} Röntgenquelle mit Monochromator (Twin Crystal Monochromator System, Thermo VG Scientific) eingesetzt. Die Röntgenquelle besteht dabei aus einer Elektronenkanone, die einen fokussierten Elektronenstrahl mit einer Energie von 10 keV auf eine Aluminiumanode richtet. Die so erzeugten Röntgenstrahlen gelangen von dort in den Monochromator, der einerseits dazu dient, die natürliche energetische Breite der Al K_{α} -Linie ($h\nu = 1486,6$ eV) zu reduzieren und den Beitrag von anderen Linien wegzufiltern. Andererseits bewirkt er eine optische Abbildung der Quelle (d.h. des von Elektronen beschossenen Flecks der Anode) auf die Probe, wodurch nur ein kleiner, scharf begrenzter Fleck auf der Probe mit Röntgenstrahlung beschienen wird. Die Monochromatisierung erfolgt durch Bragg-Beugung an zwei Quarzkristallen, die mit Mikrometerschrauben justiert werden können. Der Durchmesser des Röntgenflecks kann in vier Stufen zwischen nominell 150 μ m und 1000 μ m variiert werden, wobei sich gleichzeitig die Leistungsaufnahme zwischen 15 W und 200 W ändert. Bei den genannten Größen handelt es sich um Firmenangaben; zumindest bei der größten Einstellung ist im Gegensatz dazu auf dem Fluoreszenzschirm eine längliche Form mit geschätzten 2 mm Länge und 0,5 mm Breite erkennbar. Die anderen Einstellungen

sind zu klein, um eine Abschätzung mit bloßem Auge vorzunehmen. Um einen Druckanstieg in der Messkammer im Betrieb zu minimieren und Photoelektronen aus der Monochromatorkammer abzuschirmen, kann die Verbindung mit einem schwenkbaren Fenster aus dünner Aluminiumfolie (Stärke $< 1\mu m$) verschlossen werden. Aus diesem Grund verfügt der Monochromator über eine eigene Ionengetterpumpe.

Unmonochromatisierte Röntgenquelle

Für Messungen am Synchrotron wird der Monochromator abmontiert und stattdessen das Synchrotronstrahlrohr angeschlossen. Damit auch ohne Synchrotronstrahlung trotzdem z.B. die Sauberkeit der Probe überprüft werden kann, ist die Messkammer mit einer weiteren Röntgenquelle (Omicron DAR 400) ausgestattet. Sie besitzt eine doppelte Anode ("Twin-Anode"), mit der entweder Al K_{α} - ($h\nu=1486,6$ eV) oder Mg K_{α} -Strahlung ($h\nu=1253,6$ eV) erzeugt werden kann. Da keine Monochromatisierung erfolgt, ist man auf die natürliche Linienbreite der Strahlung von 0,85 eV (Al K_{α}) bzw. 0,7 eV (Mg K_{α}) [10] angewiesen. Außerdem werden neben der gesamten Probe auch Teile des Probenhalters ausgeleuchtet, was dazu führt, dass auch von dort Photoelektronen emittiert werden. Da der Analysator auch eine (geringe) Empfindlichkeit für Elektronen außerhalb seines nominellen Akzeptanzbereichs hat, können diese Elektronen einen Beitrag zum Spektrum liefern.

Der Anodenraum ist mit einer dünnen Aluminiumfolie von der Messkammer getrennt, um wie beim Monochromator Streuelektronen und einen Druckanstieg in der Messkammer zu vermeiden. Da allerdings keine eigene Pumpe vorhanden ist, ist der Pumpflansch der Röntgenquelle an das Vakuumsystem der Messkammer angeschlossen, was dazu führt, dass der Kammerdruck im Betrieb auf ca. $1 \cdot 10^{-9}$ mbar ansteigt.

Fluoreszenzschirm

Zur groben Justierung der Richtung des Synchrotronlichts bzw. der Röntgenstrahlung des Monochromators ist eine Aluminiumplatte (30 mm \times 30 mm), die mit fluoreszierender Farbe bestrichen ist, vorhanden. Sie kann mit einer Lineardurchführung in die Kammermitte gebracht werden. Ein weiterer, kleinerer Leuchtschirm ist auf dem Probenhalter angebracht.

Staurohr

Auf einem Flansch gegenüber dem Anschluss des Molekularstrahls an die Messkammer ist ein Staurohr mit einem zusätzlichen Ionisationsmanometer angebracht (siehe Abbildung 3.6). Statt einer gewöhnlichen Kupferdichtung ist im Anschluss zur Kammer eine Kupferscheibe mit einem kleineren Loch (Durchmesser 10 mm) verwendet worden. Nach dem Einschalten des Strahls stellt sich im Staurohr nach einiger Zeit ein Druckgleichgewicht ein, aus dem der Druck im Strahl berechnet werden kann (siehe Abschnitt 3.2.2).

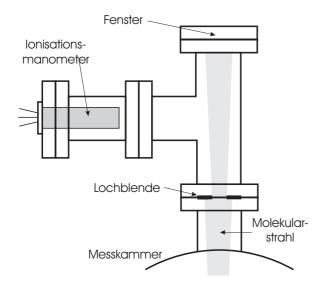


Abbildung 3.6: Staurohr zur Druckbestimmung im Molekularstrahl.

Kapillardosierer

Wenn ein Gas aus dem Dosiersystem in die Messkammer eingeleitet wird, so geschieht das durch eine Multikapillarplatte (Galileo Optics), die aus vielen parallelen Röhren mit einem Durchmesser von 10 μ m und einer Länge von 1 mm besteht. Dadurch soll, ähnlich wie bei einem Überschall-Düsenstrahl, ein gerichteter Gasstrahl erzeugt werden, um einen hohen Probendruck bei gleichzeitig möglichst niedrigem Druck im Rest der Kammer zu erzielen (siehe z.B. [41]). Ein Nachteil besteht im vorliegenden Aufbau allerdings darin, dass eine direkte Messung des Probendrucks nicht möglich ist; nur eine indirekte Bestimmung über ein Adsorptionsexperiment mit einem Gas mit bekanntem Haftfaktor ist denkbar.

3.1. *AUFBAU* 31

Probenflag

Schließlich ist in der Messkammer die *Probenflag* angebracht, die in den Molekularstrahl gebracht werden kann, um zu verhindern, dass dieser direkt auf die Probe trifft. Dies ist für Adsorptionsexperimente mit relativ geringem Gasdruck nötig, da dann nur Adsorption über den Hintergrunddruck erfolgt. Außerdem wird sie für Haftfaktormessungen nach der Methode von King und Wells [42] verwendet. Die Probenflag besteht aus einem gewinkelten Aluminiumblech, das an einer Drehdurchführung montiert ist.

3.1.3 Präparationskammer

Die zylindrische Präparationskammer (Innendurchmesser 292 mm, Länge innen 500 mm) besitzt drei vertikale Ebenen von Flanschen, an denen folgende Komponenten angebracht sind:

Elektronenbeugung (LEED)

Neben der Spektroskopie ist als weitere Analysemethode ein System zur Beugung langsamer Elektronen in der ersten Ebene vorhanden (ErLEED, Specs). Dabei handelt es sich um eine Zwei-Gitter-Optik; die Beugungsbilder können mit einer fest installierten SW-Digitalkamera festgehalten werden.

Massenspektrometer

Das Quadrupol-Massenspektrometer (Balzers QMA 200) wurde sowohl in der Präparations- als auch in der Messkammer eingesetzt. Es ist geeignet, Massenspektren bis zu einer Molekülmasse von 200 amu aufzunehmen und die Intensität verschiedener Massen gleichzeitig als Funktion der Zeit zu messen. Das Massenspektrometer kann auch zur Messung von TPD-Spektren genutzt werden, da die Elektronik über zwei analoge Spannungseingänge verfügt (0 - 10 V), die als zusätzliche Kanäle vom Messprogramm erfasst werden. Während die Probentemperatur linear erhöht wird, muss nur in einen Eingang ein zur Probentemperatur proportionales Signal eingelesen und gleichzeitig die Intensität der Massen der desorbierenden Gase gemessen werden. Die Temperatursteuerung erfolgt dabei über einen Eurotherm - Programmregler, der auch das analoge Temperatursignal ausgibt (siehe dazu auch Abschnitt 3.1.5).

Ionenkanone

In der zweiten Flanschebene der Präparationskammer ist eine Ionenkanone (Specs IQE 11/35) zur Reinigung der Probenoberfläche mit beschleunigten (bis zu 5 kV) Ionen angebracht. Ein Gaseinlass, durch den über ein Dosierventil Argon zugeführt wird, befindet sich direkt an der Kanone.

Verdampfer und Schwingquarzwaage

Schließlich sind in der dritten Ebene mehrere Flansche für Verdampferquellen zur Metallschichtpräparation und eine Schwingquarzwaage zur Bestimmung der Aufdampfrate vorhanden. Diese Methoden wurden allerdings in dieser Arbeit nicht eingesetzt.

3.1.4 Molekularstrahlkammer

Der Aufbau des Überschall-Düsenstrahls folgt weitgehend einem Entwurf, der in der Dissertation von S. Kneitz [30] beschrieben ist. Alle Einbauteile (Düsenhalter, Trennwände, Blendenmechanismus) wurden in der mechanischen Werkstatt der Physikalischen Chemie in Erlangen angefertigt. Eine schematische Skizze mit den wichtigsten Abmessungen ist in Abbildung 3.7, ein Foto der eingebauten Düse in Abbildung 3.8 zu sehen. In Anhang A.1 sind die zugehörigen Baupläne zu finden.

Düse und Halterung

Die Halterung für die Düse ist auf einem XYZ-Manipulator (Pink, Wertheim) montiert, um eine genaue Justierung zu ermöglichen. Die Düse selbst besteht aus einem dünnen Molybdänröhrchen (Goodfellow; Länge 100 mm, Außendurchmesser 1,02 mm, Wandstärke 0,2 mm), in dessen Wand radial ein Loch mit einem Durchmesser von 50 bzw. 100 μ m gebohrt wurde (Wetzel AG, Sisseln bzw. Meko, Hannover). Das Röhrchen ist an beiden Enden in Kupferzylinder eingelötet, die wiederum in den Kupferbacken der Halterung eingespannt sind, wodurch ein relativ einfacher Wechsel der Düse möglich ist. Das eine Ende des Röhrchens ist verschlossen, während am anderen die Gaszuleitung mit einer Swagelock-Verschraubung angebracht ist.

Die Halterung selbst besteht aus zwei Kupferrohren, die an jeweils einer Keramikdurchführung elektrisch von der Kammer isoliert auf einem CF 63 Flansch befestigt 3.1. *AUFBAU* 33

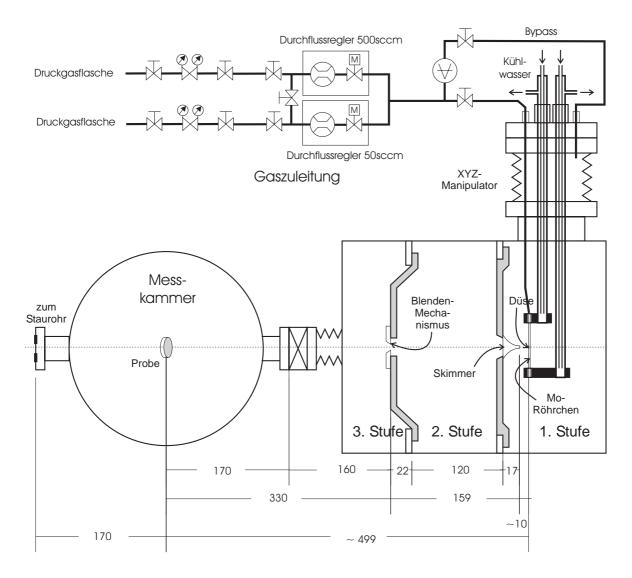


Abbildung 3.7: Schnittzeichnung der Molekularstrahlkammer und der Messkammer (nicht maßstäblich). Alle Abmessungen in mm.

sind. Dieser Aufbau ermöglicht es, das Düsenröhrchen elektrisch auf Temperaturen bis 2000 K [30] zu heizen. Wegen der damit verbundenen Wärmeausdehnung ist das verschlossene Ende nicht fest im Halterbacken verschraubt, sondern kann sich in Richtung der Ausdehnung verschieben. Da die Lötstellen an den Enden des Röhrchens vor zu hohen Temperaturen geschützt werden müssen, können die Kupferrohre mit Wasser gekühlt werden. Der Wasserrückfluss wird durch konzentrisch im Inneren angebrachte Rohre mit geringerem Durchmesser und offenem Ende ermöglicht. Im Prinzip könnte man statt Wasser auch flüssigen Stickstoff zur Kühlung einsetzen, um Düsentemperaturen unter Raumtemperatur zu erreichen [30]. Zur Temperaturmessung sind am Düsenröhrchen zwei Thermoelementpaare (K-Typ) durch Punktschweißen befestigt; eines möglichst nahe hinter der Düsenöffnung und eines am Ende des Röhrchens. Die

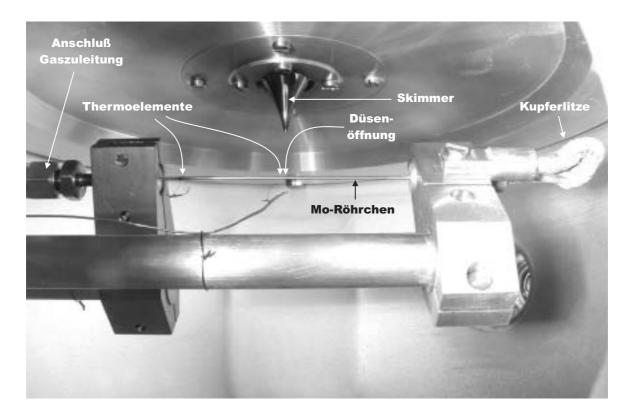


Abbildung 3.8: Düsenhalterung in der ersten Strahlstufe.

maximal erreichbare Düsentemperatur ist so durch die Schmelztemperatur des Thermoelements (1520 K) begrenzt.

Nach jedem Wechsel der Düse muss das Mo-Röhrchen in der Halterung so gedreht werden, dass die Düsenöffnung in Richtung der Kammerachse zeigt. Die Justierung wurde (bei ausgebautem Düsenhalter) mit einer Vergrößerungsoptik kontrolliert, wobei eine Winkelgenauigkeit von schätzungsweise $\pm 5^{\circ}$ erreicht wurde.

Gaszuführung

Im oberen Teil von Abbildung 3.7 ist die Gaszuleitung zur Düse schematisch skizziert. Es besteht die Möglichkeit, zwei Druckgasflaschen gleichzeitig anzuschließen und der Düse eine Gasmischung in definiertem Verhältnis zuzuführen. Der Fluss wird dabei von zwei Massenflussreglern (MKS Instruments, Modell 1179) kontrolliert, die einen maximalen Durchsatz von 50 bzw. 500 sccm erlauben⁵. Wird ein bestimmter konstanter Fluss zugeführt, so stellt sich in der Düse ein Gleichgewichtsdruck ein, der mit dem eingebauten Manometer (Sensor Technics BTE6010, Messbereich 0 - 10 bar) gemessen

 $^{^51}$ sccm (Standardkubikzentimeter) entspricht einem Gasfluß von 1 cm³ Gas unter Normalbedingungen pro Minute. 1 sccm $\stackrel{\frown}{=} 0{,}01688$ l s $^{-1}$ mbar.

3.1. *AUFBAU* 35

werden kann. Zum schnellen Auspumpen der Gasleitung und der Düse ist über ein Ventil eine direkte Verbindung zur Kammer vorhanden ("Bypass").

Trennwände und Blenden

Die Trennwände zwischen den Stufen sind an festverschweißte Ringe in der Kammer angeschraubt. Zwischen erster und zweiter Stufe ist ein sogenannter Skimmer (Beam Dynamics, Inc., Minneapolis) aus Nickel mit einer Öffnung von 0,5 mm Durchmesser eingebaut. Er hat eine konisch zulaufende Form mit einer sehr scharfen Kante und ist darauf optimiert, die Strömung durch die Öffnung möglichst wenig zu stören. Die Entfernung zwischen Düsen- und Skimmeröffnung ist durch den Manipulator verstellbar und beträgt typischerweise etwa 10 mm.

Zwischen zweiter und dritter Stufe ist ein Mechanismus vorhanden, mit dem vier kreisförmige Blenden mit verschiedenen Durchmessern in die Strahlachse gebracht werden können. Diese Blende definiert letztendlich den Divergenzwinkel des Strahls und damit den Strahldurchmesser am Ort der Probe. Die Kupferplatte, in die die Löcher gebohrt wurden, kann dazu mit einer Lineardurchführung vor der Trennwand verschoben werden; außerdem bietet ein kleiner Manipulator (Caburn MDC) die Möglichkeit, die Blenden um einige Millimeter senkrecht zu dieser Richtung zu verstellen. Ein Kippmechanismus des Manipulators erlaubt zudem, die Blendenplatte von der Trennwand abzuheben. Das ist vor der Justierung in vertikaler Richtung (bezogen auf Abb. 3.7) nötig, da sonst die Reibung an der Wand zu groß wäre. Der Durchmesser des Strahls am Ort der Probe bzw. an der Öffnung des Staurohrs lässt sich für die verschiedenen Blenden nach dem Strahlensatz berechnen (siehe Tabelle 3.2).

ø Blende [mm]	ø Strahl (Probe) [mm]	ø Strahl (Staurohr) [mm]
1,1	3,2	4,4
1,9	5,6	7,5
2,6	7,7	10,3
3,7	10,9	14,6

Tabelle 3.2: Durchmesser des Molekularstrahls am Ort der Probe bzw. der Staurohrblende

Die verwendete Pt(111)-Probe ist kreisförmig und hat einen Durchmesser von 10 mm,

daher wird sie bei größter Blende und senkrechtem Einfall voll vom Strahl "getroffen". Neben der Justiermöglichkeit durch den Blendenmechanismus und den Düsenmanipulator besteht auch noch die Möglichkeit, die gesamte Strahlkammer relativ zur Messkammer zu verschieben, was allerdings wesentlich aufwändiger ist.

Strahlflag, Chopper

Um den Strahl schnell an- und abzuschalten, befindet sich in der zweiten Stufe eine pneumatisch betriebene Lineardurchführung, mit der ein Aluminiumblech ("Strahl-flag") in den Strahlengang gebracht werden kann. Die bei geschlossener Strahlflag gestreuten Moleküle werden im Wesentlichen in der zweiten Stufe aus der Kammer gepumpt, so dass nur ein geringer Druckanstieg in der dritten und fast kein Anstieg in der Messkammer zu erwarten ist. In der zweiten Stufe ist außerdem ein Flansch für die geplante Montage einer Chopperscheibe vorgesehen, wie sie in [30] beschrieben ist. Mit dieser kann ein gepulster Strahl erzeugt werden, wie er z.B. für Flugzeitmessungen zur Bestimmung der kinetischen Energie der Strahlmoleküle benötigt wird.

3.1.5 Probenhalter und Kryostat

In den Entwurf des Probenhalters gingen folgende Überlegungen ein: (1) Zusätzlich zur Drehung durch den Manipulator ist ein Kippmechanismus erforderlich, der die Orientierung der Probenoberfläche zwischen senkrecht zur Manipulatorachse (d.h. senkrecht zur einfallenden Strahlung) und parallel dazu (d.h. senkrecht beispielsweise zur LEED-Optik) erlaubt. (2) Die Kippachse muss dabei in der Probenoberfläche liegen, damit unter verschiedenen Kippwinkeln gemessen werden kann, ohne dass die Position der Probe verändert werden muss. (3) Die Probe soll mit flüssigem Stickstoff auf möglichst niedrige Temperaturen kühlbar sein. (4) Die Probe soll während XPS Messungen heizbar sein, ohne dass die Messung dadurch wesentlich gestört wird; zur Probenpräparation sollen Temperaturen von über 1300 K und Heizraten von 10 K/s und mehr erreicht werden können.

Es sollte hier erwähnt werden, dass es mit diesen Vorgaben nicht möglich ist, jede beliebige Orientierung der Probe (Azimutal- und Polarwinkel) in Bezug auf die Achse der Analysatorlinse einzustellen, wie es für Untersuchungen zur Photoelektronenbeugung (siehe z.B. [25]) nötig wäre. Dazu wäre eine zusätzliche Drehung der Probe um eine Achse senkrecht zur Oberfläche erforderlich, was aus Platzgründen zusammen mit einer

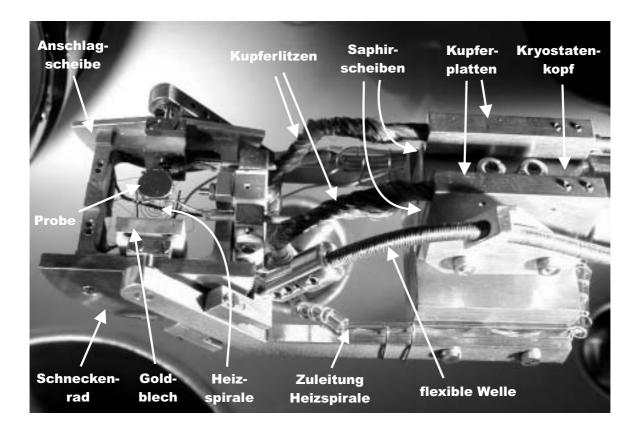


Abbildung 3.9: Probenhalter, Erläuterung siehe Text.

guten Kühlankopplung nur schwierig zu realisieren ist. Die Baupläne für Probenhalter und Kryostat sind in Anhang A.2 - A.4 dargestellt.

Probenhalter

Der Probenhalter (siehe Abbildungen 3.9 und 3.10) besteht aus einem Aluminiumrahmen, der drehbar an einer Edelstahlgabel befestigt ist und mit einem Schneckenradantrieb gekippt werden kann. Der Kippwinkel ist dabei durch eine Anschlagscheibe auf 90° begrenzt. Die Schnecke (im Bild vom Schneckenrad verdeckt) wird über eine flexible Welle (Edelstahl) angetrieben, die über ein Gestänge mit einer Drehdurchführung am Manipulatorende verbunden ist. Das Übersetzungsverhältnis ist so ausgelegt, dass einer Umdrehung der Schnecke ein Kippwinkel von genau 3° entspricht. Der Kippwinkel kann dabei an einer Skala auf der Anschlagscheibe abgelesen werden⁶.

Die Probe selbst ist an zwei Seiten an doppelten Tantaldrähten (Durchmesser 0,5 mm) angeschweißt, die wiederum mit je einem zwischengelegten Platinblech an Wolf-

⁶In der Praxis erwies es sich als einfacher, die Umdrehungen der Durchführung beim Kippen mitzuzählen, als den Winkel auf der Skala abzulesen.

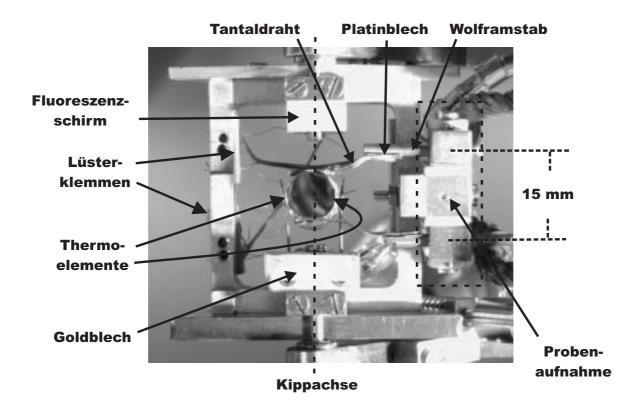


Abbildung 3.10: Vorderer Teil des Probenhalters, Erläuterung siehe Text.

ramstäben (Durchmesser 2,0 mm) befestigt sind. Diese Stäbe sind in die Probenaufnahme, die elektrisch isoliert und sowohl in der Höhe als auch im Winkel justierbar am Rahmen befestigt ist, eingespannt. Von der Probenaufnahme verlaufen zwei flexible Kupferlitzen (Durchmesser 5 mm) zu zwei Kupferplatten, die mit Saphirscheiben elektrisch isoliert am Kryostatenkopf angeschraubt sind. Die Litzen dienen gleichzeitig der Kühlung und der Stromzuführung zur Probe. Die Kupferplatten können über Kupferdrähte und Stromdurchführungen von außen kontaktiert werden. Fließt Gleichstrom durch die Probe (bis zu 35 A), so erhitzen sich die Tantaldrähte und mit ihnen die Probe, so dass Temperaturen von 1500 K (mehr war im Fall von Pt(111) nicht nötig) erreicht werden können. Mit der Stickstoffkühlung werden Probentemperaturen von etwa 95 K erzielt; der limitierende Faktor bei der Kühlung ist wahrscheinlich die Länge der Kupferlitzen.

Die direkte Widerstandsheizung erwies sich während der XPS-Messungen am Synchrotron als unbrauchbar, da die Photoelektronen durch das entstehende Magnetfeld zu stark abgelenkt wurden. Daher ist ein zusätzliches Heizfilament aus Wolframdraht in etwa 5 mm Abstand unterhalb der Probe angebracht, das durch Wärmestrahlung die Probe heizt. Das Filament hat die Form einer bifilar gewickelten Spirale, um Magnetfelder möglichst gering zu halten und ist mit zwei Wolframstäben (Durchmesser 0,5 mm)

3.1. AUFBAU 39

an einem Keramikklotz (unter dem Goldblech) befestigt. Mit dieser Heizung werden bei gleichzeitig gekühltem Kryostat Probentemperaturen von etwa 550 K erreicht, wobei ein maximaler Heizstrom von etwa 4,2 A verwendet wurde.

Zur Messung der Probentemperatur sind an den Seiten der Probe zwei Thermoelementpaare (K-Typ) angeschweißt, die mit Lüsterklemmen aus Thermoelementmaterial an dickere, isolierte Thermoelementdrähte angeschlossen sind. Da die Lüsterklemmen am Rahmen befestigt sind, werden die Schweißstellen an der Probe keiner Belastung durch Bewegung ausgesetzt.

Die Temperaturanzeige erfolgt über einen programmierbaren Temperaturregler (Eurotherm 906 S), mit dem sowohl die Filament- als auch die Widerstandsheizung über einen PID-Algorithmus geregelt werden. Der Regler gibt ein Gleichspannungssignal von 0 - 10 V an den Regeleingang des Netzgerätes (40 A, 16 V), das den Heizstrom liefert. Mit der Programmierfunktion können beliebige Folgen von linearen Temperaturrampen eingegeben werden; bei resistiver Heizung beträgt die maximale Heizrate etwa 10 K/s, bei Filamentheizung etwa 2 K/s.

Ein neben der Probe montierter Fluoreszenzschirm ermöglicht die Kontrolle der Position des Röntgenlichts; das Goldblech auf der anderen Seite dient als Referenzprobe.

Kryostat

Der Entwurf des Kryostaten folgt mit kleinen Änderungen einem Konzept, das in mehreren Anlagen in der Arbeitsgruppe von Prof. Steinrück verwendet wurde (siehe z.B. [30,43,44]). Der Kopf des Kryostaten besteht aus einem Kupferkörper mit zylindrischer Bohrung, in die ein Kupferzylinder mit radial verlaufenden Schlitzen und einem zentralen Loch eingepasst ist. In das Loch wird mit einer Kapillare flüssiger Stickstoff zugeführt, der durch die Schlitze zurückläuft, dort verdampft und durch ein zur Kapillare koaxiales Rohr mit einer Membranpumpe (Vacuubrand MZ 2C, 1,7 m³/h) abgesaugt wird. Zwischen Kapillare und Rücklaufrohr befindet sich ein weiteres Rohr mit einem Isoliervakuum. Das Rücklaufrohr ist mit insgesamt drei Abstandsscheiben aus Macor (bearbeitbare Keramik) im Stützrohr des Manipulators gehalten. In den Scheiben befinden sich auch Löcher für die Stromleitungen zum Probenhalter, Thermoelementdrähte und das Drehgestänge für den Kippmechanismus. Hinten am Manipulator ist eine "Glocke" aus Edelstahl angebracht, an der die Stickstoffleitungen herausgeführt werden und an der sich sechs DN 16 CF-Flansche mit den Stromdurchführungen, Thermoelementanschlüssen und der Drehdurchführung des Kippmechanismus befinden (sie-

he Anhang A.4).

Justierung

Um eine definierte Ausrichtung der Probe zu gewährleisten, verfügt der Probenhalter über verschiedene Justiermöglichkeiten. Zum einen soll die Probenoberfläche in der Drehachse der Kippbewegung liegen, was durch die Höhenverstellung der Probenaufnahme eingestellt werden kann. Die Justierung erfolgt hier mit bloßem Auge, wobei eine Genauigkeit von unter 1 mm leicht zu erreichen ist. Der Winkel der Probenoberfläche relativ zur Manipulatorachse kann durch Kippen der Probenaufnahme und durch Verschieben der Anschlagscheibe relativ zum Aluminiumrahmen eingestellt werden. Dazu wird die Probe ausgehend von der Position in Abb. 3.9 um 90° bis zum anderen Anschlag gekippt, so dass sie eigentlich senkrecht zur Manipulatorachse stehen sollte. Dies wird kontrolliert, indem man einen Laserstrahl im Winkel von etwa 45° auf die Oberfläche richtet und den reflektierten Strahl auf einem Blatt Papier verfolgt, während man gleichzeitig die Drehdurchführung des Manipulators um 360° dreht (siehe Abbildung 3.11). Bei nicht korrekter Einstellung beschreibt der Laserreflex eine Ellipse. Dann werden, ohne die Position des Lasers zu verändern, die Anschlagsscheibe bzw. die Probenaufnahme so verkippt, dass der Laserstrahl genau auf den Mittelpunkt der Ellipse zeigt. Bei einer weiteren Drehung des Manipulators sollte sich die Richtung des reflektierten Laserstrahls nicht mehr verändern; dann steht die Probe senkrecht zur Manipulatorachse.

Winkelumrechnung

Für manche Messungen muss die Probe senkrecht zur Einfallsrichtung des Molekularstrahls stehen oder andere definierte Winkel einnehmen. Um die Winkeleinstellun-

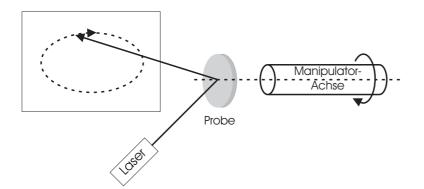


Abbildung 3.11: Überprüfen der Probenjustierung.

3.1. AUFBAU 41

gen an Manipulator und Probenhalter zu berechnen, muss eine Transformation eines sphärischen Koordinatensystems (r,θ,ϕ) , bestehend aus dem Kippwinkel (Polarwinkel) θ und dem Drehwinkel (Azimuth) ϕ , in ein System (r',α,β) , das die Ausrichtung der Flansche der Messkammer beschreibt, erfolgen. In letzterem ist α der Winkel zur Manipulatorachse in der waagrechten Kammerebene und β der Winkel senkrecht dazu (siehe Abbildung 3.12); die Richtung des Molekularstrahls beispielsweise kann so durch $\alpha = 50^{\circ}$ und $\beta = 45^{\circ}$ beschrieben werden. Die z-Achse weist in Richtung der monochromatisierten Röntgenquelle, d.h. in der Abbildung würde die Röntgenstrahlung von rechts kommen.

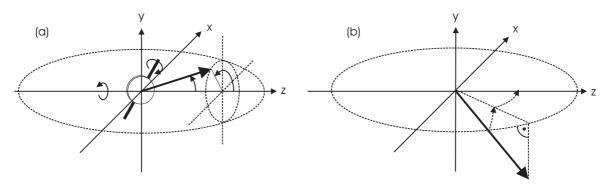


Abbildung 3.12: Winkeldefinition: (a) Koordinatensystem der Probe (θ : Kippwinkel, Polarwinkel; ϕ : Drehwinkel, Azimuth); für $\phi = 0^{\circ}$ ist die Kippachse parallel zur y-Achse. (b) Koordinatensystem der Kammer (α : Winkel zwischen Photoneneinfallrichtung und Analysatorlinse (50°) in der waagrechten Kammerebene, β : Winkel zwischen Analysatorlinse und Molekularstrahl (45°) senkrecht dazu).

Zur Umrechnung werden zunächst beide Systeme in ein kartesisches Koordinatensystem (x,y,z) transformiert (r=r'=1):

$$x = \sin \theta \cos \phi$$

$$y = \sin \theta \sin \phi$$

$$z = \cos \phi$$
(3.1)

$$x = -\sin\alpha\cos\beta$$

$$y = -\sin\beta$$

$$z = \cos\alpha\cos\beta$$
(3.2)

Durch Gleichsetzen erhält man die Umrechnungsformeln für die Winkel:

$$\theta = \arccos(\cos\alpha\cos\beta) \tag{3.3}$$

$$\theta = \arccos(\cos\alpha\cos\beta)$$

$$\phi = \arcsin\left(-\frac{\sin\beta}{\sin(\arccos(\cos\alpha\cos\beta))}\right)$$
(3.3)

In Tabelle 3.3 sind die wichtigsten Probenorientierungen aufgeführt.

Orientierung	α	β	θ	ϕ	ϕ'
Probe ⊥ Beamline	0°	0°	0°	0°	226°
Probe Analysator	-50°	0°	50°	0°	226°
$Probe \perp Molekularstrahl$	-50°	-45°	63°	53°	279°

Tabelle 3.3: Probenorientierungen und zugehörige Winkel. ϕ' ist der abgelesene Winkel an der Skala der Drehdurchführung des Manipulators.

3.2 Charakterisierung

Um die Leistungsfähigkeit der oben beschriebenen Anlage einschätzen zu können, werden in diesem Abschnitt die Ergebnisse einiger Testmessungen vorgestellt. Insbesondere wird dabei auf die Funktion des Spektrometers, die Eigenschaften der anregenden Röntgenstrahlung und den Molekularstrahl eingegangen.

3.2.1 Spektrometer

Auflösung

Die gesamte Auflösung, die bei Photoemissionsmessungen erreicht werden kann, setzt sich zusammen aus der Breite der Analysatorfunktion, $\Delta E_{\rm Ana}$, und der energetischen Linienbreite der anregenden Strahlung, $\Delta E_{\rm Ph}$. Die Breite der Faltung aus beiden Beiträgen bestimmt die gesamte Auflösung der Spektrometereinheit $\Delta E_{\rm S}$; da sich beide Beiträge näherungsweise durch eine Gauß-Funktion beschreiben lassen⁷, gilt:

$$\Delta E_{\rm S} = \sqrt{\Delta E_{\rm Ana}^2 + \Delta E_{\rm Ph}^2}.$$
 (3.5)

 $\Delta E_{\rm S}$, $\Delta E_{\rm Ana}$ und $\Delta E_{\rm Ph}$ sind dabei als Halbwertsbreiten (FWHM) der entsprechenden Funktionen definiert. Die Auflösung des Analysators kann näherungsweise durch folgende Formel beschrieben werden [40]:

$$\Delta E_{\rm Ana} = E_{\rm P} \cdot \left(\frac{d}{2R_0} + \alpha^2\right); \tag{3.6}$$

dabei ist $E_{\rm P}$ die Passenergie, d die mittlere Spaltbreite, $R_0=125$ mm der mittlere Radius der Elektronenbahn und $\alpha=0.0524$ rad der Eintrittswinkel der Elektronen in das Hemisphärensystem.

Die Gesamtauflösung $\Delta E_{\rm S}$ läßt sich experimentell über die gemessene Breite der Fermikante im Spektrum von metallischen Proben bestimmen. Die tatsächliche Breite der Fermikante wird durch die Fermi-Dirac-Verteilung beschrieben und ist von der Größenordnung $k_{\rm B}T$ (T: Probentemperatur); für $T=100~{\rm K}$ liegt sie also bei etwa 10 meV und ist damit in der Regel klein gegenüber der Spektrometerauflösung. Im Folgenden wird deswegen die Fermikante durch eine Stufenfunktion $\Theta(E)$ angenähert. Die Zählrate nahe der Fermikante in Abhängigkeit von der Bindungsenergie $E_{\rm B}$ kann dann

⁷Dies gilt bei nicht-monochromatisierter Strahlung nur bedingt.

näherungsweise durch

$$I(E_{\rm B}) \propto \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-4\ln(2)\frac{E'^2}{\Delta E_{\rm S}^2}\right) \Theta(E_{\rm B} - E_{\rm F} - E') dE'$$

$$\propto 1 + \operatorname{erf}\left(2\sqrt{\ln(2)}\frac{E_{\rm B} - E_{\rm F}}{\Delta E_{\rm S}}\right)$$
(3.7)

beschrieben werden⁸ ($E_{\rm F}$: Fermienergie). Dabei wird die Energie- und Impulsabhängigkeit der Anfangs- und Endzustandsdichte beim Photoemissionsprozess vernachlässigt und somit die Anregungswahrscheinlichkeit für Elektronen in der Nähe des Ferminiveaus als konstant angenommen [8]. Folglich gilt Gleichung 3.7 näherungsweise nur in einem schmalen Energiebereich um $E_{\rm F}$, je nachdem, wie die Struktur in den Zustandsdichten ausgeprägt ist. Für eine exaktere Beschreibung müsste statt der Stufenfunktion eine Funktion, die die Modulationen nahe der Fermikante beschreibt, eingesetzt werden [8,12]. Zur Bestimmung von $\Delta E_{\rm S}$ kann man nun die Funktion 3.7 an die Messdaten anpassen. Einfacher geht dies, indem man den Abstand auf der Energieachse zwischen 12 % und 88 % der Kantenhöhe bestimmt, der, wie sich durch Einsetzen dieser beiden Werte in Gleichung 3.7 zeigen läßt, genau dem Wert $\Delta E_{\rm S}$ entspricht.

Zur Charakterisierung der Messanordnung bei Einsatz von Laborröntgenquellen wurde zunächst die Breite der Fermikante der Pt(111)-Probe als Funktion der Passenergie bei größtem Eintritts- und Austrittsspalt sowohl mit unmonochromatisierter als auch mit monochromatisierter Al K_{α}-Strahlung bestimmt (Abbildung 3.13). Anpassen der Funktion 3.5 mit $\Delta E_{\text{Ana}} = \text{const} \cdot E_{\text{P}}$ liefert in beiden Fällen eine gute Übereinstimmung mit den Messwerten; die Ergebnisse sind in Tabelle 3.4 aufgeführt. In Abbildung 3.13 sind

	$\Delta E_{\rm Ph}[eV]$ (Fit)	const (Fit)	$\Delta E_{\mathrm{Ph}} \; [\mathrm{eV}] \; (\mathrm{Lit.})$	$d/2R_0 + \alpha^2$
monochr.	0,31	0,029	-	0,027
nicht monochr.	0,96	0,035	0,85 [10]	0,027

Tabelle 3.4: Ergebnisse der Kurvenanpassung in Abb. 3.13 und theoretische Werte.

zum Vergleich die berechneten Kurven mit $\Delta E_{\rm Ana}$ nach Gl. 3.6 und $\Delta E_{\rm Ph}=0.85$ eV bzw. 0,3 eV als gestrichelte Linien eingezeichnet; dabei fällt auf, dass die Steigungen der Messkurven bei hohen Passenergien leicht über denen der berechneten Verläufe liegen. Als Grund dieser Diskrepanz wäre eine Abweichung von den nominellen Werten für α , d und R_0 denkbar, was jedoch nicht den Unterschied zwischen beiden Messungen

⁸Die Funktion $\operatorname{erf}(x)$ wird als Gaußsches Fehlerintegral bezeichnet [45].

erklärt. Der höhere Wert der Konstanten im Fall der nicht-monochromatisierten Quelle könnte jedoch auch am begrenzten Bereich von $E_{\rm P}$ in der Messung liegen; für eine genauere Bestimmung der Steigung der Datenpunkte wären höhere Passenergien nötig. Es hat sich gezeigt, dass der günstigste Kompromiss zwischen Auflösung und Zählrate mit den größten Eintritts- und Austrittsblenden und einer dafür relativ geringen Passenergie erreicht wird.

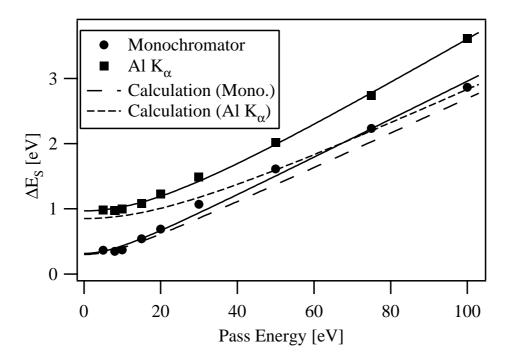


Abbildung 3.13: Symbole: $\Delta E_{\rm S}$ (aus der Breite der Fermikante) als Funktion der Passenergie. Durchgezogene Linien: Angepasste Graphen der Funktion 3.5 mit $\Delta E_{\rm Ana} = {\rm const} \cdot E_{\rm P}$; gestrichelte Linien: Berechnete Kurven nach Gl. 3.5, 3.6 mit d=6 mm und $\Delta E_{\rm Ph}=0.85$ eV bzw. 0.30 eV.

Bei Synchrotronmessungen können noch wesentlich bessere Auflösungen erzielt werden als bei Laborquellen, da einerseits die Linienbreite der anregenden Strahlung geringer ist und außerdem der hohe Photonenfluss kleine Passenergien erlaubt. An der Beamline U49-2/PGM 1 wurde mit der Anregungsenergie 150 eV bei einer Passenergie von 0.5 eV eine Auflösung von 47 meV erreicht (siehe Abb. 3.14). Allerdings ist bei dieser Einstellung die Zählrate für zeitaufgelöste Messungen zu gering, so dass stattdessen die meisten Messungen mit $E_{\rm P}=10$ eV durchgeführt wurden. In Tabelle 3.5 sind typische Messparameter zusammen mit den Auflösungen aufgeführt; diese Einstellungen sollen als Beispiele dienen und wurden nach den Anforderungen der jeweiligen Messung variiert.

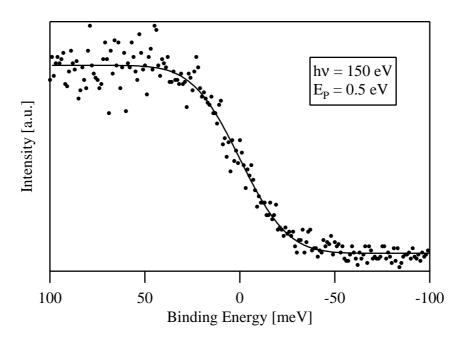


Abbildung 3.14: Fermikante Pt(111), $h\nu = 150$ eV, $E_P = 0.5$ eV, Austrittsspalt (U49-2 PGM~1): $10~\mu m$, Ein- / Austrittsspalt Analysator: $6 \times 12 / 5 \times 11$ mm. Durchgezogene Linie berechnet nach Gl. 3.7 mit $\Delta E_S = 47$ meV.

Intensität

Um den Unterschied der Intensitäten der verschiedenen vorhandenen Röntgenquellen zu dokumentieren, sind in Abbildung 3.15 Spektren der Pt 4f-Region der Pt(111) Oberfläche gezeigt, die mit den beiden Laborröntgenquellen (Al K_{α}) mit und ohne Monochromator bzw. mit Synchrotronstrahlung aufgenommen wurden. Dabei ist zu beachten, dass letzteres mit einer Passenergie von 5 eV (statt wie die anderen mit 20 eV) gemessen wurde und die Zählrate bei $E_{\rm P}=20$ eV etwa viermal so groß wäre. Deswegen und aufgrund der höheren Energieauflösung der Synchtrotronstrahlung ist die Auflösung bei der Synchrotronmessung wesentlich besser als im Fall der Laborquellen. Zudem wird die Zählrate außer durch die Strahlungsintensität durch den Wirkungsquerschnitt der Photoemission bestimmt, der bei der niedrigeren Photonenenergie der Synchrotronstrahlung höher ist als für Al K_{α} -Strahlung (siehe Abbildung 2.4, Seite 12). Ein objektiver Vergleich der Zählraten ist schwer möglich; daher sind die gezeigten Spektren eher als repräsentative Beispiele anzusehen.

D '1	E_{B}	$h\nu$	E_{P}	$\Delta E_{ m S}$	$t_{ m d}$	Mess-	Zeit/
Bereich	[eV]	[eV]	[eV]	[eV]	[s]	punkte	Spektrum [s]
C 1s	284 - 290	380	10	0,19	0,01	151	2,9
C 1s	284 - 290	380	10	0,19	0,01	101	1,9
O 1s	525 - 536	650	10	0,28	0,015	251	5,6
Pt 4f	68 - 78	150	2	0,09	0,01	251	3,6

Tabelle 3.5: Beispiele für Messparameter bei Synchrotronmessungen.

Totzeit der Channeltrons

Eine wichtige Eigenschaft der Channeltrons des Analysators ist deren $Totzeit\ \tau$, also die Zeit, in der das Channeltron nach dem Nachweis eines Elektrons unempfindlich für das nächste Elektron ist. Eine von null verschiedene Totzeit beeinflusst die Linearität des Analysators, d.h. die Zahl der nachgewiesenen Elektronen ist bei hohen Zählraten nicht mehr proportional zur Zahl der ankommenden Elektronen. Da bei Synchrotronmessungen Zählraten in der Größenordnung von einigen $10^6\ 1/s$ auftreten können, wurde dieser Einfluss nach einer in [40] bzw. [46] beschriebenen Methode überprüft.

Die Rate der nachgewiesenen Elektronen m(r) verhält sich zur Rate r der ankommenden Elektronen wie

$$m(r) = r\left(1 - \tau r\right). \tag{3.8}$$

Da r nicht bekannt ist, nimmt man zwei identische Spektren mit den Zählraten m(r), m'(r') mit unterschiedlicher Röntgenintensität auf, wobei sich r und r' um das Verhältnis n der Intensitäten unterscheiden: r' = nr. Aus Gleichung 3.8 folgt dann:

$$\frac{m'(nr)}{m(r)} = n - \tau (n-1) m'(nr); \tag{3.9}$$

d.h. eine Auftragung des Verhältnisses der gemessenen Zählraten gegen die größere Zählrate sollte eine Gerade mit der Steigung $-\tau(n-1)$ und dem Achsenabschnitt n ergeben. Die beiden Spektren wurden mit der nicht monochromatisierten Al K_{α} -Quelle mit einem Anodenstrom von 5 bzw. 20 mA aufgenommen. Um hohe Zählraten zu erreichen, wurde im Bereich des Sekundärelektronenanstiegs, also bei geringen kinetischen Energien der Elektronen, gemessen. Das Verhältnis der Zählraten (Abbildung 3.16) folgt für $m' > 2 \cdot 10^6$ 1/s wie erwartet einem linearen Verlauf; für kleinere Raten sind geringfügige Abweichungen erkennbar. Die Ursache dafür ist unklar; eine denkbare Erklärung wäre eine leichte Schwankung in der Röntgenintensität während der Messung.

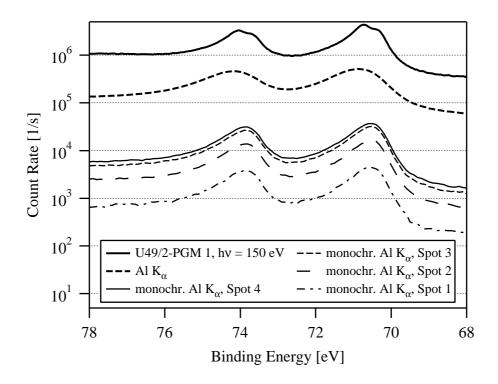


Abbildung 3.15: Pt 4f-Spektren von Pt(111) mit verschiedenen Anregungsquellen. E_P = 20 eV (Synchrotronmessung: E_P = 5 eV). Al K_{α} : Entfernung Probe-Quelle ca. 1 cm; aufgenommene Leistung: 300 W. Monochromatisierte Al K_{α} : 15 W (Spot 1), 50 W (Spot 2), 100 W (Spot 3), 200 W (Spot 4).

Anpassen einer Geraden im Bereich $> 2 \cdot 10^6$ 1/s ergibt die Werte

$$\tau = 9.7 \text{ ns}; \qquad n = 4.25,$$
 (3.10)

was in Einklang mit dem in [40] angegebenen Wert von $\tau = 10$ ns für die Totzeit steht.

Da die angegeben Zählraten m(r), m'(r) Summen der Raten von sieben Channeltrons sind, sind die Zählraten $m_e(r)$, $m'_e(r)$ eines einzelnen Channeltrons um den Faktor sieben kleiner als m(r), m'(r). Aus Gleichung 3.9 ist nach Einsetzen von $m_e(r) = m(r)/7$ und $m'_e(r) = m'(r)/7$ erkennbar, dass die Totzeit τ_e eines einzelnen Channeltrons sieben mal größer als τ ist. Es gilt also $\tau_e = 7 \cdot 9,7$ ns = 68 ns. τ_e ist demnach die tatsächliche Totzeit eines Channeltrons, während τ eine effektive Totzeit des gesamten Analysators darstellt.

Mit τ kann man nun aus Gl. 3.8 die prozentuale Abweichung δr der gemessenen von der wahren Zählrate berechnen:

$$\delta r \equiv \frac{r - m(r)}{r} = \tau \cdot r \tag{3.11}$$

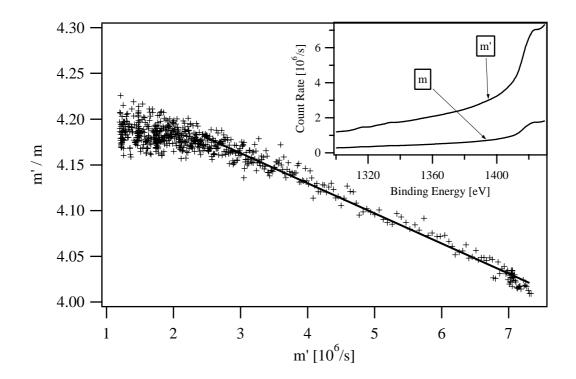


Abbildung 3.16: Verhältnis der Zählraten der mit 5 mA bzw. 20 mA Anodenstrom gemessenen Spektren; durchgezogene Linie: Angepasste Gerade. Kleines Bild: gemessene Spektren.

Die Zählraten bei Sychrotronmessungen liegen in der Regel unter $5 \cdot 10^6$ 1/s, was also zu einem Fehler von maximal 5 % führt.

Zählratenabnahme

Channeltrons haben eine begrenzte Lebensdauer, während der eine maximale elektrische Gesamtladung von 1 - 10 Coulomb [40] am Ausgang erzeugt werden kann. Dies äußert sich dadurch, dass im Lauf der Zeit eine immer höhere Spannung zwischen den beiden Enden angelegt werden muss, um einen stabilen Verstärkungsfaktor zu erreichen⁹. Die Spannungsversorgung des Analysators liefert maximal 3,6 kV; wird selbst dann der Plateauwert für die Zählrate nicht mehr erreicht, müssen die Channeltrons ausgetauscht werden, was im April 2002 nach drei zweiwöchigen Messzeiten bei BESSY

⁹Die gemessene Zählrate steigt zunächst mit wachsender Channeltronspannung an und erreicht ab einer bestimmten Spannung einen Plateauwert. Für sehr hohe Spannungen wächst die Zählrate weiter, weil dann positive Ionen im Channeltron erzeugt werden. Um einen stabilen Verstärkungsfaktor zu erreichen, muss die Spannung innerhalb der Plateauregion liegen.

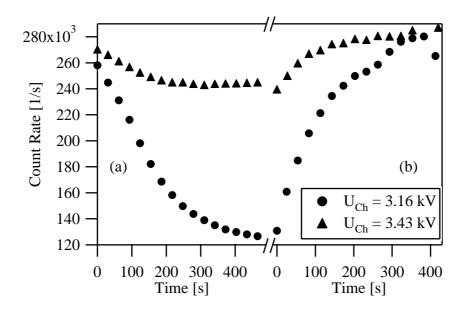


Abbildung 3.17: (a) Abnahme der Zählrate bei ununterbrochener Messung. (b) Erholung der Zählrate nach längerer Messung (Messdauer pro Datenpunkt: 2 s)

der Fall war. Ist die Spannung nicht auf den Plateauwert eingestellt, wird eine Abnahme der Zählrate während der laufenden Messung beobachtet, die die Datenauswertung erheblich erschwert. Dieser Effekt wurde im Labor mit der unmonochromatisierten Al K_{α} -Quelle und einer Pd(111)-Probe kurz vor dem Wechsel der Channeltrons untersucht. Dazu wurden ununterbrochen Spektren (Bindungsenergie 460 - 465 eV, Messzeit pro Spektrum: 31 s) aufgenommen und die gemittelte Zählrate gegen die Zeit aufgetragen (Abbildung 3.17 (a)). Wie man sieht, ist der Effekt größer, wenn eine kleinere Channeltronspannung eingestellt wird. Nach Abschalten des Analysators erholt sich die Zählrate wieder langsam, wie im rechten Teil von Abb. 3.17 dargestellt. Dazu wurde nach langer Messung alle 30 s ein Spektrum (Messdauer 2 s) aufgenommen, wobei zwischendurch die Hochspannung abgeschaltet war.

Die Ursache der Zählratenabnahme bei zu geringer Spannung ist noch unklar. Möglicherweise spielen dabei Erwärmungseffekte oder elektrostatische Aufladung eine Rolle.

3.2.2 Molekularstrahl

Für die Verwendung des Molekularstrahls als Gasdosiersystem sind der Strahldruck und die Energieverteilung der Moleküle entscheidende Kenngrößen. Letztere könnte durch Flugzeitmessungen bestimmt werden, wozu eine Chopperscheibe und ein Massenspektrometer mit hinreichend schneller Elektronik erforderlich wären. Da beides zur Zeit nicht an der Apparatur vorhanden ist, konnte die Energie nur durch Messungen mit der von S. Kneitz [30] beschriebenen Apparatur, die über einen fast identischen Molekularstrahl verfügt, bestimmt werden. Ein reiner CO-Strahl bei einer Düsentemperatur $T_{\rm D}$ von 300 K, wie er in dieser Arbeit ausschließlich verwendet wird, hat demnach eine mittlere kinetische Energie von etwa 85 meV und eine energetische Breite von 0,6 meV.

Wie bereits erwähnt, wird die Strahlintensität über Massenflussregler kontrolliert; nach Vorgabe eines bestimmten Flusses stellt sich ein Gleichgewichtsdruck im Düsenröhrchen ein, der von der Größe der Düsenöffnung abhängt. Dieser Druck ist in Abbildung 3.18 für CO als Funktion des Flusses bei zwei verschiedenen Düsendurchmessern (50 bzw. $100~\mu\mathrm{m}$) dargestellt und verhält sich erwartungsgemäß etwa proportional zum Fluss. Da der Leitwert der Düse linear von der Querschnittsfläche der Öffnung abhängen sollte, erwartet man ein Verhältnis zwischen den Drücken in den beiden Düsen von etwa 4; im dargestellten Beispiel wurde ein leicht abweichender Wert von 3,3 ermittelt. Zudem hat sich gezeigt, dass die Drücke bei unterschiedlichen Düsen mit nominell gleichen Durchmessern erheblich voneinander abweichen können. Als Ursache dafür ist neben fertigungsbedingten Toleranzen wahrscheinlich die Vorbehandlung der Düse zu nennen: Durch Verwendung von Kohlenwasserstoffen (Methan, Ethan) in der geheizten Düse war eine allmähliche Verkleinerung des Leitwertes bis hin zum totalen Verschluss festzustellen. Da diese Experimente parallel zu den hier präsentierten durchgeführt wurden, variierte der tatsächliche Durchmesser bei verschiedenen Messungen.

Die Druckentwicklung in den drei Stufen der Strahlkammer und in der Messkammer als Funktion des Gasflusses durch die Düse (Durchmesser $50 \mu m$) ist in Abbildung 3.19 zu sehen. Der Druck der zweiten und dritten Stufe wurde dabei mit dem Faktor 300 bzw. 7000 multipliziert, so dass die Datenpunkte annähernd aufeinander fallen. Man sieht, dass sich der Druck in allen Strahlstufen etwa linear mit dem Gasfluss ändert.

Der Druck im Molekularstrahl selbst wurde mit dem in Abschnitt 3.1.2 beschriebenen Staurohr nach folgender Überlegung bestimmt: Im stationären Fall (konstanter Staurohrdruck) treten pro Zeiteinheit genauso viele Gasteilchen in das Staurohrvolumen ein, wie es auch verlassen. Überdeckt der Strahl die Staurohröffnung komplett (was bei größter Strahlblende der Fall ist), so entspricht die Teilchenflussdichte im Strahl der Flussdichte in einem idealen Gas bei Raumtemperatur mit dem im Staurohr gemessenen Druck. Dieser Druck kann als effektiver Druck (siehe dazu Abschnitt 2.2) im Strahl am Ort der Staurohröffnung angegeben werden. Den effektiven Druck am

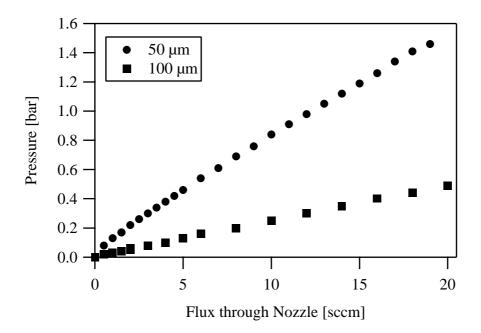


Abbildung 3.18: Druck in der Düse als Funktion des Gasflusses (CO) für zwei Düsen mit 50 bzw. 100 µm Durchmesser.

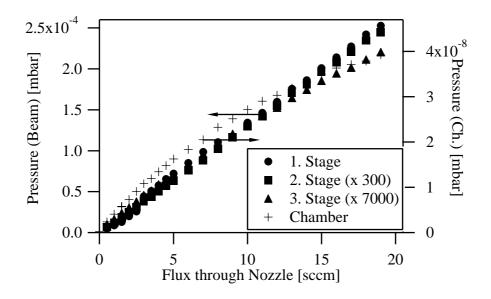


Abbildung 3.19: Drücke in den drei Strahlstufen (Ventil zur Messkammer geöffnet) und der Messkammer ("chamber") als Funktion des Flusses durch die Düse (Durchmesser $50 \ \mu m$). Die Drücke in der 2. und 3. Strahlstufe wurden mit dem Faktor $300 \ bzw$. $7000 \ multipliziert$.

Ort der Probe erhält man daraus durch Multiplizieren mit dem Verhältnis der Strahlquerschnittsflächen am Ort der Probe bzw. der Staurohrblende, also mit dem Faktor $(d_{\text{Düse-Staurohr}}/d_{\text{Düse-Probe}})^2=1,80$, der sich aus dem Strahlensatz ergibt. Dieser Druck ist in Abbildung 3.20 für die zwei verschiedenen Düsen gegen den Gasfluss aufgetragen; man sieht deutlich, dass der Druck in beiden Fällen nicht proportional ansteigt, sondern hinter einem linearen Verlauf zurückbleibt. Dieses Verhalten wurde qualitativ in [29] beschrieben. Der Druck, der mit der 100 μ m-Düse erreicht wird, ist dabei stets um einen Faktor von rund 0,75 kleiner als der bei der anderen Düse (50 μ m). Prinzipiell kann ein solcher Effekt dadurch erklärt werden, dass die Expansion hinter der Düse bei kleineren Düsendrücken weniger gerichtet verläuft als bei den höheren Drücken, die bei gleichem Fluss in der 50 μ m-Düse vorliegen (siehe Abbildung 3.18) [29]. Da die Messungen jedoch zu verschiedenen Zeitpunkten mit dazwischenliegendem Ausheizen der Kammer durchgeführt wurden, liegt der Unterschied im Bereich der Messunsicherheit des Ionisationsmanometers und ist somit nicht signifikant.

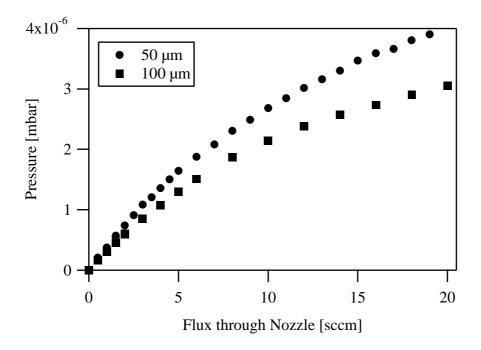


Abbildung 3.20: Im Staurohr gemessener Strahldruck, umgerechnet auf den Druck am Ort der Probe (siehe Text) für zwei verschiedene Düsendurchmesser (50 μm, 100 μm).

Eine weitere Methode zur Bestimmung des Strahldrucks besteht darin, die Adsorptionrate eines Gases (in diesem Fall CO) auf der Probe bei Adsorption aus dem Hintergrunddruck (der direkt messbar ist) mit der Dosierung durch den Molekularstrahl zu vergleichen. Aus dem Verhältnis der Bedeckungszunahmen lässt sich der effektive

Fluss	Druck (Adsorption) [mbar]	Druck (Staurohr) [mbar]			
0,5	$5.3 \cdot 10^{-8}$	$1.2\cdot10^{-7}$			
1,0	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$2.1\cdot 10^{-7}$			
2,0	$2.0 \cdot 10^{-7}$	$4.1 \cdot 10^{-7}$			

Tabelle 3.6: Molekularstrahldruck am Ort der Probe, bestimmt aus Adsorptionsexperimenten bzw. durch Staudruckmessung (Düsendurchmesser: $50 \mu m$).

Strahldruck aus dem gemessenen Druck während der Adsorption aus dem Hintergrund berechnen, wobei angenommen wird, dass der Haftfaktor des verwendeten Gases unabhängig vom Druck ist. Diese Methode ist allerdings nur für Drücke möglich, bei denen die Änderung der Probenbedeckung noch langsam genug ist, dass sie durch XPS-Messungen verfolgt werden kann. Die Messungen erfolgten bei einer Probentemperatur von 200 K, bei der die Desorption von CO vernachlässigbar ist; für die Adsorption ohne Strahl wurde ein Druck von $1.8 \cdot 10^{-9}$ mbar verwendet. Das Ergebnis ist in Tabelle 3.6 dargestellt; es zeigt sich, dass die unterschiedlich bestimmten Drücke um einen Faktor von 2 - 3 voneinander abweichen. Diese Diskrepanz ist nicht verwunderlich, da sowohl zur Druckmessung im Staurohr als auch in der Messkammer unkalibrierte Ionisationsmanometer verwendet wurden, deren Ungenauigkeit im Bereich der Abweichungen liegt. Zur besseren Vergleichbarkeit mit dem Kammerdruck wurden stets die aus der Adsorptionsmessung ermittelten Werte verwendet; die Drücke bei Flüssen über 2,0 secm wurden daraus gemäß dem Kurvenverlauf in Abbildung 3.20 extrapoliert.

3.3 Probenpräparation

Alle hier vorgestellten Messungen wurden an einem Platin-Einkristall in (111)-Oberflächenorientierung (Metal Crystals & Oxides Ltd, Cambridge, England) durchgeführt. Der Kristall wurde poliert geliefert; die mögliche Fehlorientierung ist mit $\pm 0.5^{\circ}$ angegeben. Nach mehreren Zyklen von Ar⁺-Ionenbeschuss (1 kV, Ar-Druck ca. $1 \cdot 10^{-5}$ mbar) bei Raumtemperatur und Heizen bis etwa 1300 K war ein diffuses (1×1)-LEED-Beugungsmuster erkennbar, das nach einmaligem Heizen auf 1500 K scharf wurde. Verunreinigungen in Form von Kohlenstoff wurden durch wiederholte Zyklen von Heizen in Sauerstoffatmosphäre (1,3 · 10^{-7} mbar, T = 300 - 800 K, Temperaturrampe ca. 2 K/s) und kurzzeitiges Glühen bei 1300 K im Vakuum entfernt. Schließlich reichte ein einziger Zyklus aus, um eine saubere Oberfläche (kein Signal im C 1s XP-Spektrum)

zu erhalten; allerdings zeigte ein allmähliches Ansteigen des C 1s-Signals beim Heizen der Probe eine Diffusion von Kohlenstoff aus dem Volumen an die Oberfläche an. Erst nach längerer Zeit blieb auch das Nachdiffundieren von Kohlenstoff aus.

3.4 Datenauswertung

Die Auswertung der XP-Spektren erfolgte nach folgendem Schema:

- Bei Adsorbaten: Abziehen des Beitrags der sauberen Probe (Abschnitt 2.1.2)
- Abziehen des Shirley-Untergrundes (nicht bei allen Spektren; Abschnitt 2.1.2)
- Anpassen von Linienprofilen (Abschnitt 2.1.3) mittels Minimierung der Summe der quadratischen Abweichungen
- Bestimmen der Flächen der einzelnen Beiträge im Spektrum
- Bestimmen der Umrechnungsfaktoren von Signalfläche in Bedeckung

Wäre die Photoelektronenspektroskopie in jedem Fall quantitativ, d.h. würde beispielsweise jedes Kohlenstoffatom in verschiedenen Spezies den gleichen Betrag zur Signalintensität im C 1s-Spektrum liefern, so wäre der letztgenannte Punkt unkompliziert: Man müsste nur für eine Spezies eine Struktur mit bekannter Bedeckung präparieren (z.B. mit einem bestimmten LEED-Muster) und könnte mit dem so gewonnenen Faktor die Bedeckung aller anderen Spezies berechnen. Wie in Abschnitt 2.1.5 dargelegt wurde, müssen jedoch aufgrund von Effekten wie Photoelektronenbeugung unterschiedliche Beiträge auch unterschiedlich gewichtet und deshalb für jede Spezies ein eigener Umrechnungsfaktor gefunden werden. Dies wird in den folgenden Kapiteln anhand der verschiedenen Systeme noch genauer erklärt.

Zur Erläuterung des zweiten Punktes in der obigen Liste sei Folgendes angemerkt: Im Rückblick auf die Beschreibung der Untergrundkorrektur und der XPS-Linienform (Abschnitte 2.1.2 und 2.1.3) fällt auf, dass die Asymmetrie der Doniach-Šunjić-Funktion und der Shirley-Untergrund ähnliche Ursachen haben: In beiden Fällen kommen inelastische Streuprozesse der Photoelektronen zum Tragen. Bei der Auswertung von Spektren mit stark asymmetrischen Linien ist es etwa möglich, die gestreuten Elektronen ganz durch die asymmetrische Linienform zu beschreiben, ohne vorher einen Shirley-Untergrund abzuziehen. Dies wird in Abbildung 3.21 am Beispiel der CO-Linien im

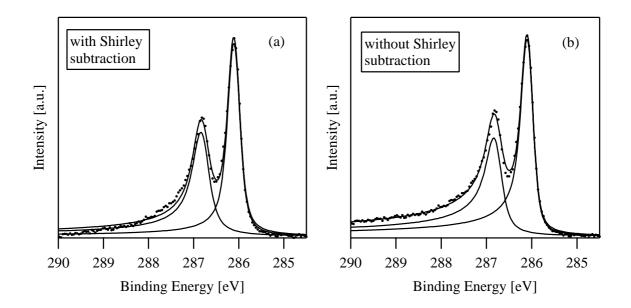


Abbildung 3.21: C 1s-Spektren der CO $c(4 \times 2)$ -Struktur (siehe Kapitel 4); $h\nu = 380$ eV, Normalemission. (a) Nach Abziehen des Substratbeitrags und des Shirley-Untergrunds. (b) Nach Abziehen des Substratbeitrags. Durchgezogene Linien: Angepasste asymmetrische Linienformen und deren Einhüllende; Punkte: Messdaten.

C 1s-Bereich verdeutlicht: (a) zeigt ein Spektrum, bei dem ein linearer (siehe oben) und ein Shirley-Untergrund abgezogen wurden, (b) dasselbe Spektrum ohne Berücksichtigung des Shirley-Untergrunds. In beiden Fällen wurden zwei asymmetrische Funktionen angepasst, wobei in (b) eindeutig die bessere Übereinstimmung erzielt werden konnte. Der Grund dafür ist der relativ langsame Abfall der Doniach-Šunjić-Funktion auf der Seite hoher Bindungsenergie. Deshalb wurde, abhängig vom System, bei den Datenauswertungen ein Shirley-Untergrund abgezogen oder nicht, je nachdem wie eine bessere Übereinstimmung mit den Messdaten erzielt werden konnte.

Der oben angeführten Liste muss ein weiterer Punkt hinzugefügt werden, der bei der hier beschriebenen Messanordnung zum Tragen kommt und im Folgenden erläutert wird:

• Korrektur von apparativ bedingten Zählratenänderungen

Die erwähnten Zählratenänderungen haben unterschiedliche Ursachen: Einerseits nimmt bei Synchrotronmessungen die Zahl der im Speicherring umlaufenden Elektronen und damit die Intensität der Röntgenstrahlung mit der Zeit ab, wobei die Halbwertszeit in der Größenordnung von wenigen Stunden (BESSY II) liegt. Die relative

Intensität kann zwar durch Messung des Spiegelstroms im Monochromator protokolliert werden; die Werte von verschiedenen Monochromatoren können jedoch nicht miteinander verglichen werden, was die Auswertung von Daten aus unterschiedlichen Messzeiten erschwert. Andererseits kann die Effizienz der Zähleinheit mit der Zeit abnehmen (Zeitskala: Wenige Minuten), was besonders bei stark gealterten Channeltrons der Fall war (siehe Abschnitt 3.2.1). Da beide Zeitskalen wesentlich größer als die typische Messdauer pro Spektrum (einige Sekunden) sind, wird die Form der Spektren nicht beeinflusst.

Zur Korrektur dieser beiden Effekte könnte man die Messwerte mit Faktoren multiplizieren, so dass alle Spektren auf der Seite niedriger Bindungsenergie aufeinanderfallen (Normierung anhand des Spektren-Untergrunds), wenn nicht ein anderer Effekt hinzukäme: Bei Adsorbatspektren wird der Untergrund aus Sekundärelektronen des Substrats durch die Anwesenheit des Adsorbats gedämpft, während das Messsignal selbst nicht gedämpft wird, solange die Adsorption nur in einer Lage erfolgt. Die beschriebene Normierung würde also Spektren mit hoher Bedeckung überproportional erhöht erscheinen lassen, was im Folgenden am Beispiel der Adsorption von CO auf Pt(111) verdeutlicht werden soll.

In Abbildung 3.22 (a) ist an den C 1s-Spektren, die während der Adsorption gemessen wurden, die Abnahme des Untergrunds mit der Zeit zu sehen; mit "Untergrund" ist hier die Zählrate der Spektren auf der Seite niedriger Bindungsenergie gemeint. In diesem Fall wurde vorher sichergestellt, dass die Zählrate des Analysators zeitlich konstant war. Dieser Untergrund b ist in Abbildung 3.22 (b) als Funktion der Zeit dargestellt (ausgefüllte Kreise); der Zeitpunkt t=0 ist als Beginn der Adsorption definiert. Teilt man b durch die relative Röntgenintensität¹⁰ I_0 , so ist die Abnahme des so normierten Untergrunds $b^{(n)} \equiv b/I_0$ (offene Kreise) nur durch den Dämpfungseffekt bedingt. Ab etwa 1200 s tritt eine Art Sättigung ein, die, wie noch in Kapitel 4 erläutert wird, einer Sättigung der CO-Bedeckung auf der Oberfläche entspricht. Es ist bekannt, dass dann unter den gegebenen Bedingungen ($T=200 \text{ K}, p=1,7\cdot 10^{-9} \text{ mbar}$) die CO-Bedeckung 0,5 ML beträgt (siehe Kapitel 4).

Im Folgenden soll nun eine Methode entwickelt werden, die trotz dieses Dämpfungseffekts und möglicher Schwankungen in der Effizienz der Channeltrons eine Normierung der Spektren anhand ihres Untergrunds erlaubt. Nimmt man an, dass die Dämpfung proportional zur Bedeckung θ ist, so kann man die Abhängigkeit des Untergrunds $b(\theta)$

 $^{^{10}}$ Genauer: Es wird durch eine Funktion I_0 geteilt, die der Röntgenintensität proportional ist und zu Beginn der Messung den Wert 1 besitzt.

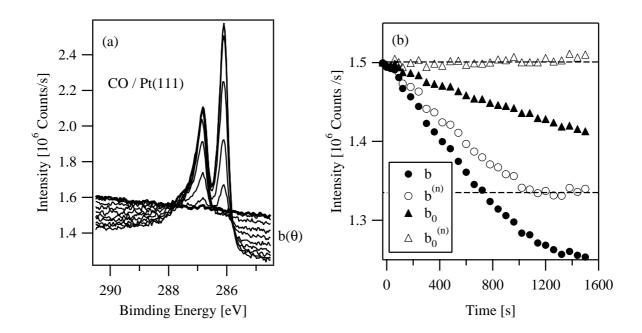


Abbildung 3.22: (a) C 1s-Spektren (nicht normiert) während der CO-Adsorption auf Pt(111); T = 200 K, $p = 1,7 \cdot 10^{-9} \text{ mbar}$ (nicht alle Spektren gezeigt). Fett: Spektrum der sauberen Pt(111)-Probe. (b) Ausgefüllte Kreise: Untergrund b der Spektren in (a); offene Kreise: Untergrund b nach Division durch den Spiegelstrom I_0 ; ausgefüllte Dreiecke: b_0 nach Gleichung 3.12; offene Dreiecke: b_0 nach Division durch I_0 .

von der Bedeckung folgendermaßen beschreiben:

$$b(\theta) = b_0(1 - \lambda \theta) \tag{3.12}$$

Dabei ist λ ein Maß für die Dämpfung und b_0 ist der Untergrund, den man bei sauberer Probe messen würde. Zur richtigen Normierung der Spektren muss also b_0 herangezogen werden, und nicht, wie oben beschrieben, b. Die Bedeckungen θ_i der verschiedenen Spezies kann man aus den Signalintensitäten F_i der nicht-normierten Spektren wie folgt berechnen (Der Index i steht dabei für die verschiedenen Spezies im Spektrum¹¹.):

$$\theta_i = \frac{F_i \sigma_i}{b_0}; \tag{3.13}$$

wobei σ_i Umrechnungsfaktoren sind, die für die verschiedenen Spezies unterschiedlich sein können. Die Gesamtbedeckung θ ist die Summe aus den Einzelbedeckungen: $\theta = \sum_i \theta_i$. Aus den Gleichungen 3.12 und 3.13 erhält man zunächst einen Ausdruck für

¹¹In Fall von CO/Pt(111) gibt es zwei verschiedene Spezies, nämlich CO, das auf *bridge*- bzw. on-top-Plätzen gebunden ist (siehe Kapitel 4).

 b_0 :

$$b_0 = b(\theta) + \lambda \sum_i F_i \sigma_i \tag{3.14}$$

und durch Einsetzen in Gleichung 3.13 schließlich die Bedeckungen:

$$\theta_i = \frac{F_i \sigma_i}{b(\theta) + \lambda \sum_i F_i \sigma_i}.$$
 (3.15)

Damit hat man nun eine Gleichung gefunden, mit der man mit Kenntnis von λ und σ_i die einzelnen Bedeckungen θ_i aus den Signalintensitäten berechnen kann, ohne Informationen über die Intensität der Röntgenstrahlung o.ä. zu benötigen. λ erhält man im vorliegenden Beispiel aus der Abnahme des normierten Untergrunds $b^{(n)}$ in Abb. 3.22. $b_0^{(n)} \equiv b_0/I_0$ ist in diesem Fall konstant und gleich dem Anfangswert von b vor Beginn der Adsorption bei t=0. Da am Ende der Adsorption $\theta=0,5$ ML beträgt, erhält man für λ aus Gleichung 3.12

$$\lambda = \frac{b_0^{(n)} - b^{(n)}}{b_0^{(n)} \cdot 0.5 \text{ ML}} = 0.22 \text{ ML}^{-1}.$$
 (3.16)

Eine halbe Monolage CO dämpft den Untergrund also um 11%. Da $b_0^{(n)}$ hier bekannt ist, können durch die Beziehung

$$\theta_i = \sigma_i F_i / b_0^{(n)} \tag{3.17}$$

mit Informationen über die Einzelbedeckungen θ_i die Umrechnungsfaktoren σ_i bestimmt werden. Im vorliegenden Fall ist bekannt, dass am Ende der Adsorption beide vorhandenen Spezies die gleiche Bedeckung haben (siehe Kapitel 4), d.h. $\theta_1 = \theta_2 = 0.25 \text{ ML}$.

Zur Kontrolle der Methode kann man mit den ermittelten Parametern und Gleichung 3.14 b_0 aus b (ausgefüllte Dreiecke in Abbildung 3.22 (b)) und damit $b_0^{(n)} = b_0/I_0$ berechnen (offene Dreiecke). $b_0^{(n)}$ ist erwartungsgemäß im Rahmen statistischer Schwankungen konstant, womit die Konsistenz der Korrektur bestätigt wird.

Mit diesen Informationen über das System kann nun für jede andere Messung die Bedeckung nach Gleichung 3.15 aus den Flächen im Spektrum bestimmt werden, und zwar ohne weitere Informationen über den Spiegelstrom oder eventuelle Schwankungen der Channeltron-Verstärkung. Der nach Gleichung 3.14 berechnete Verlauf von b_0 spiegelt dann die apparativen Intensitätsschwankungen wider. Natürlich gelten die bestimmten Parameter nur für ein bestimmtes Adsorbat, die gleiche Messgeometrie und die gleiche Anregungsenergie.

Kapitel 4

CO auf Pt(111)

In Bezug auf die katalytische Oxidation von Kohlenmonoxid auf Platinoberflächen stellt die Adsorption von CO einen Elementarschritt dar. Nicht zuletzt wegen der technologischen Relevanz dieser Reaktion (siehe dazu Kapitel 5) handelt es sich beim Adsorptionssystem CO / Pt(111) um ein vielfach erforschtes Untersuchungsobjekt, das bereits relativ gut verstanden ist (siehe z.B. [20, 47–60]). Deswegen und weil es experimentell vergleichsweise einfach zu handhaben ist, bot sich dieses System für erste Untersuchungen mit der neuen Apparatur an. Außerdem weisen die in der Literatur berichteten Ergebnisse, die auf der experimentellen Seite hauptsächlich durch Schwingungsspektroskopie gefunden wurden, gewisse Widersprüche auf, was den Einsatz neuer Untersuchungsmethoden nahelegt. Teile der hier vorgestellten Ergebnisse wurden bereits an anderer Stelle [61,62] veröffentlicht.

4.1 Grundlagen

4.1.1 Bindung an die Oberfläche

Wie man durch Kombination von LEED- und HREELS-Untersuchungen gefunden hat, adsorbiert CO in zwei verschiedenen Bindungskonfigurationen, nämlich linear ("on-top"-Platz) und zweifach-koordiniert ("bridge"-Platz) [49] (siehe Abbildung 4.1). Dieses Ergebnis wurde vielfach bestätigt, in neueren Arbeiten z.B. durch LEED-I-V-Analyse [63] oder durch Untersuchung der Photoelektronenbeugung [20]. Die CO-Moleküle sind senkrecht zur Oberfläche (zumindest für Bedeckungen unter 0,5 ML) und mit dem Kohlenstoffatom nach unten orientiert [20,63]. Die Beobachtung zweier

4.1. GRUNDLAGEN 61

verschiedener Adsorptionsplätze in XP-Spektren wurde zum ersten Mal von Norton et al. [51] berichtet.

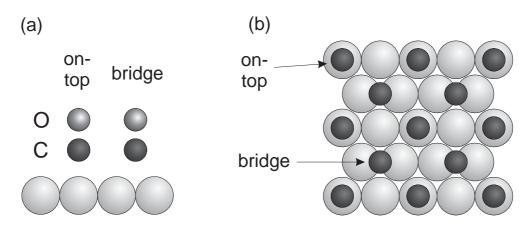


Abbildung 4.1: (a) CO auf einfach bzw. zweifach koordiniertem Platz (Seitenansicht). (b) $c(4\times2)$ -Struktur auf Pt(111) (nach [64]). Die Größenverhältnisse der Darstellung wurden willkürlich gewählt.

4.1.2 Geordnete Strukturen

Abhängig von der Bedeckung wurden verschiedene geordnete LEED-Strukturen beobachtet: für $\theta \approx 0.33$ ML berichten einige Autoren über eine diffuse $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) \text{R} 30^{\circ}$ -Überstruktur [48,64], die im Realraum durch eine Anordnung, bei der ausschließlich on-top-Plätze besetzt wären, erklärt werden könnte [64]. Wie später erläutert wird, steht ein solches Modell allerdings im Widerspruch zu der experimentellen Beobachtung, dass für $\theta \approx 0.33$ ML schon eine nennenswerte Zahl von zweifach-koordinierten Plätzen besetzt ist. Steininger et al. [65] berichten zudem, dass diese diffuse Struktur keine echten $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) \text{R} 30^{\circ}$ -Reflexe darstellt, sondern dass die Reflexe jeweils aus drei einzelnen Punkten bestehen.

Bei einer Bedeckung von 0.5 ML erhält man eine $c(4 \times 2)$ Struktur [49,65], bei der gleich viele on-top- wie bridge-Plätze besetzt sind [20,63,64] (siehe dazu Abbildung 4.1 (b)).

Obwohl, wie in Abschnitt 4.2.7 erläutert wird, für $\theta > 0.5$ ML die Haftwahrscheinlichkeit für CO von einem Wert nahe eins [66] stark abnimmt, gibt es geordnete Strukturen mit höheren Bedeckungen als 0.5 ML. Steininger et al. [65] entdeckten für $\theta = 0.58$ ML ein Beugungsbild, das sie mit einer $(\sqrt{3/2} \times \sqrt{3/2})$ R15°-Struktur erklärten. Von Pers-

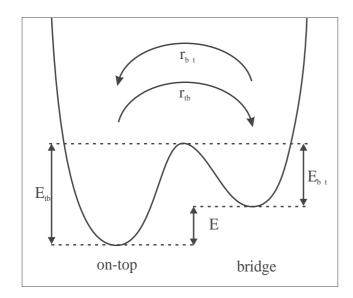


Abbildung 4.2:

Potentielle Energie in einem Modellsystem mit zwei Zuständen (on-top, bridge). ΔE ist die Energiedifferenz zwischen den Zuständen, $E_{\rm tb}$ bzw. $E_{\rm bt}$ sind die Aktivierungsenergien für einen Platzwechsel und $r_{\rm tb}$ bzw. $r_{\rm bt}$ bezeichnen die Platzwechselraten (nach [54]).

son et al. [67] wurden die Beugungsmuster $c(\sqrt{3}\times5)$ rect ($\theta=0.6$ ML) und $c(\sqrt{3}\times7)$ rect ($\theta=0.71$ ML) gefunden und als streifenartige Strukturen aus alternierenden $c(4\times2)$ -und dichter gepackten Bereichen interpretiert.

4.1.3 Bindungsenergie

In der Literatur wird übereinstimmend berichtet, dass auf Pt(111) zumindest für kleine CO-Bedeckungen der on-top-Platz gegenüber dem Brückenplatz energetisch bevorzugt ist [51,53–56]. Die Plätze sind durch eine Potentialbarriere voneinander getrennt, die schematisch in Abbildung 4.2 dargestellt ist. Über den Betrag des Energieunterschieds ΔE zwischen den beiden Plätzen gibt es widersprüchliche Aussagen in der Literatur, die von unterschiedlichen Messergebnissen und auch von unterschiedlichen Modellannahmen bei der Datenauswertung herrühren. Schweizer et al. [53] berechnen etwa aus ihren IRAS-Messungen ("Infrared Reflection Absorption Spectroscopy") einen bedeckungsabhängigen Wert für ΔE , der von 65 meV als Grenzwert für sehr niedrige Bedeckungen bis hin zu kleinen, negativen¹ Werten für $\theta=0,5$ ML reicht. Eine starke Bedeckungsabhängigkeit von ΔE wurde auch von Mieher et al. [54] aus HREELS-Ergebnissen abgeleitet, wobei die Werte in diesem Fall zwischen 39 meV für sehr kleine Bedeckungen und $\Delta E \approx 0$ für $\theta=0,5$ ML variieren.

Die Modelle, die den beiden genannten Ergebnissen zugrunde liegen, berücksichtigen allerdings nicht, dass nur eine begrenzte Zahl von Adsorptionsplätzen bei einer bestimmten Bedeckung zur Verfügung steht und gelten daher streng genommen nur im

 $[\]overline{^{1}\Delta E < 0}$ bedeutet, dass CO auf bridge-Plätzen stärker gebunden ist als on-top.

4.1. GRUNDLAGEN 63

Grenzwert $\theta \to 0$. Wie im Abschnitt 4.2.3 noch erläutert wird, führt ein solches Modell zwangsläufig zu einer Abnahme der Bindungsenergiedifferenz mit steigender Bedeckung. Ein anderes Modell, dass die endliche Anzahl von Adsorptionsplätzen berücksichtigt, wurde von Froitzheim et al. [55] bzw. Cudok et al. [56] vorgestellt und zur Analyse von zeitaufgelösten HREELS-Messungen angewandt. Als Ergebnis wird ein vergleichsweise hoher Bindungsenergieunterschied von 300 meV angegeben, der für Bedeckungen zwischen null und 0,5 ML nahezu bedeckungsunabhängig ist. Allerdings beruhen diese Arbeiten auf der Beobachtung, dass bei einer Temperatur unter 150 K kein nenneswerter Austausch zwischen den Adsorptionsplätzen stattfindet. Dies steht im Widerspruch zu neueren Tieftemperaturmessungen von zwei verschiedenen Arbeitsgruppen [57–59] und wird auch in dieser Arbeit nicht bestätigt (siehe Abschnitt 4.2.2).

Auch die Bindungsenergie wurde in vielen Veröffentlichungen angegeben, wobei in den meisten Fällen Methoden wie temperaturprogrammierte Desorption (TPD) und Kalorimetrie eingesetzt wurden, die nicht die Existenz zweier verschiedener Plätze berücksichtigen. Aus einigen TPD-Messungen [47,48,50–52] werden verschiedene Werte zwischen 1,04 eV [47] und 1,51 eV [50] berichtet; ein Wert von 1,78 eV wurde aus Kalorimetrieuntersuchungen an dünnen Einkristallschichten abgeleitet [68].

4.1.4 Theoretische Rechnungen

Mehr noch als aus experimenteller gibt es aus theoretischer Sicht widersprüchliche Aussagen über die Energieverhältnisse bei der Adsorption von CO auf Pt(111). In dem Übersichtsartikel "The CO/Pt(111) Puzzle" von Feibelman et al. [60] werden die Ergebnisse von DFT- ("Dichtefunktionaltheorie") Rechnungen an geordneten Strukturen zwischen 1/12 und 1/3 ML präsentiert. Demnach wäre der dreifach-koordinierte (hollow) Platz der stabilste mit einem bedeckungsabhängigen Bindungsenergieunterschied von 0,10 - 0,45 eV im Vergleich zu linear gebundenem CO. Dieses Ergebnis wird qualitativ von den DFT-Rechnungen von Grinberg et al. [69] bestätigt, die vermuten, dass die falsche Platzzuordnung das Ergebnis des GGA- ("Generalized Gradient Approximation") Formalismus ist. In Übereinstimmung mit der experimentell beobachteten Platzbesetzung erhalten Geschke et al. [70] aus relativistischen DFT-Clusterrechnungen das Ergebnis, dass der on-top-Platz, gefolgt vom bridge-Platz, der energetisch stabilste ist. Der Bindungsenergieunterschied beträgt demnach 0,4 eV und ist damit deutlich zu groß; die Autoren merken jedoch an, dass eine zu geringe Clustergröße ein Problem in ihren Rechnungen darstellen könnte.

4.1.5 Modellierung

Die zeitliche Änderung der Platzbesetzungen in einem System mit zwei Zuständen kann man allgemein durch folgende gekoppelte Differentialgleichungen beschreiben², die Adsorptions-, Desorptions- und Teilchenaustauschprozesse zwischen den beiden Zuständen berücksichtigen [56]:

$$\dot{\theta_{t}} = jS_{t}(\theta_{t}, \theta_{b}) - D_{t}\theta_{t} + r_{bt}(\theta_{t}, \theta_{b}) - r_{tb}(\theta_{t}, \theta_{b})$$

$$\dot{\theta_{b}} = jS_{b}(\theta_{t}, \theta_{b}) - D_{b}\theta_{b} + r_{tb}(\theta_{t}, \theta_{b}) - r_{bt}(\theta_{t}, \theta_{b})$$
(4.1)

Dabei ist j der Teilchenstrom auf die Oberfläche, θ_t , θ_b sind die Bedeckungen von on-top- bzw. bridge-Plätzen, S_t , S_b (bedeckungsabhängige) Haftwahrscheinlichkeiten auf den beiden Plätzen, D_t , D_b Desorptionskonstanten und r_{bt} , r_{tb} Teilchenflüsse des Platzaustausches (siehe Abbildung 4.2). Es wurde angenommen, dass die Desorption von der Bedeckung in erster Ordnung abhängt, da es sich weder um rekombinative noch um Desorption von Multilagen handelt (siehe Abschnitt 2.4). Diese Gleichungen gelten recht allgemein; um sie auf ein konkretes System anzuwenden, müssen nun weitere Annahmen über die Form der darin enthaltenen Funktionen getroffen werden.

Die Ströme des Platzaustausches werden im vorliegenden Fall wie folgt beschrieben [56,71]:

$$r_{\rm tb}(\theta_{\rm t}, \theta_{\rm b}) = \theta_{\rm t} (\theta_{\rm bm} - \theta_{\rm b}) \nu_{\rm tb} \exp\left(-\frac{E_{\rm tb}}{k_{\rm B}T}\right)$$

$$r_{\rm bt}(\theta_{\rm t}, \theta_{\rm b}) = \theta_{\rm b} (\theta_{\rm tm} - \theta_{\rm t}) \nu_{\rm bt} \exp\left(-\frac{E_{\rm bt}}{k_{\rm B}T}\right); \tag{4.2}$$

dabei gehen in die Arrhenius-Faktoren die Aktivierungsenergien $E_{\rm tb}$ und $E_{\rm bt}$ des Platzwechsels und die entsprechenden Vorfaktoren ν_{tb} , ν_{bt} ein (siehe Abbildung 4.2). Die Faktoren ($\theta_{\rm bm} - \theta_{\rm b}$) bzw. ($\theta_{\rm tm} - \theta_{\rm t}$) sind ein Maß für die Anzahl der unbesetzten ontop- bzw. bridge-Plätze, wobei $\theta_{\rm tm}$ und $\theta_{\rm bm}$ die Gesamtzahl der verfügbaren ontop- bzw. bridge-Plätze darstellen [56]. $\theta_{\rm tm}$ und $\theta_{\rm bm}$ können nur im einfachsten Fall bedeckungsunabhängig angenommen werden; allgemein sind sie selbst Funktionen von $\theta_{\rm t}$ und $\theta_{\rm b}$, was im Ergebnisteil noch näher erläutert wird. Die Temperaturabhängigkeit der Desorptionskonstanten wird üblicherweise mit Arrhenius-Faktoren beschrieben (siehe z.B. [35,71]):

$$D_{\rm t} = \nu_{\rm t} \exp\left(-\frac{E_{\rm t}}{k_{\rm B}T}\right), \qquad D_{\rm b} = \nu_{\rm b} \exp\left(-\frac{E_{\rm b}}{k_{\rm B}T}\right);$$
 (4.3)

²Es sei hier bereits auf Abschnitt 4.2.9 hingewiesen, in dem eine exakte Modellierung des Adsorptionssystems CO / Pt(111) mittels eines Gittergasmodells beschrieben wird [62].

4.1. GRUNDLAGEN 65

 $E_{\rm t}$ und $E_{\rm b}$ sind dabei die platzbezogenen Bindungsenergien und $\nu_{\rm t},\,\nu_{\rm b}$ präexponentielle Faktoren.

In der folgenden Überlegung soll nun gezeigt werden, dass nicht alle Parameter in Gleichung 4.1 unabhängig voneinander sind (siehe auch [71]). Man betrachte dazu ein System, das sich vollständig im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, d.h. es herrsche Gleichgewicht zwischen Molekülen in der Gasphase und den beiden adsorbierten Zuständen. Es ist bekannt, dass dann ein detailliertes Gleichgewicht vorliegt, bei dem die Summe der Teilchenströme zwischen zwei Zuständen stets verschwindet (siehe z.B. [31]). Im vorliegenden Fall bedeutet dies:

$$D_{t}\theta_{t} = jS_{t}(\theta_{t},\theta_{b})$$

$$D_{b}\theta_{b} = jS_{b}(\theta_{t},\theta_{b})$$

$$r_{tb}(\theta_{t},\theta_{b}) = r_{bt}(\theta_{t},\theta_{b})$$

$$(4.4)$$

Setzt man die obigen Annahmen 4.2 und 4.3 in diese Gleichungen ein, so erhält man aus den beiden ersten durch Division

$$\frac{\nu_{\rm t}}{\nu_{\rm b}} \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_{\rm B}T}\right) = \frac{S_t}{S_b} \frac{\theta_{\rm b}}{\theta_{\rm t}} \tag{4.5}$$

und aus der dritten Gleichung

$$\frac{\nu_{\rm tb}}{\nu_{\rm bt}} \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_{\rm B}T}\right) = \frac{\theta_{\rm b}(\theta_{\rm tm} - \theta_{\rm t})}{\theta_{\rm t}(\theta_{\rm bm} - \theta_{\rm b})};\tag{4.6}$$

dabei wurde der Zusammenhang $\Delta E = E_{\rm tb} - E_{\rm bt} = E_t - E_b$ ausgenutzt.

Letzterer Ausdruck wird im Ergebnisteil angewandt werden, um den Bindungsenergieunterschied ΔE aus den Messungen zu berechnen. Aus der Kombination der Gleichungen 4.5 und 4.6 kommt man schließlich auf den Zusammenhang [71]

$$\frac{\nu_{\rm t}}{\nu_{\rm b}} \frac{\nu_{\rm bt}}{\nu_{\rm tb}} = \frac{S_{\rm t}^{\dagger}}{S_{\rm b}^{\dagger}} \frac{\theta_{\rm bm}}{\theta_{\rm tm}}.\tag{4.7}$$

Die Haftfaktoren wurden dabei im letzten Schritt durch $S_t = S_t^{\dagger}(\theta_{tm} - \theta_t)/\theta_{tm}$ (entsprechend für S_b) ersetzt; im Fall einer reinen Langmuir-Adsorption sind also S_t^{\dagger} und S_b^{\dagger} konstant und gleich den Anfangshaftfaktoren, ansonsten gilt $S_{t/b}^{\dagger} = S_{t/b}^{\dagger}(\theta_t, \theta_b)$. Als Ergebnis kann man also festhalten, dass die präexponentiellen Faktoren der Desorption mit denen des Platzaustausches über die Haftfaktoren verknüpft sind.

4.2 Ergebnisse

4.2.1 Spektroskopie

In den XP-Spektren kann die Adsorption von CO auf drei verschiedene Arten untersucht werden: Im Bereich des C 1s- ($E_{\rm B}\approx 284$ - 290 eV) und des O 1s-Niveaus ($E_{\rm B}\approx 528$ - 536 eV) werden adsorbierte CO-Moleküle direkt detektiert, aber auch die Pt $4f_{5/2}$ - und die Pt $4f_{7/2}$ -Linien zeigen adsorbatinduzierte Verschiebungen.

C 1s-Spektren

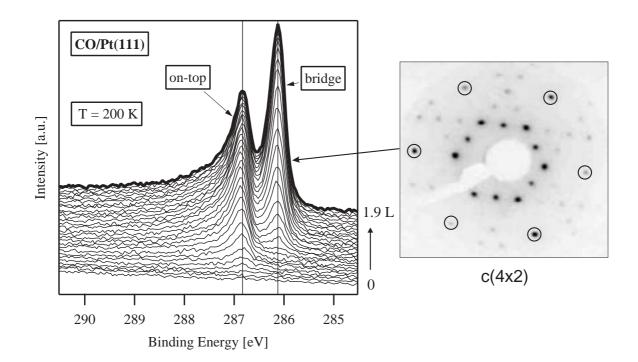


Abbildung 4.3: C 1s-Spektren während der Adsorption von CO aus dem Hintergrund (Normalemission, $h\nu = 380$ eV; $p = 1,7 \cdot 10^{-9}$ mbar; T = 200 K; Zeit zwischen zwei Spektren: 60 s; Messzeit pro Spektrum: 4,8 s). Fett: Spektrum der $c(4\times2)$ -Struktur, nach der Messung beobachtet. Rechts: LEED-Bild, nach der Messung beobachtet (U = 94 V). Kreise markieren die Grundstrukturreflexe.

In Abbildung 4.3 sind C 1s-Spektren zu sehen, die während der Adsorption von CO bei einem Druck von $1,7 \cdot 10^{-9}$ mbar und einer Probentemperatur von 200 K aufgenommen wurden. Bei diesen Bedingungen ist die Desorptionrate von CO vernachlässigbar [47].

Die Dosierung erfolgte über den Molekularstrahl, wobei allerdings die Proben-Flag geschlossen war, so dass nur gestreute Teilchen die Probe erreichen konnten und der Druck auf der Probe gleich dem Druck in der Messkammer war. Man kann davon ausgehen, dass die Gasteilchen in der Kammer aufgrund der Streuprozesse nicht mehr die gleiche Energieverteilung wie im Molekularstrahl besitzen, sondern einer Maxwellverteilung unterliegen. In der Zeit zwischen den Spektren wurde die Röntgenstrahlung abgeblendet, um einen eventuellen strahlungsinduzierten Effekt auf das Adsorbat so klein wie möglich zu halten. In Übereinstimmung mit der Literatur [20, 37, 72] entwickeln sich mit steigender Bedeckung zwei getrennte, asymmetrische Beiträge mit Bindungsenergien von etwa 286,8 bzw. 286,1 eV. Der Beitrag bei höherer Bindungsenergie erscheint dabei zuerst und erst für höhere Bedeckungen folgt der bei niedriger Energie. Übereinstimmend mit HREELS-Ergebnissen [49] und Untersuchungen der Photoelektronenbeugung [20] wird der erste Zustand mit CO auf on-top-Plätzen und der zweite mit CO, das auf bridge-Plätzen adsorbiert, identifiziert. Nach einer Gesamtdosis von 1,9 Langmuir³ wurde die Adsorption gestoppt und die Probe auf 100 K abgekühlt; danach war eine scharfe $c(4 \times 2)$ -Struktur im LEED zu erkennen (siehe Abbildung 4.3 rechts). Exakte Werte der C 1s-Bindungsenergien im Verlauf der Adsorption, wie sie durch Anpassen von Linienprofilen an die Spektren ermittelt wurden (siehe unten), sind in Abbildung 4.4 als Funktion der CO-Bedeckung (aus quantitativer Auswertung;

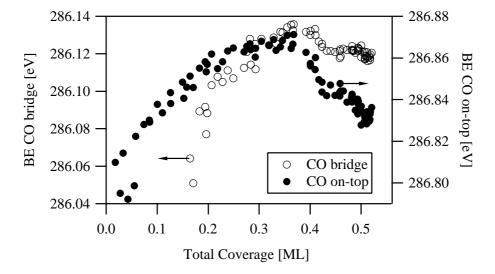


Abbildung 4.4: C 1s-Bindungsenergien während der CO-Adsorption bei 200 K, bestimmt durch Anpassen von Linienprofilen. Offene Symbole: CO bridge, ausgefüllte Symbole: CO on-top.

 $^{^3}$ 1 Langmuir (1 L) entspricht einer Dosis von 10^{-6} torr \cdot s (1 torr = 1,334 mbar).

siehe unten) dargestellt. Dabei zeigt sich nur eine geringe Variation der Bindungsenergien über 0,08 eV (bridge) bzw. 0,07 eV (on-top). Diese Änderungen lassen sich durch intermolekulare Wechselwirkungen erklären. Bemerkenswert ist dabei, dass besonders die on-top-Bindungsenergie ein Maximum bei etwa 1/3 ML aufweist; bei dieser Bedeckung wurde wie bereits erwähnt in einigen Studien eine ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) R30° LEED-Struktur festgestellt. Diese Beobachtung könnte durch eine unvollständige Ausbildung dieser Oberflächenstruktur erklärt werden.

Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass beim Vergleich mehrerer gleichartiger Messungen die Absolutwerte der Bindungsenergien um etwa \pm 0,03 eV variieren. Dies gilt für alle folgenden Angaben zur Bindungsenergie in dieser Arbeit. Relative Änderungen der Energien beispielsweise innerhalb einer Adsorptionsmessung (Abbildung 4.4) können genauer angegeben werden; dabei ist der Fehler durch die statistischen Schwankungen der Messpunkte gegeben.

O 1s-Spektren

Die O 1s-Spektren eines vergleichbaren Adsorptionsexperiments sind in Abbildung 4.5 dargestellt ($p = 2.1 \cdot 10^{-9}$ mbar). In qualitativer Übereinstimmung zum C 1s-Bereich sieht man zunächst einen Beitrag bei etwa 532,8 eV und später einen weiteren bei 531,1 eV anwachsen. Diese Werte sind sehr gut mit den von Björneholm et al. [72] angegebenen Bindungsenergien vereinbar, wobei wieder der Beitrag bei höherer Bindungsenergie dem on-top-CO zugeordnet wird. Nach einer Dosis von 1,7 L war wiederum die $c(4 \times 2)$ -Struktur im LEED erkennbar. Am letzten Spektrum der Serie fällt auf, dass die Flächen beider Beiträge unterschiedlich sind, obwohl in der $c(4 \times 2)$ -Struktur beide Plätze gleich häufig besetzt sind. Dieser Effekt, der in den C 1s-Spektren sogar noch deutlicher zu beobachten ist, lässt sich durch Photoelektronenbeugung erklären (siehe dazu Abschnitt 4.2.1). Die exakten O 1s-Bindungsenergien der beiden Zustände (aus quantitativer Analyse, siehe unten) sind in Abbildung 4.6 aufgetragen. Für beide Zustände ist ein leichter Anstieg der Bindungsenergie mit der Bedeckung zu verzeichnen, der sich jeweils über einen Bereich von 0,08 eV erstreckt. Anders als im C 1s-Bereich ist hier kein Maximum im Verlauf zu erkennen. Das stärkere Rauschen im Vergleich zu Abbildung 4.4 (C 1s-Bindungsenergie) ist durch eine schlechtere Statistik der O 1s-Spektren zu erklären.

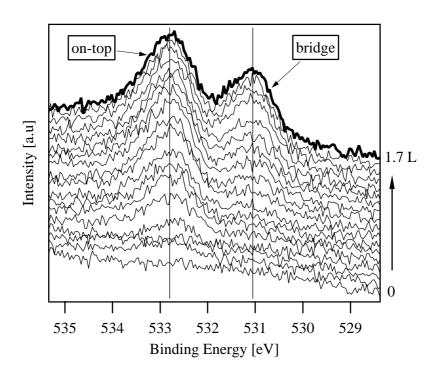


Abbildung 4.5: O 1s-Spektren während der Adsorption von CO aus dem Hintergrund (Normalemission, $h\nu = 650$ eV). Fett: Spektrum, bei dem anschließend eine $c(4\times 2)$ LEED-Struktur beobachtet wurde; T=200 K; Zeit zwischen zwei Spektren: 60 s; Messzeit pro Spektrum: 24 s, $p=2,1\cdot 10^{-9}$ mbar.

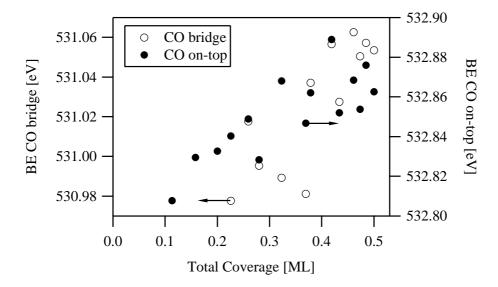


Abbildung 4.6: O 1s-Bindungsenergien während der CO-Adsorption bei 200 K, bestimmt durch Anpassen von Linienprofilen. Offene Symbole: CO bridge, ausgefüllte Symbole: CO on-top.

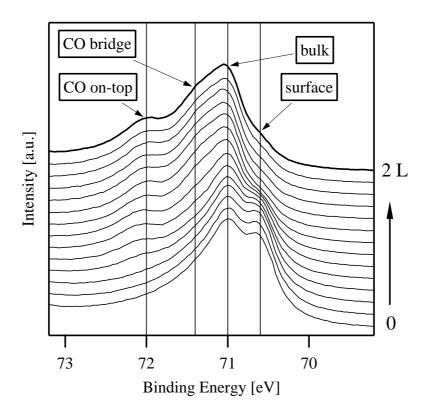


Abbildung 4.7: Pt $4f_{7/2}$ -Spektren während der Adsorption von CO (Normalemission, $h\nu=150$ eV). Messzeit pro Spektrum: $\sim1,5$ s. Zeit zwischen zwei Spektren: 3 s; $p=5,3\cdot10^{-8}$ mbar. Die Dosierung erfolgte über den Molekularstrahl.

Pt 4f_{7/2}-Spektren

Der Einfluss von adsorbiertem CO auf die Pt $4f_{7/2}$ -Linie ist schließlich in Abbildung 4.7 zu sehen. Ähnlich wie bei den Adsorbatniveaus wird die chemische Umgebung der Substratatome durch die Adsorption verändert, was zu neuen Linien im Spektrum führen kann. Gleiche Effekte sind auch am Pt $4f_{5/2}$ -Bereich zu beobachten, der hier aus Gründen der Übersichtlichkeit abgeschnitten wurde. Das unterste Spektrum (saubere Oberfläche) zeigt zwei gerade eben getrennte Beiträge bei 70.98 ± 0.02 und 70.58 ± 0.02 eV Bindungsenergie, die in Übereinstimmung mit Referenz [72] mit einem Volumen- ("bulk") und einem Oberflächenanteil ("surface") identifiziert werden können. Diese Zuordnung wird auch dadurch klar, dass der Oberflächenanteil während der Adsorption von CO zurückgeht; gleichzeitig entwickeln sich nacheinander zwei neue Beiträge, zuerst bei 72.05 ± 0.02 eV und dann bei 71.39 ± 0.02 eV (nur als Schulter zu erkennen), die durch Belegung von on-top- bzw. bridge-Plätzen zu erklären sind.

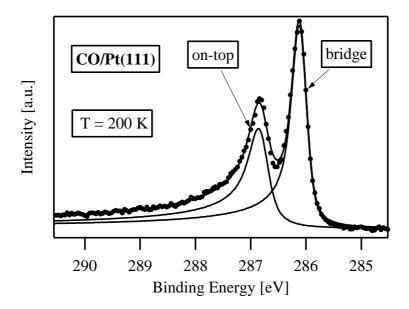


Abbildung 4.8: C 1s-Spektrum der $c(4\times2)$ -Struktur ($\theta=0.5$ ML). Durchgezogene Linien: Angepasste, asymmetrische Linienprofile (Faltungen aus Donich-Šunjić- und Gauß-Funktion).

Quantitative Auswertung

Da sich die Spektren der C 1s-Region in Bezug auf die Trennung der beiden Beiträge und die Statistik am besten für eine quantitative Analyse eignen, werden die O 1s- und Pt 4f-Spektren bei der Untersuchung der Adsorption von CO nicht herangezogen. Die quantitative Auswertung der O 1s-Spektren wird an dieser Stelle dennoch besprochen, da diese für die CO-Oxidation (Kapitel 5) benutzt wurden. Die Auswertung geschieht im Wesentlichen wie in Abschnitt 3.4 beschrieben, jedoch ohne Abziehen eines Shirley-Untergrundes (siehe Abbildung 3.21). Diese Art der Auswertung entspricht der von Bondino et al. [20].

In Abbildung 4.8 ist ein C 1s-Spektrum bei einer CO-Bedeckung von 0,5 ML (c(4 × 2)-Struktur) zusammen mit zwei Linienprofilen dargestellt. Die zugehörigen Parameter der Linienform sind in Tabelle 4.1 aufgeführt. Dabei sind $\sigma_{\rm G}$ und $\sigma_{\rm L}$ die Breiten des Gauß- bzw. Lorentzanteils und α ist der Asymmetrieparameter; in der letzten Spalte ist die Gesamtbreite der Linien (FWHM) angeführt⁴. Diese Parameter sind für alle Bedeckungen < 0,5 ML anwendbar, d.h. die Linienform ist in diesem Bereich nähe-

 $^{^4}$ Man beachte, dass nicht nur σ_G und σ_L zur FWHM beitragen, sondern auch der Asymmetrieparameter α .

C 1s	$\sigma_{\rm G} \ [{ m eV}]$	$\sigma_{\rm L} \ [{\rm eV}]$	α	FWHM [eV]
on-top	0,21	0,24	0,27	0,52
bridge	0,21	0,14	0,17	$0,\!35$

Tabelle 4.1: Parameter der Linienform der C 1s-Spektren von CO.

rungsweise unabhängig von der Bedeckung. Auf Änderungen der Form bei höheren Bedeckungen wird in Abschnitt 4.2.8 eingegangen. Bei der Auswertung eines Adsorptionsexperiments (wie dem in Abbildung 4.3) werden also nur die Signalhöhen und die Positionen variabel gelassen, während die übrigen Parameter festgehalten werden.

Wie erwähnt sind die Flächen der beiden Beiträge im Spektrum der $c(4 \times 2)$ -Struktur entgegen der Erwartung nicht identisch; erklärbar ist das mit Beugungseffekten, die im folgenden Abschnitt untersucht werden. Das Verhältnis des *on-top-* zum *bridge-*Beitrag beträgt im vorliegenden Fall ($h\nu = 380$ eV, Normalemission)

$$\left. \frac{F_{\text{bridge}}}{F_{\text{top}}} \right|_{\text{c}(4 \times 2), \text{C1s}} = 1.29 \pm 0.04$$
 (4.8)

Der Fehler ist dabei aus den Differenzen zwischen gleichartigen Messungen an unterschiedlichen Strahlrohren bei BESSY II abgeschätzt worden. Zur Berechnung der Platzbedeckungen aus den Flächen im Spektrum werden nun anhand dieses Spektrums mit bekannter Belegung $\theta_{\rm t}=\theta_{\rm b}=0.25$ ML Skalierungsfaktoren ermittelt. Zur Bestimmung der Bedeckungen aus den Spektren siehe auch Abschnitt 3.4.

Die gleiche Analyse eines O 1s-Spektrums der $c(4 \times 2)$ -Struktur ist in Abbildung 4.9 dargestellt. Im Gegensatz zum C 1s-Bereich wurde hier die beste Übereinstimmung nach Abziehen des Shirley-Hintergrunds erzielt. Anpassen zweier asymmetrischer Linienprofile ergibt die Parameter in Tabelle 4.2. Die beste Anpassung wurde mit einer

O 1s	$\sigma_{\rm G} \ [{ m eV}]$	$\sigma_{\rm L} \ [{ m eV}]$	α	FWHM [eV]
on-top	0,96	0,30	0	1,13
bridge	0,86	0,01	0,11	1,01

Tabelle 4.2: Parameter der Linienform der O 1s-Spektren von CO.

symmetrischen on-top- und einer asymmetrischen bridge-Linie erreicht. Auch hier zeigte sich, dass Spektren mit unterschiedlichen Bedeckungen gut mit diesen Parametern

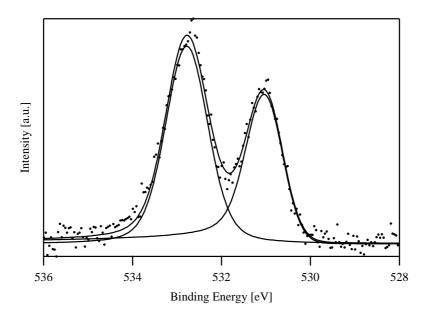


Abbildung 4.9: O 1s-Spektrum der $c(4 \times 2)$ -Struktur ($\theta = 0.5$ ML). Durchgezogene Linien: Angepasste Linienprofile (Faltungen aus Donich-Šunjić- und Gauß-Funktion).

beschrieben werden können. Der Formunterschied der beiden CO-Linien (sowohl in O 1s- als auch in C 1s-Spektren) kann möglicherweise auf unterschiedliche, nicht aufgelöste Vibrationsaufspaltungen der beiden Spezies zurückgeführt werden (siehe auch [21]).

Wie im C 1s-Spektrum weicht das Verhältnis der Signalflächen vom Wert eins ab:

$$\frac{F_{\text{bridge}}}{F_{\text{top}}} \bigg|_{c(4\times2),\text{O1s}} = 0.78 \pm 0.03$$
 (4.9)

Der Fehler wurde wiederum aus dem Vergleich der Ergebnisse verschiedener Messzeiten ermittelt. Es sei hier erwähnt, dass eine ähnlich gute Anpassung der Spektren (sowohl C 1s als auch O 1s) auch mit leicht unterschiedlichen Parametern möglich ist, z. B. mit einem anderen Verhältnis aus Gauß- und Lorentzbreite. Dadurch ändert sich das Verhältnis der Signalflächen. Dies ist verständlich, da die Spektren mit statistischem Rauschen überlagert sind, die Linien überlappen und die Modellfunktion relativ viele Parameter besitzt. Diese Unsicherheit spielt jedoch bei der quantitativen Auswertung keine Rolle, da durch entsprechende Wahl der Skalierungsfaktoren die korrekten Bedeckungen berechnet werden können. Den so ermittelten Parametern der Kurvenform kann dann jedoch nur bedingt eine physikalische Bedeutung beigemessen werden.

Beugungseffekte

Wie in Abschnitt 2.1.5 erläutert, ist die Intensität eines Photoelektronensignals aufgrund von Beugungseffekten vom Emissionswinkel und der kinetischen Energie der Elektronen abhängig. Um nun diesen Einfluss im Fall der CO-belegten Pt(111)-Fläche zu überprüfen, wurden Spektren der $c(4\times2)$ -Struktur ($\theta=0.5$ ML) unter verschiedenen Winkeln aufgenommen⁵. Dabei wurde exemplarisch bei konstantem Azimuth der Polarwinkel über einen Bereich von etwa 90° variiert, da eine vollständige Erfassung des Halbraums über der Probe mit dem vorhandenen Probenhalter nicht möglich ist. In Abbildung 4.10 (a) sind die relativen Intensitäten der beiden CO-Signale sowohl aus C 1s- als auch O 1s-Spektren als Funktion des Polarwinkels aufgetragen, wobei die Anregungsenergie 380 eV (C 1s) bzw. 650 eV (O 1s) betrug. Die Intensitäten wurden vorher durch die Untergrundintensität (Intensität auf der Seite des Spektrums mit niedriger Bindungsenergie) geteilt.

Demnach zeigt im C 1s-Bereich die bridge-Intensität ein ausgeprägtes und das on-top-Signal ein flaches Maximum um den Normalemissionswinkel. Dieses Verhalten ist im Zusammenhang mit der Vorwärtsstreuung (vgl. Abschnitt 2.1.5) verständlich: Da CO aufrecht mit dem Kohlenstoffatom nach unten gebunden ist, wirkt das Sauerstoffatom als Streuer und fokussiert die Photoelektronen in Richtung der Oberflächennormalen. Da für diesen Azimuth der Effekt beim on-top-Signal vergleichsweise schwach ausgeprägt ist, kann man annehmen, dass sich die Beugungseffekte hier nicht allein durch Vorwärtsstreuung beschreiben lassen. Dies ist für eine Elektronenenergie von nur etwa 100 eV auch nicht anders zu erwarten. Für die Photoelektronen aus dem Sauerstoffatom ist kein Vorwärtsstreuer vorhanden; es wird auch kein Maximum in senkrechter Richtung beobachtet. Eine umfassendere Untersuchung der Photoelektronenbeugung wurde von Bondino et al. [20] durchgeführt; ein direkter Vergleich ist jedoch wegen unterschiedlicher Messgeometrien und Anregungsenergien nicht möglich. Die dort beobachteten Schwankungen (C 1s) liegen jedoch in derselben Größenordnung wie die hier festgestellten.

Interessant für die quantitative Auswertung der CO-Spektren ist die Abhängigkeit des Verhältnisses aus on-top- und bridge-Intensität vom Emissionswinkel, die in Abbildung 4.10 (b) dargestellt ist. Im Fall des C 1s-Bereichs schwankt das Verhältnis um etwa 40 % um den Wert eins; die Tatsache, dass die Intensitäten trotz nominell gleicher Bedeckun-

⁵Da die Richtungen von Analysatorlinse und Synchrotronstrahlung relativ zur Kammer fest vorgegeben sind, wird der Emissionswinkel durch Kippen der Probe variiert, was gleichzeitig auch den Einfallswinkel verändert.

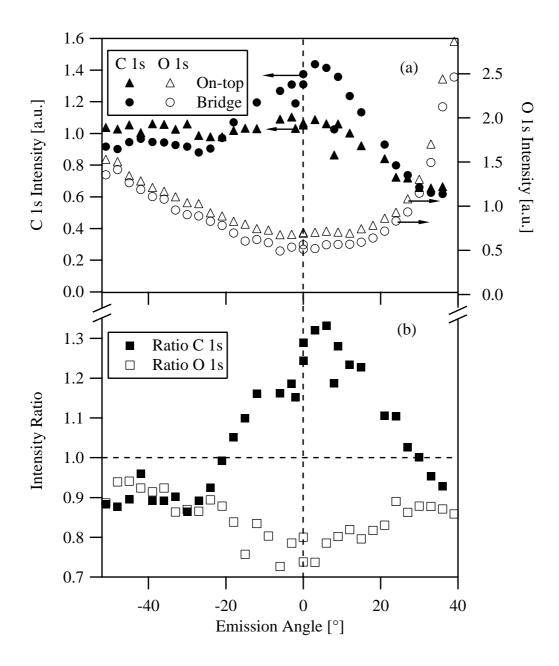


Abbildung 4.10: (a) Abhängigkeit der relativen Intensitäten des CO bridge- bzw. on-top-Signals vom Detektionswinkel für $\theta = 0.5$ ML ($c(4\times2)$ -Struktur). Die Anregungsenergie betrug $h\nu = 380$ eV (C 1s) bzw. 650 eV (O 1s). 0° bedeutet Normalemission. (b) Verhältnisse der Intensitäten bridge / on-top aus (a).

gen nicht identisch sind, ist also eindeutig ein Effekt der Beugung. Die Schwankung des Verhältnisses in den O 1s-Spektren ist dagegen geringer, außerdem bleibt der Wert stets etwas unter eins. Dieses Ergebnis steht allerdings nicht im Widerspruch zur Annahme, dass der Intensitätsunterschied von Beugungseffekten verursacht wird, da ja nur ein kleiner Winkelbereich untersucht wurde. Wie in Abschnitt 2.1.5 erwähnt, würde nur eine Mittelung des Intensitätverhältnisses über den ganzen Raumwinkel um die emittierenden Moleküle (was experimentell nicht möglich ist) ein Verhältnis von exakt eins ergeben.

Intensitätsschwankungen aufgrund von Beugungseffekten sind auch durch Änderung der Anregungsenergie und damit der kinetischen Energie der Elektronen zu erwarten. Die Modulationen der beiden C 1s- bzw. O 1s-Signale sind in Abbildung 4.11 (a) aufgetragen; wiederum wurde eine Normierung in Bezug auf die Untergrundintensität vorgenommen. Die beobachteten Schwankungen sind dabei noch größer als im Fall der Winkeländerung. Das Intensitätsverhältnis im O 1s-Spektrum (Abbildung 4.11 (b)) schwankt in diesem Experiment um den Wert eins, während es im C 1s-Bereich stets größer als eins bleibt. Eine einfache Interpretation der Messdaten ist in diesem Fall nicht möglich; hier wäre eine umfassende Berechnung der Streuprozesse nötig.

4.2.2 Druckabhängigkeit der Adsorption

Nach den Gleichungen 4.1 hängt das Verhältnis der Besetzungen von on-top- und bridge-Plätzen vom Fluss j der auftreffenden Teilchen ab. Entscheidend ist dabei das Verhältnis von Adsorptionsrate jS_t bzw. jS_b und Rate des Austauschprozesses r_{bt} bzw. r_{tb} . Im Grenzwert kleiner Drücke und hoher Temperaturen ist die Diffusion zwischen den Plätzen im Bezug auf die Adsorptionsrate vergleichsweise schnell. Das Verhältnis der Bedeckungen ist dann stets dem Wert sehr nahe, den man im thermodynamischen Gleichgewicht erwarten würde. Dabei ist zu beachten, dass nur das Gleichgewicht des Besetzungsverhältnisses gemeint ist und nicht jenes zwischen adsorbierten Teilchen und Gasphase. Während des Adsorptionsprozesses ist die Bedeckung der Oberfläche natürlich weit entfernt vom Gleichgewicht mit der Gasphase.

Im entgegengesetzten Grenzfall eines hohen Druckes und niedriger Temperaturen ist der Teilchenaustausch zwischen den beiden Plätzen vernachlässigbar im Vergleich zur Adsorptionsrate. Diese extreme Nichtgleichgewichtssituation wurde bei Temperaturen von etwa 20 K beobachtet [57–59]. Im Folgenden soll die Frage untersucht werden, ob bei Temperaturen \geq 100 K Nichtgleichgewichtseffekte im Bedeckungsverhältnis beob-

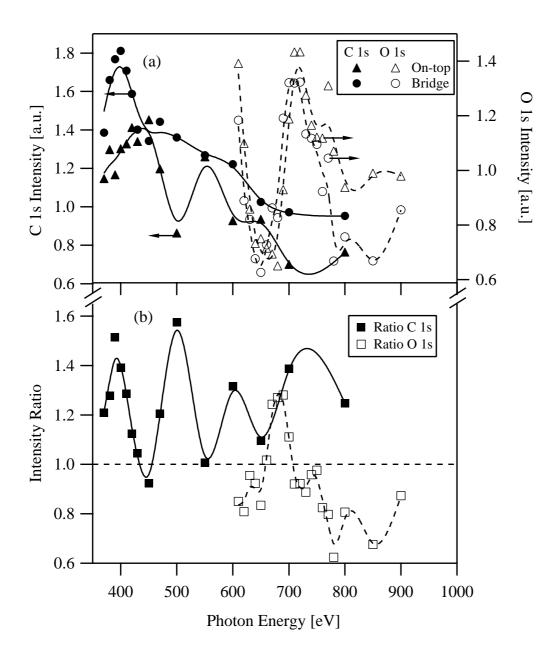


Abbildung 4.11: (a) Energieabhängigkeit der relativen Intensitäten des CO bridge- bzw. on-top-Signals für $\theta=0.5$ ML ($c(4\times2)$ -Struktur). Die Messung erfolgte in Normalemission. (b) Verhältnisse der Intensitäten bridge / on-top aus (a). Symbole: Messpunkte; Linien: Angepasste spline-Kurven.

achtet werden können, wie es in Referenz [56] berichtet wird.

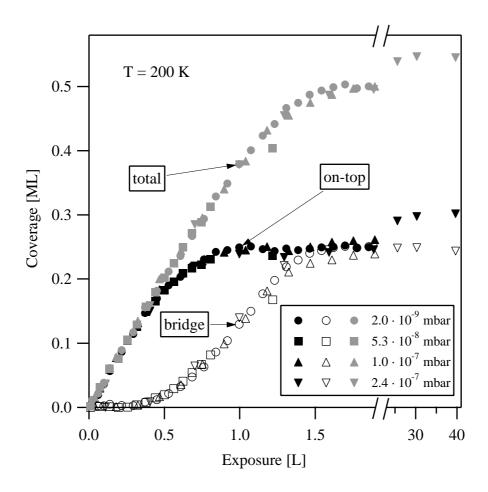


Abbildung 4.12: CO-Bedeckung aufgetragen gegen die Dosis bei T=200~K für verschiedene Drücke. Schwarze ausgefüllte Symbole: on-top; offene Symbole: bridge; graue offene Symbole: Gesamtbedeckung.

Dazu werden die Einzelbedeckungen während der Adsorption bei verschiedenen Drücken und Temperaturen untersucht. In Abbildung 4.12 sind die platzspezifischen Bedeckungen und die Gesamtbedeckung während der Adsorption bei 200 K bei verschiedenen Drücken als Funktion der Dosis aufgetragen. Beim niedrigsten Druck $(2,0\cdot 10^{-9} \text{ mbar})$ wurde CO über den Hintergrunddruck dosiert, bei allen anderen Experimenten kam der Molekularstrahl zum Einsatz. Wie schon an den Rohdaten zu erkennen war, wird zunächst der *on-top-* und später der *bridge-*Platz besetzt, bis ab einer Dosis von etwa 1,6 L die Zunahme der Bedeckung wesentlich langsamer als vorher wird. An dieser Stelle ist die Bedeckung gleich 0,5 ML, also dem Wert, der für die $c(4\times 2)$ -Struktur vorliegt. Um die Bedeckung weiter zu erhöhen, sind wesentlich größere Dosen nötig (siehe Abschnitt 4.2.7). Vergleicht man die Messwerte für verschie-

dene Drücke, so sieht man, dass die Kurven zumindest für $\theta < 0.35$ ML (etwa 0,9 L) aufeinanderfallen. Die Platzbelegung ist also im untersuchten Bereich unabhängig vom Druck, was in Abbildung 4.13 noch deutlicher wird: Hier sind für die Temperaturen 109, 200 und 300 K die Belegungen der einzelnen Plätze gegen die Gesamtbedeckung aufgetragen und es ist unterhalb von 0,35 ML keine Abhängigkeit vom Druck erkennbar; oberhalb gibt es nur geringfügige Abweichungen. Bei den gezeigten Experimenten wurden maximale Bedeckungen von $\theta = 0.55$ ML für T = 109 und 200 K bzw. $\theta = 0.51$ ML für T = 300 K erreicht, was deutlich unter der in anderen Arbeiten erwähnten Maximalbedeckung von 0,71 ML liegt [67]; eine vollständige Sättigung wurde also noch nicht erreicht. Die geringere Maximalbedeckung bei 300 K ist erklärbar, da bei dieser Temperatur die Desorptionsrate nicht mehr vernachlässigbar ist [65]. Der Verlauf der Platzbedeckungen für $\theta > 0.5$ ML wird noch ausführlicher im Abschnitt 4.2.8 behandelt; die folgende Analyse beschränkt sich auf den Bereich $\theta < 0.35$ ML, bei dem keine Druckabhängigkeit zu beobachten war.

Man kann also aus den gezeigten Ergebnissen folgern, dass sich das Besetzungsverhältnis im betrachteten Parameterbereich in der Tat immer im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Dies ist mit dem Ergebnis von Nekrylova et al. [57,58] vereinbar, dass sich eine Nichtgleichgewichtssituation nach Adsorption bei 20 K schon bei Erwärmen auf 100 K ändert. Im Widerspruch dazu stehen die Beobachtungen von Cudok et al. [56], wonach das Besetzungsverhältnis im Bereich zwischen $1,7 \cdot 10^{-9}$ und $1 \cdot 10^{-7}$ mbar bei T = 300 K abhängig vom Druck ist.

4.2.3 Isotherme Adsorption

Mit der Information, dass sich während der Adsorption das Besetzungsverhältnis auch bei $T=109~\mathrm{K}$ stets im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, können nun thermodynamische Parameter wie etwa der Bindungsenergieunterschied ΔE zwischen CO auf on-top- und bridge-Plätzen aus temperaturabhängigen Adsorptionsexperimenten abgeleitet werden.

Modell

Das einfache, auf der Annahme des thermodynamischen Gleichgewichts basierende Modell, mit dem später die Messdaten beschrieben werden, wurde bereits in Abschnitt 4.1.5 erläutert: Das Verschwinden des Netto-Teilchenstroms zwischen den beiden ge-

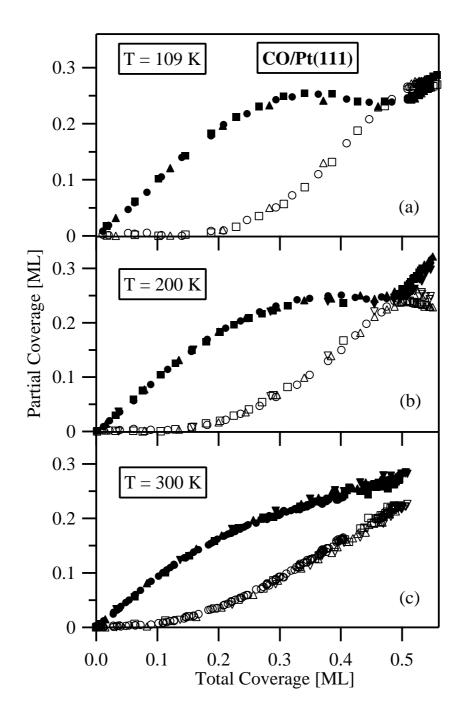


Abbildung 4.13: CO-Bedeckung auf on-top- (ausgefüllte Symbole) und bridge-Plätzen (offene Symbole), aufgetragen gegen die Gesamtbedeckung. Probentemperaturen: (a) 109 K, (b) 200 K, (c) 300 K. Drücke: $2,0\cdot 10^{-9}$ mbar ($\bullet \circ$), $5,3\cdot 10^{-8}$ mbar ($\blacksquare \Box$), $1,0\cdot 10^{-7}$ mbar ($\bullet \circ$), $2,4\cdot 10^{-7}$ mbar ($\blacktriangledown \circ$).

bundenen Zuständen im Gleichgewicht führte auf den Ausdruck (siehe auch Gl. 4.6) [56]

$$\frac{\theta_{\rm b}(\theta_{\rm tm} - \theta_{\rm t})}{\theta_{\rm t}(\theta_{\rm bm} - \theta_{\rm b})} = \frac{\nu_{\rm tb}}{\nu_{\rm bt}} \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_{\rm B}T}\right) \equiv \alpha(T). \tag{4.10}$$

Hier wurde der Parameter α als Abkürzung eingeführt. Es sei erwähnt, dass es sich während eines Adsorptions- oder Desorptionsprozesses nur um ein Quasi-Gleichgewicht handeln kann, da ein endlicher Nettostrom zwischen den beiden Zuständen nötig ist, um das System nahe am Gleichgewicht zu halten. An Gleichung 4.10 sieht man, dass bei einer Gleichgewichtsmessung stets nur ΔE und der Quotient $\nu_{\rm tb}/\nu_{\rm bt}$ bestimmt werden können und nicht die Aktivierungsenergien für den Platzwechsel $E_{\rm tb}$, $E_{\rm bt}$ und die einzelnen präexponentiellen Faktoren. Dazu wäre es nötig, die zeitliche Änderung von einem Nichtgleichgewichts- in einen Gleichgewichtszustand zu beobachten.

Wie schon von Cudok et al. [56] erwähnt, benutzten Mieher et al. [54] für die Datenauswertung den einfacheren Ausdruck

$$\theta_{\rm b}/\theta_{\rm t} = \alpha(T) \tag{4.11}$$

statt Gleichung 4.10 und vernachlässigten damit, dass nur eine begrenzte Anzahl von Adsorptionsplätzen vorhanden ist. Für $\theta_{\rm bm}=\theta_{\rm tm}$ und im Grenzwert kleiner Bedeckungen stimmt diese Beschreibung mit Gleichung 4.10 überein, allerdings kommt es bei der experimentellen Bestimmung sehr kleiner Bedeckungen (besonders der von bridge-Plätzen) leicht zu großen Fehlern bei der Berechnung von ΔE . Bei höheren Bedeckungen kommen starke Abweichungen von Gleichung 4.10 zum Tragen, was zu der Beobachtung führt, dass ΔE mit steigender Bedeckung auf einen Wert nahe null abfällt.

Mit $\theta = \theta_t + \theta_b$ kann θ_b bzw. θ_t aus Gleichung 4.10 eliminiert werden und man erhält

$$\theta_{t} = \frac{\theta(1-\alpha) + \alpha\theta_{bm} + \theta_{tm} - \sqrt{(\theta(1-\alpha) + \alpha\theta_{bm} + \theta_{tm})^{2} - 4(1-\alpha)\theta\theta_{tm}}}{2(1-\alpha)}$$
bzw.

$$\theta_{b} = \frac{\theta(1-\alpha) - \alpha\theta_{bm} - \theta_{tm} + \sqrt{(\theta(1-\alpha) - \alpha\theta_{bm} - \theta_{tm})^{2} + 4(1-\alpha)\theta\theta_{bm}}}{2(1-\alpha)}$$
(4.12)

Diese Funktionen können nun an den gemessenen Verlauf der Bedeckungen angepasst werden, um den Parameter α für verschiedene Temperaturen zu bestimmen. Dabei geht man von der einfachsten Möglichkeit aus, dass α und damit ΔE unabhängig von der Bedeckung sind. Vorher müssen jedoch noch Annahmen über die Zahl der vorhandenen Adsorptionsplätze $\theta_{\rm tm}$ bzw. $\theta_{\rm bm}$ getroffen werden. Die folgenden Überlegungen beschränken sich dabei auf den Bereich, in dem thermodynamisches Gleichgewicht nachgewiesen werden konnte, nämlich $\theta < 0.35$ ML. Das einfachste Modell besteht

darin, die in der c(4 × 2)-Struktur besetzten Plätze als maximale Anzahl besetzbarer Plätze festzulegen, womit $\theta_{\rm tm}=0.25~{\rm ML}$ und $\theta_{\rm bm}=0.25~{\rm ML}$ gesetzt wird. In der Tat kann eine Bedeckung von $\theta=0.5~{\rm ML}$ als eine Quasi-Sättigung angesehen werden, da in den Adsorptionsmessungen festgestellt wurde, dass der Zuwachs der Bedeckung für $\theta>0.5~{\rm ML}$ wesentlich langsamer wird als für $\theta<0.5~{\rm ML}$ (siehe Abschnitt 4.2.7). In Wahrheit weicht natürlich besonders für kleine Bedeckungen die tatsächliche Anzahl der verfügbaren Plätze von den genannten Werten ab (für $\theta\to0$: $\theta_{\rm tm}\to1~{\rm ML}$; $\theta_{\rm bm}\to3~{\rm ML}$), d. h. $\theta_{\rm tm}$ und $\theta_{\rm bm}$ sind selbst Funktionen von θ . Die wahren Funktionen könnten mit Hilfe eines Gittergas-Modells bestimmt werden, was zunächst für den Fall eines eindimensionalen Modells von Payne et al. [73] im Rahmen einer Kooperation durchgeführt wurde. Die Ergebnisse einer zweidimensionalen Rechnung [62] auf Basis der erhaltenen Messdaten werden in Abschnitt 4.2.9 präsentiert. Wie im Folgenden gezeigt wird, führt jedoch auch schon die einfachste Annahme von konstanten $\theta_{\rm tm}=\theta_{\rm bm}=0.25~{\rm ML}$ zu einer guten Beschreibung der experimentellen Ergebnisse.

In Abbildung 4.14 sind Beispiele der Funktionen in Gleichung 4.12 für die Grenzfälle $\alpha = 0 \ (T = 0); \ \alpha = 1 \ (T \to \infty)$ und für $\alpha = e^{-2} \ (T = 2\Delta E/k_{\rm B})$ dargestellt. In allen

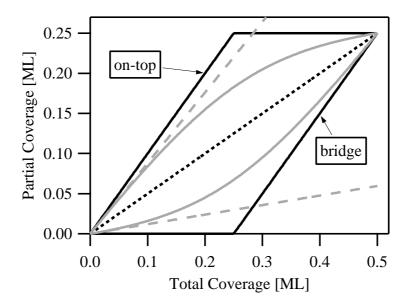


Abbildung 4.14: Beispiele der in Gl. 4.12 gegebenen Funktionen. Schwarz, durchgezogen: T=0 ($\alpha=0$); grau, durchgezogen: $T=2\Delta E/k_{\rm B}$ ($\alpha=e^{-2}$); gepunktet: $T\to\infty$ ($\alpha=1$). Zum Vergleich grau, gestrichelt: Verlauf aus Gl. 4.11 für $\alpha=e^{-2}$. In allen Fällen wurde willkürlich $\nu_{\rm tb}/\nu_{\rm bt}=1$ gesetzt.

Fällen wurde dabei willkürlich $\nu_{\rm tb}/\nu_{\rm bt}=1$ gesetzt. Die Maximalbedeckung ist durch die

Wahl von $\theta_{\rm tm}$ und $\theta_{\rm bm}$ auf 0,5 ML festgelegt. Man sieht, dass im Fall sehr hoher Temperaturen die Kurven für on-top- und bridge-Bedeckung aufeinanderfallen; in diesem Fall ist der Energieunterschied ΔE verglichen mit der thermischen Energie der CO-Moleküle irrelevant. Zum Vergleich ist zusätzlich der Verlauf dargestellt, der sich aus der Gleichung 4.11, also für den Fall einer unbegrenzten Zahl von Adsorptionsplätzen, für $\alpha = e^{-2}$ ergibt. Wie erwähnt, stimmen beide Modelle für kleine Bedeckungen in etwa überein, während für größere θ die Kurven stark voneinander abweichen.

Auswertung der Messdaten

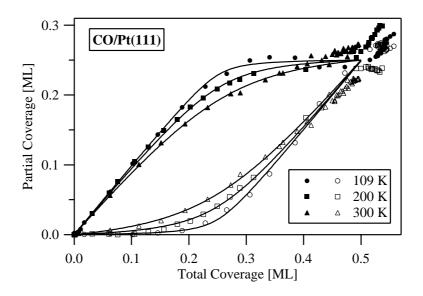


Abbildung 4.15: Symbole: CO-Bedeckung auf on-top- (ausgefüllt) und bridge-Plätzen (offen) als Funktion der Gesamtbedeckung während der Adsorption $(5,3\cdot 10^{-8} \text{ mbar})$. Durchgezogene Linien: Angepasste Graphen der Funktion 4.12.

Die gemessenen Bedeckungen der einzelnen Plätze während der Adsorption $(5,3\cdot 10^{-8} \text{ mbar})$ sind in Abbildung 4.15 für drei ausgewählte Temperaturen gegen die Gesamtbedeckung dargestellt. Qualitativ fällt auf, dass der Unterschied in den Besetzungen mit steigender Temperatur abnimmt, was dem Verhalten der Modellfunktionen entspricht. Durch Anpassen dieser Funktionen an die Datenpunkte erhält man die durchgezogenen Kurven in der Abbildung, wobei nur Werte unterhalb $\theta=0,35$ ML berücksichtigt wurden. Die Optimierung erfolgte dabei über einen einzigen variablen Parameter, nämlich α . Die Ergebnisse von allen gemessenen Temperaturen sind in Abbildung 4.16 in Form einer Arrhenius-Auftragung dargestellt, wobei die Werte bei

Temperaturen über 300 K aus Desorptionsmessungen (siehe Abschnitt 4.2.5) bestimmt wurden. Nimmt man einen durch Gleichung 4.10 gegebenen exponentiellen Zusammenhang zwischen α und T an, so müssten die Datenpunkte in der Abbildung auf einer Gerade liegen, was zumindest in grober Näherung im Rahmen der Fehlergrenzen erfüllt ist. Die Abweichungen sind wahrscheinlich außer auf statistische Schwankungen auch auf die Vereinfachungen des Modells, z.B. auf den bedeckungsunabhängigen Bindungsenergieunterschied, zurückzuführen. Anpassen der Exponentialfunktion nach Gleichung

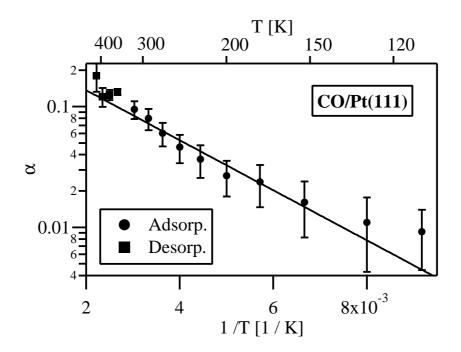


Abbildung 4.16: Arrhenius-Darstellung des Parameters α in Abhängigkeit vom Kehrwert der Temperatur aus Adsorptions- (Kreise) bzw. Desorptionsmessungen (Quadrate). Durchgezogene Linie: angepasste Exponentialfunktion.

4.10 liefert also näherungsweise die Differenz in der Bindungsenergie und das Verhältnis der präexponentiellen Faktoren:

$$\Delta E = (41 \pm 7) \text{meV}$$
 $\nu_{\text{tb}} / \nu_{\text{bt}} = 0.35 \pm 0.12$ (4.13)

Dieser Wert für die Energie ist wesentlich geringer als der in Referenz [55] angegebene von 300 meV, was durch die falsche Annahme eines "eingefrorenen" Bedeckungsverhältnisses bei T = 100 K erklärt werden kann. Mieher et al. [54] berichten von einem Wert von 39 meV im Grenzwert kleiner Bedeckungen; für diesen Fall erhalten Schweizer et al. [53] 65 meV.

4.2.4 Isostere Temperaturänderung

Außer mit der eben vorgestellten Methode ist es auch möglich, die Bindungsenergiedifferenz mit einem isosteren Experiment, d.h. bei konstanter Gesamtbedeckung, zu bestimmen. Dazu wurde zunächst bei einem Druck von $5.3 \cdot 10^{-8}$ mbar und einer Temperatur von 100 K CO dosiert, bis eine Bedeckung von 0,27 ML erreicht wurde. Nach dem Abpumpen des Kohlenmonoxids aus der Gasphase wurde die Probentemperatur linear mit einer Heizrate von 0,2 K/s auf 250 K erhöht und anschließend wieder mit der gleichen Rate auf 120 K abgekühlt. Währenddessen wurden im Abstand von 6 K Spektren aufgenommen. Die so ermittelten Bedeckungen sind in Abbildung 4.17 als Funktion der Temperatur dargestellt und man sieht, dass mit steigender Temperatur die bridge-Bedeckung zu- und die on-top-Bedeckung abnimmt. Die Messwerte für steigende und fallende Temperaturen fallen dabei im Rahmen des Messfehlers (entspricht etwa der Symbolgröße) aufeinander, was ein weiterer Hinweis dafür ist, dass die Platzverteilung sich nach Adsorption bei 100 K bereits im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Zwischen Anfang und Ende des Experiments ist eine geringfügige Abnahme der Gesamtbedeckung von etwa 0,02 ML zu verzeichnen, die möglicherweise durch die Synchrotronstrahlung (photoneninduzierte Desorption) hervorgerufen wurde.

Für die Bestimmung von ΔE wird der Parameter α nach Gleichung 4.10 für jeden Messpunkt in Abb. 4.17 berechnet und in einer Arrhenius-Auftragung dargestellt (Abbildung 4.18). Die Datenpunkte lassen sich wie im letzten Abschnitt wieder durch eine Exponentialfunktion beschreiben, und man erhält die Werte

$$\Delta E = (32 \pm 4) \text{meV}$$
 $\nu_{\text{tb}} / \nu_{\text{bt}} = 0.23 \pm 0.05,$ (4.14)

die im Rahmen der Fehlergrenzen noch mit den Ergebnissen der isothermen Adsorption übereinstimmen. Die Diskrepanz ist möglicherweise jedoch durch unkorrekte Modellannahmen, insbesondere die fehlende Bedeckungsabhängigkeit in ΔE und $\theta_{\rm tm}$ bzw. $\theta_{\rm bm}$, bedingt. Es sei hier erwähnt, dass ähnliche Messungen von Mieher et al. [54] mit HREELS für unterschiedliche Bedeckungen durchgeführt wurden, die mit der hier beschriebenen Auswertung vergleichbare Ergebnisse liefern sollten.

4.2.5 Isotherme Desorption

Um nun das energetische Bild der Adsorption von CO auf Pt(111) abzuschließen und den Betrag der Bindungsenergie der Moleküle an die Oberfläche zu bestimmen, wurden Desorptionsexperimente bei konstanten Temperaturen (T = 375 - 450 K) duchgeführt.

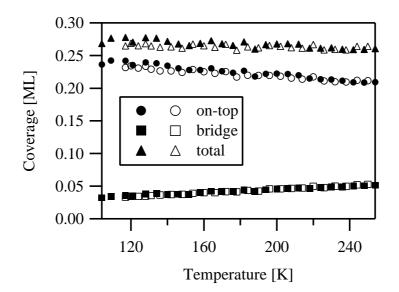


Abbildung 4.17: CO-Bedeckung auf on-top- bzw. bridge-Plätzen und die Gesamtbedeckung während des Durchlaufens einer Temperaturrampe (0,2 K/s). Ausgefüllt: Steigende Temperatur; offen: Fallende Temperatur.

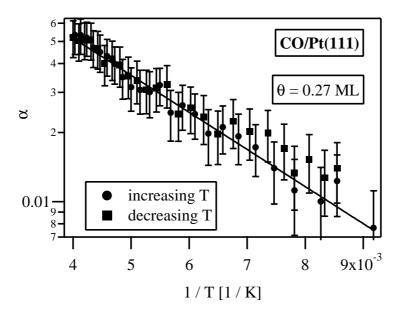


Abbildung 4.18: Arrhenius-Darstellung des Parameters α (siehe Gleichung 4.10) aus temperaturprogrammierten XPS-Messungen. Durchgezogene Linie: Exponentialfunktion.

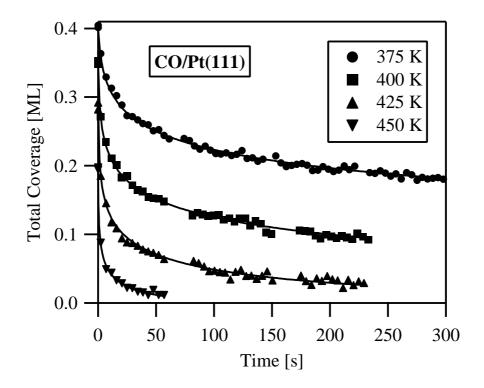


Abbildung 4.19: Gesamtbedeckung als Funktion der Zeit während isothermer Desorption. Durchgezogene Linien: Angepasste Kurven nach Gleichung 4.16.

Dazu wurde CO bei einer Temperatur, bei der eine nicht zu vernachlässigende Desorptionsrate vorliegt, auf der Oberfläche adsorbiert, bis die Bedeckung einen konstanten Gleichgewichtswert erreicht hat. Um dabei überhaupt eine nennenswerte Bedeckung bei höheren Temperaturen zu erreichen, wurde dazu mit dem Molekularstrahl ein relativ hoher Druck von $1,3\cdot 10^{-6}$ mbar erzeugt. Am Zeitpunkt t=0 wurde dann der Molekularstrahl abgeschaltet und der Verlauf der Bedeckung mittels XPS in Zeitschritten von 3 s verfolgt. Die Gesamtbedeckung ist in Abbildung 4.19 für verschiedene Probentemperaturen dargestellt. Der Verlauf der Teilbedeckungen ist bereits in Abschnitt 4.2.3 in die Berechnung der Bindungsenergiedifferenz eingegangen (siehe Abbildung 4.16) und spielt zur Bestimmung der Bindungsenergie keine Rolle mehr.

Ausgangspunkt der Auswertung sind wieder die Gleichungen 4.1, die in Abwesenheit der Adsorption aus der Gasphase (j=0) durch Addition die Ratengleichung für Desorption erster Ordnung ergeben:

$$\dot{\theta} = -D_{\rm t}\theta_{\rm t} - D_{\rm b}\theta_{\rm b} \tag{4.15}$$

Die Desorption von on-top- bzw. bridge-Plätzen geschieht dabei mit unterschiedlichen

Desorptionskonstanten. Die Temperaturabhängigkeit von $D_{\rm t}$ und $D_{\rm b}$ wird mit einem Arrhenius-Faktor beschrieben (siehe Gleichung 4.3). Die Bedeckungen $\theta_{\rm t}$ und $\theta_{\rm b}$ sind allerdings im Fall des Gleichgewichts zwischen den beiden Zuständen nicht unabhängig voneinander, sondern sind beide Funktionen der Gesamtbedeckung (Gl. 4.12). Mit dem Zusammenhang $E_{\rm t} = E_{\rm b} + \Delta E$ und der Definition von α (Gl. 4.10) kann der Ausdruck 4.15 in

$$\dot{\theta} = -D_{\rm b} \left(\gamma \alpha(T) \theta_{\rm t} + \theta_{\rm b} \right) \tag{4.16}$$

umgeschrieben werden, mit $\gamma = \nu_{\rm bt} \nu_{\rm t} / \nu_{\rm tb} \nu_{\rm b}$. Mit Gleichung 4.7 wurde bereits eine Beziehung zwischen γ und dem Verhältnis der Haftfaktoren auf den beiden unterschiedlichen Plätzen aufgezeigt. Eliminiert man nun zuerst $\theta_{\rm t}$ und $\theta_{\rm b}$ durch die Funktionen 4.12, so kann Gleichung 4.16 numerisch integriert⁶ und das Ergebnis mit dem Ziel, $D_{\rm b}$ zu bestimmen, an die Messpunkte angepasst werden. Weil die Übereinstimmung aber bei allen Temperaturen zunächst sehr schlecht ist, wird im nächsten Schritt eine lineare Bedeckungsabhängigkeit der Bindungsenergie auf bridge-Plätzen angenommen:

$$E_{\rm b} = E_{\rm b}^0 + E_{\rm b}^1 \theta \tag{4.17}$$

Mit der Annahme einer bedeckungsunabhängigen Bindungsenergie
differenz ΔE muss dann dieselbe Bedeckungsabhängigkeit auch für die Bindungsenergie auf
 on-top-Plätzen gelten, also

$$E_{\rm t} = E_{\rm t}^0 + E_{\rm t}^1 \theta, \tag{4.18}$$

mit $E_{\rm t}^1=E_{\rm b}^1$. Damit ist nun eine gute Anpassung möglich, allerdings ist der Parameter γ , und damit die Haftfaktoren auf den einzelnen Plätzen, nicht direkt zugänglich. Da unterschiedliche Werte für γ die Qualität der Datenanpassung nicht signifikant verändern, kann man γ auch nicht aus den Desorptionsmessungen bestimmen. Dies ist ein grundsätzliches Problem bei dieser Art von Messung an einem Adsorptionssystem mit zwei Zuständen, bei dem die Bindungsenergiedifferenz klein gegenüber der gesamten Bindungsenergie ist. Im thermodynamischen Gleichgewicht zwischen den beiden Platzbesetzungen können $\nu_{\rm t}$ und $\nu_{\rm b}$ nicht unabhängig voneinander bestimmt werden, was auch schon von Froitzheim et al. [55] angemerkt wurde. Desorptionsmessungen benötigen jedoch ausreichend hohe Temperaturen, bei denen keine nennenswerten Abweichungen vom Gleichgewicht vorkommen können, wie in Abschnitt 4.2.2 und von Nekrylova et al. [57,58] nachgewiesen wurde. Als Konsequenz daraus ergibt sich, dass die Bestimmung des Verhältnisses $\nu_{\rm t}/\nu_{\rm b}$ ein grundsätzliches Problem des Systems CO / Pt(111) darstellt.

⁶Die Differentialgleichung wird dabei numerisch durch ein Runge-Kutta-Verfahren fünfter Ordnung mit adaptiver Schrittweitensteuerung gelöst; siehe z.B. [19].

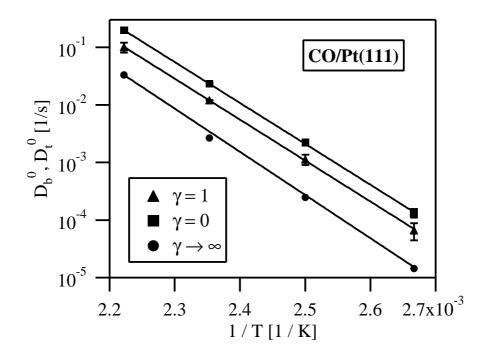


Abbildung 4.20: Arrhenius-Auftragung der Desorptionskonstanten, extrapoliert nach $\theta \to 0$ ($\blacktriangle \blacksquare$: D_b^0 ; \bullet : D_t^0) für verschiedene Werte von γ . Fehlerbalken sind nur im Fall $\gamma = 1$ gezeigt.

Um dennoch die Bindungsenergie zu bestimmen, kann man verschiedene Werte für γ willkürlich vorgeben und damit die Abhängigkeit der Desorptionsenergie von γ überprüfen. Im Folgenden werden die Fälle $\gamma=0$ (d.h. ausschließlich Desorption von bridge-Plätzen), $\gamma\to\infty$ (Desorption nur von on-top-Plätzen) und $\gamma=1$ (Desorption von beiden Plätzen mit $\nu_{\rm t}/\nu_{\rm b}=\nu_{\rm tb}/\nu_{\rm bt}$) untersucht. Im Grenzfall $\gamma\to\infty$ macht Gleichung 4.16 keinen Sinn, deswegen wird ein analoger Ausdruck mit $D_{\rm t}$ als Parameter verwendet:

$$\dot{\theta} = -D_{\rm t} \left(\theta_{\rm t} + \frac{1}{\gamma \alpha(T)} \theta_{\rm b} \right) \tag{4.19}$$

Die durchgezogenen Linien in Abbildung 4.19 stellen die angepassten Kurven nach Gl. 4.16 mit $\gamma=1$ und einem gemeinsamen Wert für $E_{\rm b}^1$ dar. α wurde dabei mit den Ergebnissen von Abschnitt 4.2.3 für die jeweiligen Temperaturen berechnet. Die ermittelten Desorptionskonstanten, die zum Grenzwert $\theta \to 0$, $D_{\rm b}^0 = \nu_b \exp(-E_{\rm b}^0/k_{\rm B}T)$ (entsprechend für $D_{\rm t}^0$) extrapoliert wurden, sind in Abbildung 4.20 als Arrhenius-Auftragung dargestellt.

Die Ergebnisse für $E_{\rm b}^0,\,E_{\rm b}^1$ und den präexponentiellen Faktor sind im Rahmen der sta-

tistischen Unsicherheiten unabhängig von der Wahl von γ . Man sollte an dieser Stelle erwähnen, dass diese Beobachtung für ein System mit energetisch ähnlichen Bindungsplätzen zu erwarten war, denn in diesem Fall macht es keinen großen Unterschied, von welchem Platz ein CO-Molekül desorbiert. Als Mittelwerte über die drei verschiedenen Auswertungen ergeben sich

$$E_{\rm b}^0 = (1.43 \pm 0.10) \,\mathrm{eV},$$

 $E_{\rm b}^1 = -(0.65 \pm 0.09) \,\mathrm{eV/ML},$
 $\nu_{\rm t/b} = 1.2 \cdot 10^{(15 \pm 1)} \,\mathrm{s}^{-1}.$

Der negative Wert des bedeckungsabhängigen Anteils ist durch eine repulsive Wechselwirkung zwischen den Adsorbatmolekülen zu erklären. Da das Ergebnis nicht von γ beeinflusst wird, könnte man auch willkürlich $\gamma = 1/\alpha$ setzen, ohne das Ergebnis signifikant zu ändern. Dann würden sich die Gleichungen 4.16 und 4.19 zu einer gewöhnlichen Desorptionsgleichung erster Ordnung mit nur einem Adsorptionsplatz vereinfachen: $\theta = -D\theta$, mit $D = D_{\rm t} = D_{\rm b}$. Da diese Gleichung bzw. die daraus abgeleitete Redhead-Formel [38] (siehe Abschnitt 2.4) oft benutzt wird, um Bindungsenergien aus TPD-Messungen zu extrahieren, sollten die hier gezeigten Ergebnisse trotz unterschiedlicher Ansätze mit denen der Literatur übereinstimmen. Die durch TPD bestimmte Energie sollte dabei zwischen $E_{\rm b}$ und $E_{\rm t}$ liegen. Der Wert von 1,43 eV für die Adsorptionsenergie bei kleinen Bedeckungen, der von Ertl et al. [48] aus TPDund Austrittsarbeitsmessungen unter Annahme eines Vorfaktors von $\nu=10^{15}~{\rm s}^{-1}$ bestimmt wurde, stimmt sehr gut mit dem hier gefundenen Ergebnis überein. Dort wurde eine Abnahme der Energie um 0,17 eV bei einer Bedeckung von 0,5 ML festgestellt, die deutlich geringer als der Wert von 0,33 eV aus dieser Arbeit ist. Campbell et al. [52] erhielten eine Energie von 1,51 eV und einen Vorfaktor von $1,25 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$ für Desorption von Stufenkanten und Defekten aus Molekularstrahlexperimenten ("modulated molecular beam measurements"). Für Terrassen werden in dieser Arbeit keine Angaben gemacht. Andere TPD-Studien berichten Werte der Adsorptionsenergie bei kleinen Bedeckungen von 1,31 [50], 1,04 - 1,17 [47] und 1,24 eV [51], wobei jeweils ein präexponentieller Faktor von $\nu = 10^{13} \text{ s}^{-1}$ angenommen wurde, was die vergleichsweise niedrigen Werte erklärt. Ein neueres Ergebnis aus kalorimetrischen Untersuchungen an Einkristallen wurde von Yeo et al. [68] mit 1,78 eV angegeben.

4.2.6 Temperaturprogrammierte Desorption

Als Ergänzung zu den im letzten Abschnitt präsentierten Ergebnissen erscheint es sinnvoll, temperaturprogrammierte Desorptionsmessungen durchzuführen, die dann mit Simulationen auf der Grundlage der bisher bestimmten Parameter verglichen werden können. Ein direkter Vergleich kann mit temperaturprogrammierten XPS-Messungen geschehen, wie sie schon in Abschnitt 4.2.4 beschrieben wurden, nur dass nun die Temperatur so weit erhöht wird, bis alle Adsorbatmoleküle desorbiert sind. Eine anderen Möglichkeit zur Überprüfung der XPS-Ergebnisse stellen gewöhnliche TPD-Spektren dar, die in diesem Fall selbst gemessen werden konnten. Im Folgenden wird zunächst auf die Messungen (TPXPS, TPD) eingegangen, um diese dann mit den Simulationen zu vergleichen.

TPXPS-Messungen

Die TPXPS-Messungen wurden wie in Abschnitt 4.2.4 beschrieben durchgeführt: Zunächst wurde CO über den Hintergrunddruck ($p=4,4\cdot 10^{-9}$ mbar) bei einer Temperatur von ~ 100 K dosiert, bei einer bestimmten Bedeckung der CO-Druck abgeschaltet und dann die Probentemperatur linear mit einer Heizrate von 1,0 K/s erhöht, bis kein CO-Signal im C 1s-Spektrum mehr messbar war. In Abbildung 4.21 sind die Gesamtbedeckung (a) und die Einzelbedeckungen auf den beiden Adsoptionsplätzen (b) als Funktion der Temperatur aufgetragen.

Auffällig ist zunächst die stetige Abnahme der Gesamtbedeckung bei Temperaturen, für die die Desorption eigentlich keine Rolle spielen sollte; θ verringert sich um etwa 8% zwischen 100 und 250 K. Ein ähnlicher Effekt ist bereits in Abschnitt 4.2.4 (Abbildung 4.17) beobachtet worden; es ist anzunehmen, dass es sich dabei um photonenstimulierte Desorption handelt.

Etwas unter 400 K setzt die Desorption ein, wobei die Abnahme bei umso niedrigeren Temperaturen beginnt, je höher die Gesamtbedeckung ist. Dies ist qualitativ konsistent mit der Beobachtung einer bedeckungsabhängigen Bindungsenergie, wie sie in Abschnitt 4.2.5 beobachtet wurde. Ein quantitativer Vergleich mit den Ergebnissen aus den isothermen XPS-Messungen wird weiter unten präsentiert.

Es sei erwähnt, dass mit den Bedeckungen der einzelnen Plätze prinzipiell die gleiche Auswertung wie in 4.2.4 möglich wäre. Allerdings wäre der Fehler bei der höchsten und der niedrigsten Gesamtbedeckung sehr groß, weil im einen Fall θ_b nahe null und im

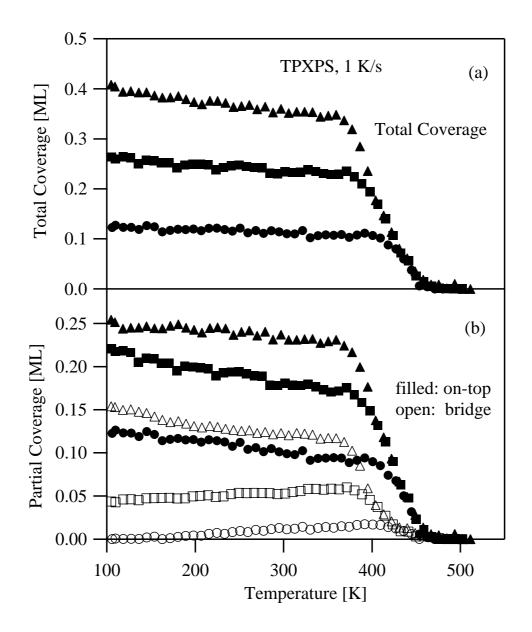


Abbildung 4.21: Temperaturabhängige Bedeckungen aus TPXPS-Messungen (C 1s) bei verschiedenen Anfangsbedeckungen von CO (\bullet : 0,12 ML, \blacksquare : 0,27 ML, \blacktriangle : 0,41 ML). Die Heizrate beträgt 1 K/s. (a) Gesamtbedeckung; (b) zu (a) gehörige Einzelbedeckungen auf on-top- (ausgefüllte Symbole) und bridge-Plätzen (offene Symbole).

anderen θ_t im ganzen Temperaturbereich nahe 0,25 ML ist. Dadurch werden in Gleichung 4.10 θ_b bzw. $\theta_{tm} - \theta_t$ sehr klein, was dazu führt, dass statistische Schwankungen in θ_t bzw. θ_b die Berechnung von α ungenau machen. Aus diesem Grund wird von einer erneuten Berechnung von ΔE hier abgesehen.

TPD-Messungen

Die TPD-Experimente wurden an einer anderen Apparatur durchgeführt, die ebenfalls mit einem Überschall-Düsenstrahl ausgestattet ist und von S. Kneitz [30] ausführlich beschrieben wurde. Die Dosierung von CO erfolgte mit dem Düsenstrahl senkrecht zur Probenoberfläche, wobei die kinetische Energie der Moleküle wie bei den bisherigen Messungen etwa 90 meV betrug. Da der Molekularstrahl nur die Probe trifft, wird die TPD-Messung nicht durch Desorption von der Probenrückseite oder vom Probenhalter beeinflußt. Das rotierbare Massenspektrometer, mit dem der CO-Partialdruck (Molekülmasse: 18 amu) aufgenommen wurde, stand während der Messung von der Probe aus gesehen senkrecht zur Einfallsrichtung des Molekularstrahls.

Die Probentemperatur während der Dosierung betrug stets 200 K; der Druck auf der Probe konnte zu $6 \cdot 10^{-8}$ mbar abgeschätzt werden. Nach der Adsorption wurde die Probentemperatur linear mit einer Rate von 5 K/s bis 700 K erhöht und dabei das Signal des Massenspektrometers mit einer zeitlichen Auflösung von 10 Datenpunkten pro Sekunde aufgenommen. Das Ergebnis der Messungen für verschiedene Anfangsbedeckungen ist in Abbildung 4.22 zu sehen. Die Bedeckungen wurden dabei mit der Annahme, dass nach einer Dosis von $\sim 1,6$ L (zweithöchstes Spektrum) 0,5 ML CO adsorbiert sind, aus den Flächen unter den Messkurven bestimmt. Vor der Flächenberechnung wurde ein linearer Untergrund von den Spektren abgezogen, da das Signal bei hohen Temperaturen nicht ganz auf den Anfangswert zurückfällt; diese Korrektur wird im nächsten Abschnitt auf Seite 95 näher erläutert.

Auffällig ist eine starke Verschiebung des Desorptionsmaximums mit der Bedeckung von 470 K ($\theta=0.03$ ML) nach 415 K ($\theta=0.52$ ML) und eine Verbreiterung der Spektren hin zu niedrigeren Temperaturen. Dieser Effekt ist durch die Abnahme der Bindungsenergie mit der Bedeckung zu erklären, was unten noch näher erläutert wird. Bei etwa 500 K zeigen die Spektren eine kleine Schulter, die auch bei der niedrigsten Bedeckung vorhanden ist und anscheinend unabhängig von der Startbedeckung ist. Diese Struktur wurde bereits in anderen Arbeiten beobachtet [51, 52, 64] und ist durch eine geringe Anzahl von Defektstellen auf der Oberfläche, an denen CO-Moleküle

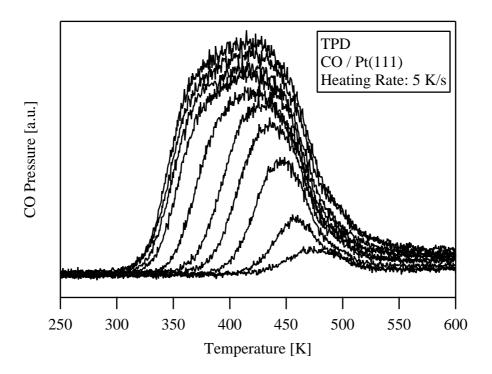


Abbildung 4.22: TPD-Spektren von CO bei verschiedenen Anfangsbedeckungen: 0,03; 0,06; 0,13; 0,20; 0,26; 0,33; 0,42; 0,46; 0,50; 0,52 ML. Die Dosierung erfolgte bei 200 K; Heizrate: 5 K/s.

stärker gebunden sind als auf der (111)-Fläche, erklärbar. Aus dem TPD-Spektrum mit $0.03~\rm ML$ Anfangsbedeckung lässt sich die Menge der CO-Moleküle an Defektstellen auf etwa $0.01~\rm ML$ abschätzen.

Ähnliche Ergebnisse von TPD-Messungen wurden in der Literatur berichtet. So fanden beispielsweise Ertl et al. [48] bei einer Heizrate von 15 K/s eine Verschiebung des Maximums mit der Bedeckung von 470 bis etwa 410 K. In den Spektren ist, wie in Abbildung 4.22, eine Schulter bei etwa 520 K zu sehen. Vergleichbare Spektren mit Maxima bei etwas geringeren Temperaturen zwischen 450 und 390 K (Heizrate: 8,37 K/s) wurden von Campbell et al. [52] präsentiert. In allen Literaturergebnissen wird übereinstimmend mit den Messungen in dieser Arbeit eine Verbreiterung der Spektren hin zu niedrigeren Temperaturen mit zunehmender Bedeckung festgestellt.

Simulation der TPD-Spektren

Um die Ergebnisse der isothermen XPS-Messungen mit den TPD-Spektren und den Bedeckungen aus TPXPS vergleichen zu können, bietet es sich an, die bekannten Pa-

rameter zur Simulation der temperaturprogrammierten Experimente zu benutzen. Für die Simulation geht man von der Gleichung 4.15 aus dem letzten Abschnitt aus, mit dem Unterschied, dass nun die Temperatur nicht konstant ist, sondern sich wie

$$T(t) = T_0 + \beta t \tag{4.20}$$

verhält, wobei T_0 die Starttemperatur und β die Steigung der Temperaturrampe ist. Einsetzen von Gleichung 4.20 in alle temperaturabhängigen Größen in 4.15 (D_b , α , θ_t , θ_b) und numerische Integration liefert dann den zeitlichen Verlauf der Bedeckung, der durch einfaches Differenzieren nach der Zeit das simulierte TPD-Spektrum ergibt.

Zunächst wird der Vergleich der gemessenen TPD-Spektren mit der Simulation betrachtet: In Abbildung 4.23 sind die Simulationen für verschiedene Anfangsbedeckungen zwischen 0,01 und 0,5 ML gezeigt, wobei die in Abschnitt 4.2.3 und 4.2.5 bestimmten Parameter und $\gamma = 1$ verwendet wurden.

Wie bei den gemessenen Spektren (Abbildung 4.22) ist hier eine bedeckungsabhängige Verschiebung des Maximums und eine gleichzeitige Verbreiterung der Spektren zu beobachten. Diese Effekte können durch den bedeckungsabhängigen Anteil der Bindungsenergie erklärt werden, was deutlich wird, wenn man die Bedeckungsabhängigkeit in der Simulation ausschaltet ($E_{\rm b}^1=0$; siehe Abbildung 4.24). Dabei fällt auf, dass ein geringer Beitrag zur Verschiebung auch durch den Energieunterschied zwischen den beiden Plätzen zustande kommt. In diesem Fall verschiebt sich das Maximum auch mit steigender Bedeckung hin zu geringeren Temperaturen, allerdings ist der Effekt mit einer Differenz von 10 K zwischen 0,01 und 0,5 ML wesentlich kleiner. Bei einer reinen Desorption erster Ordnung mit nur einem Bindungsplatz würde man eine bedeckungsunabhängige Position des Maximums erwarten; die Verschiebung kommt daher, dass bei hohen Bedeckungen das Verhältnis aus bridge- und on-top-Bedeckung groß ist und die Desorption von bridge wegen des Energieunterschieds schneller ist als die von ontop. Größere bridge-Bedeckung bedeutet also Desorption bei geringerer Temperatur.

Ein direkter Vergleich der Simulationen mit den Messungen ist in Abbildung 4.25 dargestellt. Da die gemessenen Intensitäten bei hohen Temperaturen nicht auf den Anfangswert zurückfallen, wurde von jedem Spektrum ein linearer Untergrund abgezogen. Dieser besteht aus einer Geraden, die vom Beginn des Anstiegs bis zum Einmünden des Signal in die Horizontale reicht. Die Verläufe auf beiden Seiten des eigentlichen Signals werden mit horizontalen Geraden angenähert. Die simulierten Spektren wurden so normiert, dass ihre Flächen jeweils identisch mit denen der gemessenen Kurven bei gleicher Bedeckung sind. Man sieht, dass der Verlauf der Messkurven qualitativ durch

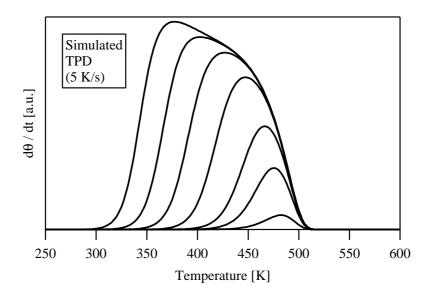


Abbildung 4.23: Simulierte TPD-Spektren mit den Anfangsbedeckungen 0,01; 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 ML. Verwendete Parameter: $\Delta E = 41$ meV; $\nu_{\rm tb}/\nu_{\rm bt} = 0,35$; $E_{\rm b}^0 = 1,43$ eV; $E_{\rm b}^1 = -0,65$ eV/ML; $\nu_{\rm b} = 1,2 \cdot 10^{15}$ s⁻¹. Heizrate: 5 K/s.

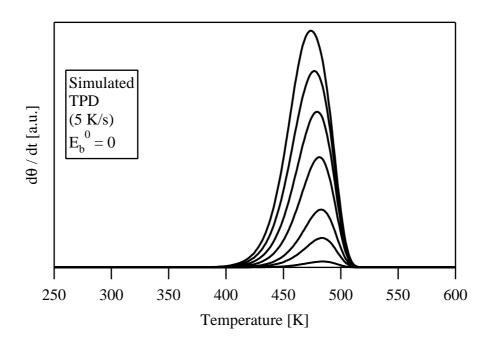


Abbildung 4.24: Simulierte TPD-Spektren; Desorptionsenergie bedeckungsunabhängig $(E_{\rm b}^1=0)$, ansonsten gleiche Anfangsbedeckungen und Parameter wie in Abb. 4.23. Heizrate: 5 K/s.

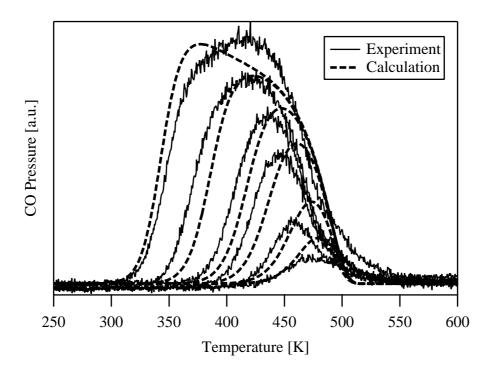


Abbildung 4.25: Vergleich gemessener und simulierter TPD-Spektren bei verschiedenen Anfangsbedeckungen: 0,03; 0,06; 0,13; 0,20; 0,32; 0,50 ML. Die Dosierung erfolgte bei 200 K; Heizrate: 5 K/s. Die Messungen sind identisch mit den in Abbildung 4.22 gezeigten, jedoch wurde hier eine lineare Untergrundkorrektur durchgeführt. Simulationsparameter wie in Abbildung 4.23.

die Simulationen angenähert wird, wobei die Positionen der Flanken um bis zu 15 K zu hoch erscheinen. Bei den kleinsten Bedeckungen sind die relativ großen Abweichungen durch die Schulter in den Spektren aufgund von Defektplätzen zu erklären, die in der Rechnung nicht berücksichtigt wurden. Im Bereich der Maxima sind ebenfalls Abweichungen in der Form der Spektren zu erkennen. Bedenkt man jedoch, dass in den gezeigten Simulationen fehlerbehaftete Parameter aus einer anderen Messung ohne weitere Anpassung übernommen wurden und das gewählte Modell starke Vereinfachungen enthält, so sind die beobachteten Abweichungen durchaus verständlich. Durch Optimierung der Parameter innerhalb der Messunsicherheiten der XPS-Ergebnisse könnte die Übereinstimmung weiter verbessert werden.

Ein Vergleich der temperaturabhängigen Bedeckungen aus den TPXPS-Messungen mit den Simulationen ist in Abbildung 4.26 zu sehen. Wiederum wurden die aus den isothermen Messungen ermittelten Parameter benutzt; die Verschiebung der Desorptionstemperatur zu niedrigeren Werten im Vergleich zum TPD-Spektrum wird durch die

niedrigere Heizrate hervorgerufen. Die allmähliche Abnahme der Bedeckung bei niedrigen Temperaturen kann nicht durch die Simulation beschrieben werden, da es sich dabei wie erwähnt wahrscheinlich um photonenstimulierte Desorption handelt. Daher wird für die Berechnung als Anfangsbedeckung der Wert kurz vor Einsetzen der eigentlichen Desorption herangezogen. Die Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation ist dabei sehr gut; es sind nur geringfügige Abweichungen zu verzeichnen, da der Abfall der Messkurve etwas steiler als der der Simulation ist. Der Ursprung dieser Diskrepanz ist jedoch unklar. Man beachte, dass auch in diesem Fall keine weitere Anpassung der Parameter der Simulation erfolgt ist.

Da die TPD-Spektren die Ableitung der Bedeckung nach der Temperatur darstellen, kann man durch Differentiation die TPXPS-Ergebnisse in entsprechende TPD-Kurven umrechnen. Aufgrund statistischer Schwankungen ist die direkte Berechnung der Ableitung aus dem Differenzenquotient jedoch kaum möglich; Abhilfe schafft in diesem Fall eine numerische Glättung der Daten mit spline-Kurven und anschließende Differentiation. Das Ergebnis, zusammen mit den zugehörigen Simulationen, ist in Abbildung 4.27 dargestellt. Die Übereinstimmung in Kurvenform und -position ist auch hier sehr gut; die Messkurve bei größter Bedeckung fällt etwas schmaler und damit höher als die Simulation aus. Die genaue Ursache dafür ist nicht bekannt; es sei jedoch erwähnt, dass die Kurvenform der differenzierten Daten auch durch das Glätten beeinflusst sein kann. Insgesamt kann man festhalten, dass durch den Vergleich mit den Simulationen die Ergebnisse der isothermen Messungen gut durch die TPXPS- und TPD-Daten bestätigt werden können.

Durch die Simulation ist es schliesslich möglich, gezielt einzelne Parameter zu ändern und den Effekt auf die Kurvenform zu beobachten. Da der Parameter γ willkürlich gewählt wurde, ist es sinnvoll, dessen Einfluss auf die Form der TPD-Spektren zu überprüfen. In Abbildung 4.28 (a) sind die Simulationen für $\gamma=1$, $\gamma=0$ (d.h. Desorption findet aussschließlich von bridge-Plätzen statt) und $\gamma\to\infty$ (Desorption nur von on-top) gezeigt. Letzterer Fall wurde dabei nach Gleichung 4.19 berechnet. Die beobachteten Abweichungen sind dabei relativ gering; für $\gamma\to\infty$ ist das Spektrum geringfügig schmaler als in den anderen Fällen. Abbildung 4.28 (b) zeigt den Einfluss der Fehlergrenzen von $\nu_{\rm b}$ und $E_{\rm b}^0$ auf die Spektren. Dabei wurde eine Simulation mit der Energieobergrenze und maximalem Vorfaktor und eine mit minimal möglichen Werten mit den Mittelwerten verglichen. Auch hier ist eine Änderung der Breite durch eine Verschiebung der unteren Flanke zu beobachten.

Letztendlich kann man sich noch fragen, wie die Spektren von einem System mit größe-

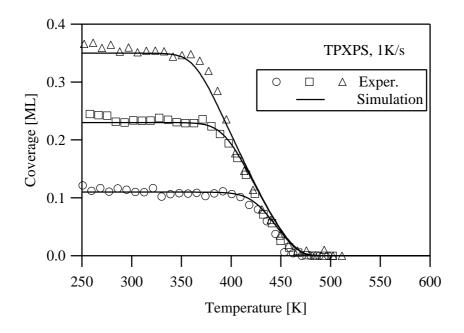


Abbildung 4.26: CO-Bedeckung aus TPXPS-Messung (Heizrate: 1,0 K/s); Symbole: Daten aus Abbildung 4.21. Linien: Simulationen mit den gleichen Parametern wie in Abbildung 4.23, außer der Heizrate und den Anfangsbedeckungen.

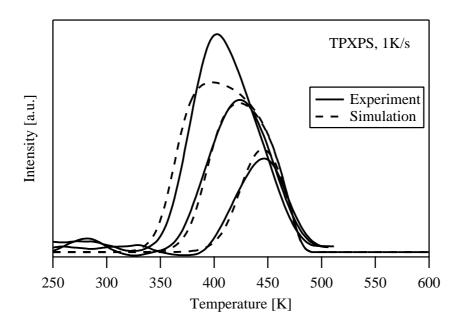


Abbildung 4.27: Durchgezogene Linien: Ableitungen der gemessenen Bedeckungen in Abb. 4.26 nach numerischer Glättung. Gestrichelte Linien: Ableitungen der entsprechenden Simulationen in Abb. 4.26.

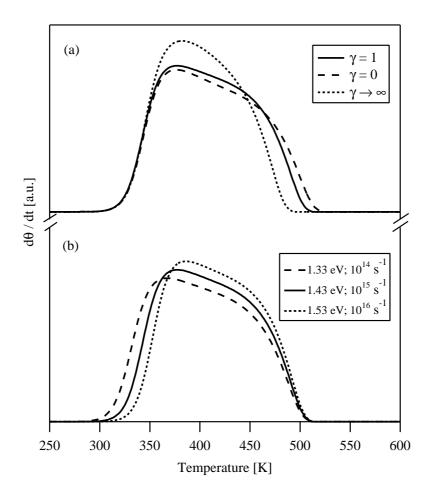


Abbildung 4.28: Simulierte TPD-Spektren; Parameter wie in Abb. 4.23, Anfangsbedeckung 0,5 ML, Heizrate: 10 K/s. (a) Verschiedene Werte für γ ; (b) Einfluss der Fehlergrenzen von $E_{\rm b}^0$, $\nu_{\rm b}$.

rer Bindungsenergiedifferenz ΔE aussehen würden. In Abbildung 4.29 wurden die üblichen Parameter und eine Anfangsbedeckung von 0,5 ML verwendet und ΔE wurde variiert. Man sieht, dass bei größeren Energieunterschieden (ca. 120 meV) zwei getrennte Maxima erscheinen, die von der aufeinanderfolgenden Desorption zuerst von bridge und dann von on-top kommen. Man beachte, dass auch in diesem Fall angenommen wurde, dass das Besetzungsverhältnis zwischen beiden Plätzen stets im Gleichgewicht ist.

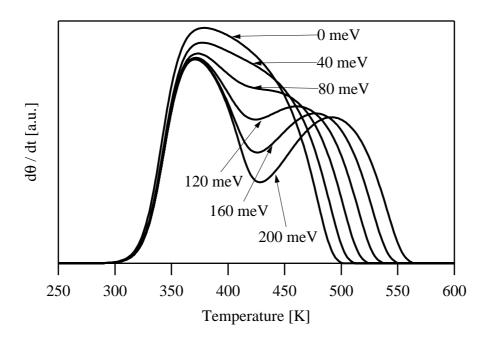


Abbildung 4.29: Simulierte TPD-Spektren; Anfangsbedeckung 0,5 ML, ΔE variiert zwischen 0 und 200 meV, sonst Parameter wie in Abb. 4.23. Heizrate: 10 K/s.

4.2.7 Adsorptionskinetik

In diesem Abschnitt soll die Kinetik der isothermen Adsorption und damit der Haftfaktor $S(\theta)$ von CO auf Pt(111) als Funktion der Bedeckung untersucht werden. Ist der Teilchenfluss j auf die Oberfläche gegeben und die Desorption vernachlässigbar, so kann der Haftfaktor prinzipiell über

$$\dot{\theta} = jS(\theta) \tag{4.21}$$

aus der zeitlichen Ableitung der Gesamtbedeckung berechnet werden⁷. Für eine absolute Berechnung ist j jedoch nicht genau genug bekannt, da zur Druckmessung im Strahl nur ein unkalibriertes Ionisationsmanometer zur Verfügung stand (siehe 3.2.2). Aus diesem Grund können aus den zeitaufgelösten XPS-Messungen nur Informationen über den Verlauf des Haftfaktors, aber keine absoluten Werte ermittelt werden. Im Folgenden wird zunächst der Bereich bis zu einer Bedeckung von $\sim 0,5$ ML betrachtet und später auf das Verhalten bei höheren Bedeckungen eingegangen.

 $^{^{7}}S$ ist allgemein eine Funktion von $\theta_{\rm t}$ und $\theta_{\rm b}$; befinden sich die Adsorbatmoleküle jedoch im Gleichgewicht, so ist die Adsorbatkonfiguration bei einer bestimmten Temperatur eindeutig durch θ bestimmt.

Bedeckung bis 0,5 ML

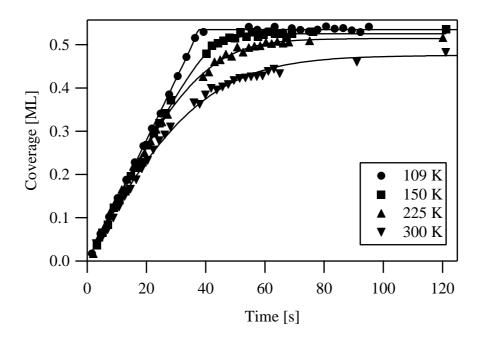


Abbildung 4.30: Symbole: Gesamtbedeckung als Funktion der Zeit während der Adsorption ($p = 5, 3 \cdot 10^{-8}$ mbar) für ausgewählte Temperaturen. Linien: Angepasste Kurven nach dem Kisliuk-Modell.

Abbildung 4.30 zeigt die Gesamtbedeckung von CO während der Adsorption bei verschiedenen Temperaturen ($p = 5, 3 \cdot 10^{-8}$ mbar). Aufgrund einer gewissen Messunsicherheit im Nullpunkt der Zeitskala (d.h. dem Zeitpunkt, an dem der Strahl geöffnet wird), wurden die Zeiten dahingehend korrigiert, dass eine lineare Extrapolation der ersten Datenpunkte den Ursprung des Koordinatensystems schneidet. Die Steigungen der Kurven, besonders bei niedriger Temperatur, zeigen bis zu hohen Bedeckungen ein nahezu lineares Verhalten; der Haftfaktor ist also zunächst annähernd konstant und nimmt erst bei höheren Bedeckungen plötzlich ab. Ein solcher Haftfaktor kann formal durch ein Kisliuk-Modell beschrieben werden [74]:

$$S(\theta) = S_0 \left(1 + K \frac{\theta}{\theta_{\rm m} - \theta} \right)^{-1}; \tag{4.22}$$

wobei S_0 der Anfangshaftfaktor ($\theta = 0$), θ_m die Maximalbedeckung und K der sogenannte Kisliuk-Parameter ist. Die Grundlage dieses Modells ist die Existenz eines Precursor-Zustandes, in dem sich die Moleküle befinden, bevor sie in den eigentlichen, chemisorbierten Adsorptionszustand gelangen. Der Parameter K ist in der Theorie

von Kisliuk proportional zum Verhältnis der Desorptions- zur Adsorptionswahrscheinlichkeit aus dem Precursor-Zustand; für eine detaillierte Beschreibung siehe [74]. Für K=1 reduziert sich Gleichung 4.22 auf einen linearen Verlauf von S, der als Langmuir-Modell der Adsorption bekannt ist. K<1 beschreibt den vorliegenden Fall, dass der Haftfaktor zunächst relativ konstant und nahe dem Wert S_0 bleibt und erst für höhere Bedeckungen stark abnimmt. Man beachte, dass dieses Modell bei einem System mit zwei Bindungsplätzen nur dann korrekt ist, wenn die Haftwahrscheinlichkeit für beide Plätze als gleich angenommen wird. Daher soll es hier hauptsächlich als phänomenologische Beschreibung dienen; ein genauerer theoretischer Ansatz wurde von McEwen et al. [62] behandelt (siehe Abschnitt 4.2.9).

Zum Vergleich des Kisliuk-Modells mit den Messdaten müsste nun die zeitliche Ableitung der Bedeckungen in Abbildung 4.30 berechnet werden. Das ist wegen Schwankungen und teilweise großen Abständen zwischen den Punkten nur nach numerischer Glättung möglich. Alternativ kann auch Gleichung 4.21 nach Einsetzen von 4.22 integriert und nach θ aufgelöst werden, um diese Funktion dann direkt an die Messdaten anzupassen. Nach der Integration erhält man

$$t = \left[\frac{\theta}{\theta_m} (1 - K) - K \ln \left(1 - \frac{\theta}{\theta_m} \right) \right] / j S_0. \tag{4.23}$$

Diese Gleichung kann nur numerisch nach θ aufgelöst werden. Passt man die so berechnete Funktion $\theta(t)$ unter Variation von (jS_0) , θ_m und K an die Daten an, so erhält man die durchgezogenen Kurven in Abbildung 4.30⁸. Man sieht, dass die Daten im Rahmen der vorhandenen Schwankungen sehr gut durch das Kisliuk-Modell beschrieben werden.

Die sich daraus ergebenden Parameter K und jS_0 sind schließlich in Abbildung 4.31 für alle untersuchten Temperaturen dargestellt. Der Anfangshaftfaktor S_0 ist demnach nahezu temperaturunabhängig (j konstant); die Änderung der Kurvenform in Abbildung 4.30 wird durch eine starke Zunahme von K mit der Temperatur hervorgerufen. Diese Temperaturabhängigkeit wird durch das Precursor-Modell plausibel erklärt: Eine höhere Temperatur erhöht die Desorptionswahrscheinlichkeit aus dem Precursor-Zustand und damit den Wert von K (siehe [74]).

Der Vergleich mit Haftfaktormessungen von Liu et al. [75] nach der Methode von King und Wells [42] ergibt ein qualitativ ähnliches Ergebnis mit geringen Abweichungen: Der so bestimmte Anfangshaftfaktor sinkt um etwa 20% von 0,83 bei 130 K auf 0,65

⁸Da, wie erwähnt, kein exakter Wert für j bekannt ist, kann statt S_0 nur das Produkt (jS_0) angepasst werden. Bei konstantem j lässt sich dann S_0 bei verschiedenen Experimenten vergleichen.

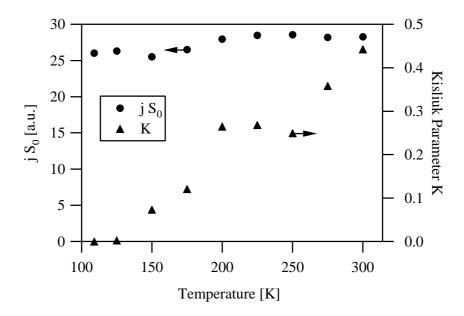


Abbildung 4.31: Kisliuk-Parameter K und Anfangshaftfaktor (jS_0 , in willkürlichen Einheiten) als Funktion der Temperatur.

bei 300 K. K ist wie in Abbildung 4.31 stark temperaturabhängig: Mit K=0.016 bei 130 K und K=0.258 bei 300 K liegt er allerdings unter den hier ermittelten Werten. Zu den Abweichungen sei erwähnt, dass in [75] im Bereich kleiner Bedeckungen zunächst ein Anstieg des Haftfaktors beobachtet wird, der erst bei Bedeckungen von 0,1 bis 0,2 ML in eine Art Plateau einmündet. Dieser Effekt kann möglicherweise durch ein Artefakt der Messung, hervorgerufen durch die endliche Pumpleistung in der Kammer, erklärt werden. Außerdem wurde für die Messungen von Liu et al. [75] kein Überschall-Düsenstrahl, sondern ein Multikapillardosierer verwendet.

Bedeckung über 0,5 ML

Wie bereits erwähnt, nimmt der Haftfaktor ab einer Bedeckung von rund 0.5 ML ab, besitzt jedoch noch einen endlichen Wert, da Bedeckungen bis ~ 0.7 ML erreicht werden können [67]. Dieses Verhalten ist nicht durch das Kisliuk-Modell zu erklären, das die Adsorptionskinetik für Bedeckungen unter 0.5 ML beschreibt. Um den Haftfaktor bei höheren Bedeckungen zu quantifizieren, sind in Abbildung 4.32 die Ergebnisse von Adsorptionsmessungen bis zu einer Dosis von etwa 15 L aufgetragen. Die Datenpunkte stammen jeweils aus derselben Messung wie die in Abbildung 4.13. Bei jeder Temperatur wurden mehrere Messungen mit unterschiedlichen Drücken durchgeführt, die in

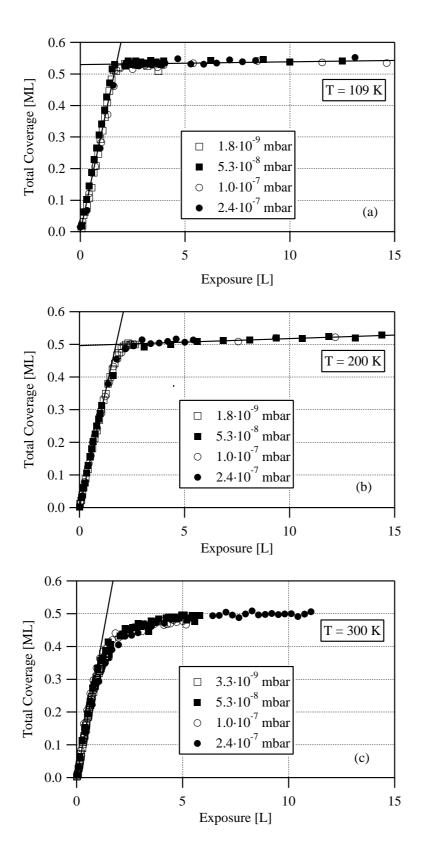


Abbildung 4.32: Bedeckung als Funktion der Dosis für verschiedene Drücke und Temperaturen: (a) 109 K, (b) 200 K, (c) 300 K; Linien dienen zur Bestimmung der Anfangssteigung bei $\theta \approx 0$ bzw. $\theta \approx 0.5$ ML.

der Auftragung (siehe Abschnitt 4.2.2) übereinander fallen. Für 109 bzw. 200 K ist ab einem scharfen Knick bei $\theta \sim 0.5$ ML ein flacher, etwa linearer Anstieg der Bedeckung festzustellen. Um den Haftfaktor in diesem Bereich zu bestimmen, wurde eine Gerade an die Messdaten angepasst und deren Steigung mit der Steigung der Datenpunkte bei kleinen Bedeckungen (steile Gerade in den Abbildungen) verglichen. Als Ergebnis erhält man für das Verhältnis V der beiden Steigungen folgende Werte:

109 K: $V = 270 \pm 70$

200 K: $V = 130 \pm 20$

Die Fehlergrenzen wurden dabei aus den Schwankungen, die bei der Auswertung der verschiedenen Drücke auftraten, abgeschätzt. Setzt man für den Anfangshaftfaktor einen mittleren Wert aus [75] von 0,75 voraus, so beträgt der Haftfaktor $S_0^{0,5\mathrm{ML}}$ für $\theta > 0.5 \text{ ML}$

109 K: $S_0^{0,5\text{ML}} = (2.8 \pm 0.7) \cdot 10^{-3}$ 200 K: $S_0^{0,5\text{ML}} = (5.8 \pm 0.9) \cdot 10^{-3}$.

Es sei erwähnt, dass Haftfaktoren in dieser Größenordnung nicht mehr mit der Methode von King und Wells [42] gemessen werden können. Bei 300 K bewegt sich die Bedeckung im beobachteten Bereich stets unterhalb von 0,5 ML; außerdem gibt es hier keinen scharfen Knick in den Messkurven, der es erlauben würde, die beiden Haftfaktor-Regimes zu unterscheiden. Daher ist die obige Auswertung mit diesen Daten nicht möglich.

4.2.8Hohe Bedeckungen

Nachdem im letzten Abschnitt schon der Verlauf des Haftfaktors für Bedeckungen über 0,5 ML angesprochen wurde, soll nun genauer auf das Verhalten der platzspezifischen Bedeckungen in diesem Bereich eingegangen werden.

Spektroskopie

Zunächst fällt bei der Anpassung der Linienprofile an die C 1s-Spektren auf, dass mit den vorher bestimmten Parametern der Linienform die Übereinstimmung hin zu hohen Bedeckungen immer schlechter wird. Die Ursache ist ein Anwachsen der Intensität bei einer Bindungsenergie von etwa 287,5 eV, also im Bereich des asymmetrischen Ausläufers der on-top-Linie. In Abbildung 4.33 sind zum Vergleich Spektren mit

 $0.51~\mathrm{ML}$ (a) und mit $0.58~\mathrm{ML}$ (b, c) Bedeckung gezeigt (T = $200~\mathrm{K}$, p = $1.0 \cdot 10^{-7}~\mathrm{mbar}$). Da durch Anpassen der Parameter der beiden Linienprofile auch keine zufriedenstellende Übereinstimmung erzielt werden konnte und dadurch bei niedrigeren Bedeckungen das Ergebnis verschlechtert werden würde, wurde ein weiterer Zustand bei der Beschreibung der Spektren hinzugenommen. Das Ergebnis ist in Abbildung $4.33~\mathrm{(c)}$ dargestellt; man sieht, dass das Spektrum in diesem Fall gut durch die Modellfunktionen beschrieben wird. Die Linienform ist durch die Parameter in Tabelle $4.3~\mathrm{gegeben}$.

C 1s	$\sigma_{\rm G} \ [{ m eV}]$	$\sigma_{\rm L} \ [{\rm eV}]$	α	FWHM [eV]
neuer Zustand	0,21	1,20	0	1,24

Tabelle 4.3: Parameter der Linienform des "neuen" Zustands bei hohen Bedeckungen im C 1s-Spektrum von CO.

Im Gegensatz dazu ist in den O 1s-Spektren (nicht gezeigt) keine merkliche Veränderung der Linienform feststellbar. Der Ursprung des zusätzlichen Zustandes ist noch nicht eindeutig geklärt. Prinzipiell könnte das Auftreten eines weiteren Signals im XP-Spektrum die Besetzung eines zusätzlichen Adsorptionsplatzes bedeuten. Gegen die Adsorption auf dem hier in Frage kommenden Lochplatz ("hollow") spricht jedoch die Position des neuen Zustandes: Da die Koordination der CO-Moleküle auf on-top, bridge und hollow-Plätzen in dieser Reihenfolge zunimmt, würde man auch erwarten, dass die Bindungsenergien im Spektrum in der gleichen Reihenfolge (steigend oder fallend) auftreten. Schwer verständlich wäre dann auch die wesentlich breitere Form der neuen Linie im Vergleich zu den beiden bisherigen. Abgesehen davon liefern andere Methoden wie die Infrarot-Spektroskopie [67] oder SFG ("Sum Frequency Generation") [76] an hohen Bedeckungen von CO auf Pt(111) keine Hinweise auf die Besetzung des hollow-Platzes [67]. Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass bei der Koadsorption von CO mit D₂O deutliche Hinweise auf die Besetzung eines dritten Zustandes an C 1s-Spektren gefunden wurden. Im Gegensatz zu der Beobachtung in Abbildung 4.33 (b) tritt dabei ein Signal bei niedrigen Bindungsenergien auf (285,8 eV; siehe Abschnitt 7.2.2).

Eine alternative Erklärung ist eine Abwandlung der Linienform des *on-top-*Zustandes aufgrund geänderter Wahrscheinlichkeiten für inelastische Streuung der Photoelektronen. Ein solcher Effekt kann durch eine Änderung der Zustandsdichte in der Nähe des

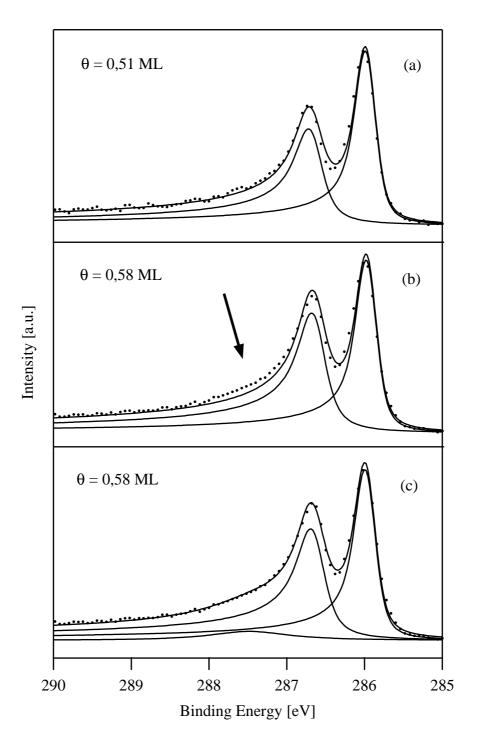


Abbildung 4.33: Spektren, zusammen mit angepassten Linienprofilen und deren Summe für verschiedene CO-Bedeckungen. Adsorption von CO erfolgte über den Gasstrahl bei $T=200~\mathrm{K},~p=1,0\cdot10^{-7}~\mathrm{mbar}.~(a)~\theta=0,51~\mathrm{ML}.~(b)~\theta=0,58~\mathrm{ML}.~(c)$ Gleiches Spektrum wie in (b), angepasst mit einer zusätzlichen Linie bei 287,5 eV.

Ferminiveaus, bedingt durch die hohe Bedeckung, hervorgerufen werden. In diesem Fall wäre die neue Linie nicht im Sinne einer neuen Spezies auf der Oberfläche zu interpretieren, sondern eher als eine Korrektur der Linienform bei hohen Bedeckungen. Da die Änderung im Spektrum relativ scharf lokalisiert ist (287,5 eV, unabhängig von θ), kann man hier eventuell von einem Satelliten sprechen, der durch eine diskrete Änderung der inelastischen Streuwahrscheinlichkeit hervorgerufen wird. Jedoch bleibt die Natur der neuen Linie auf Grundlage der vorliegenden Datenbasis noch unklar.

Da bisher alle C 1s-Spektren mit zwei Zuständen beschrieben wurden, ist es sinnvoll, zunächst einen Vergleich zwischen den Auswertungen mit zwei bzw. drei Linienprofilen anzustellen. Dazu sind in Abbildung 4.34 die einzelnen Bedeckungen (a) und die Gesamtbedeckung (b) während der Adsorption bei 200 K (p = $1.0 \cdot 10^{-7}$ mbar) jeweils für beide Auswertungsmethoden als Funktion der Zeit dargestellt. Man sieht, dass die Intensität des "neuen" Zustands zu Beginn der Adsorption nahezu null ist und dann mit der Zeit leicht ansteigt. Der Skalierungsfaktor zur Bedeckungseichung wurde dabei willkürlich gleich dem für die on-top-Spezies gewählt. Die bridge-Bedeckung ist, sobald sie den Wert 0,25 ML erreicht hat, nahezu konstant bzw. nimmt sogar leicht ab und wird offensichtlich nicht von der Art der Auswertung beeinflusst. Die on-top-Bedeckung nimmt, wie erwähnt, auch für Gesamtbedeckungen über 0,5 ML stetig zu, wobei sie durch Einführen des dritten Zustands etwa soviel Intensität verliert, wie der "neue" Beitrag gewinnt. Demzufolge bleibt die Gesamtintensität von der Methode der Auswertung annähernd unverändert; mit drei Zuständen fällt sie am Ende des Adsorptionsexperiments um etwa 0,01 ML höher als bisher aus. Nimmt man an, dass die Intensität der neuen Linie wie oben erläutert keinen neuen Zustand darstellt, sondern zur on-top-Intensität addiert werden kann, so ist der Unterschied im Ergebnis der beiden Methoden vernachlässigbar; die bisherigen Ergebnisse wurden also nicht durch die Art der Auswertung beeinflusst.

Einfluss der Temperatur bei hohem Druck

Bei den bisher präsentierten Ergebnissen wurde keine Sättigung der Bedeckung erreicht, d.h. gegen Ende der Messungen befand sich die Gesamtbedeckung stets noch im Anstieg. Um gezielt den Bereich hoher Bedeckungen zu untersuchen, wurden Adsorptionsexperimente mit einem hohen Druck $(1,3\cdot 10^{-6} \text{ mbar})$ durchgeführt, um in relativ kurzen Zeiten hohe Dosierungen zu erreichen. Bei der gegebenen Zeitauflösung der XPS-Messung von etwa 1 s ist dabei der schnelle Anstieg auf 0,5 ML zu Beginn nicht

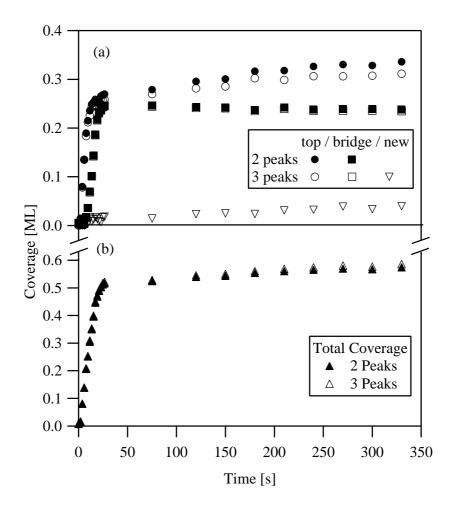


Abbildung 4.34: Adsorption von CO bei 200 K, $p = 1, 0 \cdot 10^{-7}$ mbar. Vergleich der Einzel- und Gesamtbedeckung bei Auswertung mit zwei (ausgefüllte Symbole) oder drei Zuständen (offene Symbole) im Spektrum. (a) Einzelbedeckungen; (b) Gesamtbedeckungen.

mehr zu beobachten. Die Ergebnisse der C 1s-Spektren nach der Auswertung mit drei Zuständen sind in Abbildung 4.35 für verschiedene Temperaturen gegen die Zeit aufgetragen, wobei als on-top-Beitrag die Summe aus der ursprünglichen on-top-Intensität und dem "neuen" Zustand verwendet wurde. Die Gesamtbedeckung am Ende der Messungen ist trotz hoher CO-Dosis noch nicht vollständig in Sättigung; möglicherweise würde bei fortgesetzter Adsorption die Bedeckung weiter zunehmen. In der Tat liegt der maximale gemessene Wert mit 0,66 ML (175 K) unter dem höchsten in der Literatur angegebenen von 0,71 ML [67]. Die maximale erreichte Bedeckung ist offensichtlich von der Temperatur abhängig (siehe dazu Abbildung 4.36), wobei tendenziell für höhere Temperaturen kleinere Bedeckungen erzielt werden. Die beiden niedrigsten Temperatu-

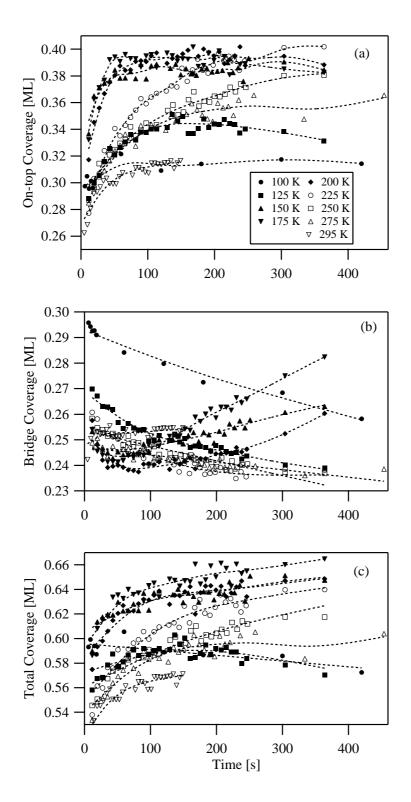


Abbildung 4.35: On-top- (a), bridge- (b) und Gesamtbedeckung (c) während der CO-Adsorption bei verschiedenen Temperaturen zwischen 100 und 295 K ($p = 1, 3 \cdot 10^{-6}$ mbar). Die on-top-Bedeckung setzt sich aus der Summe der beiden zugehörigen Intensitäten im Spektrum zusammen (siehe Text). Symbole: Messpunkte; Linien: angepasste spline-Kurven.

ren (100 K, 125 K) fallen dabei jedoch aus der Reihe: Die erreichten Bedeckungen liegen deutlich unter dem Wert bei 150 K und die Sättigung wird im Vergleich mit den anderen Temperaturen schon nach relativ kleinen Dosen erreicht. Möglicherweise verhindert eine eingeschränkte Beweglichkeit der Adsorbatmoleküle die Einstellung einer geordneten Phase bei hohen Bedeckungen, was sich auf die Sättigungsbedeckung auswirkt (siehe auch Seite 116). Der Verlauf der platzspezifischen Bedeckungen in Abbildung 4.35 (a, b) bestätigt die bisherigen Beobachtungen: Die Zunahme der Bedeckung geschieht hauptsächlich auf on-top-Plätzen, während die bridge-Bedeckung für $\theta > 0.5$ ML im Wesentlichen konstant bleibt (Man beachte die unterschiedlichen Skalierungen in (a) und (b)!). Auf den genauen Verlauf von θ_b wird noch weiter unten eingegangen.

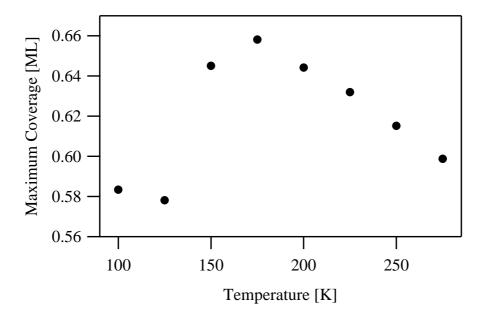


Abbildung 4.36: Maximalbedeckungen aus Abbildung 4.35 (c) (gemittelt jeweils über die letzten vier Datenpunkte) in Abhängigkeit von der Temperatur.

Um die Natur des "neuen" Zustands etwas näher zu beleuchten, ist in Abbildung 4.37 dessen Intensität gegen die des ursprünglichen on-top-Zustands für die untersuchten Temperaturen aufgetragen. Im Rahmen der auf dieser Skala erheblichen statistischen Schwankungen sind die Datenpunkte mit einem linearen Zusammenhang vereinbar; passt man einzeln für jede Temperatur eine Gerade an die Messdaten an, erhält man als Mittelwert der Steigungen $m=0.4\pm0.1$ und des Achsenabschnitts auf der Abszisse $a=(0.23\pm0.02)$ ML. Die Fehlergrenzen wurden dabei aus der Streuung der verschiedenen Messungen bestimmt. Dieses Ergebnis bestätigt die schon erwähnte Beobachtung, dass für $\theta_{\rm t} \leq 0.25$ ML das on-top-Signal durch ein einziges Linienprofil be-

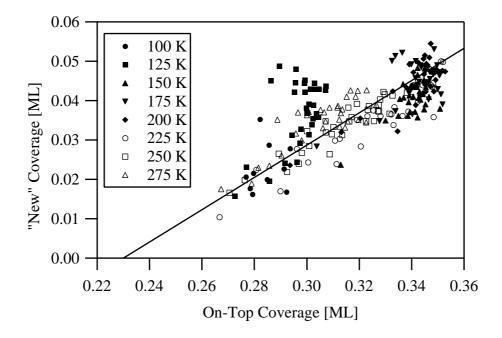


Abbildung 4.37: Intensität des "neuen" Beitrags in den Spektren gegen die on-top-Intensität während der Adsorption von CO ($p = 1.3 \cdot 10^{-6}$ mbar) für verschiedene Temperaturen zwischen 100 und 275 K. Durchgezogene Linie: mittlere angepasste Gerade.

schrieben werden kann, während erst für höhere Bedeckungen der zusätzliche Beitrag im Spektrum an Intensität gewinnt. Der "neue" Beitrag verhält sich für $\theta_{\rm t} > 0.25$ ML linear zum ursprünglichen on-top-Zustand, genauer: $\theta_{\rm neu} \propto (\theta_{\rm t} - 0.23$ ML). Dies kann als weiterer Hinweis gewertet werden, dass es sich dabei nicht um eine neue Spezies handelt, sondern lediglich um eine Veränderung der Form des on-top-Signals für Bedeckungen, die über die $c(4 \times 2)$ -Struktur hinausgehen. Über den Grund für diese Änderung kann hier nur spekuliert werden; möglicherweise kommt ein Verkippen der CO-Moleküle, wie es in Referenz [67] erwähnt wird, als Erklärung in Frage.

Zur besseren Übersicht über den Verlauf der partiellen Bedeckungen sind in Abbildung 4.38 die bridge- und die on-top-Bedeckung (letztere ist wieder die Summe aus "ursprünglichem" und "neuem" Zustand) als Funktion der Gesamtbedeckung für verschiedene Temperaturen dargestellt. Offensichtlich ist das Bedeckungsverhältnis in diesem Bereich zumindest für $T \geq 150~\rm K$ unabhängig von der Temperatur, da alle Datenpunkte im Rahmen statistischer Schwankungen aufeinander fallen. Diese Erkenntnis unterscheidet sich von der Beobachtung für $\theta < 0.5~\rm ML$ (siehe Abschnitt 4.2.3), wonach in diesem Bereich der Unterschied in den Besetzungen mit steigender Temperatur

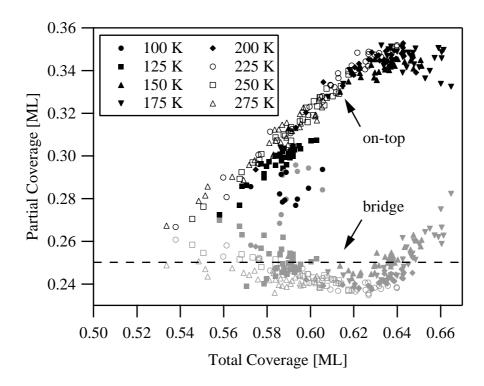


Abbildung 4.38: On-top- und bridge-Bedeckung, aufgetragen gegen die Gesamtbedeckung während der Adsorption von CO ($p = 1, 3 \cdot 10^{-6}$ mbar) für verschiedene Temperaturen. Schwarze Symbole: on-top, graue Symbole: bridge.

abnimmt. Leichte Abweichungen von den anderen Kurvenverläufen sind für T=125 K, größere für T=100 K zu verzeichnen; in diesem Temperaturbereich ist der Unterschied in den Bedeckungen der beiden Plätze geringer als bei höherer Temperatur. Der mögliche Grund für diese Abweichung wird weiter unten diskutiert.

Für $T \geq 150$ K steigt die on-top-Bedeckung von $\theta = 0,53$ ML bis $\theta = 0,62$ ML linear mit θ an, während die Besetzung von bridge-Plätzen um etwa 0,01 ML abnimmt. Für $\theta > 0,62$ ML stagniert $\theta_{\rm t}$, dafür steigt $\theta_{\rm b}$ wieder an. Dieser Verlauf widerspricht den Strukturmodellen, die von Persson et al. [67] aus Monte-Carlo-Simulationen und LEED-Strukturen gefolgert wurden. Demnach sollte $\theta_{\rm b}$ ab einer Gesamtbedeckung von 0,5 ML stetig abnehmen: Für die c($\sqrt{3} \times 5$)rect-Struktur ($\theta = 0,6$ ML) wird $\theta_{\rm b} = 0,2$ ML angegeben, für $\theta = 0,67$ ML (c($\sqrt{3} \times 3$)rect) beträgt $\theta_{\rm b}$ noch 0,17 ML und für $\theta = 0,71$ ML (c($\sqrt{7} \times 3$)rect) nur 0,14 ML. Der in den hier präsentierten Daten beobachtete Anstieg der bridge-Intensität ist mit diesen Modellen nicht vereinbar, die eine streifenartige Struktur aus abwechselnden Bereichen mit hoher on-top- bzw. bridge-Bedeckung vorschlagen (siehe Abbildung 4.39 für die c($\sqrt{3} \times 5$)rect-Struktur). Allerdings bestimmten Persson et al. [67] die angegebenen partiellen Bedeckungen nicht direkt, sondern es

handelt sich dabei um Annahmen, mit denen sich die beobachteten LEED-Bilder erklären lassen. Aufgrund der XPS-Ergebnisse sind die bisher bekannten Strukturmodelle zu überdenken. Da die hier gezeigten Daten keine detaillierte Beschreibung der Geometrie auf der adsorbatbedeckten Oberfläche erlauben, wären weitere Untersuchungen zur Strukturbestimmung, etwa LEED-I-V Messungen oder Photoelektronenbeugung, wünschenswert.

LEED

Das LEED-Beugungsmuster, das von Biberrian et al. [77] als $c(\sqrt{3} \times 5)$ rect-Struktur (siehe Abbildung 4.39) identifiziert und auch von Persson et al. [67] beobachtet wurde, konnte reproduziert werden. Es ist in Abbildung 4.40 (a) zu sehen und wurde bei einer Bedeckung von 0,63 ML, die durch XPS ermitttelt wurde, nach der Adsorption von CO bei 200 K aufgenommen. Für etwas geringere Bedeckungen bei 200 K (0,55 ML) sind Beugungsmuster mit verschwommenen Reflexen zu beobachten (b). Diese Strukturen sind sehr empfindlich gegenüber dem Elektronenstrahl und wandeln sich in kurzer Zeit (< 60 s) in die $c(4 \times 2)$ -Struktur um. Die Existenz solcher Übergangsstrukturen wurde schon von Steininger et al. [65] berichtet. Die anderen Beugungsbilder in [67] konnten in dieser Arbeit nicht beobachtet werden, was möglicherweise daran liegt, dass hier zu geringe Dosierungen verwendet wurden oder ein zu hoher Elektronenstrom die Strukturen sehr schnell verändert hat.

Vergleich verschiedener Drücke

Um schließlich noch den Einfluss des Drucks im Bereich hoher Bedeckungen zu untersuchen, sind in Abbildung 4.41 bzw. 4.42 die Bedeckungen der beiden Plätze während der Adsorption bei 100 bzw. 200 K für verschiedene Drücke aufgetragen; außer für den

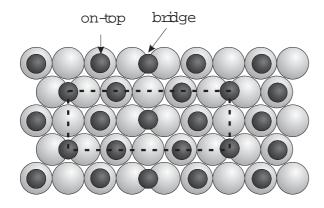
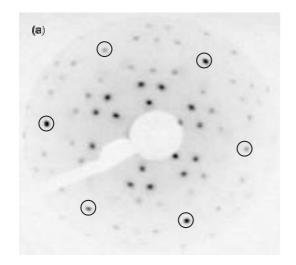


Abbildung 4.39: Strukturvorschlag für die $(c(\sqrt{3} \times 5)\text{rect-Struktur nach})$ Referenz [67].



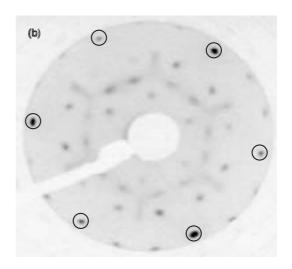


Abbildung 4.40:

LEED-Beugungsmuster nach CO-Adsorption bei 200 K. (a) $(c(\sqrt{3} \times 5)\text{rect-Struktur}, \theta)$ = 0,63 ML (aus XPS), U = 95 V. (b) $\theta = 0,55$ ML, U = 60 V. Kreise: Substratreflexe.

höchsten Druck sind diese Daten aus Abbildung 4.13 entnommen.

Bei beiden Temperaturen treten leichte Abweichungen (< 0,02 ML) zwischen den unterschiedlichen Messungen auf, ohne dass jedoch eine klare Systematik erkennbar wäre. Bei 200 K ist für Drücke über $2,0\cdot 10^{-9}$ mbar bei $\theta=0,5$ ML eine Differenz von $\theta_{\rm t}-\theta_{\rm b}\approx 0,02$ ML festzustellen, die beim niedrigsten Druck per definitionem⁹ (c(4×2)-Struktur) nicht vorhanden ist. Auch bei 100 K tritt diese Differenz auf, allerdings mit umgekehrtem Vorzeichen: hier ist für $\theta=0,5$ ML die bridge-Bedeckung größer als die auf on-top.

Diese schon oben erwähnten Abweichungen bei Temperaturen nahe 100 K deuten möglicherweise auf einen Nichtgleichgewichtseffekt in der Platzbesetzung hin, der für Bedeckungen unter 0.35 ML ausgeschlossen werden konnte (Abschnitt 4.2.2). Da die CO-Moleküle bekanntermaßen auch bei 100 K eine hohe Beweglichkeit besitzen [57,58], bietet sich folgende Erklärung an: Die Gleichgewichtskonfiguration auf der Oberfläche durchläuft bei Erhöhung der Bedeckung auf über 0.5 ML einen Phasenübergang, der eine starke Umordnung der $c(4\times2)$ -Struktur und damit einen erheblichen Massentransport mit sich bringt. Durch die hohe Bedeckung wird zusätzlich der Umordnungsprozess behindert, sodass relativ hohe Temperaturen (oder lange Zeitspannen) nötig wären, um das thermodynamische Gleichgewicht zu erreichen. Denkbar ist auch, dass der Phasenübergang nur an Domänengrenzen ablaufen kann, was die Umordnung zusätzlich

⁹Unter diesen Bedingungen wurde die Bedeckungsskala für beide Plätze geeicht (siehe Abschnitt 4.2.1); deswegen kann keine Differenz erwartet werden.

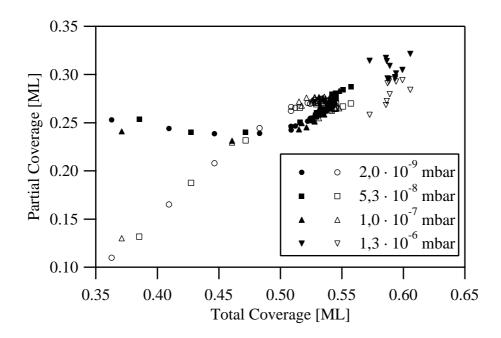


Abbildung 4.41: On-top- (ausgefüllte Symbole) und bridge-Bedeckung (offene Symbole) während der Adsorption bei 100 K für verschiedene Drücke.

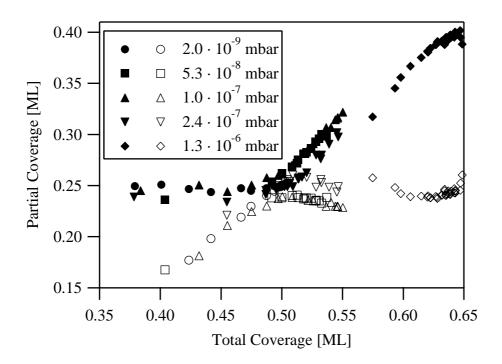


Abbildung 4.42: Wie Abbildung 4.41, nur für 200 K.

verlangsamen würde. Da die Gleichgewichtseinstellung zwischen on-top- und bridge-Bedeckung bei kleinen Bedeckungen keinem vergleichbaren Mechanismus unterliegt, reicht die Beweglichkeit bei 100 K aus, um in diesem Fall das Gleichgewicht herzustellen. Auf der Grundlage der vorliegenden Daten muss diese Interpretation allerdings noch als Spekulation angesehen werden; zur Bestätigung wären weitere Experimente nötig wie etwa eine Erhöhung der Temperatur, nachdem bei 100 K eine hohe Bedeckung adsorbiert wurde.

4.2.9 Gittergas-Simulation

Das Modell, mit dem in den vorangegangenen Abschnitten die Messdaten erklärt und ausgewertet wurden, beinhaltet in manchen Punkten relativ grobe Näherungen, die jedoch eine einfache Datenanalyse erst ermöglichten. Insbesondere gingen folgende vereinfachende Annahmen ein:

- Die Bindungsenergiedifferenz ΔE zwischen den beiden Adsorptionsplätzen ist bedeckungsunabhängig. Der berechnete Wert ist daher eine Art Mittelwert über den betrachteten Bedeckungsbereich.
- Wechselwirkungen zwischen adsorbierten CO-Molekülen wurden nicht explizit behandelt, sondern gingen über einen mean-field-Ansatz als bedeckungsabhängiger Anteil in die Bindungsenergie ein.
- Diese Bedeckungsabhängigkeit wurde in erster Näherung durch einen linearen Zusammenhang beschrieben.
- Die maximale Zahl besetzbarer bridge- bzw. on-top-Plätze ($\theta_{\rm bm}$, $\theta_{\rm tm}$) wurde jeweils als konstant angenommen, nämlich $\theta_{\rm bm} = \theta_{\rm tm} = 1/4$, obwohl diese Größen von der Bedeckung abhängen.
- Das Modell beschränkte sich auf Bedeckungen < 0,5 ML.
- Für den Haftfaktor wurde ein Kisliuk-Modell mit gleichen Haftwahrscheinlichkeiten auf on-top und bridge angenommen.

Für ein besseres Verständnis des Systems liegt es nahe, ein Modell zu entwickeln, das die Wechselwirkungen der Adsorbate untereinander explizit berücksichtigt und damit ohne die genannten Annahmen auskommt. Eine geeignete Beschreibung stellt in

diesem Fall ein sogenanntes Gittergas-Modell dar, das für dieses System im Rahmen einer Kooperation von der Arbeitsgruppe von Professor Kreuzer, Halifax entwickelt wurde [62], und dessen Ergebnisse hier zusammenfassend wiedergegeben werden.

Gittergasmodell

In einem Gittergas-Modell (siehe z.B. [78]) werden die adsorbierten Teilchen wie ein zweidimensionales Gas behandelt, wobei die Positionen der Moleküle auf die vorhandenen Gitterplätze beschränkt sind; in diesem Fall sind das pro Einheitszelle des Substratgitters ein on-top- und drei bridge-Plätze. Wie in der vereinfachten Beschreibung der vorangegangenen Abschnitte setzt sich die Gesamtenergie des Systems aus der Summe der freien Adsorptionsenergien F_t bzw. F_b auf den besetzten Plätzen zusammen¹⁰. Zusätzlich werden jetzt jedoch die Wechselwirkungen benachbarter CO-Moleküle berücksichtigt: Da ein zu geringer Abstand zwischen den Adsorbaten unrealistisch wäre, wird die Adsorption auf Plätzen, die näher als eine Gitterkonstante an einem besetzten Platz liegen, ausgeschlossen. Benachbarte CO-Moleküle tragen mit der Wechselwirkungsenergie V_n^{tt} , V_n^{tb} oder V_n^{bb} zur Gesamtenergie bei, je nachdem, ob die Wechselwirkung zwischen CO-Molekülen auf zwei on-top-, einem on-top- und einem bridge-, oder zwei bridge-Plätzen betrachtet wird. Der Index n steht dabei für den n-ten nächsten Nachbarn auf dem jeweiligen Platz. Die Hamiltonfunktion des gesamten Systems lautet [62]

$$H = \sum_{i} \left(F_{t}t_{i} + F_{b} \sum_{j=1}^{3} b_{i}^{j} \right)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{n} \sum_{i} \sum_{a_{n}}^{C_{n}} \left[V_{n}^{tt}t_{i}t_{i+a_{n}} + \sum_{j=1}^{3} \left(V_{n}^{tb}t_{i}b_{i+a_{n}}^{j} + \sum_{j'=1}^{3} V_{n}^{bb}b_{i}^{j}b_{i+a_{n}}^{j'} \right) \right]. \quad (4.24)$$

Dabei läuft der Index i über alle Einheitszellen der Oberfläche; a_n ist der Zähler der n-ten Nachbarn, deren Gesamtzahl C_n beträgt. t_i ist als Besetzungszahl des on-top-Platzes in der i-ten Einheitszelle definiert und beträgt 1 bzw. 0, je nachdem, ob der Platz besetzt ist oder nicht. Gleiches gilt für die Besetzungszahl b_i^j des j-ten bridge-Platzes (j=1,2,3) in der i-ten Einheitszelle. Die Summe über n, die Entfernung der Nachbarn, muss in der Praxis bei einem bestimmten Wert abgebrochen werden, d.h. nur eine endliche Zahl von Nachbarn wird bei der Wechselwirkung berücksichtigt.

¹⁰Diese Energien beziehen sich auf die Adsorption eines einzelnen CO-Moleküls auf einem on-topbzw. bridge-Platz.

Die freie Energie F_t kann man über die Beziehung

$$F_t = -V_t^0 - k_{\rm B} T ln \left(q_3^t q_{\rm int}^t \right) \tag{4.25}$$

durch die Bindungsenergie V_t^0 eines einzelnen Moleküls auf der Oberfläche ausdrücken (gleiches gilt für F_b) [62]. q_3^t ist die Zustandssumme der Vibrationen des Schwerpunkts eines adsorbierten Teilchens im Bezug zur Oberfläche. q_{int}^t ist die Zustandssumme der internen Freiheitsgrade des adsorbierten Teilchens.

Auf der Grundlage von Gleichung 4.24 lassen sich nun die thermodynamischen Eigenschaften des Systems in Abhängigkeit der Wechselwirkungsenergien berechnen. Für die korrekte Beschreibung von Adsorptionsprozessen muss jedoch noch ein Modell zum Verlauf des Haftfaktors angenommen werden; in diesem Fall wird von einem Precursor-Modell ausgegangen, das unterschiedliche Haftwahrscheinlichkeiten auf den beiden Adsorptionsplätzen berücksichtigt. Aufgrund der experimentellen Befunde in Abschnitt 4.2.2 kann man annehmen, dass sich die Adsorbatmoleküle im thermodynamischen Gleichgewicht befinden; daher erfolgt die weitere Rechnung über die großkanonische Zustandssumme oder, bei konstanter Gesamtbedeckung, über die kanonische Zustandssumme (siehe z.B. [31]). Die Zustandssumme kann durch die sogenannte Transfermatrix-Methode numerisch exakt berechnet werden [62]. Einen anderen Ansatz, die Konfiguration der Adsorbate auf der Oberfläche im Gleichgewicht zu bestimmen, stellt die Monte-Carlo-Simulation unter Verwendung des Metropolis-Algorithmus dar [62].

Die berechneten Systemeigenschaften, z. B. die bedeckungsabhängige Desorptionsenergie, das Verhältnis der Bedeckungen von on-top- und bridge-Plätzen oder das Auftreten geordneter Strukturen, können schließlich mit experimentellen Befunden verglichen und die Übereinstimmung kann durch Anpassen der Parameter in Gleichung 4.24 optimiert werden. So ist es möglich, neben den Adsorptionsenergien die Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen explizit zu bestimmen.

Problematisch an dieser Methode kann sich die große Zahl freier Parameter auswirken, da die Eindeutigkeit der Ergebnisse nicht garantiert werden kann. Das bedeutet, dass möglicherweise mehrere, unterschiedliche Parametersätze existieren, die alle die Messdaten hinreichend genau beschreiben. Man kann das Ergebnis jedoch überprüfen, indem man dasselbe Modell mit möglichst vielen verschiedenen Experimenten vergleicht.

Ergebnisse

Zunächst wird der Grenzwert kleiner Bedeckungen betrachtet und aus den Isothermen, die von Poelsema et al. [79] mit Heliumstreuung gemessen wurden, ein Wert von $V_t^0 = 1,54$ eV ermittelt, der einer isosteren Adsorptionswärme von 1,47 eV entspricht. Dieser Wert steht in sehr guter Übereinstimmung mit dem von $E_{\rm B}^0 = (1,43\pm0,10)$ eV, der aus den isothermen Desorptionsmessungen in Abschnitt 4.2.5 (siehe auch Referenz [61]) ermittelt wurde. Die übrigen Parameter wurden aus den XPS-Messungen zur isothermen Adsorption aus Abschnitt 4.2.3 bestimmt; dies führte qualitativ zu folgenden Erkenntnissen:

Die bevorzugte Besetzung von on-top-Plätzen bei niedrigen Bedeckungen lässt sich nur durch eine schwächere Bindung auf bridge-Plätzen, also $V_b^0 < V_t^0$, erklären. Die Tendenz zur Bildung einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ R30°-Überstruktur bei $\theta \approx 0,33$ ML (siehe Abschnitt 4.1.2) kann durch einen stark repulsiven Wert von V_1^{tt} modelliert werden. Damit sich eine $c(4 \times 2)$ -Struktur ausbilden kann, muss V_1^{bb} ebenfalls stark repulsiven Charakter haben. Allein mit diesen Wechselwirkungen würde θ_t jedoch ein ausgeprägtes Maximum für $\theta \approx 0,33$ ML durchlaufen, was im Widerspruch zu den experimentellen Befunden stünde. Dies wird durch längerreichweitige abstoßende Wechselwirkungen, etwa durch V_2^{tt} , vermieden. Um die $c(4 \times 2)$ Struktur bei $\theta = 0,5$ ML zu stabilisieren, benötigt man einen attraktiven Anteil in V_1^{tb} . V_n^{bb} muss für n = 2...5 repulsiv sein, damit für Bedeckungen um 0,5 ML θ_b größer als θ_t bleibt.

Nach Anpassung dieser Parameter lassen sich die partiellen Bedeckungen als Funktion der Gesamtbedeckung gut beschreiben, was in Abbildung 4.43 für vier verschiedene Temperaturen dargestellt ist. Für die Bindungsenergiedifferenz zwischen on-top- und bridge-Plätzen erhält man demnach einen Wert von etwa 95 meV, also mehr als doppelt soviel wie mit dem vereinfachten Modell in Abschnitt 4.2.3. Diese Diskrepanz ist insofern nicht verwunderlich, als dass der in 4.2.3 bestimmte Betrag einen Effektivwert darstellt, der den Einfluss der Wechselwirkungen enthält und über den gesamten Bedeckungsbereich gemittelt wurde.

Werden die gleichen Parameter zur Berechnung der isosteren Adsorptionswärme als Funktion der Bedeckung benutzt, so erhält man im Vergleich zu Poelsemas Daten [79] eine zu geringe Änderung mit der Bedeckung. Diese Abweichung lässt sich damit erklären, dass längerreichweitige repulsive Wechselwirkungen (n > 4) bisher abgeschnitten wurden. Sollen diese explizit berücksichtigt werden, steigt der Rechenaufwand stark an, aber die Isothermen können korrekt berechnet werden (für V_n^{bb} wurden dazu Werte

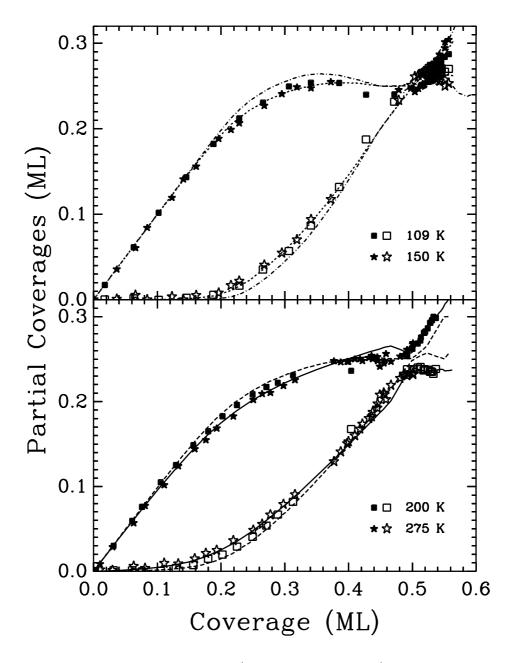


Abbildung 4.43: Bedeckung auf on-top- (ausgefüllte Symbole) und bridge-Plätzen (offene Symbole) für verschiedene Temperaturen aus zeitaufgelösten XPS-Messungen während der Adsorption von CO. Linien: Ergebnisse der Gittergas-Simulation.

bis n=10, für V_n^{tb} Werte bis n=6 mitgenommen). Ein vergleichbares Ergebnis kann mit geringerem Rechenaufwand durch einen mean-field-Beitrag der weiter entfernten Moleküle auf die Gesamtenergie (Gleichung 4.24) erzielt werden, d.h. die Wechselwirkungen werden ab n=5 nicht mehr explizit berücksichtigt. Für diesen Beitrag wird eine lineare Bedeckungsabhängigkeit $\theta V_{\text{mean-field}}$ angesetzt und $V_{\text{mean-field}}$ zu 41 meV / ML bestimmt. Dabei muss erwähnt werden, dass der Vergleich von simulierten und gemessenen TPD-Spektren mit diesem Wert noch keine gute Übereinstimmung liefert. Die Messdaten (z.B. aus [65]) können jedoch mit einem etwa halbierten $V_{\text{mean-field}} = 22$ meV reproduziert werden; die Ursache für diese Diskrepanz ist jedoch unklar. Die übrigen Parameter im Fall des mean-field-Ansatzes sind in Tabelle 4.4 aufgeführt.

n	$V_n^{tt} [\mathrm{meV}]$	$V_n^{bb} [\mathrm{meV}]$	$V_n^{tb} [\mathrm{meV}]$
1	94,8	86,1	-4,3
2	8,2	10,8	0
3	3,9	7,3	-
4	0	2,2	-

Tabelle 4.4: Wechselwirkungsenergien im Gittergasmodell.

Mit diesem Modell wurde die mittlere Adsorptionswärme und der zugehörige präexponentielle Faktor über eine Arrhenius-artige Auswertung simulierter TPD-Spektren berechnet. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.44 als Funktion der Bedeckung dargestellt. Zum Vergleich ist die Energie $E_0^t + E_1^t \theta$ gezeigt, wie sie aus den isothermen XPS-Messungen (siehe Abschnitt 4.2.5) bestimmt wurde. Man sieht, dass das Ergebnis der einfachen Auswertung nahe dem der Gittergas-Simulation liegt. Der Vorfaktor ist über einen weiten Bereich fast konstant, nimmt aber nahe 0,5 ML um etwa zwei Größenordnungen ab.

Wie erwähnt, wurde zur Berechnung der Adsorptionskinetik im Gittergas-Modell ein Precursor-Modell für den Haftfaktor angenommen. Dabei nimmt man für jeden Adsorptionsplatz einen unterschiedlichen Haftfaktorverlauf an. Die zeitabhängige Bedeckung konnte damit gut modelliert werden; eine experimentelle Überprüfung der platzspezifischen Haftfaktoren ist jedoch mit den vorliegenden Daten nicht möglich, da bei den untersuchten Temperaturen stets nur die Gleichgewichtskonfiguration auf der Oberfläche bestimmt wurde. Die relativen Haftfaktoren sind in Abbildung 4.45 für 109 und 200 K als Funktion der Bedeckung aufgetragen. Der Gesamthaftfaktor weist demnach bei etwa 0,4 ML einen Knick (109 K) bzw. ein flaches Minimum (200 K) auf. Dieses Ver-

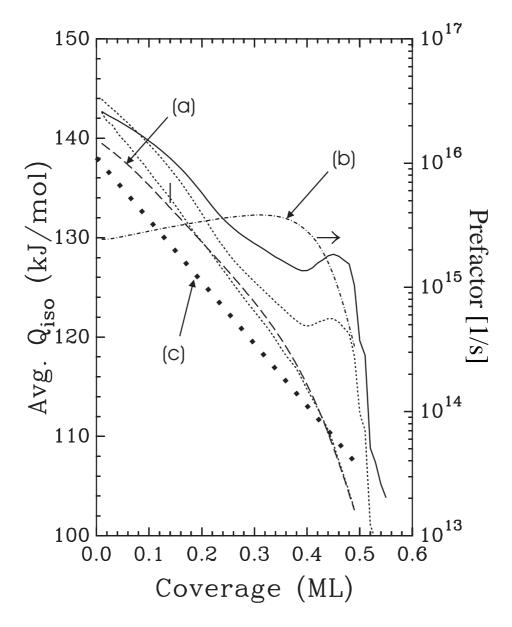


Abbildung 4.44: (Nach Referenz [62]) (a) Berechnete Adsorptionswärme aus einer Arrhenius-Auswertung simulierter TPD-Spektren (siehe [62]). (b) Zugehöriger präexponentieller Faktor. (c) $E_0^t + E_1^t \theta$ aus Abschnitt 4.2.5 (linke Ordinate). Auf die anderen Kurven soll hier nicht eingegangen werden, siehe dazu [62].

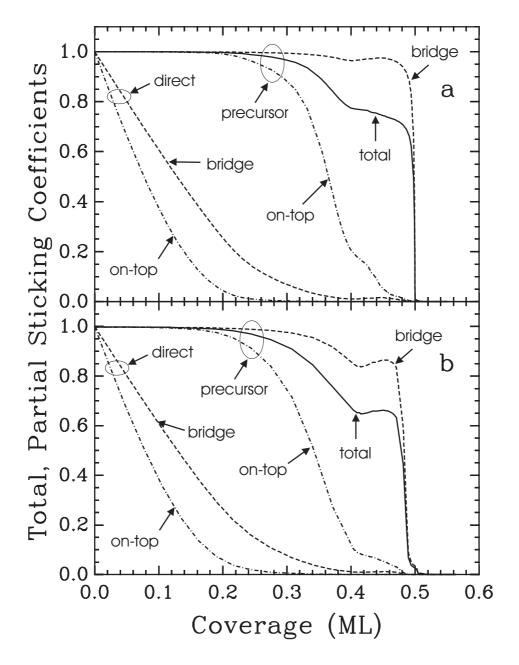


Abbildung 4.45: Berechnete platzspezifische Haftfaktoren nach dem Precursor-Modell bzw. aus direkter Haftung für 109 K (a) bzw. 200 K (b) (Nach Referenz [62]).

halten lässt sich jedoch mit den vorliegenden XPS-Messungen weder bestätigen noch verwerfen, da schon wegen des Abstandes der Datenpunkte solche feinen Strukturen in der zeitlichen Ableitung der Bedeckung nur schwer nachzuweisen wären. Auch in den Haftfaktormessungen von Liu et al. [75] nach der Methode von King und Wells [80] wurde kein vergleichbares Verhalten beobachtet.

Zusätzlich sind in Abbildung 4.45 die entsprechenden Kurven für ein Modell ohne *Precursor*, also für direkte Haftung, gezeigt. Offensichtlich ist ein solches Modell durch die experimentellen Befunde zu verwerfen, da der damit ermittelte Haftfaktor bereits bei kleinen Bedeckungen stark abfällt; nur das *Precursor*-Modell ist geeignet, die experimentellen Befunde zu erklären.

4.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die Ergebnisse zeitaufgelöster XPS-Messungen der Adsorption und Desorption von CO auf der Pt(111)-Oberfläche präsentiert. Der Einfluss des Kohlenmonoxids wurde dabei im C 1s-, O 1s- und Pt $4f_{7/2}$ -Bereich des Spektrums beobachtet. In Übereinstimmung mit der Literatur können im C 1s- und O 1s-Spektrum zwei gut getrennte Zustände, nämlich CO auf *bridge*- und auf *on-top*-Plätzen, aufgelöst werden. Im Pt $4f_{7/2}$ -Spektrum bewirkt die CO-Adsorption einen Rückgang des Oberflächenzustandes und gleichzeitig das Auftreten zweier neuer Linien, die ebenfalls mit den beiden Adsorptionsplätzen für CO identifiziert werden konnten. Der Einfluss der Photoelektronenbeugung auf die Intensitäten im C 1s- und O 1s-Spektrum wurde durch Änderung des Emissionswinkels bzw. der Anregungsenergie abgeschätzt. Die dabei beobachteten Schwankungen waren groß genug, um Abweichungen von der erwarteten Übereinstimmung von *on-top*- und *bridge*-Signal bei nomineller Gleichbesetzung zu erklären. Die weitere quantitative Auswertung beschränkte sich auf C 1s-Spektren, die im Bezug auf Trennung der Linien und Verhältnis aus Signal und Untergrund am besten geeignet waren.

Um die Kinetik der CO-Adsorption zu beleuchten, wurde zunächst eine mögliche Abhängigkeit der Platzbesetzung vom Gasdruck ($p=2\cdot 10^{-9}$ - $2.4\cdot 10^{-7}$ mbar) untersucht. Bei 109, 200 und 300 K war für $\theta<0.35$ ML keine Druckabhängigkeit zu beobachten, während für höhere Bedeckungen geringfügige Abweichungen festzustellen waren. Daraus konnte gefolgert werden, dass zumindest für $\theta<0.35$ ML im beobachteten Temperatur- und Druckbereich stets thermodynamisches Gleichgewicht in

der Platzbesetzung vorliegt. Unter dieser Voraussetzung konnten die Messdaten mittels eines einfachen phänomenologischen Modells beschrieben werden, wobei von einer bedeckungunabhängigen Bindungsenergiedifferenz ΔE zwischen beiden Plätzen ausgegangen wurde. Dabei wurde ein Wert von $\Delta E = (41 \pm 7)$ meV und ein Verhältnis der Vorfaktoren für den Platzwechsel von $\nu_{\rm tb}/\nu_{\rm bt} = 0.35 \pm 0.12$ ermittelt.

Ähnlich wie temperaturprogrammierte HREELS-Messungen von Mieher et al. [54] wurden TPXPS-Experimente durchgeführt, die mit dem gleichen Ansatz wie die Daten der Adsorption ausgewertet wurden. Dies führte bei einer Bedeckung von 0,27 ML zu einem etwas geringeren Wert von ($\Delta E = 32 \pm 4$) meV, der im Rahmen des Fehlers noch mit dem oben genannten vereinbar ist.

Um die molekulare Bindungsenergie zu bestimmen, wurden zeitaufgelöste Desorptionsexperimente bei konstanter Temperatur durchgeführt. Die Messdaten konnten gut durch ein Modell, das Desorption erster Ordnung und eine lineare Abhängigkeit der Bindungsenergie von der Bedeckung annimmt, beschrieben werden. Die daraus ermittelte Bindungsenegie im Grenzwert $\theta \to 0$, $E_{\rm b}^0 = 1,43$ eV, und der präexponentielle Faktor von $1,2\cdot 10^{15}~{\rm s}^{-1}$ stehen im Einklang mit Ergebnissen aus der Literatur. Der bedeckungsabhängige Anteil der Bindungsenergie beträgt $E_{\rm b}^1 = -0,65~{\rm eV}$ / ML; das negative Vorzeichen kann durch eine repulsive Wechselwirkung der adsorbierten Moleküle erklärt werden.

Um das bisher verwendete Modell und die ermittelten Parameter durch andere Messmethoden zu überprüfen, wurde die Desorption von CO mit temperaturprogrammierten Messungen (TPD, TPXPS) untersucht. Zum Vergleich der TPD-Spektren mit den Parametern aus den XPS-Messungen wurden mit dem einfachen Modell entsprechende Spektren simuliert, die ohne weitere Anpassung qualitativ mit den Messungen übereinstimmen. Die TPXPS-Messungen zeigten eine sehr gute Übereinstimmung hinsichtlich der Position des Desorptionsmaximums; bei höheren Bedeckungen waren geringfügige Abweichungen in der Kurvenform erkennbar.

Die zeitliche Änderung der Gesamtbedeckung während der Adsorption kann für Bedeckungen unter 0,5 ML durch ein Kisliuk-Modell beschrieben werden. Für $\theta > 0,5$ ML nimmt der Haftfaktor plötzlich stark ab; durch Vergleich mit den Ergebnissen für niedrige Bedeckungen konnten Werte von $2,7\cdot10^{-3}$ (109 K) bzw. $5,8\cdot10^{-3}$ (200 K) ermittelt werden.

Im Bedeckungsbereich zwischen 0,5 und 0,67 ML konnten die C 1s-Spektren nicht mehr gut durch die bisherigen Linienformen beschrieben werden; eine bessere Anpassung war

nur durch Hinzunahme eines weiteren Zustands bei einer Bindungsenergie von 287,5 eV möglich. Dabei handelt es sich wahrscheinlich nicht um eine neue Spezies auf der Oberfläche, sondern eher um eine Änderung der Linienform der on-top-Spezies bei hoher Bedeckung. Für $\theta > 0,5$ ML nimmt nur die on-top-Bedeckung zu, während die Belegung auf bridge leicht abnimmt. Überschreitet die Gesamtbedeckung den Wert von 0,62 ML, so nimmt θ_b wieder zu und θ_t bleibt konstant. Dieser Verlauf steht in Widerspruch zu den Strukturmodellen von Persson et al. [67], die von einer erheblichen Abnahme von θ_b für $\theta > 0,5$ ML ausgehen.

Da das einfache Modell zur Beschreibung der Adsorption von CO auf Pt(111) starke Näherungen beinhaltet, wurde schließlich das im Rahmen einer Kooperation von der Arbeitgruppe Kreuzer entwickelte Gittergasmodell [62] präsentiert, das explizit die Wechselwirkungen zwischen Adsorbatmolekülen parametrisiert. Vergleiche dieses Modells mit den Messungen und die wichtigsten Ergebnisse wurden erläutert. Die Bindungsenergiedifferenz ΔE für CO auf on-top- bzw. bridge-Plätzen beträgt demnach etwa 95 meV.

Kapitel 5

Oxidation von Kohlenmonoxid

In diesem Kapitel soll der zentrale Aspekt dieser Arbeit, nämlich die Oxidation von Kohlenmonoxid auf der Pt(111)-Oberfläche, betrachtet werden. Der Grund, warum diese Reaktion einen der meist untersuchten Oberflächenprozesse darstellt [81–88]), ist einerseits in ihrer technologischen Relevanz, z. B. bei Abgaskatalysatoren von Verbrennungsmotoren, zu suchen. Andererseits stellt sie, ähnlich wie die Adsorption von CO auf Pt(111), ein einfach zu handhabendes Modellsystem zum Verständnis von Oberflächenreaktionen dar. Die im Folgenden präsentierten Ergebnisse wurden teilweise in Referenz [89] veröffentlicht.

5.1 Grundlagen

5.1.1 Reaktionsmechanismus

In der Literatur findet man Übereinstimmung darüber, dass es sich bei der CO-Oxidation auf Platinoberflächen um eine aktivierte *Langmuir-Hinshelwood*-Reaktion handelt, also um eine Reaktion, die zwischen bereits adsorbierten Teilchen auf der Probenoberfläche stattfindet [81,82,90,91]. Die Gesamtreaktion, ausgehend von Molekülen in der Gasphase, lässt sich dann in folgende Teilschritte zerlegen [82]:

• Adsorption von molekularem Sauerstoff und CO:

$$O_2 \rightarrow O_{2,ad}$$

$${\rm CO} \ \rightarrow \ {\rm CO}_{\rm ad}$$

• Dissoziation des Sauerstoffs:

$$O_{2,ad} \rightarrow 2O_{ad}$$

• Reaktion:

$$O_{ad} + CO_{ad} \rightarrow CO_{2,ad}$$

• Desorption von CO₂:

$$CO_{2,ad} \rightarrow CO_2$$

Um die Kinetik der eigentlichen Reaktion (dritter Teilschritt) beobachten zu können, ist es sinnvoll, im Experiment die Einflüsse anderer Teilprozesse möglichst auszuschalten. Damit die Adsorption und Dissoziation von Sauerstoff nicht berücksichtigt werden muss, wurde bei den hier vorgestellten Experimenten die Oberfläche zunächst mit atomarem Sauerstoff belegt und auf diese dann CO adsorbiert (siehe zum Beispiel [84, 87, 92–95]). In diesem Fall sind die Adsorption und die Diffusion von CO die einzigen zusätzlichen limitierenden Faktoren für die Reaktionsrate. Das Reaktionsprodukt CO₂ desorbiert sehr schnell bei Temperaturen, bei welchen die Reaktion beobachtbar ist [96] und kann somit keine Adsorptionsplätze für CO blockieren. Die Ad- und Desorption von CO₂ wird in Kapitel 6 noch genauer behandelt.

5.1.2 Ratengleichung

Allgemein kann man die Reaktionsrate einer Langmuir-Hinshelwood-Reaktion durch folgende Ratengleichung beschreiben [97]:

$$\dot{\theta}_{\rm O} = -k \cdot f(\theta_{\rm O}, \theta_{\rm CO}), \tag{5.1}$$

wobei mit θ_{O} und θ_{CO} die Bedeckungen von atomarem Sauerstoff bzw. CO gemeint sind. k ist die Reaktionskonstante, für deren Temperaturabhängigkeit ein Arrhenius-Gesetz angenommen wird:

$$k = \nu \exp\left(-\frac{E_{\rm a}}{k_{\rm B}T}\right) \tag{5.2}$$

 $E_{\rm a}$ ist dabei die Aktivierungsenergie der Reaktion und ν der zugehörige präexponentielle Faktor. Die Funktion $f(\theta_{\rm O}, \theta_{\rm CO})$ in Gleichung 5.1 hängt außer von den beiden Bedeckungen auch von der lokalen Anordnung der Moleküle auf der Oberfläche ab.

5.1. GRUNDLAGEN 131

Beispielsweise kann man unter der Annahme einer isotropen Verteilung eine Reaktionsordnung von eins in beiden Reaktanden ansetzen [87] und Gleichung 5.1 wird zu

$$\dot{\theta}_{\rm O} = -k^* \cdot \theta_{\rm O} \theta_{\rm CO}. \tag{5.3}$$

Man sieht also, dass für die Bestimmung der Rate k^* und damit auch von $E_{\rm a}$ und ν zunächst ein Modell für die Reaktionskinetik in Form der Funktion $f(\theta_{\rm O}, \theta_{\rm CO})$ gefunden werden muss. Die Gültigkeit des Modells kann durch Vergleich mit zeitaufgelösten Messungen überprüft werden.

5.1.3 Sauerstoff

Um die Reaktion wie erwähnt zu untersuchen, muss zunächst die Oberfläche mit atomarem Sauerstoff belegt werden. Sauerstoff (O_2) adsorbiert bei etwa 100 K molekular auf der Oberfläche [98], wobei nach etwa 2,4 L die Sättigung erreicht wird [99]. Der Anfangshaftfaktor von O_2 wird mit $S_0 = 0,29$ bei 87 K angegeben [100]. Anschließendes Erhöhen der Probentemperatur auf rund 160 K führt zur teilweisen Desorption des Sauerstoffs; der verbleibende Sauerstoff liegt dann in dissoziierter Form vor. Im LEED beobachtet man eine diffuse $p(2\times 2)$ -Struktur, die durch Heizen bis 300 K scharf wird [98]. Die Bedeckung der $p(2\times 2)$ -Phase wird mit 0,25 ML angegeben, wobei die Sauerstoffatome auf dreifach-koordinierten fcc-Lochplätzen gebunden sind [98,101]. Die geometrische Anordnung auf der Oberfläche ist in Abbildung 5.1 (a) skizziert. Alternativ kann eine $p(2\times 2)$ -Struktur auch durch Adsorption von Sauerstoff bei einer höheren Temperatur bis zur Sättigung (300 K; 200 L) präpariert werden [84].

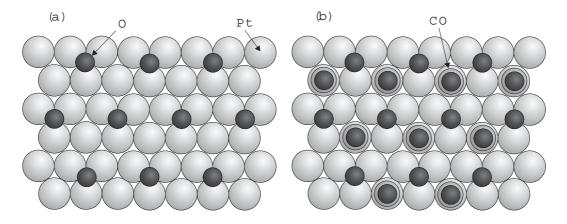


Abbildung 5.1: (a) Realraummodell der $p(2\times 2)$ -Struktur von atomarem Sauerstoff auf Pt(111), nach [98]. (b) Gemischte (CO+O)-(2×2)-Phase nach [102] bzw. [103].

5.1.4 Koadsorption bei tiefen Temperaturen

Wird CO bei etwa 100 K auf eine O-p(2×2)-Lage auf Pt(111) adsorbiert, ergeben HREELS- [85, 104] und IRAS-Untersuchungen [105] übereinstimmend, dass CO ausschließlich on-top-Plätze besetzt. Bridge-Plätze, die im Fall der reinen Pt(111)-Oberfläche von CO-Molekülen besetzt werden (siehe Kapitel 4), sind offenbar durch die Anwesenheit des atomaren Sauerstoffs blockiert. Dabei ist zu erwähnen, dass bei Temperaturen um 100 K keine Reaktion beobachtet wird [84,94].

Die Sättigungsbedeckung von CO, die auf der sauberen Oberfläche mit 0,71 ML angegeben wird [67], wird durch Vorbelegung mit atomarem Sauerstoff verringert. Kostov et al. [104] bestimmten die maximale CO-Bedeckung auf der O-(2×2)-Struktur bei 120 K mit TPD-Messungen zu 0,5 ML, wobei dieser Wert mit einer Dosis von etwa 10^5 L erreicht wurde. Bei dieser Bedeckung wären also zwei CO-Moleküle in einer $p(2\times2)$ -Einheitszelle vorhanden. Mit einer Kombination aus TPD- und Haftfaktormessungen erhielten Xu et al. [93] eine niedrigere Maximalbedeckung von knapp 0,4 ML bei 170 K; allerdings war bei diesen Messungen die CO-Dosis mit etwa 1 L wesentlich niedriger als in Kostovs Arbeit. Die im LEED beobachtete (2×2) -Symmetrie der Sauerstofflage ändert sich nicht mit der CO-Bedeckung; daher geht man von der Existenz einer gemischten (CO+O)- $p(2\times2)$ -Phase aus [104,105]. Ein Realraummodell der Mischphase mit $\theta_O = \theta_{CO} = 0,25$ ML wird von Bleakley et al. [102] bzw. Alavi et al. [103] auf der Grundlage von Dichtefunktionalrechnungen angegeben; es ist in Abbildung 5.1 (b) dargestellt.

Vergleicht man den Anfangshaftfaktor S_0 von CO auf sauberem Pt(111) mit dem auf der O-p(2×2)-vorbelegten Oberfläche, ergeben sich keine wesentlichen Unterschiede durch die Anwesenheit von Sauerstoff. Xu et al. [93] fanden nur eine leichte Änderung von S_0 durch die Anwesenheit von 0,25 ML Sauerstoff bei 170 K; in beiden Fällen liegt der Wert nahe 0,8, wobei keine genaueren quantitativen Angaben gemacht werden. Dieses Ergebnis wurde von Kostov et al. [104] bestätigt.

5.1.5 Reaktionskinetik

In der Literatur finden sich verschiedene Methoden, mit denen die Kinetik der CO-Oxidation untersucht wurde; wie erwähnt wird hier von einer sauerstoffvorbelegten Oberfläche ausgegangen. In einer Studie von Gland et al. [84] wurde mittels Massenspektrometrie der Partialdruck des desorbierenden Kohlendioxids gemessen, während

wie bei einem TPD-Experiment die Probentemperatur linear erhöht wurde. Aus den daraus ermittelten Reaktionsisosterenwurde die Aktivierungsenergie E_a der Reaktion in Abhängigkeit der Gesamtbedeckung von atomarem Sauerstoff und CO bestimmt; sie variiert demnach zwischen 1,72 eV für geringe und 0,70 eV für höhere Bedeckungen. In neueren Untersuchungen, ebenfalls mit der Methode der CO₂-Partialdruckmessung, ermittelten Zaera und Mitarbeiter [93,94] einen davon stark abweichenden Wert von 0,39 eV für den Grenzfall kleiner Bedeckungen aus isothermen Experimenten. Ahnlich wie Gland et al. [84] stellten sie dabei eine starke Abnahme der Aktivierungsenergie mit der Bedeckung fest, wobei in diesem Fall für die Auswertung ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung (siehe Gl. 5.3) in Bezug auf beide Bedeckungen angenommen wurde. Dieses Modell steht jedoch im Widerspruch zu der Vermutung von Gland et al. [84], dass die Reaktion ausschließlich an den Rändern von kompakten Inseln aus atomarem Sauerstoff und CO stattfindet. In einer neueren Arbeit bestätigten Wintterlin und Mitarbeiter [87,95] diese Annahme mit ihren zeitaufgelösten STM- ("Scanning Tunneling Microscopy") Ergebnissen, woraus eine Reaktionsordnung von etwa 0,5 bezüglich des Sauerstoffs resultiert. Diese Messung widerlegt die Folgerung von Akhter et al. [106] aus Experimenten mit verschiedenen Sauerstoffisotopen, dass die Reaktion innerhalb einer gemischten CO-O-Koadsorptionsphase stattfindet. Wintterlin et al. [87] berechneten aus ihren Ergebnissen eine Aktivierungsenergie von 0,49 eV, die nicht von der Sauerstoffbedeckung abhängt.

Spektroskopische Untersuchungen, die Informationen über verschiedene Adsorptionsplätze liefern würden, sind bisher nur für statische Experimente, etwa bei niedrigen Temperaturen verfügbar [85, 104, 105] und geben daher keinen Aufschluß über die Reaktionskinetik.

5.2 Ergebnisse

5.2.1 Spektroskopie

Für die Beobachtung der CO-Oxidation in XP-Spektren bietet sich in erster Linie der O 1s-Bereich an, da dort alle vorhandenen Spezies (CO auf bridge- bzw. on-top-Plätzen; atomarer Sauerstoff) gleichzeitig detektiert werden können. Dennoch ist es in manchen Fällen sinnvoll, C 1s-Spektren, aus denen nur Informationen über die beiden CO-Spezies erhalten werden können, zum Vergleich heranzuziehen.

O 1s-Spektren

Zunächst wurde die Adsorption von CO auf der O-p(2×2)-vorbelegten Oberfläche in den O 1s-Spektren untersucht. Die Sauerstofflage wurde ähnlich wie in 5.1.3 beschrieben präpariert: Die mit 20 L O_2 bei 120 K gesättigte Oberfläche wurde auf 300 K geheizt; nach Abkühlung auf etwa 100 K war im LEED das scharfe Beugungsmuster der p(2×2)-Struktur zu sehen (siehe Abbildung 5.2). In Abbildung 5.3 (a) ist das zu-

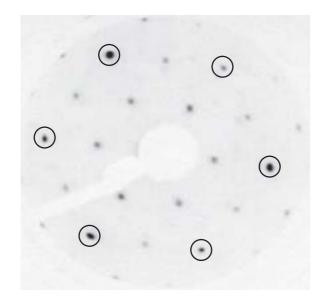


Abbildung 5.2: LEED-Beugungsbild der $p(2\times 2)$ -Struktur von atomarem Sauerstoff auf Pt(111) (T=100~K,~U=100~V). Die Substratreflexe sind durch Kreise markiert. Zur Präparation: siehe Text.

gehörige O 1s-Spektrum (fett) dargestellt: Das Spektrum besteht aus einer einzigen, asymmetrischen Linie bei einer Bindungsenergie von (529,91 \pm 0,03) eV¹, in sehr guter Übereinstimmung mit der Beobachtung von Puglia et al. [107]. Dosiert man nun CO bei 100 K aus dem Hintergrund mit einem Druck von 4,4 · 10⁻⁹ mbar, entwickelt sich bei 532,86 eV ein weiterer Zustand im Spektrum, der, wie aus Abschnitt 4.2.1 bekannt ist, mit CO auf on-top-Plätzen identifiziert werden kann. Mit zunehmender Intensität verschiebt sich dieser Zustand geringfügig um 0,1 eV in Richtung höherer Bindungsenergien; die exakten Werte sind in Abbildung 5.4 (ausgefüllte Symbole) dargestellt. Zum Vergleich: In Abwesenheit von atomarem Sauerstoff beträgt die Bindungsenergie des on-top-Zustands 532,81 - 532,89 eV (für $\theta_{\rm CO} \rightarrow 0$ bis $\theta_{\rm CO} = 0,5$ ML, siehe auch Abschnitt 4.2.1). Man sieht zudem, dass während des Adsorptionsprozesses auch die Bindungsenergie des Sauerstoffsignals (offene Symbole) nicht exakt konstant ist, sondern leicht (um 0,05 eV) zu niedrigeren Werten verschiebt. Die Intensität der Sauerstofflinie wird durch die Adsorption von CO nur geringfügig (< 10 %) gedämpft (siehe Abschnitt 5.2.3 für eine quantitative Beschreibung), was in Einklang mit der

¹Alle Bindungsenergien wurden durch Anpassen von Linienprofilen an die Datenpunkte bestimmt, siehe Seite 140.

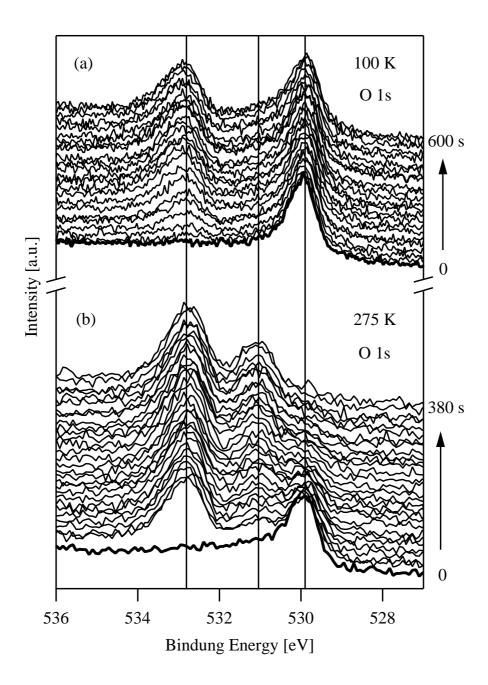


Abbildung 5.3: (a) O 1s-Spektren (Normalemission) während der Adsorption von CO auf eine O-p(2×2)-vorbelegte Pt(111)-Oberfläche. $T=100~K,~p_{CO}=4,4\cdot10^{-9}~mbar,$ Messzeit pro Spektrum: $\sim 5~s.$ (b) wie (a) mit $T=275~K,~p_{CO}=1,3\cdot10^{-6}~mbar,$ Messzeit pro Spektrum: $\sim 13~s.$ Senkrechte Linien: Positionen der Sauerstofflinie in Abwesenheit von CO und der beiden CO-Linien am Ende der Reaktion.

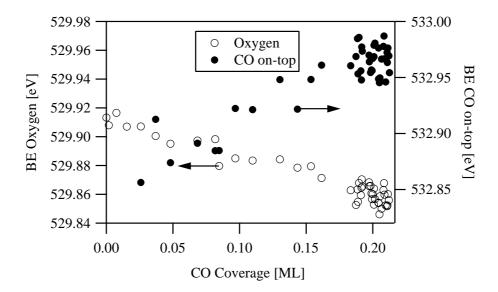


Abbildung 5.4: O 1s-Bindungsenergien für die CO-Adsorption auf O- $p(2\times 2)$ bei 100 K aus quantitativer Auswertung der Spektren in Abbildung 5.3 (a). Offene Symbole: Atomarer Sauerstoff; ausgefüllte Symbole: CO (on-top).

berichteten Beobachtung steht, dass bei dieser Temperatur keine Reaktion stattfindet [84,94]. Der Zustand bei einer Bindungsenergie von etwa 531,1 eV, den man bei der Besetzung von bridge-Plätzen durch CO erwarten würde, wird nicht beobachtet, da diese Plätze bekanntermaßen durch atomaren Sauerstoff blockiert werden [85].

Bringt man CO bei Temperaturen über 275 K auf die sauerstoffvorbelegte p(2×2)-Fläche, so findet eine messbare Reaktion statt (siehe Abbildung 5.3 (b)): Das Sauerstoffsignal nimmt hier mit der Zeit ab, während ein Zustand bei 530,93 eV (CO auf bridge) parallel dazu zunimmt. Da in diesem Fall mit dem Molekularstrahl ein hoher CO-Druck (1,3 · 10⁻⁶ mbar) erzeugt wurde, hat der on-top-Zustand des Kohlenmonoxids bereits im ersten Spektrum nach Anschalten des Strahls eine hohe Intensität. CO₂, welches als Reaktionsprodukt entsteht und bei etwa 532,8 eV im Spektrum auftreten würde, wird nicht beobachtet, da es bei dieser Temperatur sehr schnell desorbiert [96] (siehe dazu Kapitel 6). Die Bindungsenergien der Beiträge im Spektrum ändern sich während der Reaktion geringfügig, was in Abbildung 5.5 als Funktion der Sauerstoffbedeckung dargestellt ist: Der CO-on-top-Zustand verschiebt sich im Verlauf der Reaktion (d.h. mit abnehmender Sauerstoffbedeckung) um 0,10 eV zu geringerer Bindungsenergie, während der bridge-Zustand um etwa den gleichen Betrag zu höherer Energie wandert. Die Sauerstofflinie (nicht dargestellt) zeigt nach einem geringen Abfall der Bindungsenergie um 0,03 eV direkt nach Öffnen des CO-Strahls keine weiteren Ver-

schiebungen. Änderungen der Bindungsenergie in der hier genannten Größenordnung können durch Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen erklärt werden.

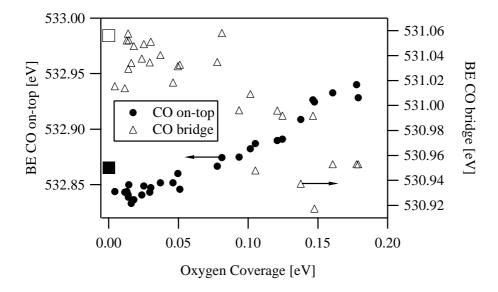


Abbildung 5.5: O 1s-Bindungsenergien für die CO-Adsorption auf O-p(2×2) bei 275 K aus quantitativer Auswertung der Spektren in Abbildung 5.3 (b). Ausgefüllte Symbole: CO (on-top); offene Symbole: CO (bridge). Quadratische Symbole stellen die Bindungsenergie von CO auf on-top (ausgefüllt) und bridge (offen) in Abwesenheit von Sauerstoff für $\theta_{\text{CO}} = 0.5$ ML dar (siehe dazu Abbildung 4.6, S. 69).

C 1s-Spektren

Kohlenmonoxid lässt sich während der Koadsorption bzw. Reaktion auch in den C 1s-Spektren beobachten, die in Abbildung 5.6 für den Fall der Adsorption bei 100 K und einem Druck von $4.4 \cdot 10^{-9}$ mbar dargestellt sind. Wie in den entsprechenden O 1s-Spektren ist im Wesentlichen nur das Anwachsen des Signals von CO auf on-top-Plätzen bei einer Bindungsenergie von etwa 286,8 eV (siehe Kapitel 4 oder Referenz [61]) zu beobachten. Bei höheren Dosen entsteht noch ein kleineres Signal bei rund 286,1 eV, das mit CO auf bridge-Plätzen identifiziert werden kann. Dass sich in diesem Fall kleine Mengen CO auf bridge-Plätzen im Spektrum eher bemerkbar machen als in der O 1s-Region, ist nicht verwunderlich: In Letzterer überlappt ein schwaches bridge-Signal stärker mit den benachbarten on-top- und Sauerstoff-Linien. Die Belegung einer geringen Anzahl von bridge-Plätzen durch CO (etwa 0,02 ML, siehe Abschnitt 5.2.3) kann durch eine nicht vollständig geschlossene $p(2\times2)$ -Sauerstofflage erklärt werden.

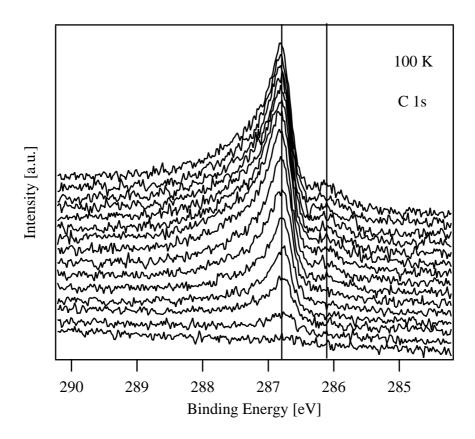


Abbildung 5.6: C 1s-Spektren ($h\nu=380$ eV) während der Adsorption von CO auf die O- $p(2\times2)$ -vorbelegte Pt(111) Oberfläche. T=100 K, $p_{CO}=4.4\cdot10^{-9}$ mbar, Messzeit pro Spektrum: ~13 s.

Die exakte Bindungsenergie des CO-on-top-Signals im Verlauf der Adsorption ist in Abbildung 5.7 dargestellt; sie nimmt mit steigender Bedeckung um etwa 0,06 eV zu. In der Abbildung ist zum Vergleich die Bindungsenergie bei Adsorption auf der sauberen Pt(111)-Oberfläche zu sehen.

C 1s-Spektren, die bei höheren Temperaturen während der Reaktion aufgenommen wurden, zeigen wie die O 1s-Spektren eine Zunahme des bridge-Signals. Die Positionen der beiden Linien bei 295 K sind in Abbildung 5.8 dargestellt. Die CO-on-top-Linie (ausgefüllte Symbole) verschiebt demnach von 286,76 eV zu Beginn der Reaktion um 0,06 eV hin zu kleineren Bindungsenergien, bis kein atomarer Sauerstoff mehr vorhanden ist und damit eine hohe CO-Bedeckung auf bridge-Plätzen vorliegt. Ein CO₂-Signal, das hier nicht beobachtet wird (siehe oben), wäre bei etwa 290,1 eV Bindungsenergie zu erwarten (siehe Kapitel 6). Da in diesem Fall wie in Abbildung 5.3 ein hoher Druck von $1,3\cdot 10^{-6}$ mbar verwendet wurde, ist schon am Anfang eine hohe

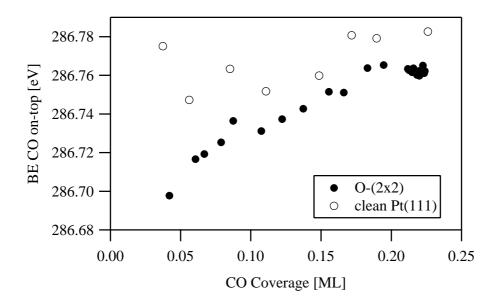


Abbildung 5.7: C 1s-Bindungsenergie (CO on-top) aus quantitativer Auswertung der Spektren in Abbildung 5.6 (Ausgefüllte Symbole: CO Adsorption auf O-(2×2), 100 K, $p_{CO} = 4,4 \cdot 10^{-9}$ mbar). Zum Vergleich (offene Symbole): Bindungsenergie bei CO-Adsorption auf sauberer Pt(111)-Fläche (125 K, $p_{CO} = 5,3 \cdot 10^{-8}$ mbar).

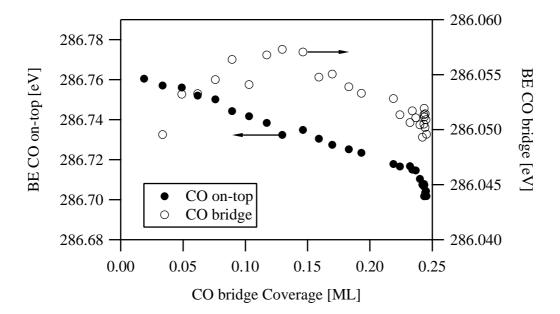


Abbildung 5.8: C 1s-Bindungsenergien während der Reaktion von CO mit einer O- (2×2) -Lage (295 K, $p_{CO}=1$, $3\cdot10^{-6}$ mbar). Ausgefüllte Symbole: CO (on-top); offene Symbole: CO (bridge).

CO-Bedeckung auf *on-top*-Plätzen vorhanden. Dieser Zustand entspricht etwa dem am Ende der Adsorption in Abbildung 5.7 und daher leuchtet ein, warum die Bindungsenergien in den beiden Fällen übereinstimmen. Im Gegensatz zum *on-top*-Zustand bleibt die Bindungsenergie der CO-*bridge*-Linie (offene Symbole) während der Reaktion annähernd konstant.

5.2.2 Quantitative Auswertung

Die quantitative Auswertung der O 1s-Spektren wurde in Bezug auf die CO-Beiträge bereits in Kapitel 4.2.1 besprochen; für die Spektren der CO-Oxidation wurden die gleichen Werte für die Parameter der Linienformen verwendet. Wie dort erwähnt, erfolgt die Anpassung der Modellfunktionen an die Spektren auch hier nach Abziehen eines linearen und eines Shirley-Untergrundes. Die Sauerstofflinie lässt sich durch ein asymmetrisches Profil beschreiben, dessen Parameter in Tabelle 5.1 gegeben sind (zum besseren Vergleich sind auch die Parameter der CO-Linien aufgeführt). Ein Spektrum während der Reaktion, in dem alle drei Spezies vorhanden sind, ist in Abbildung 5.9 zusammen mit den angepassten Linienprofilen und deren Summe dargestellt.

O 1s	$\sigma_{\rm G} \ [{ m eV}]$	$\sigma_{\rm L} \; [{\rm eV}]$	α	FWHM [eV]
atomic O	0,29	0,58	0,14	0,83
CO on-top	0,96	0,30	0	1,13
CO bridge	0,86	0,01	0,11	1,01

Tabelle 5.1: Parameter der Linienform der O 1s-Spektren von atomarem Sauerstoff und CO.

Die nötigen Skalierungsfaktoren, mit denen die Flächen der einzelnen Signale in Einheiten absoluter Bedeckung umgerechnet werden können, sind für die beiden CO-Zustände bereits bekannt (siehe dazu Abschnitt 4.2.1). Der entsprechende Skalierungsfaktor für atomaren Sauerstoff kann aus dem Spektrum der p(2×2)-Struktur bestimmt werden, für die die Bedeckung 0,25 ML beträgt [98]. Es zeigte sich, dass bei nominell identischen Präparationsmethoden unterschiedliche Mengen an Sauerstoff im Spektrum festgestellt wurden. Die Schwankungen lagen dabei in einer Größenordnung von 20 %; an den beobachteten LEED-Strukturen war jedoch kein Unterschied zu erkennen. Offensichtlich entsteht also durch die Präparation zumindest in manchen Fällen eine unvollständige Überstruktur, wobei stets große, geordnete Bereiche vorhanden sein müssen, die das

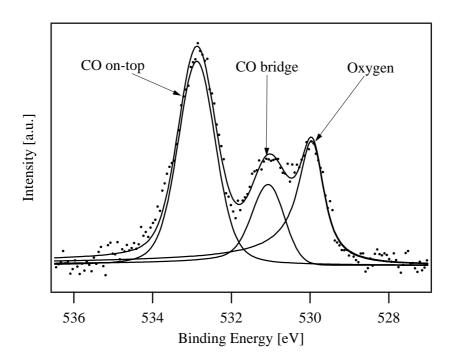


Abbildung 5.9: O 1s-Spektrum während der CO-Oxidation zusammen mit angepassten Linienprofilen und deren Summe (durchgezogene Linien).

scharfe Beugungsmuster erklären. Zur Bestimmung des Skalierungsfaktors wurde ein Mittelwert aus den vier höchsten gemessenen Flächen (die nur geringfügig voneinander abweichen) herangezogen und angenommen, dass in diesem Fall die Bedeckung genau 0,25 ML beträgt. Daraus ergibt sich bei nominell gleicher Bedeckung ein Verhältnis zwischen Sauerstoff- und CO-on-top-Intensität von

$$\frac{F_{\text{CO on-top}}}{F_{\text{O}}}\Big|_{\text{O1s}} = 0.65 \pm 0.03.$$
 (5.4)

Der Fehler wurde dabei aus dem Vergleich der Ergebnisse verschiedener Messzeiten (an verschiedenen Strahlrohren bei BESSY) abgeschätzt.

Es sollte an dieser Stelle erwähnt werden, dass die Berechnung der absoluten Bedeckung mit systematischen Fehlern behaftet ist, da sie davon abhängt, wie gut die Bedeckung einer geordneten Struktur tatsächlich mit dem nominellen Wert übereinstimmt. Zusätzlich ist es durchaus denkbar, dass die als konstant angenommenen Skalierungsfaktoren aufgrund von Beugungseffekten durch die Anwesenheit von Koadsorbaten leicht verändert werden. Diese Einflüsse auf die Skala der absoluten Bedeckung sind schwer abschätzbar; eine Möglichkeit zur Kontrolle der Ergebnisse bietet der Vergleich zwischen O 1s- und C 1s-Spektren, der in den nächsten Abschnitten durchgeführt wird.

5.2.3 Verhalten bei 100 K

Zunächst soll das Koadsorptionsverhalten von CO mit atomarem Sauerstoff bei etwa 100 K untersucht werden, also einer Temperatur, bei der man keine Reaktion erwartet.

Haftfaktor von CO

Bei der Adsorption von CO auf eine sauerstoffvorbelegte Oberfläche ist zunächst interessant, inwieweit der Haftfaktor durch die Anwesenheit des Sauerstoffs beeinflusst wird. In Abbildung 5.10 sind die Gesamtbedeckung (a) und die Einzelbedeckungen (b) während der Adsorption von CO auf einer sauberen und der O-p (2×2) -Oberfläche als Funktion der Zeit aufgetragen. In beiden Fällen erfolgte die Dosierung über einen Hintergrunddruck von $4 \cdot 10^{-9}$ mbar bei einer Probentemperatur von 100 K. Wie auf der sauberen Oberfläche zeigt die Gesamtbedeckung von CO auf der vorbelegten Fläche zunächst einen linearen Verlauf, wobei die Steigung nur geringfügig kleiner ist als auf der sauberen Probe. Nach etwa 0,6 L stellt sich eine Sättigung ein, und es ergibt sich eine Gesamtbedeckung von 0,26 ML. Wie bereits erwähnt, werden während des gesamten Experiments fast ausschließlich on-top-Plätze durch CO besetzt; die bridge-Bedeckung bleibt im Bereich von 0,01 ML (siehe Abbildung 5.10 (b)). Da der Druck während der Adsorption nur mit einem unkalibrierten Ionisationsmanometer gemessen wurde, ist es, wie auch bei der Haftfaktormessung von CO auf der sauberen Oberfläche, nur möglich, relative Aussagen zu machen. Das Verhältnis der Anfangssteigungen S_0 (gemeint sind die mittleren Steigungen im annähernd linearen Bereich der Datenpunkte in Abbildung 5.10 (a)) der beiden Fälle beträgt

$$\frac{S_0^{\text{clean}}}{S_0^{\text{O}-\text{p}(2\times2)}} = 1.17 \pm 0.10; \tag{5.5}$$

der Unterschied zwischen den beiden Werten ist also kaum signifikant. Setzt man voraus, dass der Anfangshaftfaktor bei dieser Temperatur auf der sauberen Fläche 0,75 beträgt [75], so ergibt sich für S_0 auf der mit Sauerstoff vorbelegten Probe ein Wert von

$$S_0^{O-p(2\times 2)} = 0.64 \pm 0.06.$$
 (5.6)

Xu et al. [93] bestätigten, dass der Anfangshaftfaktor durch die Anwesenheit von Sauerstoff nur geringfügig verringert wird, geben diesbezüglich allerdings keine quantitativen Ergebnisse an.

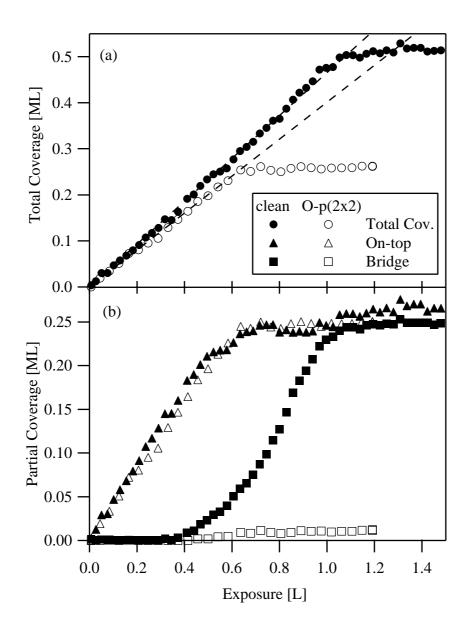


Abbildung 5.10: CO-Bedeckung aus C 1s-Spektren während der Adsorption auf sauberer und sauerstoffvorbelegter $p(2\times 2)$ Oberfläche. $T=100~K,~p_{\rm CO}\sim 4\cdot 10^{-g}~mbar.$ (a) Gesamtbedeckung; gestrichelte Linien kennzeichnen die Anfangssteigung der Kurven. (b) Bedeckungen auf on-top- bzw. bridge-Plätzen.

Hohe Dosierung

Aus den Untersuchungen in Abschnitt 4.2.8 ist bekannt, dass der Haftfaktor von CO auf der sauberen Pt(111)-Fläche für $\theta_{\rm CO}>0.5$ ML zwar klein ist, aber durch entsprechend hohe Dosierung die Bedeckung weiter erhöht werden kann. Bei 125 K wurde beispielsweise eine maximale Bedeckung von 0,60 ML festgestellt. Im Folgenden soll nun untersucht werden, ob auch auf der sauerstoffvorbelegten Probe eine weitere Erhöhung der CO-Menge über den Wert von 0,26 ML hinaus möglich ist. In Abbildung 5.11 sind die Bedeckungen von Sauerstoff und CO, wie sie aus C 1s- und O 1s-Spektren berechnet wurden, als Funktion der Zeit aufgetragen. In beiden Fällen betrug der Druck $1.3 \cdot 10^{-6}$ mbar und die Probentemperatur 120 K.

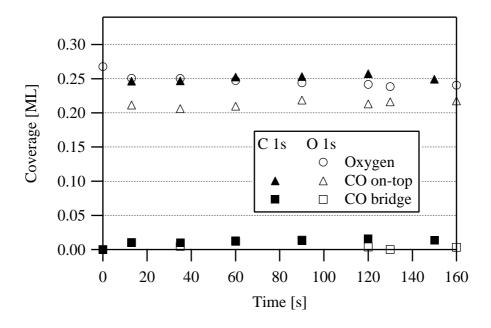


Abbildung 5.11: CO-Bedeckung aus C 1s- (ausgefüllte Symbole) bzw. O 1s-Spektren (offene Symbole) während der Adsorption auf einer mit Sauerstoff vorbedeckten $p(2\times 2)$ -Oberfläche. $T=120~\mathrm{K},~p_{\mathrm{CO}}\sim 1\,,3\,\cdot\,10^{-6}~\mathrm{mbar}.$

Die gemessene Sauerstoffbedeckung nimmt nach Einschalten des Strahls geringfügig (um ~ 0.02 ML) ab, bleibt aber dann im weiteren Verlauf konstant. Diese leichte Abnahme kann durch einen Dämpfungs- oder Beugungseffekt der Photoelektronen durch benachbarte CO-Moleküle erklärt werden. Wie in Abschnitt 4.2.1 erläutert wurde, spielen Beugungseffekte eine erhebliche Rolle in XPS-Messungen mit relativ niedriger Energie; eine Intensitätsänderung in der Größenordnung von 10 % könnte daher durch ein Koadsorbat hervorgerufen werden. Solche Effekte bewirken kleine, systematische Fehler

in der Bedeckungsskala. Eine Reaktion als eine alternative Erklärung für die Abnahme des Sauerstoffsignals ist bei Temperaturen um 100 K unwahrscheinlich, was sich dadurch zeigt, dass nach dem plötzlichen Abfall am Anfang keine weitere Änderung erfolgt. Auch in der Literatur wurde kein Hinweis auf eine Reaktion in diesem Temperaturbereich gefunden [94, 105].

Aufgrund des hohen Druckes von $1,3\cdot 10^{-6}$ mbar ist unmittelbar nach Einschalten des Molekularstrahls (t=0) ein starker Anstieg des CO-on-top-Signals zu beobachten, das allerdings in den folgenden Messpunkten bis zu einer Dosis von etwa 150 L nicht mehr weiter zunimmt². Offensichtlich wurde vor dem ersten Messwert die Sättigungbedeckung bereits erreicht. Die Bedeckung von CO auf bridge-Plätzen ist mit 0,01 - 0,02 ML während des gesamten Experiments fast vernachlässigbar. Im Vergleich ist das Verhalten in O 1s- und C 1s-Spektren sehr ähnlich; ein geringfügiger Unterschied wird in der Sättigungsbedeckung auf on-top-Plätzen beobachtet: Im Fall der O 1s-Daten erhält man 0,21 ML, während aus der C 1s-Messung ein etwas höherer Wert von 0,25 ML ermittelt wurde. Innerhalb eines geschätzten Fehlers der absoluten Bedeckungsskala von $\pm 0,02$ ML sind die beiden Ergebnisse jedoch noch miteinander verträglich. Durch Mittelung erhält man also eine Sättigungsbedeckung von CO auf on-top-Plätzen von 0,23 ML. Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit einer Bedeckung von 0,25 ML, die man in einer Koadsorbatstruktur mit einem CO-Molekül pro $O-(2\times2)$ -Einheitszelle erwarten würde [102,103].

Man kann als eindeutiges Ergebnis der C 1s- und O 1s-Messung festhalten, dass nach dem plötzlichen anfänglichen Zuwachs auf 0,23 ML kein weiterer Anstieg der Bedeckung im untersuchten Bereich bis 160 L zu beobachten ist. Dieses Verhalten unterscheidet sich von dem der CO-Adsorption auf der reinen Pt(111)-Oberfläche, da dort bei vergleichbarer Temperatur die Bedeckung auf on-top-Plätzen bis zu einer Dosis von etwa 100 L noch zunahm (siehe Abschnitt 4.2.8). Weiter unten wird noch gezeigt, dass für Sauerstoffbedeckungen unter 0,25 ML während der Reaktion die CO-Bedeckung auf on-top-Plätzen ebenfalls auf Werte über 0,25 ML ansteigt. Offensichtlich blockieren also die Sauerstoffatome nicht nur die Adsorption von CO auf bridge-Plätzen, sondern auch auf einem Teil der on-top-Plätze.

Die Beobachtung einer maximalen CO-Bedeckung von 0.23 ML auf der O- (2×2) -Lage steht im Widerspruch zu den TPD-Messungen von Kostov et al. [104], wonach bei 120 K nach einer Dosis von 100 L bereits 0.41 ML CO auf der Oberfläche adsorbiert

²In Abbildung 5.11 entsprechen die Zahlenangaben für die Zeit in Sekunden fast genau der Dosis in Langmuir (L), da der Druck $1,3 \cdot 10^{-6}$ mbar $\approx 1 \cdot 10^{-6}$ torr beträgt.

sind. Qualitativ ähnliche Ergebnisse werden von Zaera et al. [75,94] berichtet, die bei 250 K bereits nach ~ 1 L eine Sättigungsbedeckung von fast 0,4 ML CO beobachteten. Dieser Unterschied ist zu groß, um ihn noch durch Beugungs- oder Dämpfungseffekte zu erklären. Abgesehen davon sollte ein langsamer Anstieg der CO-Signale messbar sein, wenn keine on-top-Plätze durch Sauerstoffatome blockiert würden. Die Ursache für die Diskrepanz mit den TPD-Messungen aus der Literatur bleibt unklar; möglicherweise könnten unterschiedliche Präparationsmethoden der $p(2\times 2)$ -Struktur zu den Abweichungen geführt haben: In den genannten Beiträgen [75,94,104] wurde Sauerstoff in hoher Dosierung bei Temperaturen weit oberhalb der Dissoziationstemperatur von O₂ auf Pt(111) angeboten, was zu einer unterschiedlichen Domänenstruktur im Vergleich zu der hier verwendeten Methode führen könnte. Da jedoch unabhängig von der Präparation ein scharfes (2×2) -Beugungsmuster im LEED zu beobachten ist, erscheint eine solche Erklärung angesichts der relativ großen Unterschiede unwahrscheinlich. Als weitere mögliche Erklärung, zumindest für die Messungen in Referenz [93] und [94] bei 250 K, kommt eine Reaktion von CO mit O zu CO₂ in Frage (siehe dazu Referenz [105] und Abschnitt 5.2.7).

5.2.4 Verhalten nahe Raumtemperatur

Um eine Reaktion zu beobachten, wird nun das in Abbildung 5.11 präsentierte Koadsorptionsexperiment ($p_{CO} = 1.3 \cdot 10^{-6}$ mbar) bei einer Temperatur von 295 K wiederholt. Das Ergebnis der quantitativen Analyse von O 1s- und C 1s-Spektren ist in Abbildung 5.12 dargestellt; innerhalb des Messfehlers ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung untereinander.

Im Gegensatz zu dem Experiment bei 120 K ist hier eine stetige Abnahme der Sauerstoffbedeckung und parallel dazu eine Zunahme der Besetzung von bridge-Plätzen mit CO zu verzeichnen. Eine genauere Betrachtung der Sauerstoffmenge zeigt einen plötzlichen Abfall vom Ausgangswert zum ersten Datenpunkt nach Anschalten des CO-Strahls bei t=0, der von einer langsameren Abnahme gefolgt wird. Dieser Effekt wird in allen Experimenten zwischen 275 und 305 K beobachtet. Ein umgekehrtes Verhalten ergibt sich bei der bridge-Bedeckung von CO: Nach dem Beginn der Adsorption steigt das Signal von einem Datenpunkt zum nächsten plötzlich an, um dann etwas langsamer weiter zuzunehmen. Um diese plötzliche Bedeckungsänderungen zu quantifizieren, wurde der Verlauf der Sauerstoff- bzw. CO bridge-Bedeckung für t>0 nach t=0 extrapoliert und die Differenz dieses Betrags zum Startwert berechnet. Die Ex-

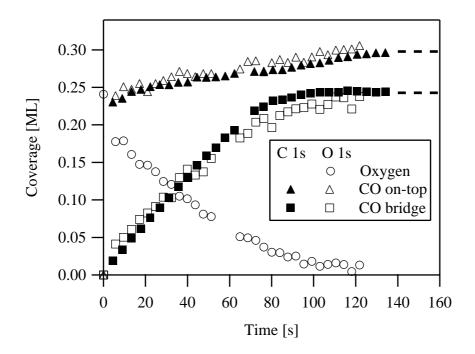


Abbildung 5.12: CO-Bedeckung aus C 1s- (ausgefüllte Symbole) bzw. O 1s-Spektren (offene Symbole) während der Adsorption auf einer sauerstoffvorbelegten $p(2\times 2)$ -Oberfläche. $T=295~\mathrm{K},~p_{\mathrm{CO}}\sim 1,3\cdot 10^{-6}~\mathrm{mbar}.$

trapolation geschah dabei durch Anpassen von Modellfunktionen, auf die in Abschitt 5.2.6 noch näher eingegangen wird. Das Ergebnis dieser Auswertung ist in Abbildung 5.13 für Temperaturen zwischen 275 und 305 K dargestellt. Dabei zeigt sich, dass die Änderungen für Sauerstoff und CO auf *bridge* im Rahmen der Streuung vergleichbar sind und im Bereich von 0,03 - 0,06 ML liegen; eine signifikante Temperaturabhängigkeit ist nicht feststellbar. Dieses Verhalten ist verständlich, da durch die Abnahme der Sauerstoff-Bedeckung eine entsprechende Anzahl von *bridge*-Plätzen für die Adsorption von CO zur Verfügung steht.

Diese plötzlichen und entgegengesetzten Intensitätsänderungen des Sauerstoff- und CO-Beitrags weisen auf einen schnellen Reaktionspfad für die CO-Oxidation hin. Eine mögliche Erklärung für einen solchen Kanal wäre ein gewisser Anteil von ungeordneten Sauerstoffatomen auf der Oberfläche, der trotz der scharfen LEED-Struktur zum Beispiel an Domänengrenzen geordneter (2×2)-Bereiche vorliegen könnte. Da dieser Anteil von einer Präparation der Sauerstofflage zur nächsten leicht variieren kann, sind die Schwankungen in Abbildung 5.13 nicht weiter verwunderlich. Diese Interpretation wird von den TDP-Messungen von Yoshinobu et al. [105] gestützt, die bereits bei $\sim 200~\mathrm{K}$

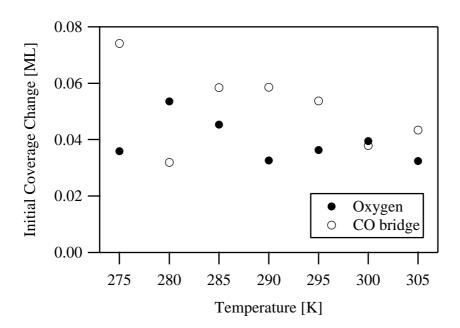


Abbildung 5.13: Differenz zwischen gemessenem Startwert (CO auf bridge bzw. Sauerstoff) und einer Extrapolation der übrigen Datenpunkte nach t=0 als Funktion der Temperatur. Ausgangspunkt war immer die Sauerstoff- $p(2\times 2)$ -Struktur.

eine Reaktion von ungeordnetem Sauerstoff mit CO beobachten. Bei 300 K erwartet man, dass diese Reaktion sehr schnell ablaufen und die rasche Änderung zu Beginn des Experiments hervorrufen würde. Danach sollten ausschließlich geordnete Bereiche von atomarem Sauerstoff auf der Oberfläche zu finden sein, die dann langsamer weiterreagieren. Es wäre etwa ein Mechanismus denkbar, bei dem sich die Reaktion auf die Ränder kompakter Sauerstoffinseln beschränkt; auf diesen Ansatz wird weiter unten noch näher eingegangen. Anders ausgedrückt, stellen die ungeordneten Bereiche in der Sauerstofflage den Startpunkt der Reaktion dar, die dann an den Rändern kompakter Inseln fortgesetzt wird. Die Interpretation, dass die plötzliche Abnahme von $\theta_{\rm O}$ durch eine aktivierte Reaktion mit höherer Rate als die nachfolgende zu erklären ist, wird noch in Abschnitt 5.2.7 durch temperaturprogrammierte Reaktion bestärkt.

Der Verlauf der CO-Bedeckung auf on-top-Plätzen während der Reaktion (siehe Abbildung 5.12) unterscheidet sich ebenfalls von dem bei 120 K: Nach einem plötzlichen Anstieg von null auf 0,24 ML direkt nach Öffnen des CO-Strahls beobachtet man eine langsame, aber signifikante Zunahme auf 0,30 ML nach \sim 120 L. Dieses Verhalten ist von der CO-Adsorption auf der reinen Pt(111)-Fläche bekannt: Dort nimmt für $\theta_{\rm CO} > 0,5$ ML die on-top-Bedeckung mit einem relativ geringen Haftfaktor weiter von

0,25 ML bis 0,30 ML (295 K; 120 L) zu, während die bridge-Bedeckung in etwa konstant bei 0,25 ML bleibt (siehe dazu Abschnitt 4.2.8). Die Tatsache, dass der langsame Anstieg der CO-Bedeckung auf on-top-Plätzen mit der Abnahme der Sauerstoffbedeckung einhergeht, zeigt, dass Sauerstoffatome diese Plätze für die Adsorption von CO teilweise blockieren. Zum Vergleich sind in Abbildung 5.12 die CO-Bedeckungen nach Adsorption auf eine saubere Pt(111)-Oberfläche unter den selben Bedingungen (295 K; 1,3 · 10⁻⁶ mbar) als gestrichelte Linien am rechten Rand dargestellt. Wie erwartet, stimmen diese Werte mit den entsprechenden Bedeckungen am Ende der Reaktion (t = 120 s) überein.

Um die Blockierung von on-top-Plätzen durch Sauerstoff etwas deutlicher zu machen, ist in Abbildung 5.14 die on-top-Bedeckung des CO gegen die Sauerstoffbedeckung für die Reaktion bei 295 K und $p_{\text{CO}} = 1,3 \cdot 10^{-6}$ mbar aufgetragen. Es ergibt sich näherungsweise ein linearer Zusammenhang, dargestellt durch die gestrichelte Gerade. Dieses Ergebnis deckt sich mit der Vorstellung, dass auf der Oberfläche sauerstoffbedeckte und -freie Bereiche existieren, deren Flächen linear von der Sauerstoffbedeckung abhängen und auf denen jeweils unterschiedliche Sättigungswerte für CO auf on-top-Plätzen gelten.

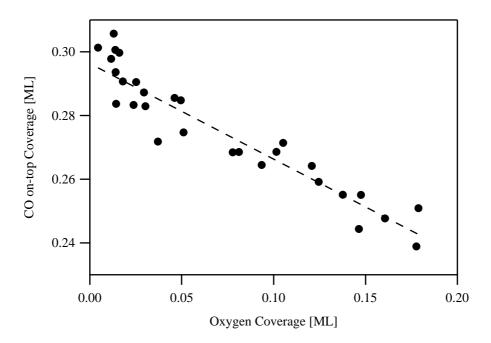


Abbildung 5.14: CO-Bedeckung auf on-top-Plätzen als Funktion der Sauerstoffbedeckung während der Reaktion bei 295 K ($p_{CO} = 1, 3 \cdot 10^{-6}$ mbar). Daten aus Abbildung 5.12 (O 1s).

5.2.5 Druckabhängigkeit der Reaktionsrate

Um die experimentelle Bestimmung der Reaktionsrate zu vereinfachen, ist es sinnvoll, andere limitierende Faktoren wie etwa die Auftreffrate der CO-Moleküle oder Diffusionsprozesse auf einer nicht vollständig bedeckten Oberfläche auszuschalten. Um dies zu erreichen, sollte ein CO-Partialdruck gewählt werden, bei dem die Auftreffrate wesentlich höher als die Reaktionsrate ist. In diesem Fall kann man annehmen, dass bridgeund on-top-Plätze, die nach Entfernen von Sauerstoff für die Adsorption von CO zur Verfügung stehen, sofort besetzt werden. Deswegen sollte die Reaktionsrate, die von der CO-Bedeckung abhängt, für hohe Drücke einen Sättigungswert annehmen. Dieses Verhalten wurde für eine Probentemperatur von 295 K und unterschiedliche Drücke des Molekularstrahls untersucht; wie in den oben bereits aufgeführten Experimenten wurde stets von einer $p(2\times 2)$ -Struktur aus atomarem Sauerstoff ausgegangen und zur Zeit t=0 der Strahl angeschaltet. In Abbildung 5.15 sind die Bedeckungen der einzelnen Spezies für Messungen bei Drücken zwischen $5.3 \cdot 10^{-8}$ und $1.3 \cdot 10^{-6}$ mbar als Funktion der Zeit aufgetragen. An der unterschiedlichen Steigung der Sauerstoff-Kurven (a) ist bereits die Zunahme der Reaktionsrate mit dem Druck zu erkennen und man sieht den erwähnten Sättigungseffekt: Die Datenpunkte für die drei höchsten Drücke fallen in etwa aufeinander. Entsprechend unterschiedliche Steigungen sind auch in (b) bei der CO-bridge-Bedeckung zu sehen. Die Unterschiede der Kurvenverläufe in der CO-ontop-Bedeckung sind geringer; erwartungsgemäß ist der anfängliche schnelle Anstieg bei geringeren Drücken langsamer und kann teilweise zeitlich aufgelöst beobachtet werden. Auch danach ist die Bedeckung druckabhängig und variiert nach 100 s zwischen 0,25 und 0,31 ML.

Um die Druckabhängigkeit der Reaktionsrate zu quantifizieren, wurde die mittlere Steigung der Sauerstoffbedeckung im Bereich zwischen 0,05 und 0,15 ML für die einzelnen Experimente berechnet und das Ergebnis in Abbildung 5.16 (ausgefüllte Kreise, linke Ordinate) als Funktion des Drucks aufgetragen. Innerhalb der statistischen Schwankungen kann der erwähnte Sättigungseffekt für Drücke oberhalb von etwa $9 \cdot 10^{-7}$ mbar beobachtet werden. Folglich ist der Druck, der mit dem Molekularstrahl erreicht wird, in der Tat hoch genug, dass die Reaktionsrate nicht mehr durch die Adsorption von CO limitiert wird.

Wie oben erwähnt, sollte im Grenzwert hohen Druckes während der Reaktion die Oberfläche mit CO gesättigt sein, d.h. freie Plätze werden sofort mit CO aufgefüllt. Auf der anderen Seite sollten bei geringerer Adsorptionsrate nicht alle freien Plätze mit CO

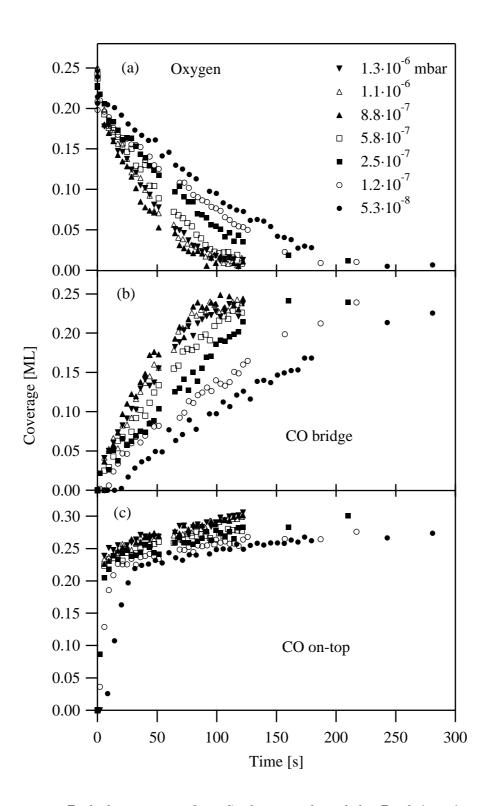


Abbildung 5.15: Bedeckungen aus O 1s-Spektren während der Reaktion einer $p(2\times 2)$ -Sauerstofflage mit CO aus dem Molekularstrahl für verschiedene Drücke (T=295~K). (a) Atomarer Sauerstoff; (b) CO bridge; (c) CO on-top.

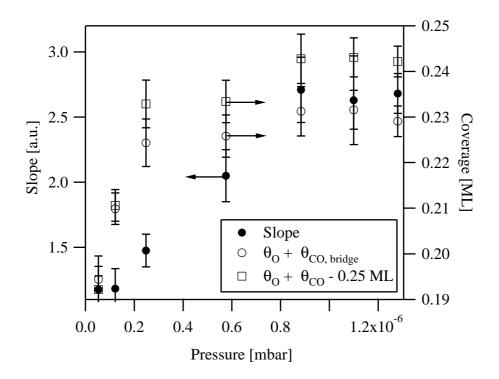


Abbildung 5.16: Ausgefüllte Kreise: gemittelte Steigung der Sauerstoffbedeckung im Bereich 0,05 ML $< \theta_{\rm O} < 0,15$ ML während der Reaktion bei 295 K als Funktion des CO-Druckes. Offene Quadrate: gemittelte Gesamtbedeckung (CO + O) für 0,05 ML $< \theta_{\rm O} < 0,15$ ML im gleichen Experiment; aufgetragen ist $\theta_{\rm O} + \theta_{\rm CO} - 0,25$ ML. Offene Kreise: gemittelte Summe aus CO (bridge)- und Sauerstoffbedeckung.

belegt sein. Dies wird nun überprüft, indem man die Gesamtbedeckung ($\theta_{\rm O} + \theta_{\rm CO}$) während der Reaktion als Funktion des Druckes beobachtet; dieser Wert sollte bei hinreichend hohem Druck in Sättigung gehen. Abbildung 5.17 (a) stellt die Gesamtbedeckung während der Reaktion bei verschiedenen Drücken als Funktion der Sauerstoffbedeckung dar; zusätzlich sind zur besseren Übersicht angepasste spline-Funktionen eingezeichnet. In dieser Darstellung ist der Anfang der Reaktion mit einer Gesamtbedeckung von 0,25 ML (= $\theta_{\rm O}$) abgeschnitten. Der vermutete Sättigungseffekt ist deutlich zu erkennen: Während die Datenpunkte für $p \geq 2,5 \cdot 10^{-7}$ mbar innerhalb eines Bereichs von $\pm 0,01$ ML zusammenfallen, liegen die Werte der beiden niedrigsten Drücke (offene und ausgefüllte Kreise) deutlich darunter. Um den Effekt zu quantifizieren, wurde im Bereich 0,05 ML $<\theta_{\rm O}<0,15$ ML der Mittelwert über die Datenpunkte in Abbildung 5.17 (a) berechnet und dieser zu Abbildung 5.16 (offene Quadrate) hinzugefügt. Verglichen mit der mittleren Reaktionsrate erkennt man, dass die Sättigung der Gesamtbedeckung bereits bei niedrigerem Druck (2,5 · 10⁻⁷ mbar) erreicht wird.

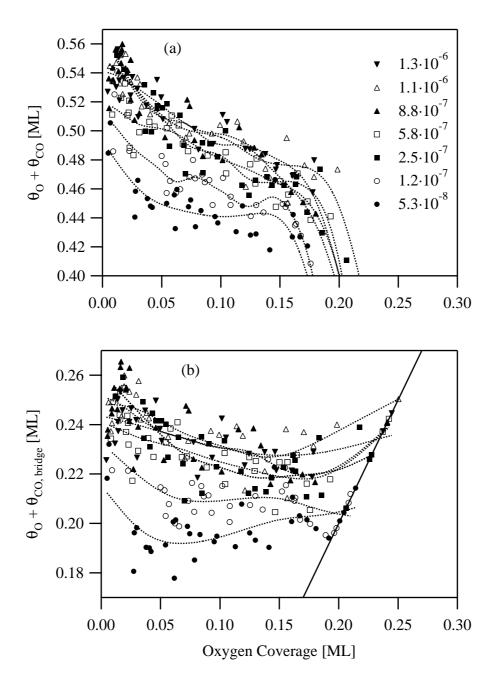


Abbildung 5.17: (a) Gesamtbedeckung ($\theta_{\rm O} + \theta_{\rm CO}$) während der Reaktion (295 K) bei verschiedenen Drücken als Funktion der Sauerstoffbedeckung. Gleiche Daten wie in Abbildung 5.15, Druckangaben in mbar. Gestrichelte Linien: Spline-Kurven. (b) Summe aus CO-bridge- und Sauerstoffbedeckung, ansonsten wie (a).

Das gleiche Verhalten wird beobachtet, wenn statt der Gesamtbedeckung die Summe aus Sauerstoff- und CO-bridge-Bedeckung aufgetragen wird: die entsprechenden Datenpunkte sind in Abbildung 5.17 (b) zu sehen und die Mittelwerte der Summe für $0.05~\mathrm{ML} < \theta_\mathrm{O} < 0.15~\mathrm{ML}$ sind als offene Kreise in 5.16 dargestellt.

An Abbildung 5.17 (b) sieht man außerdem, dass die Summe $(\theta_O + \theta_b)$ für Drücke von $2.5 \cdot 10^{-7}$ mbar und darüber während der gesamten Reaktion nur geringfügige Abweichungen (genauer: (0.025 ± 0.01) ML für $\theta_O = 0.10 - 0.15$ ML) von einem konstanten Wert von 0.25 ML aufweist. Dies ist auch zu erwarten, da idealerweise ein Sauerstoffatom die CO-Adsorption auf genau einem bridge-Platz blockiert und freie Plätze effizient mit CO aufgefüllt werden. Die Abweichungen von diesem Wert kommen wahrscheinlich daher, dass in der Nähe von Inselrändern eine geringere Menge von bridge-Plätzen besetzt wird als auf der freien Fläche und somit nicht jedes Sauerstoffatom durch ein CO-Molekül ersetzt werden kann. Bei den niedrigen Drücken fallen zu Beginn der Reaktion (d.h. für hohe O-Bedeckungen) die Datenpunkte auf die Winkelhalbierende des Graphen (durchgezogene Linie in Abbildung 5.17 (b)), was bedeutet, dass am Anfang fast keine bridge-Plätze mit CO besetzt sind. Später weichen die Werte von der Winkelhalbierenden ab und erreichen letztendlich wie erwartet einen Wert von etwa 0.25 ML am Ende der Reaktion (also für $\theta_O = 0$).

Der Grund, warum die Reaktionsrate zwischen $2.5 \cdot 10^{-7}$ und $9 \cdot 10^{-7}$ mbar zunimmt, während die Gesamtbedeckung konstant ist (siehe Abbildung 5.16), könnte eine repulsive Wechselwirkung zwischen CO und Sauerstoff sein, die von Völkening et al. [95] vorgeschlagen wurde: Wenn die reaktiven Plätze in der Nähe von Sauerstoffatomen energetisch ungünstig für die Adsorption von CO sind, könnte die Oberfläche fast mit CO-Molekülen abgesättigt sein und es bliebe dennoch ein beträchtlicher Anteil der reaktiven Plätze unbesetzt. Dieses Argument wäre besonders dann richtig, wenn die Menge der reaktiven Plätze verglichen mit der Gesamtzahl adsorbierter CO-Moleküle gering wäre, also wenn die Reaktion auf die Ränder von großen Sauerstoffinseln beschränkt wäre. Da kleine Unterschiede (< 0,01 ML) in der Gesamtbedeckung mit XPS nicht zu beobachten sind, könnte der Eindruck entstehen, dass die Oberfläche bei einem bestimmten Druck bereits gesättigt ist, während die Reaktionsgeschwindigkeit immer noch mit dem Druck zunimmt.

5.2.6 Temperaturabhängigkeit der Reaktionsrate

Um kinetische Parameter der CO-Oxidation zu bestimmen, wurde die Reaktion in isothermen Experimenten zwischen 275 und 305 K bei einem Druck von $1,3 \cdot 10^{-6}$ mbar untersucht. Die Bedeckungen der verschiedenen Spezies, die aus O 1s-Spektren berechnet wurden, sind in Abbildung 5.18 für vier verschiedene Temperaturen als Funktion der Zeit dargestellt.

Die Zeitachse in der Abbildung wurde bei jedem Experiment um einen bestimmten Betrag verschoben, so dass sich in (a) bei t=0 alle Kurven der Sauerstoffbedeckung bei 0,16 ML treffen. Diese Art der Darstellung wurde aus folgendem Grund gewählt: An den ersten Datenpunkten bei den verschiedenen Temperaturen fällt auf, dass trotz nominell gleicher Präparation für die Sauerstoffbedeckung der p (2×2) -Lage unterschiedliche Werte gemessen wurden. Außerdem variiert der Betrag des plötzlichen Abfalls von $\theta_{\rm O}$ geringfügig von einem Experiment zum anderen (siehe dazu Abbildung 5.13), so dass der Anfangspunkt des gleichmäßig abfallenden Bereichs der Sauerstoffkurve für die verschiedenen Temperaturen unterschiedlich ist. In allen Fällen liegt der Anfang des gleichmäßigen Abfalls jedoch über 0,16 ML. Die folgende Auswertung berücksichtigt nur den Bereich des gleichmäßigen Abfalls; mit einem Anfangswert der Sauerstoffbedeckung von 0,16 ML stellt man sicher, dass die Reaktion des ungeordneten Sauerstoffs nicht die folgenden Ergebnisse beeinflusst. Für die CO-Bedeckungen wurden in Abbildung 5.18 die gleichen Zeitachsen verwendet wie für die Sauerstoffbedeckung. Vergleicht man die Reaktionsrate bei 295 K mit der entsprechenden in Abbildung 5.15 (a), fällt ein Unterschied von etwa einem Faktor zwei in der Rate auf. Für diese Diskrepanz kommen zwei verschiedene Ursachen in Frage, die in der Fehlerdiskussion am Ende dieses Abschnitts (Seite 160) erläutert werden.

Für eine quantitative Analyse der Daten in Abbildung 5.18 muss zunächst eine geeignete Ratengleichung gefunden werden, deren allgemeine Form durch Gleichung 5.1 gegeben ist. Der einfachste Ansatz, nämlich eine Abhängigkeit der Reaktionsrate in erster Ordnung von der Sauerstoff- bzw. der CO-Bedeckung wurde bereits in Gleichung 5.3 gezeigt. Wenn dieses Modell die vorliegenden Experimente beschreibt, ist die Reaktionskonstante k^* durch das Verhältnis

$$k^* = -\dot{\theta}_{\rm O} / \left(\theta_{\rm O}\theta_{\rm CO}\right). \tag{5.7}$$

gegeben. Die Ableitung $\dot{\theta}_{\rm O}$ muss zur Bestimmung von k^* numerisch berechnet werden, was aufgrund statistischer Schwankungen nur möglich ist, nachdem die Daten mittels *spline*-Funktionen geglättet wurden. Wenn man annimmt, dass k^* bedeckungsun-

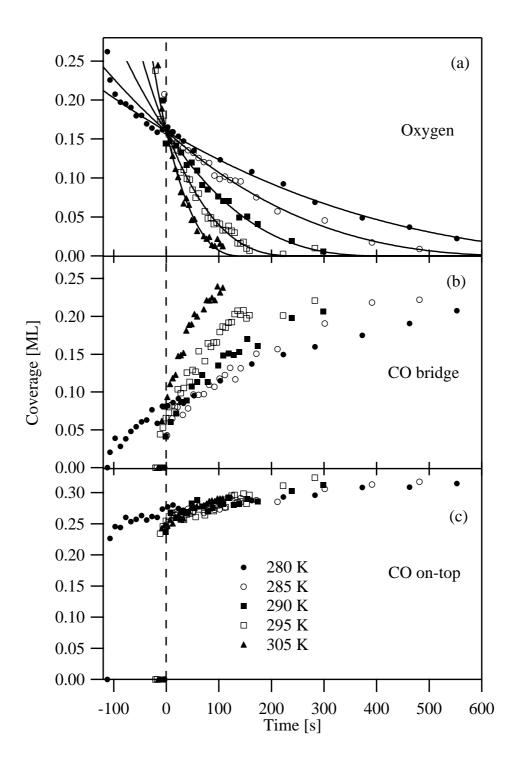


Abbildung 5.18: Bedeckungen aus O 1s-Spektren während der isothermen Reaktion einer $p(2\times 2)$ -Sauerstofflage mit CO aus dem Molekularstrahl für verschiedene Temperaturen ($p=1,3\cdot 10^{-6}$ mbar). (a) Atomarer Sauerstoff; durchgezogene Linie: Angepasste Kurven nach Gleichung 5.13. (b) CO bridge; (c) CO on-top. Die Zeitskalen sind so verschoben, dass alle Kurven in (a) bei t=0 durch 0,16 ML gehen.

abhängig ist, sollte Gleichung 5.7 für verschiedene Bedeckungen, d.h. für verschiedene CO-Drücke den selben Wert für k^* liefern. Um dies zu überprüfen, wurden zwei Extremfälle verglichen: In einem Experiment war während der gesamten Reaktion ein CO-Druck von $1,3\cdot 10^{-6}$ mbar vorhanden, während in einem anderen die p(2×2)-Struktur nur zu Beginn einem kurzen, intensiven CO-Puls (Dauer 3 s, p = $2,0\cdot 10^{-6}$ mbar) ausgesetzt wurde. Das Verhältnis $-\dot{\theta}_{\rm O}/\left(\theta_{\rm O}\theta_{\rm CO}\right)$ ist in Abbildung 5.19 für beide Fälle als Funktion der Zeit aufgetragen. Dabei wird deutlich, dass k^* im Fall des kurzen Pulses

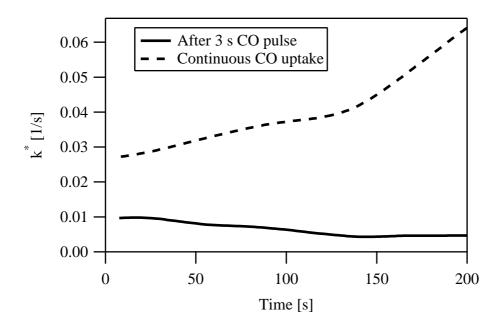


Abbildung 5.19: Das Verhältnis $k^* = -\dot{\theta}_{\rm O}/\left(\theta_{\rm O}\theta_{\rm CO}\right)$ als Funktion der Zeit während der Reaktion bei 295 K. Gestrichelt: Der CO-Strahl $(p=1,3\cdot 10^{-6}~{\rm mbar})$ ist während der gesamten Reaktion angeschaltet; durchgezogen: Nur am Anfang wurde ein kurzer CO-Puls (3~s) gegeben. $\dot{\theta}_{\rm O}$ wurde aus den geglätteten Datenkurven berechnet.

um einen Faktor zwischen 3 und 13 kleiner ist als im Vergleich zu der Reaktion bei konstantem CO-Druck. Offensichtlich ist k^* nach dieser Berechnung keine Konstante; innerhalb des Experiments bei konstantem Druck variiert k^* ebenfalls erheblich, worauf auch schon von Wintterlin et al. [87] hingewiesen wurde. Eine mögliche Interpretation, die von Zaera et al. [94] vorgeschlagen wurde, wäre eine starke Bedeckungsabhängigkeit von k^* , andererseits könnte auch die einfache Annahme einer isotropen Verteilung der Adsorbate auf der Oberfläche falsch sein. Im letzten Abschnitt wurde bereits erwähnt, dass die Existenz von kompakten Sauerstoffinseln die Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit erklären könnte, wenn die Reaktion auf die Ränder dieser Inseln beschränkt ist. Letztere Annahme würde auch als Begründung für den Unterschied

der Reaktionsraten in Abbildung 5.19 dienen: Da innerhalb der $p(2\times2)$ -Struktur CO-Moleküle adsorbieren können, stünde ein Reaktionsmechanismus innerhalb der Inseln im Widerspruch zu der kleinen Reaktionsrate nach dem CO-Puls.

Nach diesem Modell kann die Ratengleichung 5.1 folgendermaßen geschrieben werden:

$$\dot{\theta}_{\rm O} = -k \cdot \theta_{\rm O,edge} \cdot g(\theta_{\rm CO}) = -k \cdot c \cdot \theta_{\rm O}^{\alpha} \cdot g(\theta_{\rm CO}), \tag{5.8}$$

wobei $c \cdot \theta_{\rm O}^{\alpha} \equiv \theta_{\rm O,edge}$ die Anzahl der Sauerstoffatome pro Substratatom bezeichnet, die an Inselrändern liegen. Für glatte (d.h. nicht-fraktale) Inselränder hat der Exponent α den Wert 1/2; dann ist also die Fläche der Insel proportional zum Quadrat des Umfangs. g ist eine noch unbekannte Funktion, die von $\theta_{\rm CO}$ abhängt. Unter der vereinfachenden Annahme, dass alle Inseln die gleiche Größe besitzen, ist $\theta_{\rm O,edge}$ durch

$$\theta_{\text{O,edge}} = az \frac{\sqrt{N_{\text{O}}/z}}{N_m} = a \frac{\sqrt{zN_{\text{O}}}}{N_m}$$
 (5.9)

gegeben, mit der Anzahl N_m von Substratatomen, der Gesamtzahl der Inseln z und der gesamten Anzahl der Sauerstoffatome $N_{\rm O}$. a hängt von der Form der Inseln ab; im Fall kreisförmiger Inseln gilt beispielsweise $a=2\sqrt{\pi}$. Setzt man $N_{\rm O}=\theta_{\rm O}\cdot N_m$, so erhält man

$$\theta_{\text{O,edge}} = a \frac{\sqrt{z\theta_{\text{O}}}}{\sqrt{N_m}},\tag{5.10}$$

und daraus im Vergleich mit Gleichung 5.8 (mit $\alpha = 1/2$)

$$c = a\sqrt{z/N_m}. (5.11)$$

Mit anderen Worten bedeutet dieses Ergebnis, dass ohne Informationen über Größe und Form der Sauerstoffinseln nur das Produkt $k'=k\cdot c$ aus den XPS-Messungen bestimmt werden kann. Die Funktion $g(\theta_{\rm CO})$ in Gleichung 5.8 beschreibt die Wahrscheinlichkeit, ein CO-Molekül an einem reaktiven Platz, d. h. am Rand einer Sauerstoffinsel, vorzufinden. Allgemein hängt sie von der Reaktionsrate k, der Diffusionskonstante der Adsorbate und den Wechselwirkungsenergien zwischen Adsorbatatomen bzw. -molekülen ab. Im Grenzwert hoher Drücke wird diese Funktion zum Glück stark vereinfacht: In diesem Fall sind alle reaktiven Plätze stets bedeckt und g verschwindet aus Gleichung 5.8 (d.h. $g\equiv 1$). Im letzten Abschnitt konnte gezeigt werden, dass dieser Grenzwert in den vorliegenden Experimenten erfüllt ist.

Die Ratengleichung

$$\dot{\theta}_{\mathcal{O}} = -k' \cdot \theta_{\mathcal{O}}^{\alpha} \tag{5.12}$$

ist schließlich zur Auswertung der isothermen Reaktionen geeignet, würde aber die numerische Berechnung der Ableitung erfordern, die, wie erwähnt, nur nach Glätten der

Daten möglich ist. Um diese Prozedur zu umgehen, erscheint es sinnvoll, die integrale Form von Gleichung 5.12

$$\theta_{O} = \left[\theta_{O} \Big|_{t=t_{0}}^{1-\alpha} - (1-\alpha) \cdot k' \cdot (t-t_{0}) \right]^{\frac{1}{1-\alpha}}$$
 (5.13)

zu verwenden, die direkt an die Kurven in Abbildung 5.18 (a) angepasst werden kann. Wie bereits erwähnt, wurde $\theta_{\rm O}|_{t=t_0}=0.16$ ML gewählt; dann ist t_0 die (tatsächlich gemessene) Zeit, zu der diese Bedeckung beobachtet wurde. Nach dieser Zeitdefinition ist in der Abbildung auf der Abszisse $(t-t_0)$ aufgetragen, wobei t_0 für jede Messung unterschiedlich ist. Da in Abbildung 5.17 gezeigt werden konnte, dass bei ausreichendem Druck zumindest näherungsweise der Zusammenhang $\theta_{\rm O}+\theta_{\rm CO,bridge}=0.25$ ML gilt, kann mit Gleichung 5.13 auch der Verlauf der CO-Bedeckung auf bridge-Plätzen während der Reaktion beschrieben werden: $\theta_{\rm CO,bridge}=0.25$ ML $-\theta_{\rm O}$.

Um die Annahme kompakter Inseln, also $\alpha=0.5$ zu überprüfen, wurde Gleichung 5.13 zunächst mit drei variablen Parametern, nämlich α , k' und t_0 an die Datenpunkte angepasst, was zu den Exponenten führt, die in Abbildung 5.20 dargestellt sind. Die Fehlerbalken wurden dabei unter der Annahme einer statistischen Unsicherheit in der Sauerstoffbedeckung von 0,02 ML berechnet. Der Mittelwert aus allen Messungen

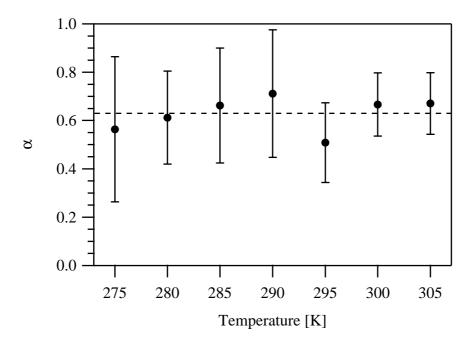


Abbildung 5.20: Exponent α , ermittelt durch Anpassen von Gleichung 5.13 an die Daten in Abbildung 5.18 (a). Gestrichelte Linie: Mittelwert.

beträgt

$$\alpha = 0.63 \pm 0.15. \tag{5.14}$$

Der große Fehler weist darauf hin, dass die Form der Kurve nur relativ schwach von α abhängt. Aufgrund unvermeidbarer statistischer und systematischer Unsicherheiten ist eine genauere Bestimmung von α mit einer Messmethode, die nicht direkt die Oberfläche abbildet (wie etwa STM), schwer möglich. Der ermittelte Wert ist vergleichbar mit dem von 0,55, der von Völkening et al. [95] aus STM-Untersuchungen bestimmt wurde, und ist noch kompatibel mit $\alpha=0,5$.

In einem zweiten Durchgang wird nun $\alpha=0.63$ festgehalten und Gleichung 5.13 erneut an die Messdaten angepasst. Damit soll vermieden werden, dass k' starken Schwankungen unterworfen ist, da eine Änderung von α durch eine Änderung von k' während der Anpassung kompensiert werden kann. Die Übereinstimmung wird durch ein konstantes α nicht wesentlich beeinträchtigt; die so berechneten Graphen sind als durchgezogene Linien in Abbildung 5.18 (a) zu sehen. Abbildung 5.21 zeigt die resultierenden Reaktionsraten k' in einer Arrhenius-Auftragung als Funktion der inversen Temperatur 1/T. Nach Gleichung 5.2 kann daraus die Aktivierungsenergie $E_{\rm a}$ der Reaktion und der zugehörige präexponentielle Faktor bestimmt werden. Anpassen einer Exponentialfunktion ergibt

$$E_{\rm a} = (0.53 \pm 0.04) \text{ eV};$$

 $c \nu = 4.7 \cdot 10^{6 \pm 0.7} \text{s}^{-1}.$

Verwendet man einen festen Wert von $\alpha=0.5$ statt dem experimentell ermittelten, so bleibt das Ergebnis innerhalb dieser Fehlergrenzen unbeeinflusst. In diesem Fall ergibt sich $E_{\rm a}=0.52$ eV und $\nu=2.4\cdot10^6{\rm s}^{-1}$, mit vergleichbaren Fehlergrenzen. Die entsprechenden Datenpunkte sind zusätzlich in Abbildung 5.21 dargestellt.

An dieser Stelle ist es sinnvoll, die Messfehler, mit denen die Ergebnisse behaftet sind, zu diskutieren. Wie bereits erwähnt, fällt beim Vergleich der Reaktionsraten bei 295 K aus Abbildung 5.15 (a) und 5.18 (a) ein erheblicher Unterschied von etwa einem Faktor zwei in der Rate auf, für den zwei verschiedene Ursachen in Frage kommen. Einerseits könnte eine fehlerhaft kalibrierte Temperaturskala das Problem darstellen, die durch einen schlechten Kontakt zwischen Thermoelement und Probe hervorgerufen wird. Alle Daten in den Abbildungen 5.10, 5.11, 5.12 und 5.15 wurden innerhalb einer Messzeit aufgenommen, während Abbildung 5.18 und die Folgenden in diesem Abschnitt aus einer anderen stammen. Zwischendurch wurde die Probe neu montiert und dabei die Thermoelemente neu angeschweißt. Da innerhalb einer Messzeit keine Änderungen

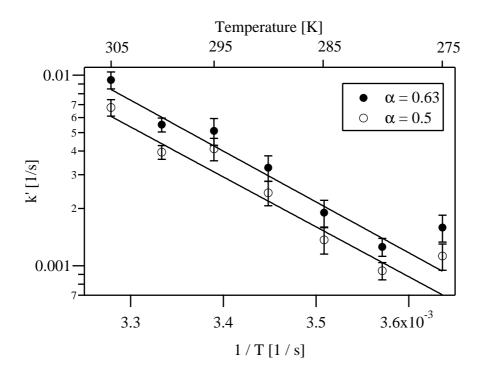


Abbildung 5.21: Arrhenius-Darstellung der Reaktionskonstante k', die unter der Annahme einer konstanten Reaktionsordnung α bestimmt wurde. Ausgefüllte Symbole: $\alpha = 0.63$; offene Symbole: $\alpha = 0.5$.

an der Probe vorgenommen wurden, kann man davon ausgehen, dass die Temperaturen innerhalb einer Serie von Experimenten untereinander vergleichbar sind. Wenn die Verschiebung 10 K beträgt, so stimmen die Reaktionsraten der beiden Fälle sehr gut miteinander überein. Andererseits könnte der Unterschied auch durch eine unterschiedliche Anzahl z von Sauerstoffinseln, bedingt durch unterschiedliche Qualität der Probenoberfläche (unterschiedliche Defektdichte) erklärt werden. Nach Gleichung 5.11 ist c proportional zu \sqrt{z} und daher sollte ein Unterschied von einem Faktor vier in der Inselzahl eine Änderung der Reaktionsrate von einen Faktor zwei bewirken, der auch beobachtet wurde.

Die oben angegebenen Fehlergrenzen, etwa für $c\nu$, sind jedoch wesentlich größer als der eben erwähnte Faktor von zwei. Dies kommt daher, dass die Variation der Werte von E_a und ν innerhalb des angegebenen Fehlerbereichs nicht unabhängig voneinander sind: Beispielsweise würde die untere Grenze der Aktivierungsenergie zusammen mit der Obergrenze des Vorfaktors eine Reaktionsrate ergeben, die bei weitem nicht mehr mit den Messdaten kompatibel wäre. Vielmehr entspricht die kleinste angegebene Energie dem kleinsten Vorfaktor und umgekehrt, da ein kleines E_a durch einen kleinen Vorfaktor

kompensiert werden kann. Der relativ große Fehlerbereich kommt durch das kleine Temperaturfenster zustande, in dem die Messungen durchgeführt wurden.

In Referenz [95] wurde eine Aktivierungsenergie von 0,49 eV und ein Vorfaktor von $1,6\cdot 10^7$ 1/s aus den STM-Messungen in einem Temperaturbereich zwischen 237 und 274 K ermittelt. Dies ist innerhalb der Fehlergrenzen mit den hier bestimmten Ergebnissen verträglich. Zum direkten Vergleich der Reaktionsraten k, die sich aus den Parametern der STM-Messung und der hier vorgestellten Messung ergeben, benötigt man zunächst einen Schätzwert für den Parameter c, denn bisher wurde erst die Rate $k'=c\cdot k$ berechnet. Aus den STM-Arbeiten von Völkening et al. [95] kann ein Richtwert für die Inselgröße gefunden werden: In Abbildung 1 (a) aus Referenz [95] sind auf einem Ausschnitt von rund 13000 Substratatomen etwa drei Inseln zu sehen, was nach Gleichung 5.11 mit $a=2\sqrt{\pi}$ einen Wert von $c\approx 0,05$ ergibt. Dabei ist zu beachten, dass die STM-Messungen bei 244 K durchgeführt wurden und somit nicht direkt mit den XPS-Experimenten vergleichbar sind; c kann daher nur grob abgeschätzt werden.

Mit diesem Wert für c ergibt ein Vergleich bei 300 K, dass die von Völkening et al. [95] ermittelte Rate um einen Faktor von 1,3 höher ist als die aus den XPS-Ergebnissen. Angesichts der unterschiedlichen Temperaturbereiche in den beiden Messreihen und der relativ groben Abschätzung von c kann man folglich von einer sehr guten Übereinstimmung der beiden Studien reden.

Zaera et al. [94] fanden mit Molekularstrahlexperimenten etwas unterschiedliche Werte von $E_{\rm a}=0.39~{\rm eV}$ und $\nu=2.5\cdot 10^5~{\rm 1/s}$ im Grenzwert kleiner Bedeckungen, wobei Temperaturen zwischen 300 und 400 K berücksichtigt wurden. Die Auswertung der Messungen erfolgte jedoch unter der falschen Annahme einer isotropen Verteilung der Adsorbate; daher sind diese Ergebnisse nur bedingt vergleichbar.

Aus Sicht der Theorie erhielten Eichler et al. [108] mit Dichtefunktionalrechnungen eine Aktivierungsenergie von 0.74 eV bei einem präexponentiellen Faktor von $5 \cdot 10^{12}$ 1/s, was bei 300 K einer um den Faktor 20 höheren Reaktionsrate als der hier ermittelten entspricht. Auffällig ist auch die wesentlich höhere Aktivierungsenergie im Vergleich zu der experimentell ermittelten.

5.2.7 Temperaturprogrammierte Reaktion

Wie bei der CO-Desorption (siehe Kapitel 4) ist es bei der CO-Oxidation sinnvoll, die Ergebnisse der isothermen Experimente mit einer anderen Messung zu vergleichen.

Dazu bietet sich die temperaturprogrammierte Reaktion an: Man beginnt bei niedriger Temperatur mit einer Koadsorbatphase aus atomarem Sauerstoff und CO, erhöht die Probentemperatur linear mit der Zeit und bestimmt währenddessen die Bedeckungen der einzelnen Spezies mittels XPS. Um vergleichbare Verhältnisse wie bei den isothermen Messungen zu haben, wird während des gesamten Experiments ein konstanter CO-Druck von $1.3 \cdot 10^{-6}$ mbar mit dem Strahl auf der Probe erzeugt. Die Dosierung von CO auf die O-p(2×2)-Lage beginnt bei 120 K; nach 120 s wird die Temperatur mit einer Heizrate von 0,1 K/s linear erhöht, während in Abständen von etwa 6 K O 1s-Spektren aufgenommen werden. Die daraus ermittelten Bedeckungen sind in Abbildung 5.22 dargestellt. Bis etwa 200 K sieht man eine geringfügige Abnahme des Sauerstoffsignals um etwa 0,02 ML, während die CO-Menge um etwa den gleichen Betrag zunimmt. Es ist unwahrscheinlich, dass in diesem Temperaturbereich eine thermisch aktivierte Reaktion stattfindet. Eine alternative Erklärung wäre photonenstimulierte Desorption bzw. Reaktion, hervorgerufen durch die intensive Röntgenstrahlung; freie Plätze werden durch CO aus der Gasphase effektiv aufgefüllt. Oberhalb von 200 K ist ein stärkerer Abfall von $\theta_{\rm O}$ zu beobachten, während die CO-Bedeckung sowohl auf on-top als auch auf bridge-Plätzen erheblich ansteigt. Mit den oben präsentierten Parametern der Reaktion an Inselrändern lässt sich dieser Effekt noch nicht erklären; von den isothermen Messungen in der Nähe von 300 K ist jedoch eine sehr schnelle Reaktion zu Beginn der CO-Adsorption bekannt (siehe Abschnitt 5.2.4), die mit ungeordneten Bereichen in der Sauerstoffstruktur erklärt wurde. Die Abnahme der Sauerstoffbedeckung durch diesen Effekt betrug etwa 0,05 ML (siehe Abbildung 5.13); um etwa den gleichen Betrag nimmt $\theta_{\rm O}$ bei der temperaturprogrammierten Reaktion zwischen 200 und 250 K ab. Nimmt man an, dass die Reaktion der ungeordneten Bereiche in diesem Temperaturfenster abläuft, so erscheint es plausibel, wenn dieser Effekt für 275 K und darüber schneller als die Zeitauflösung der XPS-Messung vonstatten geht.

Zum Vergleich der temperaturprogrammierten Reaktion mit den isothermen Experimenten kann man für ersteren Fall den Verlauf der Bedeckung mit den bisher bekannten Parametern aus der Ratengleichung 5.12 und der Definition von k (Gleichung 5.2) berechnen. Statt konstanter Temperatur setzt man den linearen Zusammenhang $T(t) = T_0 + \beta t$ an (β ist die Heizrate und T_0 die Starttemperatur) und löst die Gleichung numerisch. Ausgehend von einer Startbedeckung von 0,17 ML, mit der die beste Übereinstimmung mit den Daten erzielt werden konnte und die nach Ablauf der anfänglichen, schnellen Reaktion der Bedeckung geordneter Inseln entspricht, ergibt sich daraus ein Verlauf, der durch die gestrichelte Linie in Abbildung 5.22 dargestellt ist. Deutlich ist eine Verschiebung zwischen den Datenpunkten und der Simulation von

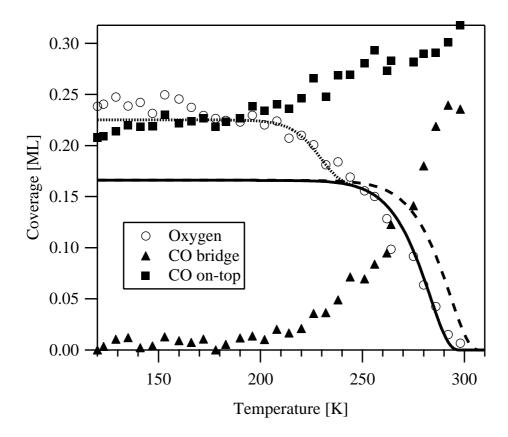


Abbildung 5.22: Symbole: Bedeckungen aus O 1s-Spektren während der temperaturprogrammierten Reaktion einer $p(2\times 2)$ -Sauerstofflage mit CO aus dem Molekularstrahl. Starttemperatur: 120 K, Heizrampe: 0,1 K/s. Der CO-Strahl ($p=1,3\cdot 10^{-6}$ mbar) war während der gesamten Reaktion angeschaltet. Linien: Simulationen, siehe Text.

etwa 10 K zu erkennen. Diese Diskrepanz kann man jedoch durch die bereits erwähnten Probleme mit der Temperaturskala oder durch unterschiedliche Oberflächenqualität erklären: Die temperaturprogrammierte Messung wurde in der Messzeit durchgeführt, bei der im Vergleich mit Abbildung 5.18 höhere Reaktionsraten vorlagen. Verschiebt man die Kurve um 10 K hin zu niedrigeren Temperaturen (Abbildung 5.22, durchgezogene Linie), so ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit den Datenpunkten für $T>250~{\rm K}.$

Da das bisherige Modell nicht geeignet ist, den Verlauf von $\theta_{\rm O}$ unterhalb 250 K zu beschreiben, wird die Ratengleichung 5.12 um einen zusätzlichen Term erweitert, der die Reaktion der ungeordneten Bereiche beschreibt. Dazu wird angenommen, dass man die Bedeckung in ungeordneten und geordneten Bereichen unabhängig voneinander behandeln kann; $\theta_{\rm O}^o$ ist dann die Bedeckung in geordneten und $\theta_{\rm O}^u$ in ungeordneten Bereichen, mit $\theta_{\rm O}^o + \theta_{\rm O}^u = \theta_{\rm O}$. $\theta_{\rm O}^o$ wird mit der bisherigen Ratengleichung 5.12 mit den

bekannten Parametern beschrieben, für $\theta^u_{\mathcal{O}}$ setzt man

$$\dot{\theta}_{\mathcal{O}}^{u} = -\nu^{u} \cdot \exp\left(-\frac{E_{\mathcal{A}}^{u}}{k_{\mathcal{B}}T}\right) \cdot \theta_{\mathcal{O}}^{u} \tag{5.15}$$

an. Mit diesem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung setzt man voraus, dass alle Sauerstoffatome innerhalb der ungeordneten Bereiche gleichermaßen an der Reaktion beteiligt sind und dass jedes Sauerstoffatom von möglichen Reaktionspartnern umgeben ist. Diese Annahmen sind relativ willkürlich, jedoch lässt die vorhandene Datenbasis keine genaueren Aussagen zu und deshalb wurde das einfachste denkbare Modell gewählt. Mit $E_a^u = E_a = 0.53$ eV wurde dieses Modell an die Datenpunkte oberhalb von 180 K durch Variation von ν^u angepasst (gepunktete Linie in Abbildung 5.22). Man erhält damit einen Vorfaktor von $\nu^u \approx 1.5 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$. Eine ebenso gute Beschreibung der Messdaten ergibt sich jedoch auch durch Festhalten des Vorfaktors, also $\nu^u = \nu = 9.4 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ (mit dem geschätzten Wert von c = 0.05) und Variation der Aktivierungsenergie, was in einem verringerten Wert von 0.48 eV resultiert. Eine quantitative Aussage, ob nun E_a oder ν im ungeordneten Bereich verändert sind (oder beides), lässt sich mit den vorhandenen Daten folglich nicht treffen.

5.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Koadsorption und Reaktion einer O-p(2×2)-Struktur mit CO mittels hochaufgelöster Photoelektronenspektroskopie untersucht. Bei Temperaturen von 120 K und darunter war keine Reaktion zu beobachten; in Übereinstimmung mit der Literatur werden bridge-Plätze in Anwesenheit einer O-p(2×2)-Lage vollständig für die Adsorption von CO blockiert. Auf on-top-Plätzen wurde für diesen Fall eine Sättigungsbedeckung von $(0,23\pm0,02)$ ML nach einer Dosis von 160 L festgestellt. Im Vergleich mit der CO-Adsorption auf der sauberen Pt(111)-Oberfläche (siehe Kapitel 4) zeigt dieses Ergebnis, dass auch ein Teil der on-top-Plätze durch atomaren Sauerstoff blockiert wird. Unklar bleibt, warum Kostov et al. [104] nach Dosieren von 100 L CO eine wesentlich höhere CO-Bedeckung von 0,41 ML anhand von TPD-Messungen feststellten.

Die Reaktionskinetik wurde im Temperaturbereich zwischen 275 und 305 K untersucht. Bei einem hohen CO-Druck $(1,3 \cdot 10^{-6} \text{ mbar})$ war unmittelbar nach Beginn der Adsorption ein plötzlicher Abfall der Sauerstoffbedeckung und gleichzeitig eine schnelle Zunahme der CO-Bedeckung auf bridge-Plätzen festzustellen, wobei die Änderungen in beiden Fällen zwischen 0,03 und 0,06 ML lagen. Dieser Prozess wurde mit einer

Reaktion von CO mit ungeordneten Sauerstoffatomen erklärt, die bei den beobachteten Temperaturen mit einer höheren Rate abläuft als die Reaktion mit geordneten $p(2\times 2)$ -Inseln.

Die Reaktionsrate nimmt bei 295 K für CO-Drücke oberhalb von $\sim 9 \cdot 10^{-7}$ mbar einen Sättigungswert an. Eine Reaktion von CO-Molekülen mit Sauerstoff innerhalb der geordneten O-p(2×2)-Inseln kann anhand der Messungen ausgeschlossen werden. Die Experimente bei hohem Druck ergeben eine Reaktionsordnung des Sauerstoffs von $\alpha = 0.63 \pm 0.15$. Dieser Wert stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit dem aus einer STM-Studie von Wintterlin et al. [87] überein und kann dadurch erklärt werden, dass die Reaktion ausschließlich am Rand ausgedehnter, geordneter Sauerstoffinseln stattfindet – in diesem Fall würde man idealerweise einen Wert von $\alpha = 0.5$ erwarten. Aus der Arrhenius-Auftragung der Reaktionskonstante für Temperaturen von 275 bis 305 K wurde eine Aktivierungsenergie von (0.53 ± 0.04) eV und ein Vorfaktor von $4.7 \cdot 10^{6\pm0.7} \mathrm{s}^{-1}$ ermittelt.

Die ermittelten Parameter wurden schließlich überprüft, indem die Sauerstoffbedeckung während einer temperaturprogrammierten Reaktion mit einer Simulation verglichen wurde. Wenn zusätzlich zur Reaktion an Inselrändern ein weiterer Reaktionskanal des ungeordneten Sauerstoffs berücksichtigt wird, führt die Simulation zu einer guten Beschreibung der Messdaten.

Kapitel 6

CO₂ auf Pt(111)

In diesem Kapitel soll die Wechselwirkung des Reaktionsprodukts der CO-Oxidation, CO_2 , (siehe Kapitel 5) mit der Pt(111)-Oberfläche untersucht werden, denn die Eigenschaften des Systems CO_2 / Pt(111) sind für das weitere Verständnis dieser Reaktion wichtig. Während der Reaktion selbst konnte CO_2 aufgrund der relativ hohen Probentemperatur von 275 - 305 K nicht beobachtet werden. Um dennoch Informationen über CO_2 auf Pt(111) zu erhalten, müssen, wie im Folgenden gezeigt wird, Probentemperaturen unterhalb von 100 K betrachtet werden.

6.1 Grundlagen

In der Literatur herrscht Übereinstimmung darüber, dass CO₂ bei Temperaturen unter 100 K auf Platinoberflächen nicht-dissoziativ adsorbiert [109–111]. Bei einer höheren Probentemperatur, bei der keine messbare Menge von adsorbiertem CO₂ zu beobachten ist, wird ebenfalls keine Dissoziation festgestellt, wenn die Probe CO₂ ausgesetzt wird (110 - 300 K [112,113] bzw. 853 K [114]; in letzterem Fall wurde CO₂ mit einer kinetischen Energie von 0,27 eV über einen Molekularstrahl dosiert.).

Die niedrige Desorptionstemperatur lässt darauf schließen, dass die Bindung der Moleküle an die Oberfläche relativ schwach ist. In einer frühen Studie beobachtete Norton [109] an einer Pt-Folie, dass CO_2 in Anwesenheit von CO, O und C auf der Oberfläche zwischen 110 und 120 K vollständig desorbiert, wobei ein CO_2 -Druck von $1,3\cdot 10^{-6}$ mbar vorlag. Der Autor schloss daraus auf eine Bindungsenergie, die wesentlich kleiner als 0,4 eV ist. Leicht abweichend von diesem Ergebnis stellte Matsushi-

ma [86] im TPD-Experiment an einer ebenfalls polykristallinen Probe ein Desorptionsmaximum von 127 K fest (Heizrate 6 K/s), nachdem 2,1 L CO₂ bei 120 K adsorbiert wurden. In anderen Arbeiten wurden deutlich niedrigere Desorptionstemperaturen gemessen: Van Tol et al. [111] berichten von einem Desorptionmaximum bei 90 K in Anwesenheit eines CO_2 -Drucks von $7 \cdot 10^{-8}$ mbar aus Messungen der Austrittsarbeit an einer FEM-Spitze ("field emission microscopy"); im Vakuum wurde bereits bei 80 K die vollständige Desorption von CO_2 beobachtet [111]. Ein Desorptionsmaximum von 93 K bei einer Heizrate von 0,5 K/s beobachteten Mieher und Ho [115]; nach einer Redhead-Analyse [38] mit einem geschätzten präexponentiellen Faktor von 10^{13} s⁻¹ entspricht dies einer Bindungsenergie von 0,24 eV [96].

Zusätzlich zu der geringen Bindungsenergie geben UPS-Untersuchungen Hinweise darauf, dass CO₂ mit reinen Platinoberflächen keine chemische Bindung eingeht, sondern physisorbiert [116]. Dieses Ergebnis wurde in einer neueren DFT-Rechnung von Ricard et al. [117] bestätigt, in der als einzige, stabile Adsorptionsgeometrie ein lineares CO₂-Molekül parallel zur Oberfläche ermittelt wird. Die so berechnete Bindungsenergie beträgt 0,11 eV.

XPS-Untersuchungen von CO_2 auf einer Platin-Folie wurden in einer älteren Arbeit von Norton [109] mit nicht-monochromatisierter Al K_{α} -Strahlung durchgeführt. Demnach führt adsorbiertes Kohlendioxid zu jeweils einer Linie im C 1s- und O 1s-Bereich des Spektrums. Die Bindungsenergie wird im O 1s-Bereich mit 534,5 eV und im C 1s-Bereich mit 291,1 eV angegeben. Eine XPS-Studie von CO_2 auf Pt(111) ist in der Literatur nicht bekannt.

Die Bedeckung von CO_2 in einer vollständig gefüllten Monolage wurde von Kao et al. [118] bei 80 K aus Adsorptionsmessungen mit einem kalibrierten Teilchenfluss zu 0,275 ML bestimmt. Nach Abkühlen der Probe auf 32 K beobachteten die Autoren ein $p(3\times1)$ -Beugungsmuster mit LEED, wobei manche der (3×1) -Reflexe in vier einzelne Beugungsmaxima aufgespalten sind. Für eine perfekte $p(3\times1)$ -Struktur würde man eine Bedeckung von 0,33 ML erwarten.

6.2 Ergebnisse

6.2.1 Temperaturprogrammierte Desorption

Aufgrund der Diskrepanzen in der Literatur, was das Desorptionsmaximum von CO_2 angeht (zwischen 90 K [111] und 127 K [86], siehe oben), erscheint es sinnvoll, das Adsorptionssystem CO_2 auf Pt(111) zunächst mittels TPD zu untersuchen. Darüber hinaus wurde bisher noch von keiner systematischen, bedeckungsabhängigen TPD-Studie berichtet. Im Hinblick auf die CO-Oxidation, bei der CO_2 nicht auf der reinen Pt(111)-Oberfläche, sondern zusammen mit Sauerstoff und CO auftritt, wird außerdem die CO_2 -Desorption von einer O- $p(2\times 2)$ -vorbelegten Oberfläche betrachtet.

Die Experimente wurden an der Molekularstrahlapparatur durchgeführt, an der bereits die thermische Desorption von CO untersucht wurde (siehe Abschnitt 4.2.6), und die in der Dissertation von S. Kneitz [30] beschrieben ist. Der Vorteil dieser Apparatur im Vergleich zu der XPS-Anlage besteht darin, dass zumindest kurzfristig Probentemperaturen bis zu einem Minimum von 73 K mit Stickstoffkühlung erreicht werden können. Dies ist möglich, indem man die Zuleitung des flüssigen Stickstoffs (bei bereits eingekühltem Kryostat) verschließt und weiterhin am Stickstoffauslass pumpt. Durch den verringerten Druck in der Stickstoffleitung des Kryostaten verringert sich die Siedetemperatur des Stickstoffs und damit auch die Probentemperatur. Da dabei jedoch keine weitere Zufuhr von flüssigem Stickstoff erfolgt, funktioniert diese Methode nur solange, bis der im Kryostaten befindliche Stickstoff verdampft ist, was nach etwa einer Stunde der Fall ist.

Die Messung der thermischen Desorptionsspektren geschah wie folgt: Zunächst wurde CO_2 (Messer; Reinheit 99,995 %) mit dem Molekularstrahl bei 75 K und einem Druck von etwa $6 \cdot 10^{-8}$ mbar auf die Probe aufgebracht. Im Anschluss daran wurde nach Abpumpen des CO_2 aus der Messkammer die Probentemperatur linear mit einer Rate von 2 K/s erhöht und gleichzeitig der CO_2 -Partialdruck mit dem Massenspektrometer in Abständen von etwa 0,5 K aufgenommen. Das Ergebnis einer Messreihe für verschiedene CO_2 -Bedeckungen ist in Abbildung 6.1 (a) dargestellt.

Bei der kleinsten CO_2 -Dosis zeigt das Spektrum ein einzelnes Desorptionsmaximum bei etwa 90 K, das mit steigender Dosis leicht in Richtung höherer Temperaturen verschiebt. Bei noch größeren CO_2 -Dosen ($\geq 2,7$ L) erkennt man zusätzlich ein zweites Maximum bei ca. 87 K, das ebenfalls mit steigender CO_2 -Menge in Richtung höherer Temperaturen wandert. Als nahe liegende Interpretation kann das Signal bei höherer

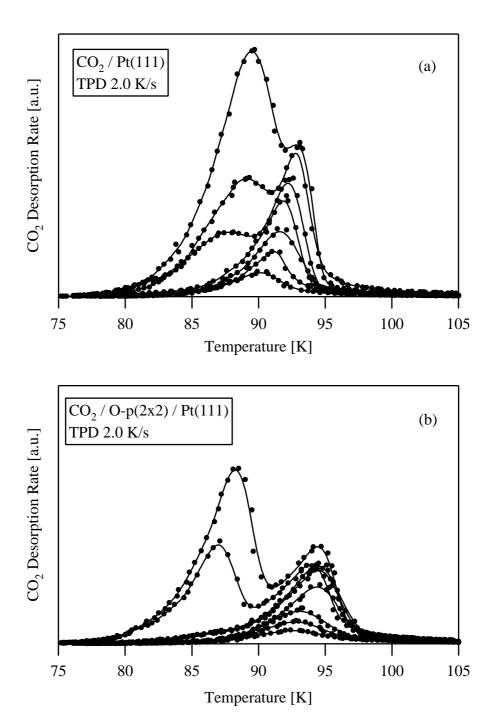


Abbildung 6.1: (a) TPD-Spektren von CO_2 auf Pt(111). Dosiertemperatur 75 K, Dosierungen: 0,50; 0,67; 0,90; 1,35; 2,70; 3,60; 5,40 L. Heizrate 2 K/s. (b) TPD-Spektren von CO_2 auf der O- $p(2\times2)$ -vorbelegten Pt(111)-Oberfläche. Dosierungen: 0,22; 0,31; 0,45; 0,67; 0,90; 1,35; 2,02; 2,70 L. Heizrate 2 K/s. Zur besseren Übersicht sind außer den Datenpunkten (Symbole) interpolierende spline-Kurven (durchgezogene Linien) eingezeichnet.

Temperatur mit der ersten Lage von CO₂-Molekülen auf der Kristalloberfläche ("Monolage")¹ und das bei niedrigerer Temperatur mit CO₂ aus höheren Lagen ("Multilagen") interpretiert werden. Die Position des Monolagensignals stimmt mit dem Ergebnis von Mieher et al. [115] überein. Aus der Literatur sind bisher keine Hinweise auf zwei getrennte Desorptionsmaxima bekannt.

Wiederholt man die beschriebenen TPD-Experimente auf der mit 0,25 ML atomarem Sauerstoff vorbelegten Pt(111)-Fläche (zur Präparation der O-p(2×2)-Struktur siehe Abschnitt 5.1.3), so erhält man die Spektren in Abbildung 6.1 (b). Im Vergleich mit der sauberen Oberfläche ergibt sich ein qualitativ ähnliches Bild: Bei geringen Anfangsbedeckungen beobachtet man ein einzelnes Desorptionsmaximum, das mit steigender Bedeckung hin zu höheren Temperaturen verschiebt. Bei hohen Bedeckungen entwickelt sich ein weiterer Zustand, der wiederum mit der Desorption von Multilagen identifiziert werden kann. Ein Unterschied besteht jedoch in der Position des Desorptionsmaximums der ersten CO₂-Lage: In Anwesenheit von Sauerstoff stellt man eine um 2-3 K erhöhte Desorptionstemperatur fest.

Die CO₂-Bedeckungen können aus den Flächen der TPD-Spektren auf der Probe ohne Sauerstoff folgendermaßen berechnet werden: Die Sättigungsfläche des Monolagensignals sollte einer vollständig bedeckten Monolage entsprechen, die nach Referenz [118] eine Bedeckung von 0,275 ML aufweist. Da bei dem höchsten Spektrum in Abbildung 6.1 (a), bei dem noch kein Multilagenbeitrag erkennbar ist (1,35 L), die erste Lage möglicherweise noch nicht vollständig geschlossen ist, muss die maximale Fläche des Monolagensignals anders ermittelt werden: Subtrahiert man das geglättete Spektrum bei 1,35 L von den Spektren bei höheren Bedeckungen, so bleibt ein kleines Maximum an der Stelle des Monolagenbeitrags übrig. Multipliziert man jedoch das geglättete Spektrum vor der Subtraktion mit einem Faktor > 1 und verschiebt es leicht (< 1 K) zu höheren Temperaturen, so kann man den Monolagenbeitrag im Differenzspektrum vollständig zum Verschwinden bringen. In diesem Fall entspricht die Fläche unter der abgezogenen Kurve gerade der Bedeckung der vollständigen Monolage (0,275 ML; siehe Referenz [118]). Es zeigte sich, dass diese um etwa 15% höher als die Fläche des Spektrums bei 1,35 L ist. Mit diesen Informationen kann man einen Umrechnungsfaktor bestimmen, mit dem sich die Flächen der Spektren in Bedeckungen umrechnen lassen.

Die Sättigungsfläche des Monolagenbeitrags auf der sauerstoffvorbelegten Probe, ermittelt mit der gerade beschriebenen Methode, entspricht etwa der Fläche des höchsten

¹Die Bezeichnung "Monolage" für die erste geschlossene Adsorbatlage auf der Oberfläche ist nicht zu verwechseln mit der Einheit ML (Zahl der Adsorbatteilchen pro Substratatom).

Spektrums in Abbildung 6.1 (b), bei dem noch kein Multilagensignal sichtbar ist (1,35 L). Bestimmt man daraus mit Hilfe des oben berechneten Umrechnungsfaktors die zugehörige Bedeckung, so erhält man einen Wert von 0,29 ML. Dies entspricht fast exakt der Monolagenbedeckung auf der sauberen Fläche. Offensichtlich blockieren also die Sauerstoffatome keine Adsorptionsplätze für CO_2 direkt auf der Oberfläche.

Abbildung 6.2 zeigt die CO₂-Bedeckung als Funktion der Dosis für die saubere und die sauerstoffvorbelegte Probe. In beiden Fällen ist ein linearer Anstieg zu beobachten; in Anwesenheit von Sauerstoff stellt man jedoch eine etwas höhere Steigung als auf der sauberen Probe fest, was auf eine Erhöhung des Haftfaktors durch den Sauerstoff schließen lässt. Da die Adsorptionstemperatur mit 75 K jedoch sehr nahe am Desorptionssignal im TPD-Spektrum liegt, ist nicht auszuschließen, dass zwischen Adsorption und Start der Temperaturrampe bereits Desorption stattgefunden hat. In Anwesenheit von Sauerstoff wäre dieser Effekt wegen der niedrigeren Desorptionstemperatur geringer als ohne Sauerstoff, was ebenfalls die unterschiedlichen Steigungen in Abbildung 6.2 erklären würde.

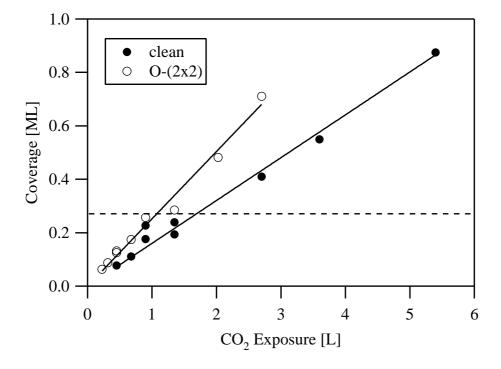


Abbildung 6.2: CO_2 -Bedeckung, bestimmt durch TPD, als Funktion der Dosis (Adsorption bei 75 K). Ausgefüllte Symbole: Saubere Pt(111)-Probe; offene Symbole: $O-p(2\times 2)$ -vorbelegte Probe; Linien: Angepasste Geraden.

In Abbildung 6.3 ist die Temperatur des Maximums der Monolage für die saubere und die sauerstoffvorbelegte Probe als Funktion der Anfangsbedeckung aufgetragen. In beiden Kurven erkennt man einen Knick; für Bedeckungen oberhalb des Knicks ist die Lage des Desorptionsmaximums kaum noch temperaturabhängig. Dieser Knick liegt in beiden Fällen etwa bei der angenommenen Bedeckung der Monolage (gestrichelte Linie in Abbildung 6.3), was verständlich ist, da sich die Desorption der bereits geschlossenen Monolage nicht durch CO₂ in Multilagen verändern sollte.

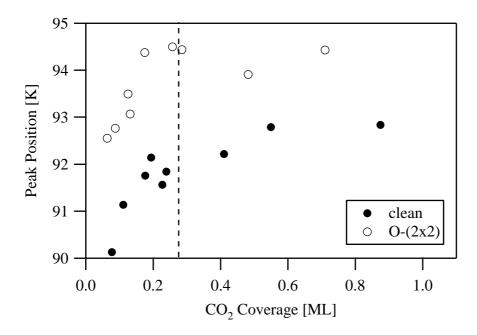


Abbildung 6.3: Position der Desorptionsmaxima (Monolage) aus Abbildung 6.1 als Funktion der CO_2 -Anfangsbedeckung (zur Bestimmung der Bedeckung siehe Text). Ausgefüllte Symbole: Saubere Pt(111)-Probe; offene Symbole: $O-p(2\times 2)$ -vorbelegte Probe.

Wie in Abschnitt 2.4 erläutert wurde, kann mit Hilfe der Redhead-Formel [38] aus der Lage des Desorptionsmaximums $T_{\rm m}$ unter Annahme einer Desorption erster Ordnung die Bindungsenergie $E_{\rm B}$ der CO₂-Moleküle an die Oberfläche abgeschätzt werden:

$$E_{\rm B} = k_{\rm B} T_{\rm m} \cdot \left[\ln \left(\frac{\nu T_{\rm m}}{\beta} \right) - 3.64 \right] \tag{6.1}$$

Dabei ist ν der präexponentielle Faktor und β die Heizrate. Im Folgenden wird für ν willkürlich der häufig benutzte Wert von 10^{13} 1/s angenommen (siehe Abschnitt 2.4). Im Fall der sauberen Probe erhält man damit eine bedeckungsabhängige Bindungsenergie zwischen 0,234 eV (0,09 ML) und 0,241 eV (1,01 ML). Diese sehr gerindungsabhängige Bindungsenergie zwischen 0,234 eV (0,09 ML) und 0,241 eV (1,01 ML).

ge Bedeckungsabhängigkeit kann durch repulsive laterale Wechselwirkungen der CO₂-Moleküle erklärt werden. Auf der sauerstoffvorbelegten Oberfläche ist die Bindungsenergie mit 0,240 eV (0,09 ML) um 0,006 eV hin zu höheren Werten verschoben, mit etwa der gleichen Bedeckungsabhängigkeit wie in Abwesenheit von Sauerstoff. Der Betrag der Bindungsenergie in Abwesenheit von Sauerstoff steht in sehr guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Mieher et al. [96, 115].

6.2.2 XPS-Ergebnisse

In diesem Abschnitt soll nun die Adsorption von CO₂ mittels XPS untersucht werden. Aus den vorangegangenen TPD-Ergebnissen wird jedoch schon ein experimentelles Problem deutlich, das mit der Synchrotron-XPS-Apparatur auftritt: Die niedrigste erreichbare Probentemperatur liegt bei etwa 98 K, also oberhalb der TPD-Signale für CO₂ auf der sauberen und der sauerstoffvorbedeckten Pt(111)-Oberfläche (siehe Abbildung 6.1). Deshalb ist es von vornherein ausgeschlossen, eine mit CO₂ belegte Pt(111)-Oberfläche im Ultrahochvakuum zu untersuchen. Es besteht jedoch die Möglichkeit, mit einem relativ hohen Druck ein Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption einzustellen, bei dem eine nennenswerte CO₂-Bedeckung auf der Oberfläche vorliegt.

Spektroskopie

Zunächst wird von einer sauberen Pt(111)-Probe ausgegangen, auf die bei 100 K CO₂ mit dem Molekularstrahl bei einem Druck von $9 \cdot 10^{-7}$ mbar dosiert wird. Die gleichzeitig aufgenommenen C 1s-Spektren sind in Abbildung 6.4 dargestellt. Dabei fällt zunächst auf, dass hohe Dosierungen nötig sind, um einen nennenswerten Effekt an den Spektren zu sehen: Ab rund 20 L erkennt man ein Signal bei etwa 290,2 eV (exakte Werte: siehe Abbildung 6.6), das kontinuierlich ansteigt, bis nach 580 L das Experiment abgebrochen wurde. Dieser Zustand wird mit adsorbierten CO₂-Molekülen identifiziert. Seine Bindungsenergie ist um etwa 1 eV kleiner als die von Norton [109] auf einer polykristallinen Probe beobachtete von 291,1 eV. Zusätzlich erkennt man jedoch gleichzeitig mit dem Auftreten der CO₂-Linie einen weiteren Zustand bei \sim 286,8 eV und am Ende des Experiments einen dritten bei \sim 286,1 eV. Bekanntermaßen (siehe Kapitel 4 bzw. Referenz [61]) entsprechen diese Bindungsenergien denen von CO auf on-top- bzw. bridge-Plätzen. Wie von der CO-Adsorption bekannt, werden zunächst on-top-Plätze durch CO besetzt und erst bei höheren Bedeckungen auch bridge-Plätze.

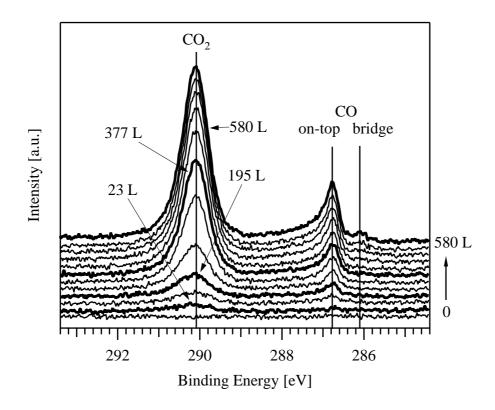


Abbildung 6.4: C 1s-Spektren während der Adsorption von CO_2 auf Pt(111) (100 K, $9 \cdot 10^{-7}$ mbar). Eine an das Spektrum der sauberen Probe angepasste Gerade wurde bereits von allen Spektren abgezogen. Messzeit pro Spektrum: 11 s. Die Angaben zur Dosis beziehen sich auf die fett dargestellten Spektren.

Um diese Beobachtung zu überprüfen, wurden in einem ansonsten identischen Experiment O 1s-Spektren während der $\mathrm{CO_2}$ -Adsorption aufgenommen, die in Abbildung 6.5 dargestellt sind. Hier wird der $\mathrm{CO_2}$ -Zustand bei einer Bindungsenergie von $\sim 533,9$ eV beobachtet, was wiederum etwas kleiner als der von Norton [109] angegebene Wert von 534,5 eV ist. Wie im C 1s-Bereich sind hohe $\mathrm{CO_2}$ -Dosen nötig, um eine nennenswerte Intensität im Spektrum festzustellen. Deutlich ist als Schulter bei etwa 532,9 eV wiederum das Signal von CO auf on-top-Plätzen zu sehen. Am letzten Spektrum erkennt man bei 531,1 eV auch eine geringe Besetzung von bridge-Plätzen mit CO . Zusätzlich zum CO entsteht mit steigender $\mathrm{CO_2}$ -Bedeckung bei 529,9 eV ein weiterer Zustand, der nach den Informationen aus Kapitel 5 mit atomarem Sauerstoff identifiziert werden kann.

Die exakten Bindungsenergien, die durch Anpassen von Modellfunktionen an die Spektren ermittelt wurden (siehe nächster Abschnitt), sind in Abbildung 6.6 für C 1s- und

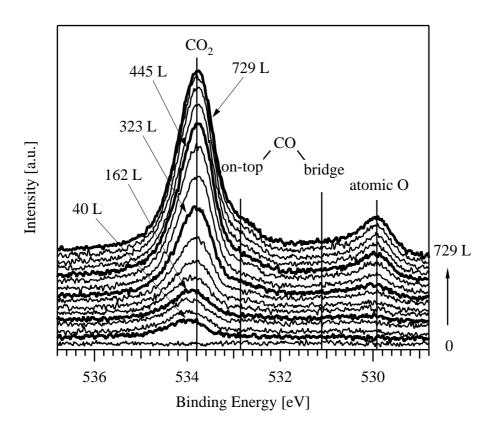


Abbildung 6.5: O 1s-Spektren während der Adsorption von CO_2 auf Pt(111) (100 K, $9 \cdot 10^{-7}$ mbar). Eine an das Spektrum der sauberen Probe angepasste Gerade wurde bereits von allen Spektren abgezogen. Messzeit pro Spektrum: 13 s. Die Angaben zur Dosis beziehen sich auf die fett dargestellten Spektren.

O 1s-Spektren als Funktion der CO_2 -Bedeckung (zur Bestimmung der Bedeckung siehe unten) aufgetragen. In beiden Fällen stellt man eine leichte Abnahme der Bindungsenergie mit steigender CO_2 -Bedeckung fest (O 1s: ~ 0.2 eV, C 1s: ~ 0.1 eV). Diese Änderung lässt sich auf intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Spezies zurückführen.

Quantitative Auswertung

Für weitere Schlussfolgerungen aus dem beobachteten Verhalten erfolgt nun zunächst eine quantitative Analyse der Spektren durch Anpassen von Modellfunktionen. Wie bei der Auswertung der Spektren von CO und atomarem Sauerstoff (siehe Abschnitt 4.2.1 und 5.2.2) wurde zunächst eine Gerade, die an das entsprechende Spektrum der sauberen Probe angepasst wurde, von allen Spektren abgezogen. Im Fall der O 1s-Spektren

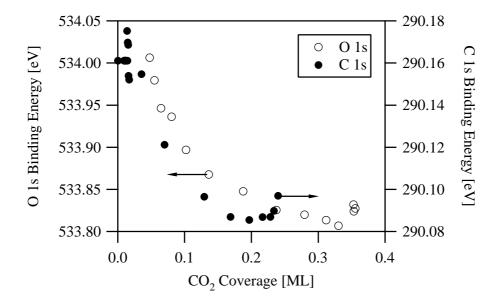


Abbildung 6.6: Bindungsenergie des O 1s- bzw. C 1s-Beitrags von CO₂ in Abhängigkeit der CO₂-Bedeckung. Bindungsenergien und Bedeckungen wurden durch Anpassen von Modellfunktionen bestimmt; siehe dazu den folgenden Abschnitt über quantitative Auswertung.

wurde zusätzlich noch eine Shirley-Untergrundkorrektur durchgeführt. Zur Anpassung der Spektren werden für die Beiträge von CO und atomarem Sauerstoff die bereits bekannten Linienprofile verwendet und nur der CO₂-Zustand im O 1s- bzw. C 1s-Bereich durch eine neue Linie angepasst. Die Parameter der Linienformen sind in Tabelle 6.1 zusammengestellt. Während in den C 1s-Spektren CO₂ ein leicht asymmetrisches Profil aufweist, zeigt die Linie im O 1s-Bereich eine symmetrische Form.

CO_2	$\sigma_{\rm G} \ [{ m eV}]$	$\sigma_{\rm L} \ [{ m eV}]$	α	FWHM [eV]
C 1s	0,71	0,05	0,05	0,75
O 1s	0,54	0,49	0	0,83

Tabelle 6.1: Parameter der Linienformen von CO₂ in C 1s- bzw. O 1s-Spektren.

Adsorption auf der sauberen Probe

Die Ergebnisse der quantitativen Auswertung der Spektren in Abbildung 6.4 bzw. 6.5 sind in Abbildung 6.7 als Funktion der CO₂-Dosis dargestellt. Die Bedeckungen von CO und atomarem Sauerstoff wurden mit den bekannten Skalierungsfaktoren (siehe Kapitel 4 und 5) aus den C 1s- und O 1s-Signalintensitäten berechnet; für die CO₂-Bedeckung wurde willkürlich ein mittlerer Skalierungsfaktor von CO (C 1s) bzw. CO und O (O 1s) benutzt². Im Fall der O 1s-Messungen wurde das Ergebnis für CO₂ noch halbiert, um zu berücksichtigen, dass im CO₂-Molekül doppelt so viele Sauerstoffatome vorhanden sind wie im CO-Molekül.

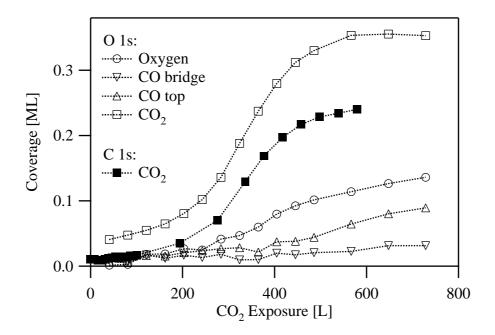


Abbildung 6.7: CO_2 -Bedeckung (aus C 1s- bzw. O 1s-Spektren) während der Adsorption von CO_2 (100 K, $9 \cdot 10^{-7}$ mbar). Zusätzlich sind die O- und CO-Bedeckungen (on-top und bridge) aus O 1s-Spektren gezeigt. Die Daten wurden aus den Spektren in Abbildung 6.4 bzw. 6.5 ermittelt.

Zunächst fällt eine gewisse Diskrepanz der CO₂-Bedeckungen aus C 1s- und O 1s-Spektren auf. Sie beträgt bei 580 L etwa 30 % und ist wahrscheinlich durch eine ungenaue Kalibrierung der Bedeckungsskala zu erklären. Anders als beispielsweise bei

 $^{^2}$ Mit "mittlerer Skalierungsfaktor" ist bei den C 1s-Spektren ein Mittelwert der Faktoren von CO bridge und on-top, im O 1s-Bereich der Mittelwert der Faktoren von CO on-top, bridge und atomarem Sauerstoff gemeint.

der Untersuchung der CO-Adsorption (Kapitel 4) kann die CO₂-Bedeckung hier nicht durch eine Struktur mit bekannter Bedeckung geeicht werden; auch gibt es bei einer Temperatur von 100 K keinen Hinweis darauf, dass eine vollständig belegte Monolage erreicht wird. Demnach ist die hier gewählte Eichung in gewisser Weise willkürlich, da die "richtigen" Skalierungsfaktoren für CO₂ von den hier verwendeten abweichen könnten. Außerdem gibt es keine Möglichkeit, die Bedeckungsskala der XPS-Messung mit der der TPD-Experimente zu vergleichen. Zusätzlich ist zu erwähnen, dass bei kleinen Dosierungen an den O 1s-Spektren eine nennenswerte CO₂-Bedeckung (0,04 ML) zu sehen ist, während im C 1s-Bereich noch kein CO₂ nachgewiesen werden kann. Der Grund dafür ist möglicherweise in einer geringen Temperaturdifferenz zwischen den beiden Messungen (< 1 K) zu suchen.

Wie bereits erwähnt sind in beiden Messungen sehr hohe CO₂-Dosen nötig, um eine nennenswerte Bedeckung zu erzielen. Bei einem Haftfaktor von etwa 0,6 (T = 85 K) [96] ist diese Beobachtung zunächst überraschend. Von den TPD-Ergebnissen ist jedoch bekannt, dass die Desorptionstemperatur von CO₂ durch die Anwesenheit von atomarem Sauerstoff etwas erhöht wird. Daher liegt es nahe, die relativ langsame Bedeckungszunahme nicht mit einem geringen Haftfaktor, sondern durch eine Verringerung der CO₂-Desorptionsrate aufgrund von "Verunreinigungen" (CO, O) zu erklären. Die gemessenen CO₂-Bedeckungen entsprechen dann der Gleichgewichtsbedeckung bei dem jeweiligen "Verunreinigungsgrad". Zusätzlich ist nicht auszuschließen, dass durch die Anwesenheit von CO und O der Haftfaktor von CO₂ erhöht wird.

Um die Desorption direkt zu beobachten, wurde nach einer Adsorptionsmessung (Dosis: 400 L) bei 98 K der CO₂-Strahl abgeschaltet und die Bedeckung zeitabhängig mittels XPS verfolgt. Das Ergebnis dieses Experiments ist in Abbildung 6.8 (links) aufgetragen. Man sieht, dass innerhalb von 10 s ein Großteil der CO₂-Bedeckung desorbiert ist, während die CO- und Sauerstoffbedeckungen im Wesentlichen konstant bleiben.

Die hohe Anfangsbedeckung (0,55 ML) im Vergleich zur Maximalbedeckung in Abbildung 6.7 (0,36 ML) ist durch eine größere Menge von Verunreinigungen" (CO, O) verständlich. Die Tatsache, dass diese Bedeckung erheblich über der Monolagenbedeckung von 0,275 ML [118] liegt, lässt zwei Interpretationen zu: Zum einen könnte CO₂ bereits in Multilagen adsorbiert sein; allerdings wäre dann das Multilagensignal im XP-Spektrum nicht von der Monolage zu unterscheiden. Zum anderen stellt sich die Frage, ob die Skalierung der Bedeckungsskala in Referenz [118] bzw. hier korrekt ist; möglicherweise wird hier die CO₂-Bedeckung im XPS überschätzt.

Wird danach auf die gleiche Oberfläche bei 100 K wieder CO₂ mit dem Molekularstrahl aufgebracht (Abbildung 6.8 rechts), so stellt man im Gegensatz zur sauberen Probe einen sofortigen Anstieg der CO₂-Bedeckung gleich am ersten Messpunkt nach Öffnen des Strahls fest. Diese Beobachtung ist bei einem Haftfaktor von der Größenordnung eins und dem verwendeten Druck zu erwarten und stützt damit die oben erwähnte Annahme, dass CO₂ durch CO und O als Verunreinigung auf der Oberfläche stabilisiert wird. Die Tatsache, dass die Anfangsbedeckung des CO₂ vor der Desorption höher ist als die Bedeckung am Ende der Adsorption, ist durch die leicht unterschiedlichen Temperaturen erklärbar (100 gegenüber 98 K).

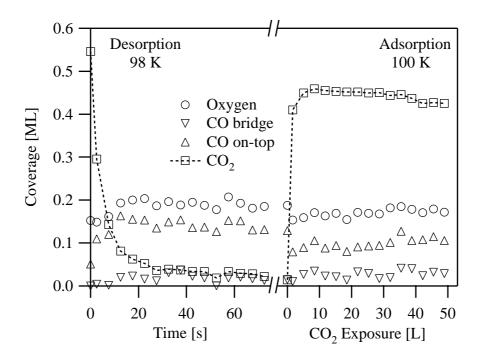


Abbildung 6.8: Links: Desorption von CO_2 bei 98 K nach Abschalten des Strahls $(9 \cdot 10^{-7} \text{ mbar})$ zur Zeit t = 0; Bedeckungen der Spezies aus O 1s-Spektren. Rechts: CO_2 -Adsorption auf der mit CO und O kontaminierten Probe (100 K, $9 \cdot 10^{-7}$ mbar).

Unklar ist noch die Frage, welche Ursache das Auftreten der CO- und O-Verunreinigungen hat. Dabei kommen verschiedene Möglichkeiten in Frage: Zum Einen ist eine thermisch aktivierte Dissoziation von CO₂ auf der Oberfläche zunächst nicht auszuschließen, eine kurze Abschätzung widerlegt jedoch diese Interpretation: Da es sich bei der Reaktion von atomar adsorbiertem Sauerstoff mit CO um eine exotherme Reaktion handelt [119], ist deren Aktivierungsenergie in jedem Fall geringer als die Aktivierungsenergie der umgekehrten Reaktion, nämlich der Dissoziation von CO₂. Die

Aktivierungsenergie $E_{\rm a}=0.53$ eV der CO-Oxidation (siehe dazu Kapitel 5) stellt also eine untere Grenze für die Aktivierungsenergie der CO₂-Dissoziation dar. Setzt man für Hin- und Rückreaktion den gleichen präexponentiellen Faktor voraus, so folgt aus dem Arrhenius-Gesetz für die Geschwindigkeitskonstante $k=\nu\cdot\exp{(-E_{\rm a}/k_{\rm B}T)}$, dass die Dissoziation bei 100 K mit einer um mindestens 10^{17} geringeren Geschwindigkeitskonstante verlaufen sollte als die CO-Oxidation bei 300 K. Da letztere bei 300 K auf Zeitskalen von Sekunden abläuft (siehe Kapitel 5), dürfte die thermisch aktivierte Dissoziation bei 100 K auf keinen Fall beobachtbar sein, selbst wenn der präexponentielle Faktor der Dissoziation um einige Größenordnungen höher wäre als angenommen.

Als zweite Möglichkeit kommt eine photoneninduzierte Dissoziation durch Röntgenstrahlung in Frage. Dass dieser Effekt zumindest teilweise für das Auftreten von CO und O verantwortlich ist, konnte gezeigt werden, indem während der Adsorption bei 105 K die Probenposition geändert wurde. In Abbildung 6.9 ist die CO-Bedeckung aus C 1s-Spektren als Funktion der CO₂-Dosis bei 105 K (offene Symbole) aufgetragen; für den letzten Messwert wurde die Probe um 2 mm auf einen zuvor nicht bestrahlten Fleck verschoben. Deutlich ist zu sehen, dass bei geringerer Röntgendosis die CO-Bedeckung zwar kleiner, aber nicht vernachlässigbar ist.

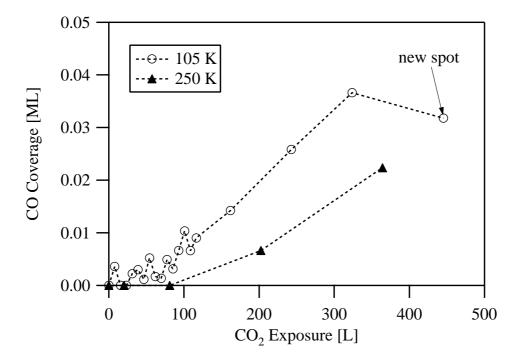


Abbildung 6.9: CO-Bedeckung aus C 1s-Spektren während der Adsorption von CO_2 bei 105 bzw. 250 K.

Zum Vergleich ist die CO-Bedeckung während der Dosierung von CO_2 bei 250 K gezeigt, einer Temperatur, bei der kein CO_2 -Signal im Spektrum feststellbar ist. Auch hier ist ein gewisser Anstieg der CO-Bedeckung zu erkennen, der allerdings nur schwer mit Photodissoziation von CO_2 erklärbar ist, da ja keine messbaren CO_2 -Mengen adsorbiert sind. Vermutlich stammt diese CO-Bedeckung, als dritte Möglichkeit, von Verunreinigungen aus der Gasphase. Bei einem als konstant angenommenen Haftfaktor von 0,75 für CO [75] kann aus der Menge des adsorbierten CO eine Verunreinigungskonzentration von etwa $1 \cdot 10^{-4}$ bzw. ein CO-Druck von $9 \cdot 10^{-11}$ mbar abgeschätzt werden. Dieser Wert liegt in der gleichen Größenordnung wie der Basisdruck der Kammer und daher ist eine Verunreinigung aus dem Restgas in diesem Maß zu erwarten. Auf die gleiche Weise könnte auch Sauerstoff auf die Oberfläche gelangen.

Adsorption auf sauerstoffvorbelegter Probe

Da, wie gezeigt, die Adsorption von CO_2 stark von adsorbiertem CO bzw. O beeinflusst wird bzw. bei 100 K nur in Anwesenheit dieser Koadsorbate zu beobachten ist, wird nun die CO_2 -Adsorption auf gezielt vorbelegten Oberflächen beobachtet. Zunächst wird von einer O-p(2×2)-Lage ausgegangen, die wie in Abschnitt 5.1.3 beschrieben präpariert wurde. Adsorption von CO_2 bei 100 K (9 · 10⁻⁷ mbar) führt zu dem in Abbildung 6.10 dargestellten Verlauf der Bedeckungen, die aus O 1s-Spektren ermittelt wurden.

Wie bei der mit CO und O verunreinigten Probe (siehe Abbildung 6.8) geschieht der Anstieg der CO_2 -Bedeckung so schnell, dass er nicht zeitlich aufgelöst werden kann. Im Laufe der Adsorption nimmt die CO-Bedeckung zu, und zwar im Vergleich etwas schneller als auf der anfangs sauberen Probe (siehe Abbildung 6.7). Diese Beobachtung bestätigt die Annahme, dass CO auch durch Photodissoziation von CO_2 gebildet wird, da im Fall der sauerstoffvorbedeckten Probe von Anfang der Adsorption an eine höhere CO_2 -Bedeckung vorhanden ist. Eigentlich sollte dann die Sauerstoffbedeckung in gleichem Maße zunehmen wie die des CO, was allerdings nicht beobachtet wird. Eine Erklärung ist darin zu sehen, dass die O-p(2×2)-Struktur bereits die Sättigungsbedeckung von atomarem Sauerstoff darstellt und somit der durch Photodissoziation entstandene Sauerstoff desorbiert.

Gleichzeitig zur Zunahme der CO-Bedeckung ist eine Abnahme der CO₂-Menge um etwa den gleichen Betrag zu verzeichnen. Offenbar blockiert in diesem Fall CO die Adsorption von CO₂, oder aber CO destabilisiert die Bindung von CO₂ an die Oberfläche. Träfe Letzteres zu, so würde die stabilisierende Wirkung der Dissoziationsprodukte bei

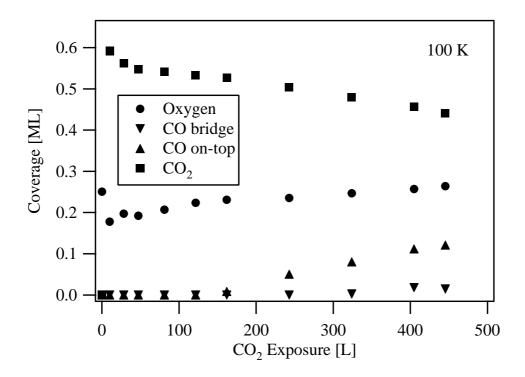


Abbildung 6.10: CO_2 -, CO- und O-Bedeckung aus O 1s-Spektren während der Adsorption von CO_2 auf die O- $p(2\times2)$ -vorbelegte Oberfläche (100 K, $9 \cdot 10^{-7}$ mbar) als
Funktion der CO_2 -Dosis.

CO₂-Adsorption auf die saubere Probe allein durch O bewirkt werden. Zur Klärung dieser Frage ist es sinnvoll, im Folgenden den Einfluss von CO allein auf die CO₂-Adsorption zu untersuchen.

Adsorption auf CO-vorbelegter Probe

Wird eine mit etwa 0,5 ML CO vorbelegte Oberfläche bei 100 K dem CO_2 -Strahl ausgesetzt (9 · 10⁻⁷ mbar), so ist keine messbare Zunahme der CO_2 -Bedeckung zu verzeichnen (siehe Abbildung 6.11).

Eine kleinere CO-Vorbelegung (0,10 ML) wirkt sich jedoch anders aus: Wie in Abbildung 6.12 deutlich wird, beobachtet man bei CO_2 -Adsorption unter den gleichen Bedingungen wie zuvor (100 K, $9 \cdot 10^{-7}$ mbar) einen starken Anstieg des CO_2 -Signals unmittelbar nach Öffnen des Strahls. Offensichtlich wirken also kleine CO-Bedeckungen stabilisierend auf die Adsorption von CO_2 , während gleichzeitig Adsorptionsplätze blockiert werden. Letzterer Effekt kommt vor allem bei höheren CO-Bedeckungen zum Tragen. Der Abfall der CO-Bedeckung direkt nach Öffnen des CO_2 -Strahl lässt sich einfach

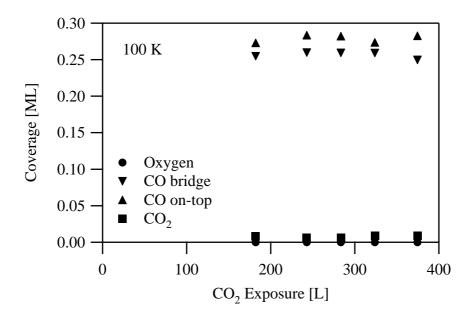


Abbildung 6.11: CO_2 -, CO- und O-Bedeckung aus O 1s-Spektren während der Adsorption von CO_2 auf eine mit 0,53 ML CO vorbelegte Oberfläche (100 K, $9 \cdot 10^{-7}$ mbar) als Funktion der CO_2 -Dosis.

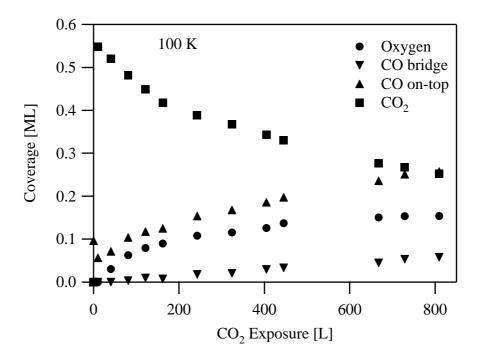


Abbildung 6.12: CO_2 -, CO- und O-Bedeckung aus O 1s-Spektren während der Adsorption von CO_2 auf eine mit 0,10 ML CO vorbelegte Oberfläche (100 K, $9 \cdot 10^{-7}$ mbar) als Funktion der CO_2 -Dosis.

durch Dämpfung des CO-Signals durch CO₂ erklären. Wie schon zuvor beobachtet, zeigt sich auch hier im Lauf des Experiments eine langsame Zunahme von CO und O und eine Abnahme der CO₂-Bedeckung, aus den bereits erwähnten Gründen.

6.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Adsorption von CO₂ auf der Pt(111)-Oberfläche mittels TPD und XPS untersucht. TPD-Spektren, die nach der CO₂-Adsorption bei 75 K auf die saubere Probe aufgenommen wurden, zeigten bei kleinen Bedeckungen ein einzelnes Maximum bei etwa 90 K, das mit Erhöhung der Adsorbatmenge geringfügig zu höheren Temperaturen verschiebt. Ab einer gewissen CO₂-Bedeckung erkennt man ein weiteres Maximum bei 87 K, das ebenfalls mit der Adsorbatmenge zu höheren Temperaturen wandert. Die zwei unterschiedlichen Zustände werden mit CO₂ in der Monolage bzw. in Multilagen identifiziert. Eine entsprechende Serie von TPD-Spektren von CO₂ auf einer O-p(2×2)-vorbedeckten Fläche ergibt ein qualitativ ähnliches Ergebnis, wobei allerdings die Maxima um etwa 3 K hin zu höheren Temperaturen verschoben sind. Die CO₂-Bedeckung in der ersten Lage auf der Probenoberfläche wird durch die Anwesenheit des Sauerstoffs nicht beeinflusst.

Die niedrige Desorptionstemperatur ermöglichte eine systematische XPS-Untersuchung nur bedingt, da in der verwendeten Apparatur die minimale Probentemperatur bei etwa 98 K lag. Adsorption von CO_2 bei $9 \cdot 10^{-7}$ mbar und 98 K auf der sauberen Oberfläche führte zunächst nicht zu einem messbaren CO_2 -Signal in den Spektren; erst in Anwesenheit von "Verunreinigungen" in Form von CO und atomarem Sauerstoff konnte CO_2 auf der Probe nachgewiesen werden. Das CO_2 -Signal trat im CO_2 -Spektrum bei CO_2 -Spektrum bei CO_2 -Spektrum bei CO_2 -Strahls führt zur schnellen Desorption der CO_2 -Lage.

Die Beobachtung, dass eine messbare Gleichgewichtsbedeckung von CO₂ bei der genannten Temperatur nur in Anwesenheit gewisser Mengen von CO und O feststellbar ist, steht in Einklang mit der Verschiebung der TPD-Maxima durch atomaren Sauerstoff. Eine gezielte Vorbelegung der Probe mit eine O-p(2×2)-Lage führt auch zur Stabilisierung der CO₂-Schicht. Im Gegensatz dazu ist keine CO₂-Adsorption auf 0,53 ML CO beobachtbar; offensichtlich werden in diesem Fall die Adsorptionsplätze für CO₂

durch CO blockiert. Eine kleinere CO-Vorbelegung bewirkt dagegen wieder den von der Sauerstofflage bekannten Stabilisierungseffekt.

Als Ausblick kann man festhalten, dass eine umfassende quantitative Untersuchung des Adsorptionssystems $CO_2/Pt(111)$ mit der beschriebenen XPS-Apparatur erst nach Modifikation des Kühlsystems möglich ist. Erst dann könnte CO_2 in Abwesenheit von CO und O untersucht werden und zum Beispiel die Bindungsenergie, ähnlich wie in Kapitel 4 für CO, aus isothermen Desorptionsmessungen bei unterschiedlichen Temperaturen bestimmt werden. Auch wäre dann eine genauere Eichung der Bedeckungsskala der XPS-Ergebnisse möglich.

Kapitel 7

Koadsorption von CO mit Wasser

Wasser tritt bei katalytischen Reaktionen häufig als zusätzliche Komponente auf, die das Adsorptions- und Reaktionsverhalten der Reaktanden entscheidend verändern kann. Zum Beispiel gibt es Hinweise darauf, dass die Oxidation von CO auf Pt(111) durch die Anwesenheit von Wasser beeinflusst wird [120]; in diesem Fall beobachtete man eine Reaktion von H₂O mit adsorbiertem atomaren Sauerstoff. In diesem Kapitel soll nun der Einfluss von Wasser (D₂O) auf die Adsorption von Kohlenmonoxid auf Pt(111), die einen wichtigen Elementarschritt dieser Reaktion darstellt, untersucht werden. Da auch die Auswirkungen von CO auf adsorbiertes Wasser beobachtet werden, wird zunächst auf das Ad- und Desorptionsverhalten von reinem D₂O eingegangen. Die Wahl fiel vor Beginn der Untersuchungen auf D₂O (anstelle von H₂O), da bei eventuell nötigen TPD-Untersuchungen damit eine niedrigere Untergrundintensität im Spektrum zu erwarten ist. Teile der im Folgenden präsentierten Ergebnisse wurden bereits veröffentlicht [121].

7.1 Grundlagen

7.1.1 Wasser auf Pt(111)

Die Adsorption von reinem Wasser (H₂O oder D₂O) auf Pt(111) wurde unter anderem aufgrund der Relevanz für Experimente in elektrochemischen Zellen bereits vielfach untersucht. Ein umfassender Übersichtsartikel über die Adsorption von Wasser auf verschiedenen Oberflächen wurde kürzlich von Henderson [122] veröffentlicht. Übereinstimmend wird in der Literatur berichtet, dass Wasser auf Pt(111) bei Temperaturen

nahe 100 K nicht-dissoziativ adsorbiert und bei höheren Bedeckungen physisorbierte Multilagen ausbildet [123]. Thermische Desorptionsspektroskopie zeigt zwei getrennte Desorptionsmaxima; das bei höherer Temperatur (~ 180 K) wird mit der ersten Wasserlage in direktem Kontakt mit dem Substrat identifiziert, das andere bei ~ 160 K mit der Desorption von darauf adsorbierten Multilagen [123]. In einer neueren Studie von Haq et al. [124] wurde dieses Ergebnis qualitativ bestätigt. Was die Struktur der adsorbierten Wasserschicht angeht, so herrscht Übereinstimmung, dass Wasser zunächst eine Bilage (BL) ausbildet, die aus einer hexagonalen Anordnung der Moleküle besteht. Dabei hat die eine Hälfte der Moleküle einen größeren Abstand der Sauerstoffatome zum Substrat als die andere; daher kommt die Bezeichnung "Bilage" [125]. In einer neueren XPS / XAS ("X-ray Absorption Spectroscopy")-Studie wurde gezeigt, dass die Moleküle der Bilage entgegen der bisherigen Vorstellung sowohl über das Sauerstoffatom als auch über ein Wasserstoffatom an die Oberfläche binden, was zu einer relativ flachen Struktur führt [126]. Eine Skizze dieses Modells ist in Abbildung 7.1 dargestellt.

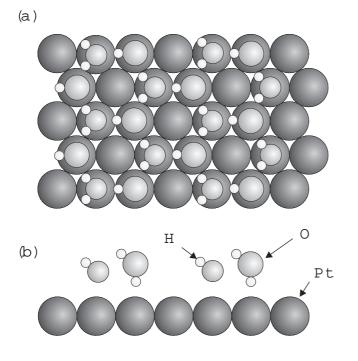


Abbildung 7.1: Strukturmodell einer H₂O-Bilage auf Pt(111) nach Referenz [126]. (a) von oben; (b) Seitenansicht.

In Übereinstimmung mit diesem Strukturmodell wurde in früheren Studien [123,127] ein $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ R30°-Beugungsmuster von Wasser auf Pt(111) mit LEED beobachtet. Die Bedeckung der Bilage beträgt in diesem Fall 2/3 ML¹ [125]. In neueren Publikationen wurden zwei andere geordnete Strukturen der Wasser-Bilage mit LEED [124,128] bzw. Heliumstreuung [129] gefunden, nämlich eine $(\sqrt{37} \times \sqrt{37})$ R 25,3° und

 $^{^{1}}$ 1 ML (Monolage) ist auch hier als ein Adsorbatmolekül pro Substratatom definiert.

7.1. GRUNDLAGEN 189

eine $(\sqrt{39} \times \sqrt{39})$ R 16,1°-Struktur. Die zugehörigen Bedeckungen lassen sich aus den in Referenz [129] vorgeschlagenen Realraummodellen mit 26/37 ML ≈ 0.70 ML bzw. 32/39 ML ≈ 0.82 ML angeben.

Wenige Ergebnisse aus XPS-Messungen sind über die Adsorption von Wasser auf Pt(111) bekannt: Studien von Fisher et al. [123], Ranke [130] und Kiskinova et al. [131], in denen unmonochromatisierte Mg K_{α} -Strahlung eingesetzt wurde, liefern die Bindungsenergien des O 1s-Niveaus aus statischen Messungen. Ebenfalls mit einer statischen Messung untersuchten Ogasawara et al. [126] die vollständige Bilage mit hochaufgelöster Röntgen-Photoelektronenspektroskopie, ohne auf den Adsorptionsvorgang als solchen einzugehen.

7.1.2 Koadsorption von CO mit Wasser

Spektroskopische Informationen über die Koadsorption von CO mit Wasser wurden hauptsächlich durch Schwingungsspektroskopie gewonnen. IRAS-Messungen von Tornquist et al. [132] gaben erste Hinweise darauf, dass CO unter dem Einfluss adsorbierten Wassers von den energetisch günstigeren on-top-Plätzen (siehe Kapitel 4) in eine andere Bindungsgeometrie verschoben wird; es wurde spekuliert, dass es sich dabei um bridge-Plätze handelt. Wagner et al. [133] konnten dieses Ergebnis durch HREELS-Untersuchungen bestätigen, indem sie einen direkten Hinweis auf die Besetzung von bridge-Plätzen bei relativ kleinen CO Bedeckungen ($\sim 0.2 \text{ ML}$) fanden, die in Abwesenheit von Wasser nicht zu beobachten ist (siehe Kapitel 4). Die Autoren erklärten dieses Ergebnis mit der Annahme, dass sich auf der Oberfläche Inseln ausbilden, die entweder Wasser oder CO enthalten. In den CO-Bereichen wären dann die Moleküle auf eine höhere lokale Bedeckung komprimiert, bei der bekanntermaßen sowohl on-top- als auch bridge-Plätze besetzt sind (s. Kap. 4). Auch Kizhakevariam et al. [134] beobachteten einen ähnlichen Effekt in IRAS-Untersuchungen, aber interpretierten das Ergebnis mit mikroskopisch vermischten Bereichen mit CO und D₂O. Diese Annahme wurde durch das Auftreten zusätzlicher Absorptionsbanden unterstützt, die in der Nähe der Schwingungsfrequenzen von on-top- und bridge-CO in Anwesenheit von Wasser auftraten und "hydratisierten" Spezies zugeordnet wurden.

Neben spektroskopischen Ergebnissen wird in der Literatur von TPD-Messungen berichtet. Wagner et al. [133] stellten fest, dass die Temperatur des Desorptionsmaximums von Wasser durch vorher adsorbiertes CO abnimmt. In einer etwas neueren Arbeit untersuchten Löfgren und Kasemo [135], inwieweit die Adsorption von CO durch die

Anwesenheit von Wasser beeinflusst wird und fanden eine starke Verringerung des Haftfaktors und der Sättigungsbedeckung von CO, abhängig von der Menge des vorher adsorbierten Wassers.

7.2 Ergebnisse

Im Folgenden werden zunächst die XPS-Ergebnisse der Ad- und Desorption von reinem D_2O auf Pt(111) präsentiert. Was die Koadsorption mit CO betrifft, wird zuerst CO auf eine Bilage D_2O aufgebracht, wobei sowohl der Einfluss auf CO als auch auf D_2O untersucht wird. Schließlich werden noch die Ergebnisse für den umgekehrten Fall der Adsorption von D_2O auf die mit CO vorbelegte Oberfläche gezeigt. In allen Experimenten wurde D_2O über den Kapillardosierer und CO über den Molekularstrahl auf die Probe aufgebracht. D_2O wurde vorher in mehreren Zyklen von Einfrieren, Auftauen und gleichzeitigem Pumpen gereinigt.

7.2.1 D_2O auf Pt(111)

Spektroskopie

In Abbildung 7.2 (a) sind O 1s-Spektren abgebildet, die während der Adsorption von D_2O bei einer Probentemperatur von 110 K und einem Druck von etwa $2\cdot 10^{-9}$ mbar aufgenommen wurden. Der zeitliche Abstand der Spektren betrug dabei 60 s, die Messzeit pro Spektrum 10 s. Man beachte, dass der angegebene Partialdruck von Wasser gleich dem in der Kammer gemessenen Hintergrunddruck ist. Da die Adsorption durch den Kapillardosierer erfolgte, waren der tatsächliche Druck auf der Oberfläche und damit die Dosierungen wahrscheinlich höher als die angegebenen Werte. Wie bei den O 1s-Spektren in den vorangegangenen Kapiteln wurde zunächst eine Gerade, die an den O 1s-Bereich der sauberen Probe angepasst wurde, von allen übrigen Spektren abgezogen und danach eine Shirley-Untergrundkorrektur durchgeführt; siehe dazu auch Abschnitt 2.1.2. Bei kleinen Bedeckungen entwickelt sich eine einzelne, symmetrische Linie bei einer Bindungsenergie von etwa 532,2 eV, die zunächst nahezu unabhängig von der Signalintensität ist (der genaue Verlauf wird weiter unten besprochen.). Dieser Beitrag kann mit D₂O in der Bilage identifiziert werden. Geht man zu höheren Bedeckungen, so erkennt man eine stetige Verschiebung des Maximums um etwa 0,7 eV hin zu höheren Bindungsenergien. Diese Verschiebung lässt sich durch einen weiteren

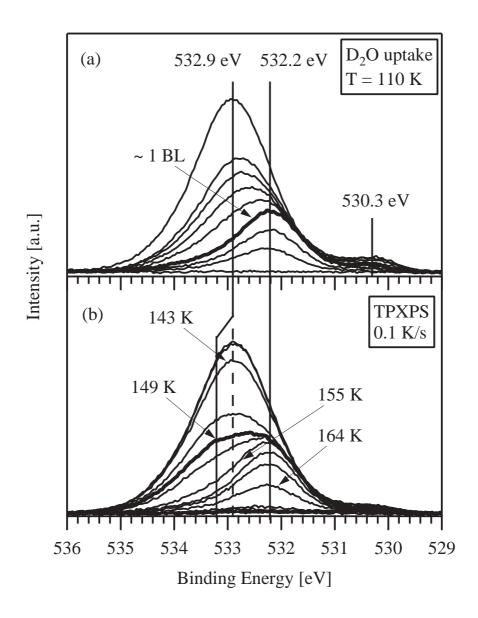


Abbildung 7.2: (a) O 1s-Spektren von D_2O auf Pt(111), $h\nu=650$ eV, Normalemission. Ein linearer und ein Shirley-Untergrund wurden bereits abgezogen (siehe Text). (a) Spektren während der Adsorption von D_2O bei 110 K, $2 \cdot 10^{-9}$ mbar, Zeitabstand ~ 60 s, Messzeit pro Spektrum 10 s, Gesamtdosis: 1,5 L. (b) Messung während temperaturprogrammierter Desorption, Heizrate: 0,1 K/s, Temperaturbereich: 110 - 200 K. Abstand zwischen zwei Spektren: ~ 3 K.

Zustand bei höherer Bindungsenergie erklären, der von D_2O in Multilagen herrührt. Zusätzlich wird ein kleiner Beitrag bei 530,3 eV nahezu von Beginn der Adsorption an beobachtet (siehe unten). Nach dem Abschalten des D_2O -Drucks bleibt das beobachtete Spektrum unverändert, was darauf hinweist, dass Desorption bei dieser Temperatur keine Rolle spielt. Nach dem Adsorptionsvorgang wurde die Probentemperatur mit einer linearen Heizrate von 0,1 K/s erhöht und gleichzeitig wurden XP-Spektren im Abstand von etwa 3 K aufgenommen, die in Abbildung 7.2 (b) dargestellt sind. Bei etwa 140 K beginnt das Signal abzunehmen; gleichzeitig wandert das Maximum in Richtung geringerer Bindungsenergie, also entgegengesetzt zur Verschiebung während der Adsorption. Bei ~ 155 K liegt schießlich wieder das Signal der Bilage vor. Bei weiterer Temperaturerhöhung geht auch das Bilagensignal zurück, was zeigt, dass die Bilage reversibel ad- und desorbiert.

Führt man das Adsorptionsexperiment bei 152 K durch, so zeigen die Spektren (nicht dargestellt) bei niedriger Intensität dieselben Merkmale wie die Bilage bei 110 K, allerdings gibt es keine Hinweise auf die Adsorption in Multilagen. Durch lineare Temperaturerhöhung wird der Adsorptionsprozess wiederum einfach umgekehrt, ohne dass eine Änderung in Form oder Position der Linie feststellbar wäre.

Diese Beobachtungen stimmen sehr gut mit den frühen XPS-Ergebnissen von Fisher et al. [123] überein, die eine Bindungsenergie von $(532,2\pm0,3)$ eV bei 100 K ermittelten, nachdem bis zu 1 L H₂O dosiert wurde. Kiskinova et al. [131] fanden den gleichen Wert für geringe Bedeckungen und berichteten von einer Verschiebung hin zu einem Wert von 532,9 eV bei höheren Bedeckungen, was sehr gut mit den hier gezeigten Ergebnissen übereinstimmt. Eine neuere Untersuchung der Bilage mittels hochaufgelöster XPS [126] zeigt ebenfalls konsistente Ergebnisse; allerdings werden dort keine exakten Werte der Bindungsenergie angegeben.

Ein genauerer Vergleich zweier Spektren mit vergleichbarer Intensität während der Adbzw. Desorption zeigt einen Unterschied in der Linienform: Bei etwa 149 K weisen die Spektren eine Verbreiterung auf der Seite höherer Bindungsenergie auf; der direkte Vergleich ist in Abbildung 7.3 zu sehen. Zur Erklärung dieses Effekts siehe unten.

Das dritte XPS-Signal bei 530,3 eV kann als OD identifiziert werden, das beispielsweise auf einer Cu(110)-Oberfläche im Spektrum mit einer um 2,4 eV geringeren Bindungsenergie als D₂O auftritt [136, 137]. Diese Spezies wird durch Photodissoziation, ausgelöst durch Synchrotronstrahlung, auf der Oberfläche gebildet, was durch Verschieben der Probe vor dem Spektrometer überprüft wurde: Bei einer neuen Probenposition, die

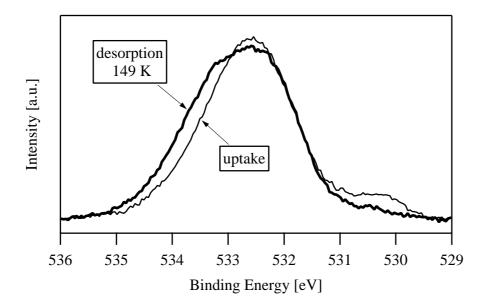


Abbildung 7.3: Direkter Vergleich zweier O 1s-Spektren mit vergleichbarer Bedeckung von D_2O während der Adsorption bei 110 K und temperaturprogrammierter Desorption (149 K). Zwischen Ad- und Desorption wurde die Probenposition geändert. Die Spektren wurden aus Abbildung 7.2 entnommen.

zuvor keiner Strahlung ausgesetzt war, verschwindet der OD-Beitrag fast vollständig. Dieser Effekt ist in Abbildung 7.3 zu sehen, denn zwischen Ad- und Desorption wurde die Probenposition geändert. Gilarowski et al. [138] zeigten zudem, dass durch Photodissoziation von H₂O auf Pt(111) mit UV-Strahlung OH gebildet wird. Eine thermisch aktivierte Dissoziation von D₂O wurde auf Pt(111) nicht beobachtet (siehe dazu Referenz [122] und darin enthaltene Zitate), obwohl eine solche Reaktion auf anderen Oberflächen, beispielsweise auf Cu(110) [136,137], stattfindet. Aufgrund dieses Ergebnisses wurde besonderer Wert darauf gelegt, die Strahlendosis auf die Probe klein zu halten; der Synchrotronstrahl wurde in der Zeit zwischen zwei Spektren stets ausgeblendet. Da der Anteil der OD-Spezies am gesamten Spektrum jedoch stets klein ist, kann man davon ausgehen, dass die Photodissoziation die Ergebnisse der D₂O-Adsorption nicht signifikant beeinflusst.

Quantitative Analyse

Mit der angeführten Zuordnung der Photoemissionslinien kann eine quantitative Analyse erfolgen, indem die Spektren in drei Komponenten (Bilage, Multilagen, OD) zerlegt

werden. Dabei konnte im Fall der Multilagen eine gute Anpassung mit einem asymmetrischen Profil erzielt werden, während die beiden anderen Spezies durch symmetrische Voigt-Funktionen beschrieben werden können. Die Parameter des Bilagen-Beitrags wurden dabei aus den Spektren bei relativ geringer Bedeckung (das heißt, bevor eine Verschiebung der Position eintritt) bestimmt. Diese Parameter wurden dann, einschließlich der Position, festgehalten und die Form der Multilagen-Linie anhand der Spektren bei höherer Bedeckung angepasst. In Tabelle 7.1 sind die ermittelten Parameter zusammengefasst. Einmal bestimmt, wurden die Parameter der Linienform für alle folgenden Auswertungen festgehalten und nur noch die Intensitäten und die Bindungsenergien variiert.

O 1s	$\sigma_{\rm G} \ [{ m eV}]$	$\sigma_{\rm L} \ [{\rm eV}]$	α	FWHM [eV]
Bilage	1,24	0,25	0,05	1,43
Multilagen	1,50	0,37	0	1,69
OD	0,83	0,01	0	0,83

Tabelle 7.1: Parameter der Linienform der O 1s-Spektren von D_2O und OD.

Von Ogasawara et al. [126] wurde vorgeschlagen, dass der Bilagen-Zustand eigentlich aus zwei Beiträgen bestehen sollte, die den zwei unterschiedlich koordinierten Sauerstoffatomen innerhalb der Schicht entsprechen (siehe dazu Abbildung 7.1). Eine obere Grenze für den Abstand der beiden Komponenten wurde anhand der XP-Spektren zu 0,8 eV abgeschätzt. Trotzdem führt die Beschreibung mit nur einer Spezies zu einer guten Übereinstimmung mit den Datenpunkten, da sowohl in den hier präsentierten als auch in den Daten aus Referenz [126] keine zwei Zustände aufgelöst werden können. Außerdem kann man davon ausgehen, dass beide Signale in gleichem Maß mit der Bedeckung zunehmen, da Wasser bei Bedeckungen < 1 BL in Inseln mit Bilagen-Struktur vorliegt [139]. Als Folge daraus sollte das Linienprofil der Kombination beider Zustände seine Form nicht mit der Intensität ändern, was auch der Beobachtung entspricht. In Abbildung 7.4 ist das Spektrum bei 146 K aus Abbildung 7.2 (b) zusammen mit den angepassten Modellfunktionen dargestellt.

Die detaillierte Analyse zeigt, dass die Bindungsenergie des Bilagenzustands nicht konstant ist, sondern mit steigender Bedeckung eine geringe Verschiebung von 532,30 eV nach 532,15 eV erfährt. Als mögliche Erklärungen kommen laterale Wechselwirkungen oder eine bedeckungsabhängige Strukturänderung in Frage, die Glebov et al. [129] mit

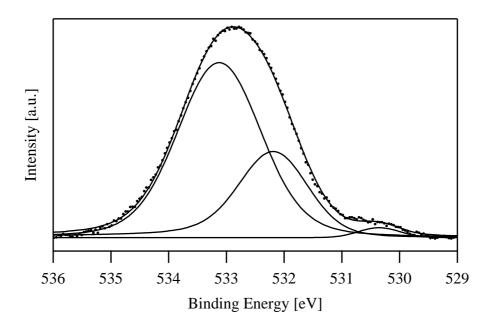


Abbildung 7.4: Datenpunkte zusammen mit angepassten Modellfunktionen und deren Summe am Beispiel des fett dargestellten Spektrums (149 K) aus Abbildung 7.2 (b).

Helium-Beugung beobachteten. Die Autoren fanden eine $(\sqrt{37} \times \sqrt{37})$ R25,3°-Struktur innerhalb von Bilagen-Inseln nach kleinen Dosierungen bei 130 K, die sich in eine $(\sqrt{39} \times \sqrt{39})$ R16,1°-Phase mit höherer Dichte umwandelt, wenn die Bilage bei höheren Bedeckungen geschlossen ist.

Die Bindungsenergie des Multilagenzustands verschiebt sich während der Desorption um nahezu 0,3 eV (siehe Abbildung 7.2 (b) bzw. 7.5 (a)), was sich schon durch die oben erwähnte Verbreiterung der Spektren bei etwa 149 K gezeigt hat. Diese Verschiebung wird möglicherweise durch eine temperaturinduzierte Strukturänderung der Multilagen hervorgerufen: Bei Adsorption unterhalb von 113 K bildet sich eine amorphe Struktur, die sich durch Erwärmen in kristallines Eis umwandelt [140,141]. Zusätzlich könnte bei der Kristallisation ein Übergang von einer flachen (zweidimensionalen) Schicht hin zu dreidimensionalen Inseln stattfinden. Da diese Inseln eine größere mittlere Schichtdicke besitzen als die zweidimensionale Lage, und man bei dickeren Schichten eine Bindungsenergieverschiebung zu höheren Werten erwartet, würde dies den beobachteten Effekt erklären.

In diesem Zusammenhang ist auch die Beobachtung von Morgenstern et al. [142] interessant: Bei Überschreiten einer Temperatur von 140 - 145 K konnten mit dem STM keine geordneten Strukturen mehr an der Bilage festgesellt werden, was mit

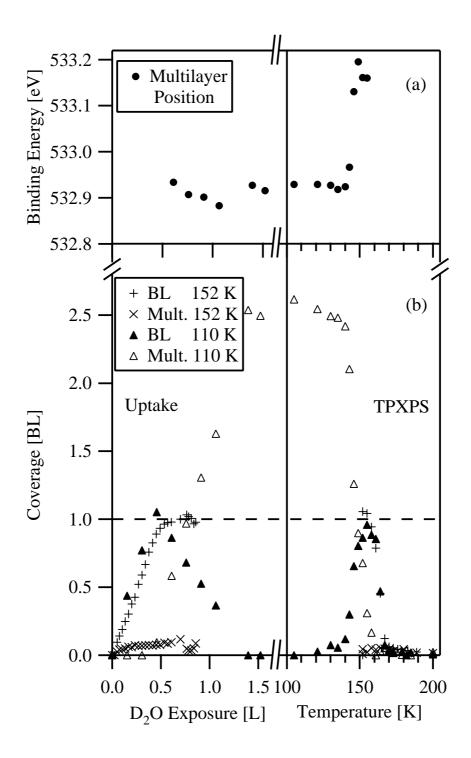


Abbildung 7.5: (a) O 1s-Bindungsenergien der D_2O -Multilagen auf Pt(111) während der Adsorption und temperaturprogrammierten Desorption (Daten aus Abbildung 7.2). (b) D_2O -Bedeckungen, bestimmt aus O 1s-Spektren. Linke Seite: D_2O -Adsorption bei 110 K bzw. 152 K ($p = 2 \cdot 10^{-9}$ mbar); Rechte Seite: Temperaturprogrammierte Desorption (Heizrate 0,1 K/s). In der Legende bezeichnet "BL" das Bilagen- und "Mult" das Multilagensignal.

einem Schmelzvorgang interpretiert wurde. Dieser Temperaturbereich deckt sich in etwa mit dem der Linienverschiebung des Multilagenbeitrags in den XP-Spektren. Das Schmelzen der untersten Schicht würde natürlich auch eine Veränderung der elektronischen Wechselwirkungen der Multilagen mit deren Unterlage bewirken, was die erhöhte Bindungsenergie erklären würde. Wenn dieses Modell stimmt, würde allerdings der Schmelzprozess nicht die elektronische Struktur der Bilage selbst messbar beeinflussen, da der entsprechende Anteil im Spektrum keine erkennbare Linienverschiebung zeigt.

Die Flächen der drei unterschiedlichen Spezies in den Spektren, wie sie durch Anpassen der Modellfunktionen bestimmt wurden, sind in Abbildung 7.5 (b) für die Adsorption bei 110 bzw. 152 K und die folgende temperaturprogrammierte Desorption dargestellt. Vergleicht man die Maxima des Bilagenanteils während der Adsorption bei beiden Temperaturen und während der Desorption, so erhält man in allen Fällen in etwa übereinstimmende Werte. Der Sättigungswert des Bilagensignals bei 152 K wird zur Eichung der Bedeckungsskala herangezogen und es wird angenommen, dass in diesem Fall die Bedeckung dem Äquivalent einer Bilage (1 BL) entspricht. Da die Intensität des Bilagen-Signals bei 152 K etwa den gleichen Wert erreicht wie bei der niedrigeren Temperatur, folgt daraus, dass bei 152 K die Bilage noch komplett gefüllt wird, während der Multilagenbeitrag sehr klein bleibt ($\sim 0.05~\mathrm{BL}$). Zwischen dem Ende des Adsorptionsprozesses und dem Beginn der Temperaturrampe verging eine gewisse Zeit (etwa 3 min.), in der die Signalintensität nicht abnahm; offensichtlich ist die Desorptionsrate der Bilage bei 152 K noch vernachlässigbar. Durch dieses Ergebnis hat man nun ein "Rezept" für die Präparation einer D₂O-Bilage gefunden: Man muss mehr als $1 L D_2O$ bei 152 K dosieren.

Zur Bestimmung der absoluten Bedeckung innerhalb einer Bilage könnte man auch die bekannten Skalierungsfaktoren für CO und O heranziehen (siehe dazu Kapitel 4 und 5). Unter der Annahme, dass der Umrechnungsfaktor von Signalintensität zu Bedeckung (siehe Abschnitt 3.4) für Wasser gleich dem mittleren Umrechnungsfaktor² für CO und atomaren Sauerstoff ist, erhält man für die Bedeckung der Bilage einen Wert von 1,22 ML. Dieser Betrag ist deutlich größer als die in Referenz [129] vorgeschlagenen Bedeckungen (0,70 bzw. 0,82 ML) und würde eine erhebliche Diskrepanz zu den Literaturwerten darstellen. Man muss sich angesichts der bekannten Beugungseffekte bei Photoelektronen (siehe Abschnitt 2.1.5 und 4.2.1) jedoch fragen, wie verlässlich die Verwendung des mittleren Skalierungsfaktors für die Berechnung der D₂O-Bedeckung

²Mit dem "mittleren" Umrechnungsfaktor ist der Mittelwert der Umrechnungsfaktoren von CO on-top-, bridge und atomarem Sauerstoff gemeint.

ist. Im Folgenden wird daher die D_2 O-Bedeckung stets in Bilagenäquivalenten angegeben und es werden keine absoluten Bedeckungsangaben gemacht.

Während der Adsorption bei 110 K beobachtet man, dass die Intensität des Bilagenanteils bei einer Dosierung über 0.5 L stetig abnimmt, während gleichzeitig die Multilagen-Bedeckung zunimmt. Nach etwa 1.5 L ist schließlich das Bilagen-Signal fast vollständig verschwunden. Dieses Verhalten wird während der Desorption umgekehrt: Wenn die Desorption der Multilagen bei rund 140 K einsetzt, gewinnt das Bilagen-Signal an Intensität, durchläuft ein Maximum von ~ 1 BL und geht schließlich bei Temperaturen über 160 K wieder zurück. Diese Temperaturabhängigkeit deckt sich mit den Ergebnissen von TPD-Experimenten, in denen zwei getrennte Desorptionsmaxima im gleichen Temperaturbereich beobachtet werden [124].

Die Abnahme des Bilagensignals bei höheren Dosierungen in Abbildung 7.5 (b) kann durch die Dämpfung erklärt werden, die die Multilagen auf Photoelektronen aus der Bilage ausüben. Ein solcher Dämpfungseffekt ist natürlich auch innerhalb dickerer Multilagen vorhanden, wodurch bei höheren Bedeckungen das XPS-Signal nicht mehr proportional zur Bedeckung ist. Andererseits könnte das komplette Verschwinden des Bilagenanteils während der Adsorption zumindest teilweise ein Artefakt der Linienanpassung darstellen: Da die beiden Signale im Spektrum nicht weit voneinander entfernt sind, ist bei höheren Bedeckungen der Bilagenzustand stark vom Multilagenanteil überlagert. Daher ist es möglich, dass im Ergebnis der Bilagenanteil Intensität zugunsten des Multilagenbeitrags verliert. Der maximale Anteil von OD im Spektrum liegt während der Adsorption unterhalb von 0,1 BL; auch dieses Signal wird von D₂O-Multilagen gedämpft. Am Ende der Temperaturrampe bleibt kein OD auf der Oberfläche zurück, was auf rekombinative Desorption von OD und D zu D₂O hinweist. Im Fall von OH und H auf Pt(111) wurde gezeigt, dass die Rekombination etwa bei der Desorptionstemperatur der Bilage geschieht [138].

7.2.2 CO-Adsorption auf einer D_2 O-Bilage

In diesem Abschnitt wird der Einfluss einer Bilage D_2O auf die Adsorption von CO untersucht. Wie oben erwähnt, wird die Bilage stets durch Dosieren von D_2O bei 152 K und anschließendes Abkühlen auf 125 K präpariert. Die Dosierung von CO erfolgt über den Molekularstrahl (5,3 · 10⁻⁸ mbar). Zunächst wird der Einfluss des Wassers auf CO mittels C 1s-Spektren ermittelt und dann werden O 1s-Spektren herangezogen, um das Verhalten des Wassers zu untersuchen.

Der Einfluss von D₂O auf CO

In Abbildung 7.6 (a) sind die C 1s-Spektren während der Adsorption von CO auf die D₂O-Bilage bei 125 K und einem Druck von 5.3 · 10⁻⁸ mbar dargestellt. Man erkennt wie bei der CO-Adsorption auf reinem Pt(111) bei höheren Bedeckungen wiederum zwei getrennte Linien im Spektrum, deren Maxima bei etwa 286,1 bzw. 286,8 eV liegen (exakte Werte: siehe unten). Es fällt jedoch sofort ein dramatischer Unterschied auf: In Abwesenheit von D₂O steigt zuerst das Signal bei höherer Bindungsenergie, das mit CO auf on-top-Plätzen identifiziert wird, an; erst bei höheren Bedeckungen ist die Linie bei 286,1 eV zu beobachten (siehe Abbildung 4.3, Seite 66 oder Referenz [61]). Auf der D₂O-Bilage ist diese Reihenfolge offensichtlich umgekehrt: bridge-Plätze werden zuerst besetzt und bei höheren Bedeckungen (etwa 0,12 ML, siehe unten) kommen on-top-Plätze hinzu. Diese Beobachtung deckt sich mit Ergebnissen aus IRAS-Studien [132, 134].

Neben der umgekehrten Reihenfolge ist die Form der Linie bei 286,1 eV durch die Bilage D₂O verändert: Besonders bei kleinen Bedeckungen ist deutlich eine Schulter auf der Seite geringerer Bindungsenergie zu erkennen. Bereits an den Rohdaten sieht man, dass die Intensität der Schulter nicht proportional zur Hauptlinie anwächst, sondern bereits bei relativ geringen Bedeckungen einen Sättigungswert annimmt. Dies lässt darauf schließen, dass es sich dabei um eine neue Spezies handelt, und nicht nur um eine Veränderung der Linienform des bridge-Signals, wie in Abschnitt 4.2.8 für die Adsorption von CO bei hohen Bedeckungen beobachtet.

Zerlegt man die Spektren in drei asymmetrische Komponenten, so ergibt sich für die "neue" Linie eine Bindungsenergie von 285,8 eV. Ein Beispiel eines Spektrums, zusammen mit den angepassten Linienprofilen ist in Abbildung 7.6 (b) dargestellt. Die Parameter der Linienformen des on-top- und bridge-Beitrags sind dabei die selben wie in Abwesenheit von D_2O (siehe Abschnitt 4.2.1); der neue Beitrag wird gut durch die gleiche Form wie die bridge-Linie beschrieben.

Die CO-Bedeckungen der einzelnen Spezies sind in Abbildung 7.7 (linke Seite) als Funktion der Dosis dargestellt. Absolute Bedeckungen wurden mit den Skalierungsfaktoren, die aus der Adsorption auf reinem Pt(111) bekannt sind (siehe Abschnitt 4.2.1), aus den spektralen Intensitäten berechnet. Für den "neuen" Zustand wurde willkürlich der gleiche Skalierungsfaktor wie für den bridge-Zustand benutzt, da keine weiteren Informationen über die Bedeckung dieser Spezies vorliegen. Wie oben bereits angedeutet, erreicht die Bedeckung der "neuen" Spezies gerade dann einen Sättigungswert, wenn

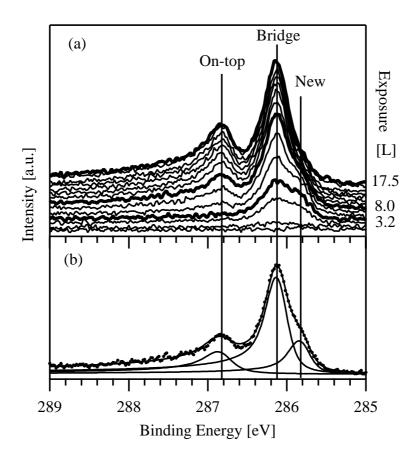


Abbildung 7.6: (a) C 1s-Spektren während der CO-Adsorption (125 K, $5,3 \cdot 10^{-8}$ mbar) auf eine D_2O -Bilage; $h\nu = 650$ eV, Normalemission. Ein linearer Untergrund wurde von allen Spektren abgezogen (siehe Text). Zeitabstand: 30 s, Messzeit pro Spektrum: 8 s. (b) Spektrum bei 8,0 L aus (a) (Punkte), zusammen mit den angepassten Modellfunktionen (durchgezogene Linien).

die ersten on-top-Plätze besetzt werden. Dieser Sättigungswert liegt bei 0,04~ML; die Gesamtbedeckung beträgt dann etwa 0,12~ML.

Der Ursprung der "neuen" Spezies ist noch unklar. Aufgrund der Tatsache, dass die C 1s-Bindungsenergie oft mit steigender Koordination des C-Atoms mit Substratatomen abnimmt (siehe Referenz [14] und darin enthaltene Zitate), könnte man den "neuen" Zustand mit CO auf dreifach-koordinierten Lochplätzen (hollow sites) identifizieren. Diese Interpretation ist mit den Rückschlüssen von Ogasawara et al. [143] vereinbar, die einen zusätzlichen Zustand im Bereich der CO-Streckschwingung im IRAS-Spektrum feststellten. Eine andere Erklärung, die auf Grundlage der vorhandenen Daten nicht ausgeschlossen werden kann, wäre eine Bindungsenergieverschiebung

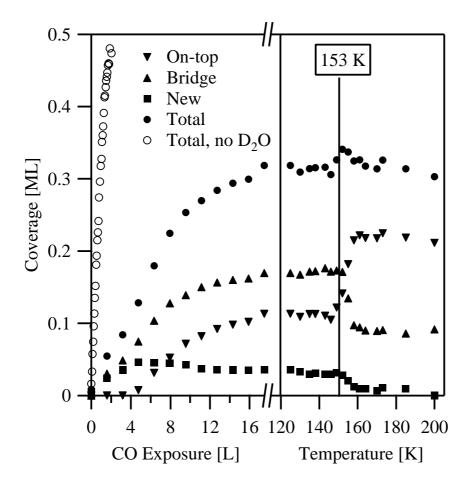


Abbildung 7.7: Platzspezifische und gesamte CO-Bedeckungen während der CO-Adsorption auf eine Bilage D_2O und folgender temperaturprogrammierter Desorption (ausgefüllte Symbole). Linke Seite: CO-Adsorption (125 K, $5,3 \cdot 10^{-8}$ mbar); zugehörige C 1s-Spektren sind in Abbildung 7.6 dargestellt. Offene Symbole: CO-Adsorption auf der sauberen Oberfläche unter gleichen Bedingungen. Rechte Seite: Bedeckungen während linearer Temperaturerhöhung (0,1 K/s) auf 200 K.

bei CO-Molekülen in direkter Nachbarschaft von D_2O . Ein solcher Effekt wurde von Kizhakevariam et al. [134] erwähnt, die in IRAS-Spektren zusätzliche Komponenten in der Nähe der *on-top*-und *bridge*-Absorptionsbanden in Anwesenheit von Wasser feststellten. In den O 1s-Spektren wäre eine kleine Schulter am *on-top*-Signal nur schwer festzustellen, da diese stark von der *bridge*-Linie überlagert wäre. Eine eindeutige Zuordnung des "neuen" Zustands ist also momentan nicht möglich; sie kann nur durch eine struktursensitive Methode wie etwa Photoelektronenbeugung erfolgen.

Eine mögliche Erklärung der D_2O -induzierten Änderungen in der Platzbelegung auf Grundlage einer Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen Wasser und CO wurde von Kizhakevariam et al. [134] für Pt(111), und im Fall einer Ni(100)-Oberfläche von Ellis et al. [144] diskutiert: Wenn in der Koadsorbatphase das Dipolmoment der Wassermoleküle entgegengesetzt zum CO-Dipol gerichtet ist [144], so sollten die CO-Moleküle in Anwesenheit von D_2O effektiv stärker gebunden sein. Die Stärke des Dipolmoments der CO-Moleküle hängt vom Ausmaß des Metall $d\pi$ – CO $2\pi^*$ -Elektronenübertrags ab, der mit der Koordination der CO-Moleküle zunehmen sollte [144]. Daher sollte die Adsorption auf bridge- und hollow-Plätzen im Vergleich zur Abwesenheit von D_2O energetisch bevorzugt sein. Allerdings müsste die attraktive Dipol-Dipol-Wechselwirkung auch die D_2O -Moleküle auf der Oberfläche stabilisieren, was jedoch nicht beobachtet wird (siehe unten).

Zum Vergleich zur CO-Adsorption auf der D_2O -Bilage ist in Abbildung 7.7 auch die CO-Bedeckung bei Adsorption auf der reinen Pt(111)-Oberfläche bei gleicher Temperatur und gleichem Druck dargestellt (offene Kreise). Offensichtlich ist der Haftfaktor in Abwesenheit von Wasser wesentlich höher. Das Verhältnis der Anfangshaftfaktoren S_0 in beiden Fällen wurde durch Vergleich der Anfangssteigungen der Gesamtbedeckungen in Abbildung 7.7 bestimmt; es beträgt

$$\frac{S_0^{\text{clean}}}{S_0^{\text{D}_2\text{O}}} = 13 \pm 2. \tag{7.1}$$

Ein starker Einfluss der Wasservorbelegung auf den Haftfaktor von CO bei 110 K wurde auch von Löfgren et al. [135] durch TPD-Experimente festgestellt; in dieser Arbeit wurde jedoch von einer Verringerung des Haftfaktors um einen Faktor von nur 4 - 5 durch eine Bilage Wasser berichtet. Da laut dieser Studie jedoch der Anfangshaftfaktor stark von der Wasserbedeckung abhängt, könnte eine ungenaue Kalibrierung der Bilagenbedeckung die Ursache für die Diskrepanz darstellen.

Nachdem nach einer CO-Dosis von etwa 20 L eine CO-Bedeckung von 0,30 ML erreicht war, wurde der CO-Strahl abgeschaltet und die Probentemperatur linear mit

einer Heizrate von 0,1 K/s erhöht. Währenddessen wurden in Abständen von 3 K C 1s-Spektren aufgenommen; die daraus ermittelten Bedeckungen sind auf der rechten Seite von Abbildung 7.7 dargestellt. Man sieht, dass bei Temperaturen um 153 K eine relativ plötzliche Änderung der CO-Platzbesetzung auftritt, wobei gleichzeitig die bridge-Bedeckung ab-, die on-top-Bedeckung zunimmt und die "neue" Spezies fast komplett verschwindet. Die gesamte CO-Bedeckung bleibt dabei nahezu konstant. Die Ursache für diesen Effekt liegt auf der Hand: Durch die Desorption von D₂O wird wieder eine Situation hergestellt, die der CO-Adsorption auf der sauberen Pt(111)-Oberfläche entspricht. Weiter unten wird gezeigt, dass die Desorption tatsächlich bei dieser Temperatur stattfindet.

Die aus der Linienanpassung ermittelten exakten Bindungsenergien sind schließlich in Abbildung 7.8 als Funktion der Dosis und der Temperatur dargestellt. Im Verlauf des Experiments sind nur geringfügige Änderungen feststellbar (man beachte die stark gestreckte Bindungsenergieskala), die durch laterale Wechselwirkungen der Adsorbate untereinander erklärbar sind. Während der Desorption von D_2O ist ein leichter Anstieg der on-top-Bindungsenergie ($\sim 0.03 \text{ eV}$) zu beobachten (a). Die Schwankungen des bridge-Signals liegen im Bereich der statistischen Unsicherheit (b), während die Position des "neuen" Zustands um etwa 0.03 eV variiert (c).

Der Einfluss von CO auf D₂O

Der Einfluss von CO auf eine Bilage D₂O wird nun während der Adsorption und der temperaturprogrammierten Desorption in O 1s-Spektren unter den gleichen Bedingungen wie in Abbildung 7.6 (a) beobachtet. Aus Abbildung 7.9 (a) wird deutlich, dass die CO-Adsoption eine starke Verschiebung des Wassersignals um 0,6 eV in Richtung höherer Bindungsenergie bewirkt. Nach einer gesamten Dosis von 13 L befindet sich das Maximum im Spektrum bei 532,8 eV. Das CO-Signal ist nur als Schulter bei 531,1 eV erkennbar, was der Bindungsenergie des CO bridge-Signals entspricht (siehe Abschnitt 4.2.1). Der Beitrag von CO auf on-top-Plätzen, der bei 532,8 eV zu erwarten ist, wird komplett vom Wasser-Signal überlagert. Während der thermischen Desorption (Heizrate 0,1 K/s) bleibt das D₂O-Signal bei konstanter Bindungsenergie und nimmt bei einer Temperatur von 152 K am stärksten ab (siehe Abbildung 7.9 (b)). Schließlich bleiben bei 180 K die beiden Signale des Kohlenmonoxids übrig. Man beachte, dass diese Desorptionstemperatur signifikant niedriger liegt als die der reinen D₂O-Bilage von etwa 165 K (siehe Abbildung 7.5); die Desorptionstemperatur der Bilage ist unter Ein-

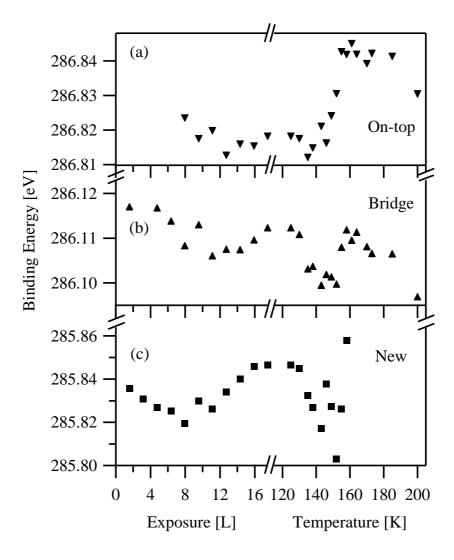


Abbildung 7.8: Bindungsenergien des on-top- (a), bridge- (b) und des "neuen" (c) Zustands während der Adsorption von CO auf eine D_2O -Bilage bei 125 K und anschließender thermischer Desorption (Heizrate: 0,1 K/s). Die zugehörigen Bedeckungen sind in Abbildung 7.7 zu sehen.

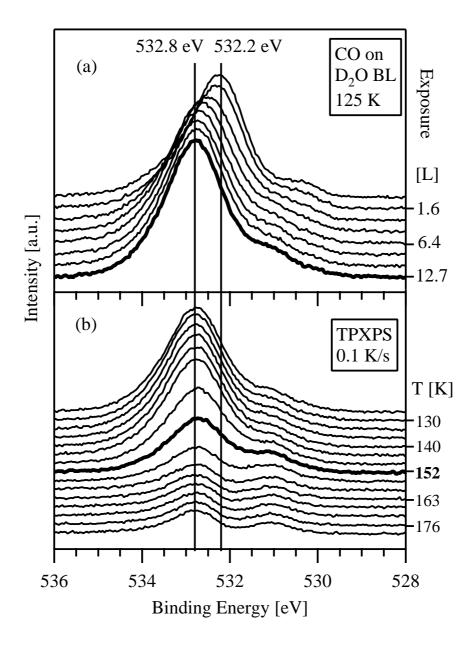


Abbildung 7.9: (a) O 1s-Spektren während der Adsorption von CO auf eine D_2 O-Bilage (125 K, $5,3\cdot 10^{-8}$ mbar). Zeitabstand: 30 s, Messzeit pro Spektrum: 10 s. Gesamtdosis: 13 L (fettgedrucktes Spektrum) (b) temperaturprogrammierte Desorption (Heizrate: 0,1 K/s); Spektren wurden in Abständen von 3 K gemessen.

fluss des koadsorbierten CO eher mit dem der Desorption von Multilagen vergleichbar. Eine Verringerung der Desorptionstemperatur von H_2O , bedingt durch Kohlenmonoxid, stellten bereits Wagner et al. anhand von TPD-Messungen fest [133]. Sie fanden eine Verschiebung des Desorptionsmaximums von 175 K in Abwesenheit von CO hin zu 157 K bei einer CO-Dosis von 1 L.

Diese Beobachtung, zusammen mit der Tatsache, dass die Bindungsenergie des D₂O-Signals nahezu identisch mit dem Wert der Multilagen in Abwesenheit von CO ist, legt die folgende Interpretation nahe: CO verdrängt D₂O-Moleküle aus ihrer Position direkt auf der Platinoberfläche in höhere Lagen, entweder auf andere D₂O-Moleküle oder auf chemisorbierte CO-Moleküle. Ein solcher Prozess wäre energetisch günstig, da die Bindung des CO an die Oberfläche wesentlich stärker ist als die des D₂O. Mit dieser Annahme sollten sich die O 1s-Spektren aus denselben Anteilen zusammensetzen wie im Fall der reinen D₂O-Adsorption (Bilage, Multilage, OD), und zusätzlich aus den beiden CO-Linien. Da sich die verschiedenen Signale jedoch stark überlappen (besonders das des on-top-CO und der D₂O-Multilagen), ist das Anpassen von Linienprofilen zur Bestimmung der Bedeckungen nicht ohne weiteres möglich. Für das gleiche Experiment liegen jedoch die CO-Bedeckungen aus C 1s-Spektren vor (siehe Abbildung 7.7); daraus können die Beiträge des CO zu den O 1s-Spektren mit den bekannten Linienformen und -positionen (siehe Kapitel 4) berechnet werden. Mangels einer exakteren Alternative wurde dazu der Beitrag des "neuen" Zustands zur bridge-Bedeckung addiert. Da diese beiden Zustände im C 1s-Spektrum sehr nahe beieinander liegen, kann man annehmen, dass ein möglicher Beitrag der "neuen" Spezies auch im O 1s-Bereich nahe der bridge-Linie liegt bzw. stark mit dieser überlappt. Deswegen und weil der "neue" Zustand verhältnismäßig klein im Vergleich zu den übrigen Signalen im Spektrum ist, erscheint die genannte Näherung gerechtfertigt. Zusätzlich muss man annehmen, dass die Bindungsenergien der CO-Signale nicht wesentlich vom Wasser beeinflusst werden und auch die Skalierungsfaktoren, die die Signalintensität mit der Bedeckung verbinden, unverändert bleiben. Die so berechneten CO-Linien werden dann von den O 1s-Spektren des Koadsorbats (Abbildung 7.9) abgezogen und man erhält den reinen D₂O-Anteil der Spektren. Diese "korrigierten" Spektren können nun mit den bekannten Linienprofilen des Wassers (Bilage, Multilagen, OD) angepasst werden, um die Bedeckungen dieser Spezies quantitativ zu ermitteln. Die korrigierten Spektren sind in Abbildung 7.10 für die Adsorption und die temperaturprogrammierte Desorption dargestellt.

Das Ergebnis dieser Analyse ist in Abbildung 7.11 zu sehen. Während des Adsorpti-

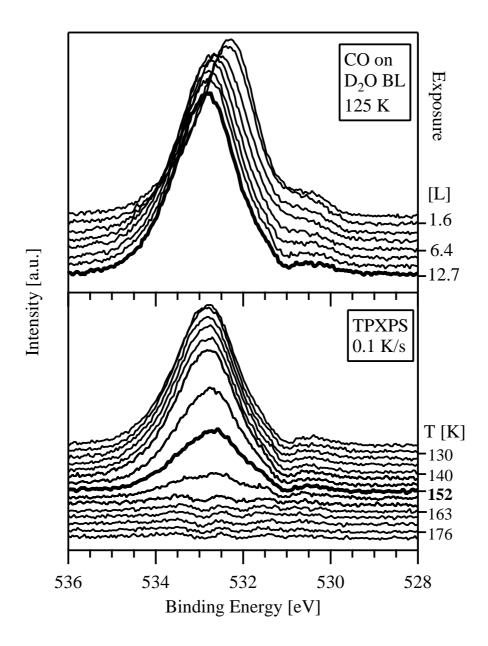


Abbildung 7.10: Gleiche Daten wie in Abbildung 7.9, nachdem der CO-Anteil abgezogen wurde (siehe Text). (a) Adsorption von CO auf eine D_2O -Bilage; (b) temperaturprogrammierte Desorption.

onsvorgangs nimmt die Intensität der Bilage kontinuierlich ab und erreicht nach einer Dosis von 13 L schließlich einen Wert von etwa 0,1 BL. Die Multilagenbedeckung nimmt gleichzeitig stetig zu. Die Gesamtmenge des Wassers bleibt konstant, was zeigt, dass die Adsorption von CO keine Desorption des Wassers bewirkt. Die folgende Temperaturerhöhung führt zur Desorption der Multilagen und zu einem leichten Anstieg der Bilagenbedeckung, die später auch verschwindet. Der Bilagenanteil desorbiert dabei bei einer niedrigeren Temperatur als die vollständige Bilage in Abwesenheit von CO (siehe Abbildung 7.5 (b)). Dieses Ergebnis steht in Einklang mit den TPD-Messungen von Haq et al. [124], die für abnehmende Bilagenbedeckung eine Abnahme der Desorptionstemperatur der Bilage beobachteten. Der leichte Anstieg des Bilagensignals zeigt, dass die Wassermenge in der untersten Lage während der Adsorption unterschätzt wird, da das Bilagensignal offensichtlich durch die Multilagen gedämpft wird.

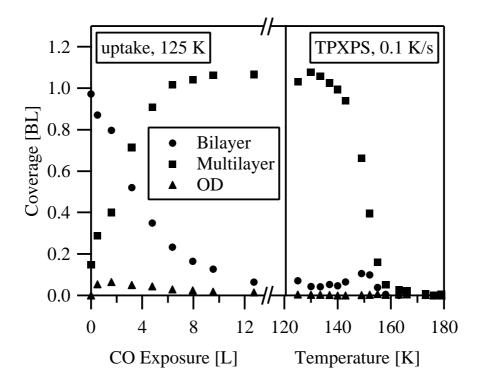


Abbildung 7.11: D_2O -und OD-Bedeckung aus quantitativer Analyse der Spektren in Abbildung 7.10; zu Details der Datenanalyse, siehe Text. Linke Seite: CO Adsorption auf D_2O -Bilage (125 K, $5,3 \cdot 10^{-8}$ mbar). Rechte Seite: Temperaturprogrammierte Desorption (Heizrate: 0,1 K/s).

7.2.3 Adsorption von D₂O auf eine mit CO vorbelegte Probe

Nun wird die Reihenfolge der Adsorption umgekehrt: Zuerst wird die Probe mit CO vorbelegt und im Anschluss daran D_2O aufgebracht. Im Folgenden werden verschiedene Ausgangssituationen betrachtet: Eine CO-c(4×2)-Lage, die eine Bedeckung von 0,50 ML aufweist (siehe Abschnitt 4.1.2 bzw. Referenz [65]) und geringere Vorbelegungen von 0,20 bzw. 0,14 ML CO.

D_2O auf der CO- $c(4\times2)$ Struktur

Die c(4×2)-Überstruktur wurde durch Adsorption von 2,5 L CO bei 200 K präpariert. Nach anschließendem Abkühlen auf 152 K wurden 2,5 L D₂O dosiert. In C 1s-Spektren, die vor- bzw. nach der Adsorption aufgenommen wurden (Abbildung 7.12 (a)), sind keine signifikanten Unterschiede (Abbildung 7.12 (a)) erkennbar; der O 1s-Bereich zeigt im Vergleich nur eine leichte Zunahme des Signals bei 532,8 eV durch D₂O (Abbildung 7.12 (b)). Offensichtlich wird die Adsorption von Wasser auf die Platinoberfläche fast vollständig durch die relativ dichte CO-Lage verhindert, was mit dem Ergebnis zusammenpasst, dass CO Wasser von der Oberfläche verdrängt. Wie oben gezeigt wurde, ist bei einer Temperatur von 152 K keine Kondensation des D₂O in Multilagen zu erwarten. Kühlt man die Probe auf 110 K ab, dann adsorbiert Wasser in Multilagen, was in Abbildung 7.12 (b) zu sehen ist. Dieses Ergebnis widerspricht der Beobachtung von Tornquist et al. [132], die bis zu einer Temperatur von 190 K stabile Wasserlagen auf einer mit 15 L CO vorbelegten Oberfläche feststellten. Desorption findet laut dieser Studie erst zwischen 190 und 200 K statt. Da jedoch Wagner et al. [133] eine Desorptionstemperatur von 157 K bei einer mit 1 L CO vordosierten Oberfläche beobachteten, erscheint es plausibel, dass Tornquist et al. eine fehlerhafte Temperaturkalibrierung benutzten.

Das D₂O-Signal bei 110 K, welches einer Bedeckung von 3,7 BL entspricht, liegt mit einer Bindungsenergie von 533,3 eV um 0,4 eV höher als der Multilagenbeitrag in Abwesenheit von CO. Dies ist durch die dickere Wasserlage in Abbildung 7.12 (b) erklärbar. Man beachte die gute Übereinstimmung mit der verschobenen Multilagenposition während der D₂O-Desorption (siehe Abbildungen 7.2 (b) bzw. 7.5 (a)), die das Argument der Bildung dreidimensionaler Inseln in diesem Fall unterstützt.

Im C 1s-Bereich (siehe Abbildung 7.12 (a)) wird bei 110 K lediglich eine starke Dämpfung der Signalintensität durch die Adsorption von D₂O beobachtet, wobei beide CO-

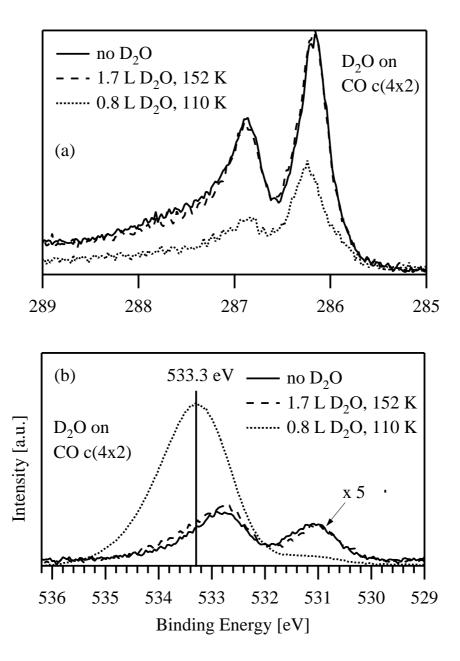


Abbildung 7.12: Spektren der CO- $c(4\times2)$ -Struktur vor und nach D_2O -Dosierung bei 152 bzw. 110 K. (a) C 1s-Region: 1,7 L D_2O bei 152 K zeigen keinen Effekt; 0,8 L bei 110 K verursachen eine starke Dämpfung des Signals. (b) O 1s-Region: 1,7 L D_2O bei 152 K bewirken nur eine leichte Signalerhöhung (Spektren ohne D_2O und bei 152 K wurden mit 5 multipliziert); nach 0,8 L bei 110 K sieht man ein starkes D_2O -Signal bei 533,3 eV, das einer Bedeckung von 3,7 BL entspricht.

7.2. ERGEBNISSE 211

Beiträge gleichermaßen beeinflusst werden. Das Besetzungsverhältnis von on-top- und bridge-Plätzen wird durch die Wasserschicht offenbar nicht verändert. Durch quantitative Analyse zeigt sich, dass die Position des CO-bridge-Signals während der D₂O-Adsorption stetig um 0,1 eV in Richtung höherer Bindungsenergien verschiebt, während das CO-on-top-Signal unverändert bleibt.

D₂O auf 0,2 ML CO

Wie gerade gezeigt, bewirkt D₂O, das auf eine mit 0,5 ML CO vorbelegte Probe adsorbiert wird, keine Verschiebung von CO-Molekülen von on-top- zu bridge-Plätzen, wie sie bei umgekehrter Reihenfolge der Dosierung beobachtet wurde. Dies ist aus folgendem Grund verständlich: Aus den Untersuchungen bei hohen CO-Bedeckungen (siehe Kapitel 4) ist bekannt, dass die bridge-Bedeckung nie höher als 0,25 ML wird; möglicherweise stellt dieser Wert das Maximum besetzbarer bridge-Plätze dar, das auch durch den Einfluss des Wassers nicht übertroffen werden kann. Deswegen wird nun das Experiment mit einer geringeren CO-Vorbelegung von 0,20 ML wiederholt. Für diese Bedeckung sind bei einer Temperatur von 152 K nahezu alle CO-Moleküle auf on-top-Plätzen adsorbiert (siehe Kapitel 4).

Auf diese CO-Lage wird nun bei 152 K D_2O unter einem Druck von $2 \cdot 10^{-9}$ mbar adsorbiert und gleichzeitig werden C 1s-Spektren aufgenommen. In Abbildung 7.13 (linke Seite) sind die daraus ermittelten Bedeckungen als Funktion der D_2O -Dosis aufgetragen. Man sieht eine starke Veränderung der Platzbesetzungen: Nach einer D_2O -Dosis von 1,4 L hat die Belegung von on-top-Plätzen durch CO auf 0,12 ML abgenommen, während die bridge-Belegung auf 0,06 ML angestiegen ist. Gleichzeitig gewinnt der "neue" Zustand bei 285,8 eV, der bei Adsorption von CO auf die D_2O -Bilage (Abschnitt 7.2.2) beobachtet wurde, an Intensität (0,02 ML). Die CO-Gesamtbedeckung bleibt konstant, was zeigt, dass keine Desorption oder Dämpfung des Signals durch D_2O vorliegt.

Im nächsten Schritt wurde der D₂O-Druck abgeschaltet und die Probentemperatur linear von 152 bis 195 K erhöht. Auf der rechten Seite in Abbildung 7.13 fällt auf, dass zu Beginn der Temperaturrampe bei 152 K die Bedeckungen auf den verschiedenen Plätzen sich bereits in Richtung der Werte verändert haben, die in Abwesenheit von D₂O vorliegen. Diese Beobachtung kann durch Desorption von D₂O erklärt werden; offensichtlich ist in der gemischten Phase D₂O schwächer an die Oberfläche gebunden. Am Ende der Heizrampe bei 195 K ist das Wasser vollständig desorbiert und die Bedeckun-

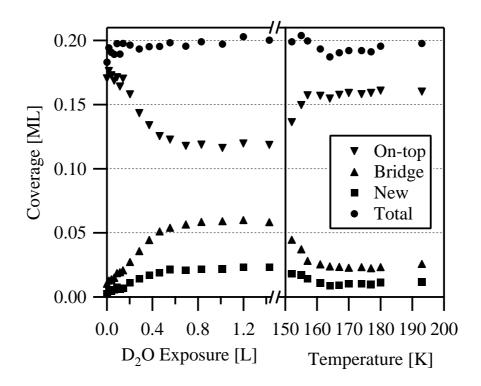


Abbildung 7.13: Platzspezifische und gesamte CO-Bedeckungen aus C 1s-Spektren während der D_2 O-Adsorption auf eine mit 0,2 ML vorbedeckte Ober-fläche und folgender temperaturprogrammierter Desorption. Linke Seite: D_2 O-Adsorption (152 K, $2 \cdot 10^{-9}$ mbar). Rechte Seite: Temperaturprogrammierte Desorption (0,1 K/s).

gen besitzen nahezu wieder die ursprünglichen Werte vor Beginn der D₂O-Adsorption. Man beachte, dass bei rund 200 K das Verhältnis aus *on-top-* und *bridge-*Bedeckung kleiner ist als bei 152 K, was durch den in Abschnitt 4.2.3 beschriebenen Zusammenhang erklärt werden kann: Da CO auf *on-top-*Plätzen etwas stärker gebunden ist als auf *bridge-*Plätzen, ist im thermodynamischen Gleichgewicht das Besetzungsverhältnis temperaturabhängig. Je höher die Temperatur, desto höher ist auch der Anteil der CO-Moleküle auf *bridge-*Plätzen [53–55].

Die Beobachtung eines D₂O-induzierten Platzwechsels bei 152 K beweist, dass dieser Effekt durch Wechselwirkungen innerhalb einer gemischten Phase von CO und D₂O in der ersten Lage auf der Probenoberfläche hervorgerufen wird. Bei dieser Temperatur erwartet man nämlich, wie oben gezeigt, keine Adsorption von D₂O in Multilagen. Das Modell einer gemischten CO-D₂O-Lage ist konsistent mit den IRAS-Ergebnissen von Kizhakevariam et al. [134].

7.2. ERGEBNISSE 213

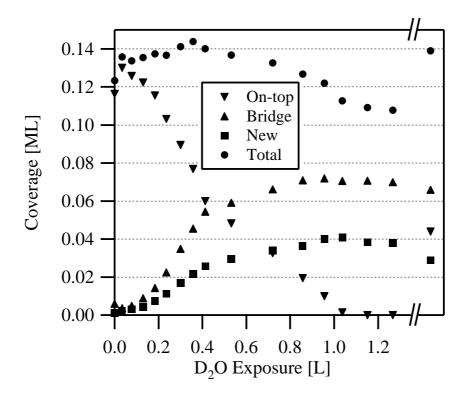


Abbildung 7.14: Platzspezifische und gesamte Bedeckungen aus C 1s-Spektren während der D_2 O-Adsorption auf eine mit 0,14 ML vorbedeckte Oberfläche (148 K, $2 \cdot 10^{-9}$ mbar). Die Datenpunkte ganz rechts sind nach Abschalten des D_2 O-Drucks für ~ 300 s gemessen worden.

Diese Interpretation wird durch Abildung 7.14 noch weiter unterstützt: Dort wurde die D_2O -Adsorption bei einer geringeren CO-Vorbedeckung von 0,14 ML und einer etwas niedrigeren Temperatur von 148 K untersucht. In diesem Fall kehrt sich das Besetzungsverhältnis von on-top- und bridge-Plätzen vollständig um; d.h. nach Dosieren von 1 L D_2O wird kein CO mehr auf on-top-Plätzen beobachtet. Damit wird die Interpretation von Wagner et al. [133] widerlegt, die den Platzwechsel mit einer Kompression von CO zu Inseln mit erhöhter lokaler Dichte erklärt, da innerhalb von reinen CO-Bereichen keine höhere bridge- als on-top-Bedeckung gefunden werden kann [61]. Zusätzlich wird, wie oben erwähnt, kein Platzwechsel beobachtet, wenn D_2O auf die geschlossene CO-c(4 × 2)-Lage aufgebracht wird. Der Abfall der Gesamtbedeckung des CO in Abbildung 7.14 zeigt, dass bei 148 K bereits Multilagen adsorbiert sind, die das CO-Signal dämpfen. Etwa 300 s nach Abschalten des D_2O -Drucks (Datenpunkte ganz rechts in Abbildung 7.14) erreicht die gemessene CO-Bedeckung wieder den Wert vom Anfang des Experiments und on-top-Plätze sind auch wieder besetzt. Das Ver-

schwinden des Dämpfungseffekts zeigt, dass die Multilagen desorbiert sind. Da auch das Besetzungsverhältnis beeinflusst wurde, scheinen auch D_2O -Moleküle in der zweiten Lage, zusätzlich zu denen in der gemischten Phase der ersten Lage, einen Einfluss auf das Verhältnis aus *on-top-* und *bridge*-Bedeckung zu haben.

7.3 Zusammenfassung

Die Ergebnisse zur Adsorption von deuteriertem Wasser auf Pt(111) und zur Koadsorption von D_2O mit CO, die in diesem Kapitel vorgestellt wurden, lassen sich wie folgt zusammenfassen:

D₂O, welches in einer Bilage auf der Oberfläche adsorbiert, zeigt im O 1s-Spektrum ein Signal bei etwa 532,2 eV. Größere Adsorbatbedeckungen führen zu einer weiteren Linie bei 532,9 eV, die von Molekülen in Multilagen herrührt. Für dickere Schichten wird eine weitere Verschiebung bis hin zu 533,3 eV beobachtet. Durch Anpassen von Linienprofilen an die Spektren können die stark überlappenden Beiträge für eine quantitative Analyse getrennt werden. Durch temperaturprogrammierte XPS-Messungen konnten die Desorptionsmaxima von D₂O aus Bi- und Multilagen in Einklang mit TPD-Studien beobachtet werden. Eine Verschiebung der Bindungsenergie des Multilagensignals während der Desorption wird durch eine temperaturinduzierte Strukturänderung erklärt. Es konnte gezeigt werden, dass die Adsorption bei einer Temperatur von 152 K zu einer vollständig gefüllten Bilage führt, ohne dass sich bereits Multilagen bilden.

Im Fall des Koadsorbatsystems wurde zunächst die Adsorption von CO auf eine D₂O-Bilage betrachtet. Aus C 1s-Spektren wird deutlich, dass die Anwesenheit der Bilage die Platzbesetzung durch CO ändert: Im Gegensatz zur reinen CO-Adsorption werden nun zuerst bridge- und erst bei höheren Bedeckungen on-top-Plätze belegt. Zusätzlich zu den beiden bekannten Bindungsplätzen tritt noch eine dritte Spezies bei der niedrigsten Bindungsenergie in den Spektren auf, die möglicherweise auf die Besetzung von hollow-Plätzen hinweist. Zur Bestätigung dieser Annahme wären jedoch noch weitere Untersuchungen mit einer strukturempfindlichen Methode nötig. Vergleicht man die relativen Anfangshaftfaktoren, die aus zeitabhängigen Messungen während der Adsorption bestimmt wurden, so zeigt sich, dass die D₂O-Bilage die CO-Adsorptionsrate um einen Faktor von etwa 13 verringert. Heizen der Probe nach Abschluss der CO-Adsorption führt dazu, dass D₂O desorbiert und sich wieder die Platzverteilung des CO einstellt, die man in Abwesenheit von Wasser erwarten würde.

In den O 1s-Spektren beobachtet man während der CO-Adsorption eine Verschiebung der Bindungsenergie der Bilage in Richtung der Position der Multilagen. Außerdem verschiebt sich durch die Anwesenheit von 0,3 ML CO die Desorptionstemperatur des D₂O von 164 K hin zu 152 K. Diese beiden Beobachtungen legen die Interpretation nahe, dass CO das Wasser von der Probenoberfläche in höhere Lagen verdrängt, was auch mit der quantitativen Analyse der Spektren in Einklang steht.

Schließlich wurden die Untersuchungen zur Koadsorption noch durch Umkehren der Adsorptionsreihenfolge ergänzt. Eine CO- $c(4 \times 2)$ -Struktur mit einer Bedeckung von 0,5 ML verhindert die direkte Bindung von D_2O auf der Platinoberfläche komplett. Bei hinreichend niedriger Temperatur (hier: 110 K) beobachtet man die Adsorption von D_2O in höheren Lagen, jedoch ohne Einfluss auf die CO-Platzbesetzung. Im Gegensatz dazu lassen kleinere CO-Vorbedeckungen (0,2 ML) zu, dass D_2O bei 152 K adsorbiert, was auf die Existenz einer gemischten Phase von Adsorbaten auf der Probenoberfläche hinweist. Wie bei der Adsorption von CO auf der D_2O -Bilage wird auch hier die Platzbesetzung des Kohlenmonoxids geändert und der "neue" Zustand in den C 1s-Spektren beobachtet.

Kapitel 8

Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war es, einige wichtige Teilaspekte der Oxidation von CO auf einer Pt(111)-Oberfläche zu untersuchen. Dieses System stellt ein bereits vielfach erforschtes Untersuchungsobjekt dar; dennoch gibt es noch ungeklärte und kontrovers diskutierte Punkte, die mit Hilfe moderner Methoden wie der hochauflösenden Photoelektronenspektroskopie aufgeklärt werden können. Neben der Reaktionskinetik selbst (Kapitel 5) galt dabei den Adsorptions- und Desorptionsprozessen von CO (Kapitel 4) ein besonderes Augenmerk. Darüber hinaus wurden die Wechselwirkungen des Reaktionsproduktes CO₂ mit der Pt(111)-Oberfläche behandelt (Kapitel 6) und schließlich der Einfluss von D₂O auf die CO-Adsorption betrachtet (Kapitel 7). Zur Untersuchung solcher Prozesse wurde eine neuartige, transportable Apparatur aufgebaut, die hochauflösende Photoelektronenspektroskopie als Messmethode mit einem Uberschall-Düsenstrahl kombiniert. Dieser Aufbau sollte sich dazu eignen, die Kinetik von Oberflächenprozessen während des Prozessablaufs ("in-situ") zeitabhängig zu beobachten. Anhand der genannten Systeme zeigte sich, dass die Vorgaben für die neue Messapparatur sehr gut erfüllt werden konnten: Es ist möglich, hochaufgelöste XP-Spektren an Undulator-Strahlrohren bei BESSY mit guter Statistik bei Messzeiten von wenigen Sekunden pro Spektrum aufzunehmen. Gleichzeitig kann auf der Probe ein Druck von über 10^{-6} mbar mit dem Überschall-Düsenstrahl erzeugt werden. Im Folgenden wird eine Übersicht über die wichtigsten und neuen Ergebnisse dieser Arbeit gegeben.

CO auf Pt(111)

Sowohl in C 1s- als auch in O 1s-Spektren zeigten sich während der Adsorption von CO auf Pt(111) zwei gut getrennte Signale, die CO auf on-top- bzw. bridge-Plätzen zuge-

ordnet wurden. Bei CO-Bedeckungen über 0,5 ML war im C 1s-Spektrum ein dritter Zustand mit geringer Intensität zu beobachten. Dabei handelt es sich wahrscheinlich nicht um eine neue Spezies, sondern eher um eine Änderung der Linienform der *on-top*-Spezies bei hoher Bedeckung. Im Pt 4f_{7/2}-Spektrum konnten neben dem Oberflächenund Volumenbeitrag zwei CO-induzierte Linien aufgelöst werden.

CO ist auf on-top-Plätzen etwas stärker gebunden als auf bridge-Positionen; dies führt dazu, dass mit steigender Bedeckung zunächst nur on-top- und erst später auch bridge-Plätze belegt werden. Zur Bestimmung der Bindungsenergiedifferenz ΔE wurden isotherme Ad- und Desorptionsmessungen durchgeführt. Variation des Drucks im Bereich von $2 \cdot 10^{-9}$ bis $2,4 \cdot 10^{-7}$ mbar während der Adsorption bei einer Probentemperatur zwischen 109 und 300 K zeigte, dass thermodynamisches Gleichgewicht in der Platzbesetzung für $\theta < 0,35$ ML vorliegt. Unter dieser Voraussetzung konnten die Messdaten durch ein einfaches phänomenologisches Modell beschrieben und ΔE zu (41 ± 7) meV bestimmt werden. Eine exaktere Beschreibung durch ein Gittergasmodell, das von der Arbeitsgruppe Kreuzer im Rahmen einer Kooperation entwickelt wurde, lieferte einen Wert von $\Delta E = 95$ meV.

Die Kinetik der Adsorption folgt für $\theta < 0.5$ ML einem Verlauf, der durch ein Kisliuk-Modell beschrieben werden kann. Oberhalb von 0.5 ML nimmt der Haftfaktor plötzlich stark ab. Für 0.5 ML $< \theta < 0.62$ ML steigt nur die on-top-Bedeckung an, während die bridge-Bedeckung konstant bleibt. Über 0.62 ML wächst dann die bridge-Bedeckung erneut an. Die größte in dieser Arbeit gemessene Bedeckung liegt bei 0.67 ML. Diese Ergebnisse stellen die bisher vorgeschlagenen Strukturmodelle in Frage.

Die molekulare Bindungsenergie wurde mit zeitaufgelösten Desorptionsexperimenten bei konstanter Temperatur ermittelt. Unter Annahme einer Desorptionsordnung von eins und einer linear bedeckungsabhängigen Bindungsenergie konnten die Messwerte quantitativ beschrieben werden. Daraus ergeben sich eine Bindungsenergie von 1,43 eV im Grenzwert $\theta \to 0$, eine Bedeckungsabhängigkeit von -0.65 eV/ML und ein präexponentieller Faktor von $1.2 \cdot 10^{15}$ 1/s.

CO-Oxidation

Die Reaktion von CO mit einer $p(2\times2)$ -Struktur aus atomarem Sauerstoff wurde anhand von O 1s- und C 1s-Spektren untersucht. Bei Temperaturen von 120 K und darunter ist keine Reaktion feststellbar; bridge-Plätze werden in Anwesenheit einer O- $p(2\times2)$ -Lage vollständig für die Adsorption von CO blockiert. Auf on-top-Plätzen

beträgt die Sättigungsbedeckung in diesem Fall (0.23 ± 0.02) ML.

Die Reaktionskinetik wurde im Temperaturbereich zwischen 275 und 305 K betrachtet. Ein Teil der Sauerstoffatome (etwa 0.05 ML) reagiert zunächst mit einer höheren Rate als der übrige Sauerstoff mit CO zu CO₂, welches bei dieser Temperatur sofort desorbiert. Diese schnelle Reaktion ist mit ungeordneten Bereichen in der Sauerstofflage erklärbar, der langsamere Anteil mit einer Reaktion an den Rändern geordneter O- $p(2\times2)$ -Bereiche. Eine Reaktion innerhalb der geordneten Inseln kann ausgeschlossen werden.

Die Reaktionsrate nimmt für CO-Drücke oberhalb von $\sim 9 \cdot 10^{-7}$ mbar einen Sättigungswert an. Die Reaktionsordnung des Sauerstoffs wurde aus den Experimenten bei hohem Druck zu $\alpha = 0.63 \pm 0.15$ bestimmt. Dieser Wert kann dadurch erklärt werden, dass die Reaktion ausschließlich am Rand ausgedehnter, geordneter Sauerstoffinseln stattfindet – in diesem Fall würde man idealerweise einen Wert von $\alpha = 0.5$ erwarten. Aus der Arrhenius-Auftragung der Reaktionskonstante für Temperaturen zwischen 275 bis 305 K ergaben sich eine Aktivierungsenergie von (0.53 ± 0.04) eV und ein Vorfaktor von $4.7 \cdot 10^{6 \pm 0.7} \mathrm{s}^{-1}$.

Zur Kontrolle der gefundenen Parameter wurde schließlich die Sauerstoffbedeckung während einer temperaturprogrammierten Reaktion mit einer Simulation verglichen. Wenn zusätzlich zur Reaktion an Inselrändern der Reaktionskanal des ungeordneten Sauerstoffs berücksichtigt wird, führt die Simulation zu einer guten Beschreibung der TPXPS-Daten.

Kohlendioxid

Die Wechselwirkung von CO₂ mit der Pt(111)-Oberfläche wurde mittels TPD und XPS untersucht. TPD-Spektren nach Adsorption bei 75 K zeigen zwei getrennte Maxima bei etwa 92 bzw. 87 K, die mit CO₂ aus der Monolage bzw. aus Multilagen identifiziert werden können. Eine Verschiebung des Monolagensignals zu höheren Temperaturen mit steigender Bedeckung kann mit attraktiven Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen erklärt werden. TPD-Spektren von CO₂ auf einer O-p(2×2)-vorbedeckten Fläche ergeben ein qualitativ ähnliches Ergebnis, wobei die Maxima jedoch um etwa 3 K höher liegen. Die CO₂-Bedeckung in der Monolage wird durch die Anwesenheit des Sauerstoffs nicht beeinflusst.

Die niedrige Desorptionstemperatur ermöglichte nur bedingt eine systematische XPS-

Untersuchung, da in der verwendeten Apparatur die minimale Probentemperatur bei etwa 98 K lag. Dosierung von CO_2 bei $9 \cdot 10^{-7}$ mbar und 98 K auf eine saubere Oberfläche führte zunächst nicht zu einem messbaren CO_2 -Signal in den Spektren; erst in Anwesenheit von "Verunreinigungen" in Form von CO und atomarem Sauerstoff konnte CO_2 auf der Probe in C 1s- und O 1s-Spektren nachgewiesen werden. Als Ursache für die stets feststellbaren Verunreinigungen kommt photoneninduzierte Dissoziation bzw. Kontamination aus der Gasphase in Frage. Nach Abschalten des CO_2 -Strahls bei etwa 100 K desorbierte die CO_2 -Lage innerhalb weniger Sekunden. Gezielte Vorbelegung der Probe mit atomarem Sauerstoff oder CO führte zur Stabilisierung der CO_2 -Schicht im zugänglichen Temperaturfenster; eine hohe CO-Bedeckung (0,5 ML) blockierte jedoch die Adsorption von CO_2 .

Koadsorption von CO mit Wasser

D₂O adsorbiert auf Pt(111) bei 110 K in Bilagen und bei größeren Bedeckungen in Multilagen, was sich in O 1s-Spektren durch zwei überlappende Signale zeigt. In TPXPS-Messungen konnten die Desorptionsmaxima von D₂O aus Bi- und Multilagen in Einklang mit TPD-Studien beobachtet werden. Eine Verschiebung des Multilagensignals im Spektrum während der Desorption wird durch eine temperaturinduzierte Strukturänderung erklärt. Die Adsorption bei 152 K führt zu einer vollständig gefüllten Bilage, ohne dass sich bereits Multilagen ausbilden.

Bei der Adsorption von CO auf eine D_2O -Bilage zeigten C 1s-Spektren, dass D_2O die Besetzung von Adsorptionsplätzen durch CO verändert: Im Gegensatz zur sauberen Oberfläche werden nun zuerst bridge- und erst bei höheren Bedeckungen on-top-Plätze belegt. Zusätzlich zu den beiden bekannten Bindungsplätzen tritt noch eine dritte Spezies auf, die möglicherweise auf die Besetzung von hollow-Plätzen hinweist. Heizen der Probe nach Abschluss der CO-Adsorption führt dazu, dass D_2O desorbiert und sich wieder die bekannte Platzverteilung des CO einstellt. Die Anwesenheit der D_2O -Bilage verringert die CO-Adsorptionsrate um einen Faktor von etwa 13. Auch bei Änderung der Adsorptionsreihenfolge ist die Umkehrung der CO-Platzbesetzung für geringe CO-Bedeckungen zu beobachten. Eine CO-c(4 × 2)-Struktur mit einer Bedeckung von 0,5 ML verhindert dagegen die direkte Bindung von D_2O an die Platinoberfläche komplett. Anhand von O 1s-Spektren während der Koadsorption von CO auf die D_2O -Bilage konnte zudem gezeigt werden, dass CO das Wasser von der Probenoberfläche in höhere Lagen verdrängt.

Kapitel 9

Ausblick

In diesem kurzen Ausblick soll eine Übersicht über bereits begonnene und mögliche zukünftige Projekte gegeben werden, die mit der XPS-Molekularstrahl-Apparatur realisiert werden können.

Das gezielte Einbringen einer "Verunreinigung", nämlich D₂O, in das Adsorptionssystem CO/Pt(111) kann als ein erster Schritt von stark idealisierten Modellsystemen hin zu "realistischeren" Situationen, die in Realkatalysatoren vorherrschen, gewertet werden. Allgemein dürfte das Überbrücken des "material gaps" [145], also die Untersuchung von weniger idealisierten Oberflächen in der heterogene Katalyse, zu den interessantesten Gebieten in der Zukunft der Oberflächenforschung gehören. Einen weiteren Schritt in diese Richtung stellt die Untersuchung von Adsorptionsprozessen und Reaktionen auf gestuften Einkristallen dar, an denen gezielt der Einfluss von Störungen der Oberfläche (nämlich der Stufenkanten) festgestellt werden kann. Anhand von ersten hochaufgelösten XPS-Messungen am System CO/Pt(335), die von B. Tränkenschuh bereits durchgeführt wurden [146], konnten CO-Moleküle an Stufenkanten eindeutig von denen auf Terrassen unterschieden werden. Durch Vergleich mit den Ergebnissen auf der glatten Pt(111)-Fläche (Kapitel 4) sind quantitative Aussagen über den Einfluss der Stufen auf die CO-Adsorption möglich.

Einen Schritt in eine ähnliche Richtung stellt die Verwendung von bimetallischen Substraten für Adsorptions- und Reaktionprozesse dar. Neben unterschiedlichen chemischen Eigenschaften der Substratmetalle, die Auswirkungen auf eine Oberflächenreaktion haben könnten, spielt hier wiederum die Morphologie der Oberfläche eine Rolle: Abgegrenzte Inseln eines auf den Substratkristall aufgedampften Metalls beeinflussen eine Reaktion möglicherweise anders als eine Legierung der beiden Metalle.

Einen anderen Ansatzpunkt für weitere Projekte bietet die Möglichkeit, mit dem Molekularstrahl die kinetische Energie der Strahlmoleküle zu erhöhen. Dies wird in einem Projekt von Th. Fuhrmann [147] derzeit ausgenutzt, um die dissoziative Adsorption kleiner organischer Moleküle wie zum Beispiel Methan zu beobachten: Nur bei ausreichender kinetischer Energie der Gasmoleküle kommt es zu nennenswerter Dissoziation und die Bruchstücke können mittels XPS identifiziert werden. Diese Art von Untersuchung kann einen Schritt in Richtung der Überbrückung des "pressure gaps" [3] darstellen, also zum Verständnis von Prozessen bei hohen Drücken beitragen: Für Prozesse, die durch die Energie der Gasmoleküle aktiviert sind, kann ein hoher Druck in gewissen Grenzen durch hohe kinetische Energie "simuliert" werden. Dies ist möglich, da auch in einem Gas mit einer Maxwell-Energieverteilung ein geringer Anteil der Teilchen eine hohe Energie besitzt, der im genannten Beispiel zur Dissoziation führen könnte. Dieser Anteil kann mit dem Molekularstrahl "künstlich" erzeugt werden [148]. Verändern der kinetischen Energie erlaubt es, damit jeden Energiebereich des Maxwellgases gesondert zu untersuchen.

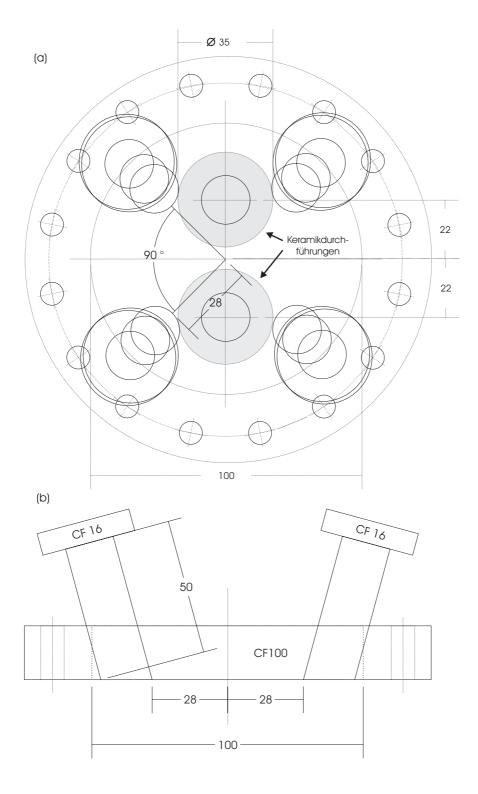
Ein weitergehender Schritt diesbezüglich wäre es, sich nicht auf die Dissoziation von Molekülen (d.h. eine Reaktion eines Moleküls mit der Oberfläche) zu beschränken, sondern die Reaktion von zwei Gasmolekülen auf der Oberfläche auf die Abhängigkeit von der kinetischen Energie der Teilchen hin zu untersuchen.

Insgesamt kann man festhalten, dass die Kombination aus hochauflösender Photoelektronenspektroskopie und einem Überschall-Düsenstrahl eine geeignete Methode zur zeitabhängigen Untersuchung kinetischer Prozesse von Adsorbaten auf Oberflächen darstellt. Die Vielfalt der genannten Beispiele verdeutlicht die breiten Anwendungsmöglichkeiten dieser Methode für zukünftige Fragestellungen.

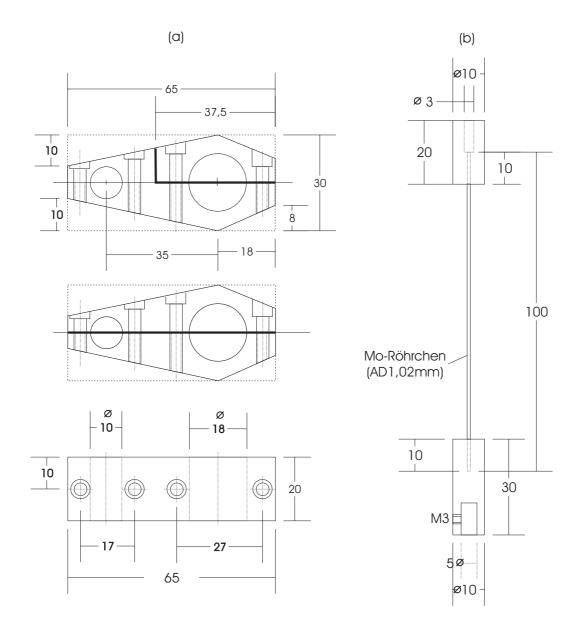
Anhang A

Konstruktionspläne

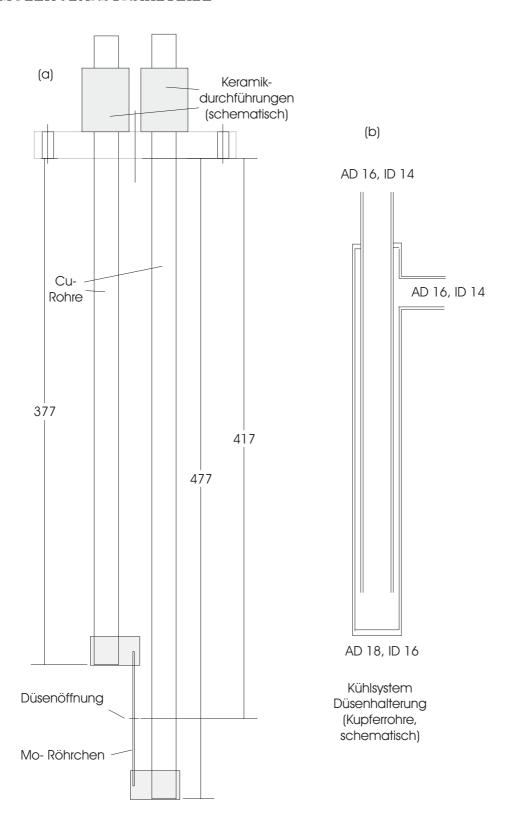
A.1 Molekularstrahlteile



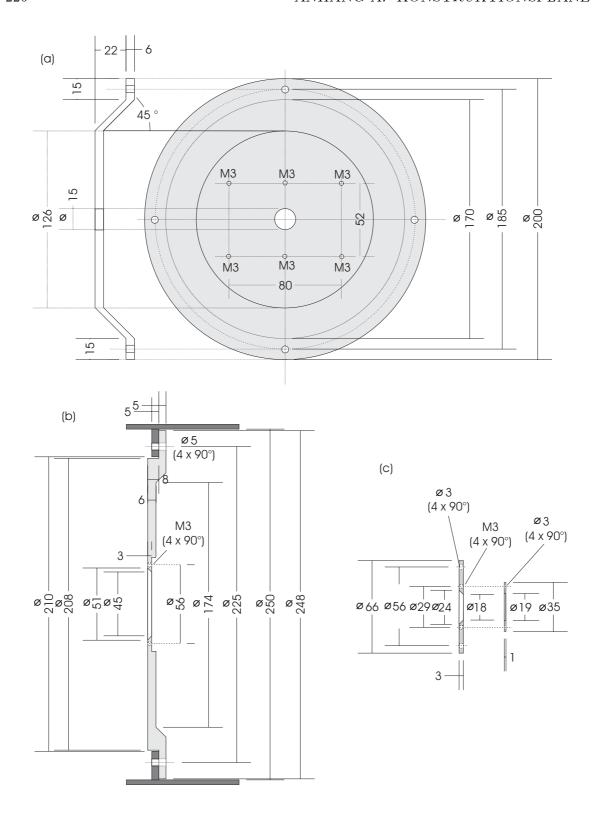
Flansch (CF 100) mit Anschlüssen zur Düsenhalterung. (a) von oben; (b) von der Seite.



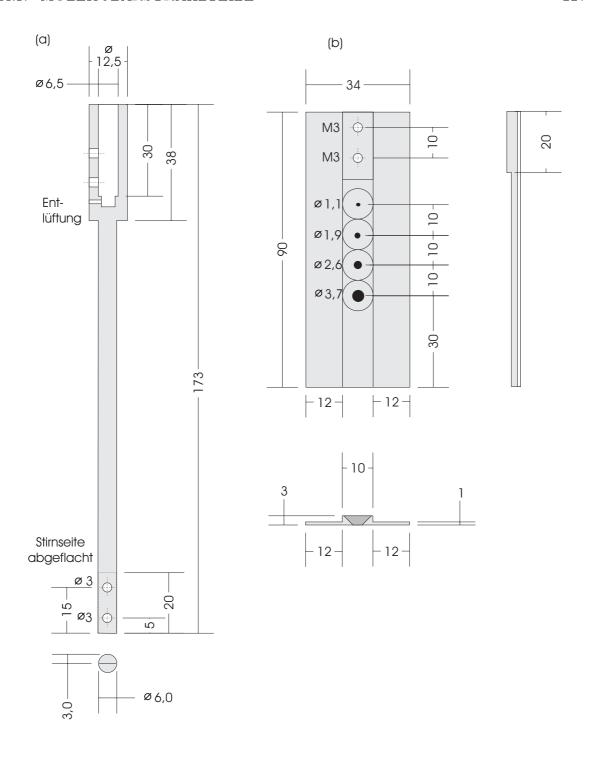
(a) Haltebacken für die Strahldüse (Kupfer); (b) Düsenröhrchen (Molybdän), mit Kupferzylindern.



(a) Abmessungen der Kühlwasserrohre (Kupfer) im Molekularstrahl. (b) Schemazeichnung Kühlwasserrohre.

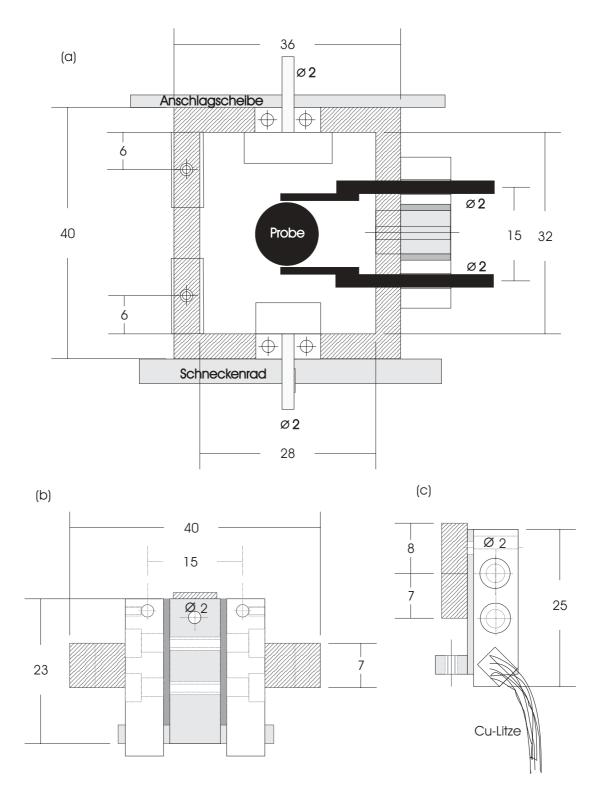


(a) Trennwand zwischen zweiter und dritter Strahlstufe (Aluminium). (b) Trennwand zwischen erster und zweiter Strahlstufe (Aluminium). (c) Skimmerhalterung (Aluminium).

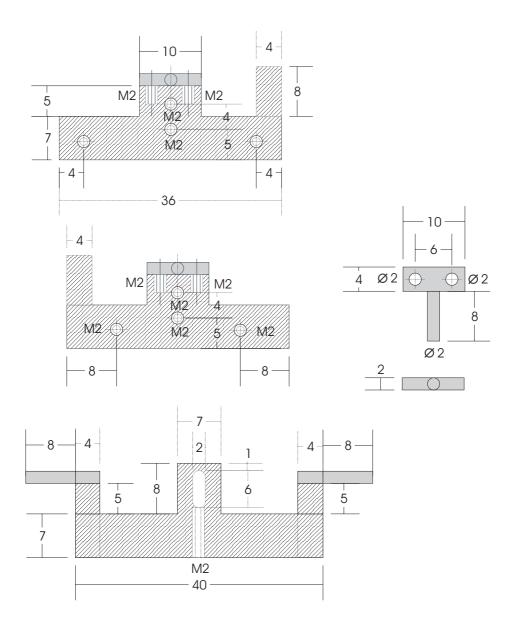


(a) Verlängerungsstab des Blendenmanipulators (Aluminium). (b) Blendenplatte mit vier Blendenöffnungen (Kupfer).

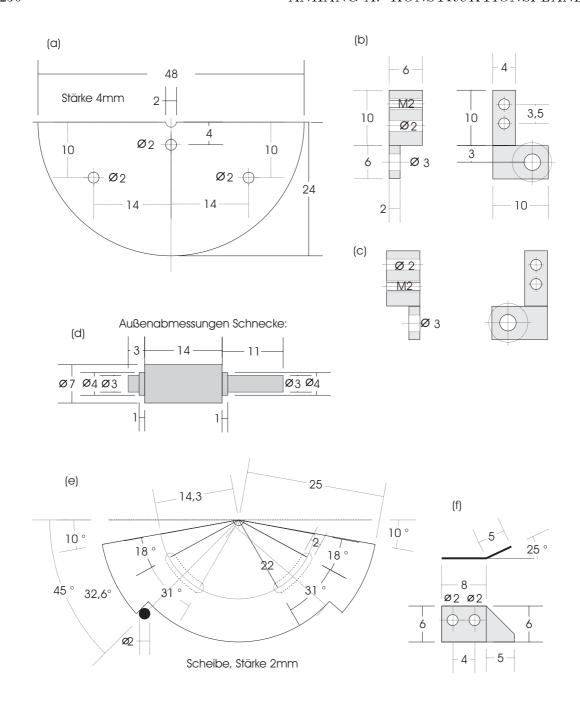
A.2 Probenhalter



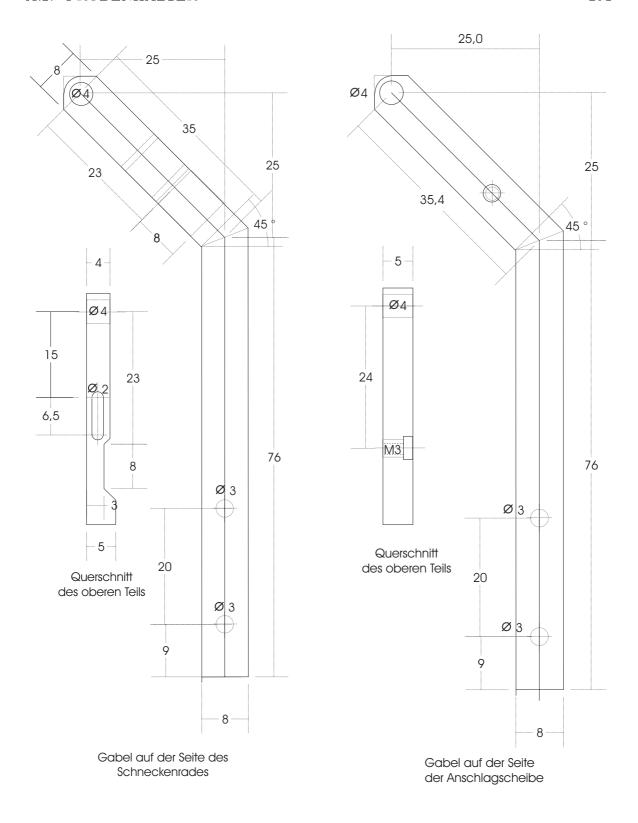
Übersicht Probenhalter. (a) Von oben, (b) Justierbarer Halterungsblock von der Seite, (c) Seitenansicht von (b).



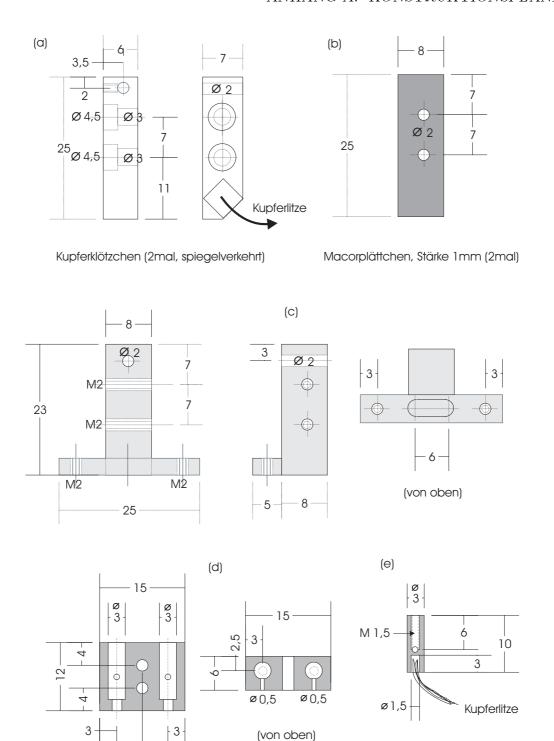
 $Gestrichelt:\ Rahmen\ (Aluminium).\ Grau:\ Drehachsen\ (Edelstahl).$



(a) Schneckenrad (Kupfer; Stärke: 4 mm).
(b, c) Halterungen für die Schnecke
(Aluminium).
(d) Schnecke (Edelstahl).
(e) Anschlagscheibe (Aluminium, Stärke: 2 mm).
(f) Zeiger (Edelstahl, Stärke 0,5 mm).



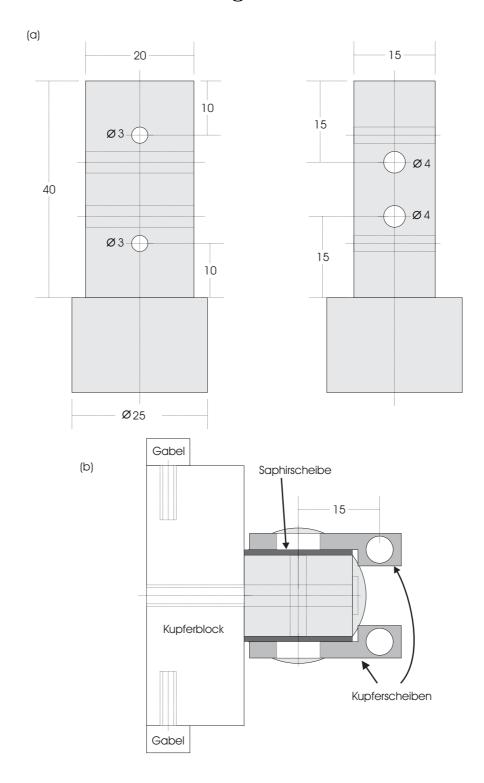
Beide Teile der Haltegabel (Edelstahl).



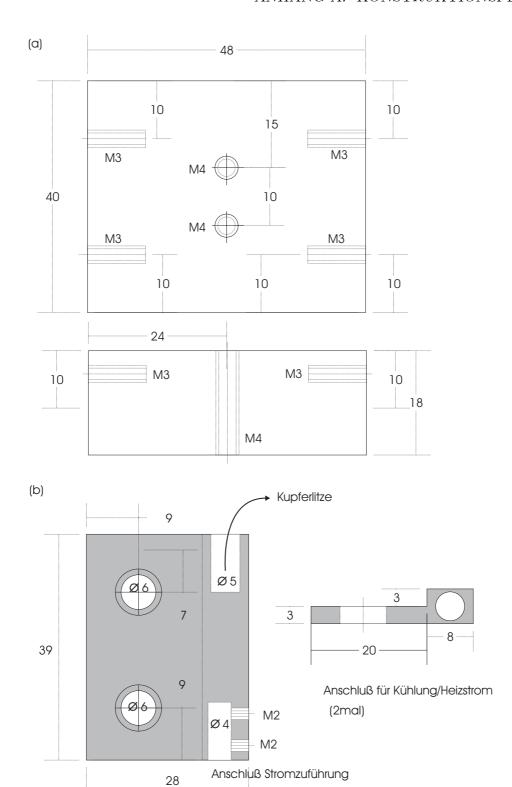
(a) Halterungsbacken (Kupfer). (b) Scheiben aus Macor. (c) Justierbare Aufnahme (Aluminium). (d) Halterung für Heizfilament (Macor). (e) Klemme für Heizfilament (Edelstahl).

- 7,5

A.3 Anschlüsse Kühlung



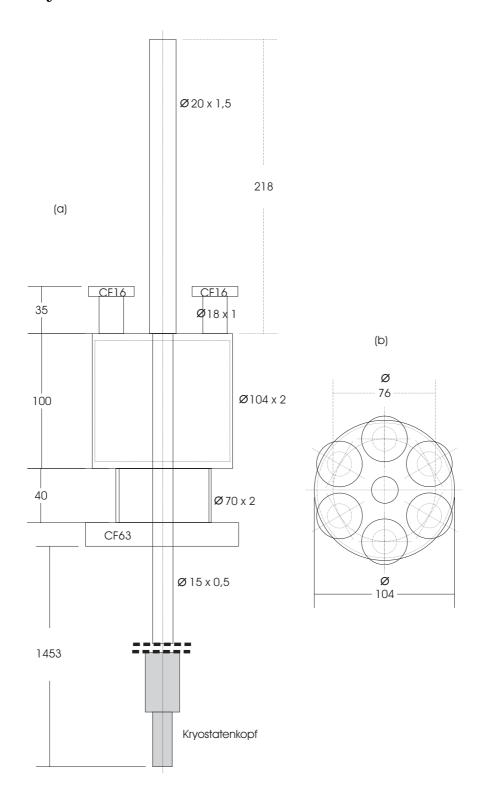
(a) Kühlkopf des Kryostaten (vorderes Ende, Kupfer). (b) Übersicht der Befestigung am Kryostatenkopf (von vorne);



(a) Kupferblock. (b) Kupferscheiben.

A.4. KRYOSTAT 235

A.4 Kryostat



(a) Übersicht Kryostatensystem mit Abmessungen. (b) Aufsicht Anschlussflansche

Literaturverzeichnis

- [1] I. Chorkendorff und J. W. Niemantsverdriet, Concepts of Modern Catalysis and Kinetics, Wiley-VCH, Weinheim, 1. Aufl. (2003).
- [2] K. Taylor, Automotive Catalytic Converters, Springer-Verlag, Berlin (1984).
- [3] K. Christmann, *Introduction to Surface Physical Chemistry*, Steinkopf, Springer, Darmstadt, New York (1991).
- [4] H. Froitzheim, U. Köhler und H. Lammering, Phys. Rev. B 34 (1986) 2125.
- [5] A. Baraldi, L. Rumiz, M. Moretuzzo, M. Barnaba, G. Comelli, S. Lizzit, G. Paolucci, R. Rosei, F. Buatier de Mongeot und U. Valbusa, J. Vac. Sci. Technol. A 20 (2002) 683.
- [6] Y. Teraoka und A. Yoshigoe, Appl. Surf. Sci. **169-170** (2001) 738.
- [7] K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, H. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark, S. E. Karlsson, J. Lindgren und B. Lindberg, Electron Spectroscopy for Chemical Analysis; Atomic, Molecular and Solid State Structure Studies by means of Electron Spectroscopy, Almquist and Wiksells, Stockholm (1967).
- [8] S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications*, Springer Series in Solid-State Sciences (1996).
- [9] M. Henzler und W. Göpel, Oberflächenphysik des Festkörpers, B. G. Teubner (1994).
- [10] D. Briggs und M. Seah, *Practical Surface Analysis*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester (1983).
- [11] A. Einstein, Ann. Physik **17** (1905) 132.

- [12] J. W. Niemantsverdriet, Spectroscopy in Catalysis, VHC, Weinheim (1993).
- [13] M. Seah und W. Dench, Surf. Interface Anal. 1 (1979) 2.
- [14] G. Held, J. Schuler, W. Sklarek und H.-P. Steinrück, Surf. Sci. 398 (1998) 154.
- [15] S. Doniach und M. Šunjić, J. Phys. 3 (1970) 285.
- [16] D. Shirley, Phys. Rev. B 5 (1972) 4709.
- [17] W. Demtröder, Laser Spectroscopy, Springer Series in Chemical Physics, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York (1982).
- [18] J. Humlićek, J. Quant. Spectrosc. Radial. Transfer 27 (1981) 437.
- [19] W. Press, S. Teukolsky, W. Vetterling und B. Flannery, Numerical Recipes in C, Cambridge University Press, Cambridge, 2. Aufl. (1988).
- [20] F. Bondino, G. Comelli, F. Esch, A. Locatelli, A. Baraldi, S. Lizzit, G. Paolucci und R. Rosei, Surf. Sci. 459 (2000) L467.
- [21] A. Föhlisch, N. Wassdahl, J. Hasselström, O. Karis, D. Menzel, N. Mårtensson und A. Nilsson, Phys. Rev. Lett. 81 (1998) 1730.
- [22] A. Thompson, I. Lindau, D. Attwood, P. Pianetta, E. Gullikson, A. Robinson, M. Howells, J. Scofield, K.-J. Kim, J. Underwood, J. Kirz, D. Vaugham, J. Kortright, G. Williams und H. Winick, X-Ray Data Booklet, Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California, Berkeley, 2. Aufl. (2001).
- [23] J.-J. Yeh und I. Lindau, Atom. Data Nucl. Data **32** (1985) 1.
- [24] J.-J. Yeh, Atomic Calculations of Photoionization Cross Sections and Asymmetry Parameters, Gordon and Breach, Langhorne, PA (1993).
- [25] C. Fadley, Surf. Sci. Rep. **19** (1993) 231.
- [26] M. Xu, J. Barton und M. A. Van Hove, Phys. Rev. B **39** (1989) 8275.
- [27] R. Saiki, G. Herman, M. Jamada, J. Osterwalder und C. Fadley, Phys. Rev. Lett. 63 (1989) 283.
- [28] E. Becker und K. Bier, Z. Naturforschg. **9a** (1954) 975.
- [29] G. Scoles, Ed., Atomic and Molecular Beam Methods, Vol. 1, Oxford University Press, New York, Oxford (1988).

- [30] S. Kneitz, Adsorptions- und Streumessungen von CO an ultradünnen Metallschichtsystemen mittels eines Überschalldüsen-Molekularstrahls, Dissertation, Universität Würzburg (1998).
- [31] F. Reif, Statistische Physik und Theorie der Wärme, Walter de Gruyter, Berlin, New York, 3. Aufl. (1987).
- [32] R. Becker, *Theorie der Wärme*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1961).
- [33] G. Ertl und J. Küppers, Low Energy Electrons and Surface Chemistry, VHC Verlagsgesellschaft, Weinheim, 2. Aufl. (1985).
- [34] D. P. Woodruff und T. P. Delchar, Modern Techniques of Surface Science, Cambridge University Press (1986).
- [35] V. P. Zhdanov, Elemetary Physicochemical Processes on Solid Surfaces, Fundamental and Applied Catalysis, Plenum Press, New York (1991).
- [36] Polanyi und Wigner, J. Appl. Phys. **32** (1961) 1.
- [37] A. Baraldi, M. Barnaba, B. Brena, D. Cocco, G. Comelli, S. Lizzit, G. Paolucci und R. Rosei, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **76** (1995) 145.
- [38] P. Redhead, Vacuum **12** (1962) 203.
- [39] R. Denecke, M. Kinne, C. M. Whelan und H.-P. Steinrück, Surf. Rev. Lett. 9 (2002) 797.
- [40] EA 125 Energy Analyser User's Guide, Version 2.0, Techn. Ber., Omicron (2001).
- [41] H. P. Steinrück und K. Rendulic, Vacuum **36** (1986) 213.
- [42] D. King und M. Wells, Surf. Sci. 29 (1972) 454.
- [43] W. Sklarek, Untersuchungen zum Wachstum ultradünner Metallfilme auf Schichten kleiner Moleküle, Dissertation, Universität Würzburg (1998).
- [44] M. Mayan, Der Einfluß von Wasser auf das Wachstum von Cu auf Ni(111), Diplomarbeit, Universität Würzburg (1997).
- [45] I. N. Bronstein und K. Semendjajew, *Taschenbuch der Mathematik*, Teubner, Stuttgart, 25. Aufl. (1991).

- [46] M. Seah, I. Gilmore und S. Spencer, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 104 (1999) 73.
- [47] D. Collins und W. Spicer, Surf. Sci. 69 (1977) 85.
- [48] G. Ertl, M. Neumann und K. Streit, Surf. Sci. 64 (1977) 393.
- [49] H. Froitzheim, H. Hopster, H. Ibach und S. Lehwald, Appl. Phys. 13 (1977) 147.
- [50] R. McCabe und L. Schmidt, Surf. Sci. **65** (1977) 189.
- [51] P. Norton, J. Goodale und E. Selkirk, Surf. Sci. 83 (1979) 189.
- [52] C. Campbell, G. Ertl, H. Kuipers und J. Segner, Surf. Sci. **107** (1981) 207.
- [53] E. Schweizer, B. Persson, M. Tüshaus, D. Hoge und A. Bradshaw, Surf. Sci. 213 (1989) 49.
- [54] W. Mieher, L. Whitman und W. Ho, J. Chem. Phys. **91** (1989) 3228.
- [55] H. Froitzheim und M. Schulze, Surf. Sci. 211-212 (1989) 837.
- [56] A. Cudok, H. Froitzheim und M. Schulze, Phys. Rev. B 47 (1993) 13682.
- [57] J. Nekrylova und I. Harrison, J. Chem. Phys. **101** (1994) 1730.
- [58] J. Nekrylova und I. Harrison, Chem. Phys. **205** (1996) 37.
- [59] J. Yoshinobu und M. Kawai, Surf. Sci. **363** (1996) 105.
- [60] P. J. Feibelman, B. Hammer, J. K. Nørskov, F. Wagner, M. Scheffler, R. Stumpf, R. Watwe und J. Dumesic, J. Phys. Chem. B 105 (2001) 4018.
- [61] M. Kinne, T. Fuhrmann, C. M. Whelan, J. F. Zhu, J. Pantförder, M. Probst, G. Held, R. Denecke und H.-P. Steinrück, J. Chem. Phys. 117 (2002) 10852.
- [62] J.-S. McEwen, S. H. Payne, H. J. Kreuzer, M. Kinne, R. Denecke und H.-P. Steinrück, Surf. Sci. 545 (2003) 47.
- [63] I. Zasada und M. A. van Hove, Surf. Rev. Lett. 7(1) (2000) 15.
- [64] H. Hopster und H. Ibach, Surf. Sci. **77** (1978) 109.
- [65] H. Steininger, S. Lehwald und H. Ibach, Surf. Sci. 123 (1982) 264.
- [66] L. Jiang, B. Koel und J. Falconer, Surf. Sci. **273** (1992) 273.

- [67] B. Persson, M. Tüshaus und A. Bradshaw, J. Chem. Phys. 92 (1990) 5034.
- [68] Y. Yeo, L. Vattuone und D. King, J. Chem. Phys. **106** (1997) 392.
- [69] I. Grinberg, Y. Yourdshahyan und A. Rappe, J. Chem. Phys. 177 (2002) 2264.
- [70] D. Geschke, T. Bastuğ, T. Jakob, S. Fritzsche, W.-D. Sepp, B. Fricke, S. Varga und J. Anton, Phys. Rev. B 64 (2001) 235411.
- [71] M. Schulze, Untersuchung der Kinetik des Adsorbatsystems CO auf Pt(111) mittels zeitaufgelöster Elektronenenergieverlustspektroskopie, Dissertation, Universität Hannover (1988).
- [72] O. Björneholm, A. Nilsson, H. Tillborg, P. Bennich, A. Sandell, B. Hernnäs,
 C. Puglia und N. Mårtensson, Surf. Sci. 315 (1994) L983.
- [73] S. H. Payne, H. J. Kreuzer, M. Kinne, R. Denecke und H. P. Steinrück, Surf. Sci. 513 (2002) 174.
- [74] P. Kisliuk, J. Phys. Chem. Solids **3** (1957) 95.
- [75] J. Liu, M. Xu, T. Nordmeyer und F. Zaera, J. Chem. Phys. 99 (1995) 6167.
- [76] G. Rupprechter, T. Dellwig, H. Unterhalt und H.-J. Freund, J. Phys. Chem. B 105 (2001) 3797.
- [77] J. Biberrian und M. A. Van Hove, Surf. Sci. **138** (1984) 361.
- [78] H. J. Kreuzer und S. H. Payne, in M. Borowko, Ed., Computational Methods in Colloid and Interface Science, Marcel Dekker Inc., New York (1999) 439.
- [79] B. Poelsema, R. Palmer und G. Comsa, Surf. Sci. 136 (1984) 1.
- [80] D. A. King und M. Wells, Prog. Roy. Soc. **A339** (1974) 245.
- [81] R. Palmer und J. Smith, J. Chem. Phys. **60** (1974) 1453.
- [82] T. Engel und G. Ertl, Adv. Catal. **28** (1979) 1.
- [83] C. Campbell, G. Ertl, H. Kuipers und J. Segner, J. Chem. Phys. **73** (1980) 5862.
- [84] J. Gland und E. Kollin, J. Chem. Phys. **78** (1983) 963.
- [85] J. Gland und E. Kollin, Surf. Sci. **151** (1985) 260.
- [86] T. Matshushima, Surf. Sci. **127** (1983) 403.

- [87] J. Wintterlin, S. Völkening, T. V. W. Janssens, T. Zambelli und G. Ertl, Science 278 (1997) 1931.
- [88] G. Ertl, J. Mol. Catal. A **3443** (2002) 1.
- [89] M. Kinne, T. Fuhrmann, C. Whelan, J. F. Zhu, R. Denecke und H. P. Steinrück, J. Chem. Phys. (2004) in Druck.
- [90] T. Matshushima, Surf. Sci. **79** (1979) 63.
- [91] T. Matshushima, J. Catal. **55** (1978) 337.
- [92] T. Matshushima, D. Almy und J. White, Surf. Sci. 67 (1977) 89.
- [93] M. D. Xu, J. Y. Liu und F. Zaera, J. Chem. Phys. **104** (1996) 8825.
- [94] F. Zaera, J. Y. Liu und M. D. Xu, J. Chem. Phys. 106 (1997) 4204.
- [95] S. Völkening und J. Wintterlin, J. Chem. Phys. **114** (2001) 6382.
- [96] D. Kulginov, M. Persson, C. Åkerlund, I. Zoric und B. Kasemo, J. Vac. Sci. Technol. A 13 (1995) 1511.
- [97] T. Engel und G. Ertl, J. Chem. Phys. **69** (1978) 1267.
- [98] H. Steininger, S. Lehwald und H. Ibach, Surf. Sci. **123** (1982) 1.
- [99] J. F. Zhu, M. Kinne, T. Fuhrmann, B. Tränkenschuh, R. Denecke und H. P. Steinrück, Surf. Sci. 547 (2003) 410.
- [100] A. Winkler, X. Guo, H. Siddiqui, P. Hagans und J. Yates, Surf. Sci. 201 (1988) 419.
- [101] N. Materer, U. Starke, A. Barbieri, R. Döll, K. Heinz, M. van Hove und G. So-morjai, Surf. Sci. 325 (1995) 207.
- [102] K. Bleakley und P. Hu, J. Am. Chem. Soc. 121 (1999) 7644.
- [103] A. Alavi, P. Hu, T. Deutsch, P. Silvestrelli und J. Hutter, Phys. Rev. Lett. 80 (1998) 3650.
- [104] K. Kostov, P. Jakob und D. Menzel, Surf. Sci. 377-379 (1997) 802.
- [105] J. Yoshinobu und M. Kawai, J. Chem. Phys. **103** (1995) 3220.
- [106] S. Akhter und J. White, Surf. Sci. **171** (1986) 527.

- [107] C. Puglia, A. Nilsson, B. Hernnäs, O. Karis, P. Bennich, N. Materer und N. Mårtensson, Surf. Sci. 342 (1995) 119.
- [108] A. Eichler, Surf. Sci. **498** (2002) 314.
- [109] P. Norton, Surf. Sci. 44 (1974) 624.
- [110] F. Solymosi, J. Mol. Catal. **65** (1991) 337.
- [111] M. van Tol, A. Gielbert, R. Wolf, A. Lie und B. Nieuwenhuys, Surf. Sci. 287-288 (1993) 201.
- [112] Z. M. Liu, Y. Zhou, F. Solymosi und J. White, J. Phys. Chem. 93 (1989) 4383.
- [113] Z. M. Liu, Y. Zhou, F. Solymosi und J. White, Surf. Sci. 245 (1991) 289.
- [114] M. Cardillo, C. Ching, E. Greene und G. Becker, J. Vac. Sci. Technol. 15 (1978) 423.
- [115] W. Mieher und W. Ho, J. Chem. Phys. **99** (1993) 9279.
- [116] P. Norton und P. Richards, Surf. Sci. 49 (1975) 567.
- [117] J. Ricard, M. Habas, A. Clotet, D. Curulla und F. Illas, Surf. Sci. 460 (2000) 170.
- [118] C.-L. Kao, A. Carlsson und R. Madix, Surf. Sci. 497 (2002) 356.
- [119] A. Eichler und J. Hafner, Phys. Rev. B **59** (1999) 5960.
- [120] J. Bergeld, B. Kasemo und V. Chakarov, Surf. Sci. 495 (2001) L815.
- [121] M. Kinne, T. Fuhrmann, J. F. Zhu, B. Tränkenschuh, R. Denecke und H.-P. Steinrück, Langmuir (2004) in Druck.
- [122] M. Henderson, Surf. Sci. Rep. **46** (2002) 1.
- [123] G. Fisher und J. Gland, Surf. Sci. **94** (1980) 446.
- [124] S. Haq, J. Harnett und A. Hodgson, Surf. Sci. **505** (2002) 171.
- [125] D. Doering und T. Madey, Surf. Sci. **316** (1982) 305.
- [126] H. Ogasawara, B. Brena, D. Nordlund, M. Nyberg, A. Pelmenschikov, L. Petterson und A. Nilsson, Phys. Rev. Lett. 89 (2002) 276102.

- [127] L. Firment und G. Somorjai, J. Chem. Phys. **63** (1975) 1037.
- [128] J. Harnett, S. Haq und A. Hodgson, Surf. Sci. 528 (2003) 15.
- [129] A. Glebov, A. Graham, A. Menzel und J. Toennies, J. Chem. Phys. 106 (1997) 9382.
- [130] W. Ranke, Surf. Sci. **209** (1989) 77.
- [131] M. Kiskinova, G. Pirug und H. Bonzel, Surf. Sci. **150** (1985) 319.
- [132] W. Tornquist und G. Griffin, J. Vac. Sci. Technol. A 4 (1986) 1437.
- [133] F. T. Wagner, T. E. Moylan und S. Schmieg, Surf. Sci. 195 (1988) 403.
- [134] N. Kizhakevariam, X. Jiang und J. Weaver, J. Chem. Phys. 100 (1994) 6750.
- [135] P. Löfgren und B. Kasemo, Catal. Lett. **53** (1998) 33.
- [136] C. Ammon, A. Bayer, H.-P. Steinrück und G. Held, Chem. Phys. Lett. 377 (2003) 163.
- [137] C. Ammon, Elektronenspektroskopische Untersuchungen zu Herstellung und Eigenschaften ultradünner Schichten auf Kupferoberflächen, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg (2002).
- [138] G. Gilarowski, W. Erley und H. Ibach, Surf. Sci. **351** (1996) 156.
- [139] M. Morgenstern, T. Michely und G. Comsa, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 703.
- [140] N. Fletcher, *The Chemical Physics of Ice*, Cambridge University Press, London (1970).
- [141] J. Schaff und J. Roberts, J. Phys. Chem. **100** (1996) 14151.
- [142] M. Morgenstern, J. Müller, T. Michely und G. Comsa, Z. Physikal. Chem. 198 (1997) 43.
- [143] H. Ogasawara, J. Yoshinobu und M. Kawai, Surf. Sci. 386 (1997) 73.
- [144] T. Ellis, E. Kruus und H. Wang, Surf. Sci. **273** (1992) 73.
- [145] F. Zaera, Surf. Sci. **500** (2002) 947.
- [146] B. Tränkenschuh, T. Fuhrmann, C. Papp, J. F. Zhu, R. Denecke und H. P. Steinrück, persönliche Mitteilung (2003).

- [147] T. Fuhrmann, M. Kinne, B. Tränkenschuh, J. F. Zhu, R. Denecke und H. P. Steinrück, Chem. Phys. Lett. (2003) eingereicht.
- [148] T. P. Beeble, D. W. Goodman und B. D. Kay, J. Chem. Phys. 87 (1987) 2305.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich verschiedenen Personen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Zunächst danke ich Herrn Prof. Dr. H.-P. Steinrück für die Möglichkeit, in seiner Arbeitsgruppe mitwirken zu können und insbesondere auch dafür, dass er stets ein offenes Ohr für Fragen und Probleme hatte.

Bei Herrn Dr. R. Denecke möchte ich mich besonders herzlich für die sehr intensive Betreuung der Arbeit, die ständige Bereitschaft zur Diskussion und für die Hilfe bei Problemen aller Art danken.

Herrn Prof. Dr. H. Froitzheim danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens und für viele unterhaltsame Diskussionen fachlicher und nichtfachlicher Natur.

Thomas Fuhrmann, Barbara Tränkenschuh, Caroline Whelan, Junfa Zhu, Jörg Pantförder, Marc Probst und Dr. G. Held möchte ich für ihre Mithilfe bei diversen Messzeiten bei BESSY danken; ohne tatkräftige Unterstützung durch Kollegen sind Projekte dieser Art nicht durchführbar.

Herrn H.-P. Bäumler danke ich für seine stets schnelle und kompetente Hilfe in Elektronikfragen. Besonderer Dank gebührt den Herren der mechanischen Werkstatt unter der Leitung von Herrn Wallner und später Herrn Wölfel, die mit ihrer Arbeit einen wichtigen Teil zum Gelingen des Projektes beigetragen haben. Für seine stete Hilfsbereitschaft danke ich Herrn Suda aus der Glasbläserei.

Allen Kollegen am Lehrstuhl für Physikalische Chemie II an der Universität Erlangen danke ich für ein freundschaftliches Verhältnis und eine angenehme Arbeitsatmosphäre.

Meinen Eltern danke ich dafür, dass sie mir meine Ausbildung ermöglichten. Besonderer Dank gebührt schließlich meiner Freundin Claudia, die mich in den vergangenen Jahren immer unterstützt hat.

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Martin Kinne

geboren am 20. 02 1974 in Würzburg

Familienstand: ledig

Schulbildung:

1980 - 1984 Max-Dautendey-Grundschule Würzburg

1984 - 1993 Röntgen-Gymnasium Würzburg

Hochschulbildung:

Okt. 1993 - Mai 1999 - Studium der Physik an der Universität Würzburg

Abschluss: Diplom-Physiker

Okt. 1996 - April 1997 Auslandssemester an der University of Edinburgh,

Edinburgh, Schottland

Promotion:

Juli 1999 - Dez. 2003 Wissenschaftlicher Mitarbeiter

Lehrstuhl für Physikalische Chemie II

Universität Erlangen-Nürnberg

Erlangen, den 30. 01. 2004