

Photoelektronenspektroskopie
im „Pressure Gap“ –
Aufbau einer neuen Apparatur für Messungen
im Druckbereich von 10^{-10} bis 1 mbar

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

vorgelegt von
Jörg Pantförder
aus Recklinghausen

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

Tag der mündlichen Prüfung: 18.02.2005

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

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

Zweitberichterstatter: Prof. Dr. G. Emig

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen der Photoelektronenspektroskopie	5
3	Aufbau und Konzeption der Apparatur	9
3.1	Einleitung	9
3.2	Vakuumsystem	9
3.3	XPS/UPS-Kammer	13
3.3.1	<i>Kammeraufbau mit differentiellen Pumpstufen</i>	13
3.3.2	<i>Röntgenquellen</i>	19
3.4	Probenmanipulator und –transfer	21
3.5	Reaktorkammer	26
3.6	Kriterien für die Konzeption der XPS/UPS-Kammer	28
3.6.1	<i>Vakuumtechnische Grundlagen</i>	28
3.6.1.1	Strömungsbereiche	28
3.6.1.2	Molekular- und Knudsenströmung	29
3.6.2	<i>Strahldosierung</i>	31
3.6.2.1	Verwendung eines Gasstrahls zur Erzeugung eines lokalen Drucks	31
3.6.2.2	Grundlagen zur Strömung durch ein Dosierrohr	32
3.6.2.3	Strahlprofil	34
3.6.2.4	Charakterisierung des Strahls in der Spektrometerkammer	36
3.6.3	<i>Konzeption des differentiell gepumpten Systems</i>	38
4	Experimentelles	41
4.1	Probenhalterung und –temperierung	41
4.2	Probenpräparation	41
4.2.1	<i>Pd(111)</i>	41
4.2.2	<i>PdZn/ZnO</i>	41
4.3	XPS- und Auger–Messungen	42
4.4	Datenauswertung	42
5	Charakterisierung der Apparatur	45
5.1	Spektrometer	45
5.2	Dämpfung des XPS-Signals durch die Gasphase	45

5.3	XP-Spektroskopie der Gasphase	49
5.3.1	Spektren der reinen Gasphase.....	49
5.3.2	Spektren der Gasphase zwischen Probe und Blende a_1	54
5.3.3	Druckbestimmung anhand des Gasphasensignals	57
5.4	Intensitätsabnahme	60
6	Untersuchungen auf Palladium	63
6.1	Grundlagen über Palladium.....	63
6.2	Adsorption von CO auf Pd(111) bei Drücken von $5 \cdot 10^{-8}$ bis 1 mbar.....	65
6.2.1	Stand der Forschung	65
6.2.2	Ergebnisse	66
6.3	Untersuchungen zur Oxidation von Palladium	72
6.3.1	Stand der Forschung	72
6.3.2	Oxidation eines dünnen Palladiumfilms	75
6.3.3	Oxidation von Pd(111) bei Drücken von $1 \cdot 10^{-6}$ bis 0.5 mbar	78
6.3.3.1	Sauerstoff auf Pd(111)	80
6.3.3.2	Sauerstoff und Wasserstoff auf Pd(111)	84
6.3.4	Zusammenfassung / Diskussion.....	100
7	Methanol-Dampfreformierung über PdZn/ZnO-Katalysatoren	103
7.1	Einleitung	103
7.2	Stand der Forschung.....	104
7.3	Ergebnisse	107
7.3.1	PdZn/ZnO-Katalysatoren	107
7.3.2	Methanol auf PdZn/ZnO bei 500 K.....	113
7.3.3	Koadsorption von Methanol und Wasser auf PdZn/ZnO bei 500 K	117
7.4	Zusammenfassung.....	120
8	Zusammenfassung.....	123
9	Ausblick	127
Anhang A	Konstruktionspläne.....	129
A.1	XPS/UPS-Kammer.....	129
A.2	XPS/UPS-Kammer – Bodenflansch.....	130
A.3	XPS/UPS-Kammer – Trennwände und Blenden	131
A.4	XPS/UPS-Kammer – Dosierzuleitungen (Strahldosierung)	136

A.5	Monochromator-„Rüssel“	136
A.6	XPS/UPS-Kammer – Rahmen	137
A.7	XPS/UPS-Kammer – TPD-„Rüssel“	141
A.8	Röntgenquelle – SPECS XR50 – Verbindungsstücke	142
A.9	Röntgenquelle – Monochromator – Verbindungsstücke.....	143
A.10	Analysator – XY-Aufhängung	144
A.11	Analysator – Abdichtung: Spektrometerkammer.....	146
A.12	Probenhalter – Drehteller	146
A.13	Probenhalterung - Unten	147
A.14	Probenhalterung – Oben.....	148
A.15	Probenlager – Gabelhalterung.....	150
A.16	Transfersystem – Verbindungsstücke	150
A.17	Transfersystem – (Kreuzstück – XPS/UPS-Kammer)	151
A.18	Transfersystem – (Kreuzstück – Turbopumpe).....	152
A.19	Transfersystem – (Halteung: Kreuzstück – Turbopumpe).....	153
A.20	Transfersystem – (Loadlock – Verbindungsstück)	154
A.21	Transfersystem – (Kreuzstück – Probenlager).....	155
A.22	Transfersystem – (Kreuzstück – Präparationskammer)	156
A.23	Transfersystem – Rahmen	157
A.24	Präparationskammer – Rahmen	157
A.25	Reaktorkammer	158
Anhang B	Programmfunktionen zur Datenauswertung.....	159
	Literaturverzeichnis.....	165

1 Einleitung

Das Forschungsgebiet der Oberflächen-Chemie/-Physik (Oberflächenforschung) beschäftigt sich mit dem Verständnis von Oberflächen und Grenzflächen und deren Reaktionen mit Gasen und Flüssigkeiten. Die Erkenntnisse hinsichtlich der Kinetik und Dynamik von Wechselwirkungen zwischen Gasen und Oberflächen resultieren in den meisten Fällen aus Experimenten im Ultrahochvakuum (UHV). Häufig werden bei diesen Untersuchungen „idealisierte“ Oberflächen (z.B. Einkristalle) betrachtet.

Ein wichtiges Ziel der Oberflächenforschung ist die Untersuchung und Aufklärung technologisch interessanter Prozesse in der heterogenen Katalyse. In dieser werden Reaktionen dadurch beschleunigt, dass Moleküle nicht direkt in der Gasphase miteinander reagieren, sondern erst nach Adsorption an einer Festkörperoberfläche, die als Katalysator dient [1]. In der chemischen Industrie werden über 90% der Produkte mit Katalysatoren hergestellt. Mit der Bedeutung von Katalysatoren für die Umwelttechnik ist über den Automobil-Abgaskatalysator inzwischen eine breite Öffentlichkeit wohlvertraut.

Obwohl Untersuchungen in der Oberflächenforschung eine Fülle von fundierten Erkenntnissen über einzelne Adsorbatsysteme und Elementarprozesse an Oberflächen erbracht haben [2-5], ist das mikroskopische Verständnis katalytischer Prozesse unter Verfahrensbedingungen bis auf einfachste Beispiele noch wenig fortgeschritten. Die Ursache dieser Schwierigkeiten lässt sich auf die breite Kluft zwischen den Bedingungen industriell relevanter katalytischer Prozesse ("Realkatalyse") und denen der „idealisierten“ Modellsysteme zurückführen. Unter „realen“ Bedingungen verstehen wir Umgebungsdrücke ≥ 1 bar, bzw. Partialdrücke ≥ 1 mbar und Temperaturen ≥ 300 K, sowie komplizierte Substanzgemische. Diese werden in der Technischen-Chemie/Verfahrenstechnik untersucht und erprobt. Die UHV-Experimente im Bereich der Oberflächen-Chemie/-Physik werden hingegen häufig bei tiefen Temperaturen (90 – 300 K) durchgeführt, um detektierbare Bedeckungen auf der Oberfläche vorzufinden. Bei diesen Temperaturen werden jedoch häufig keine Reaktionen beobachtet. Um diese bei erhöhter Temperatur zu untersuchen, ist daher ein bestimmter Umgebungsdruck notwendig. Diese Kluft zwischen den Untersuchungsbedingungen der Technischen-Chemie/Verfahrenstechnik und der Oberflächen-Chemie/-Physik, die ihre Fortsetzung in den Paradigmen der entsprechenden Wissenschaften findet, wird mit den Ausdrücken "materials gap" (Materiallücke) und "pressure gap" (Drucklücke) umschrieben. In Abbildung 1-1 wird dieser Sachverhalt anhand eines Diagramms illustriert.

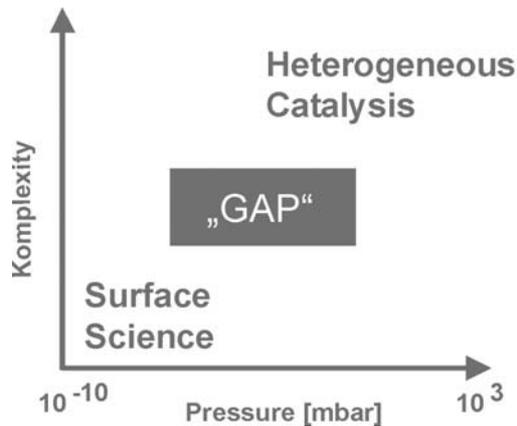


Abbildung 1-1: Anschauliche Darstellung der Kluft („gap“) zwischen den Untersuchungsbedingungen der Technischen-Chemie/Verfahrenstechnik („Heterogeneous Catalysis“) und der Oberflächenforschung („Surface Science“).

Nur eine kleine Anzahl von Reaktionen wurde bisher sowohl bei tiefen Drücken in UHV-Systemen als auch bei hohen Drücken unter den Bedingungen der Realkatalyse untersucht. Für katalytische Reaktionen wie die NH_3 -Synthese an Katalysatoren auf Eisen- und Ruthenium-Basis [6-11], die CH_4 -Bildung aus CO und H_2 an Ni [12], die katalytische CO -Oxidation und die NO -Reduktion an Metallen der Platin-Gruppe ist die Übertragbarkeit von Ergebnissen der Einkristallforschung auf die Realkatalyse hinreichend gesichert [13]. Aufgrund von Molekularstrahluntersuchungen schlugen King *et al.* [5,14] für die Oxidation von Ammoniak die Verwendung einer von der herkömmlichen Verfahrensweise signifikant abweichenden Gaszusammensetzung bei deutlich niedrigeren Temperaturen vor. Die Umsetzung dieses Ansatzes bewährte sich erfolgreich. Ein weiteres prominentes Beispiel, bei dem UHV-Untersuchungen zu einem besseren Verständnis und der Optimierung von zweidimensionalen Gold-Nickel Oberflächenlegierungen als Katalysator führte, wurde von J.H Larsen *et al.* [15] beschrieben.

Die Lücke zwischen den Druckbereichen der UHV-Experimente und der prozessrelevanten makrokinetischen Studien wurde durch Extrapolation der kinetischen Parameter aus den Einkristallexperimenten auf die Bedingungen der Hochdruckexperimente überbrückt. Eine experimentelle oder quantenchemische Rechtfertigung für dieses Vorgehen, das zu überzeugenden Übereinstimmungen zwischen Modell und Experiment führte, wurde bisher noch nicht gegeben. Bei der Übertragung von an Einkristallen gemessenen Daten auf die Realkatalyse extrapoliert man vom Grenzfall geringer Bedeckung und kleiner Umsätze auf wohldefinierten Oberflächen auf den anderen Grenzfall, der gekennzeichnet ist durch hohe Bedeckungen (hoher Druck) und große Umsätze auf schlecht definierten Oberflächen. Eine lineare Extrapolation über die Drucklücke unterschlägt alle nicht-linearen Abhängigkeiten, die durch Wechsel der geschwindigkeitsbestimmenden Elementarprozesse bei hohen Bedeckungen sowie durch strukturelle Änderungen der Oberfläche oder gar der Volumen-

phasen gegeben sein können. Da solche Veränderungen inzwischen nachgewiesen sind, ist eine lineare Extrapolation in der Regel unzulässig [16-19].

Damit die Katalysatorforschung nicht in der traditionellen phänomenologischen Aufgabenstellung und die Oberflächenforschung nicht im Rahmen „idealisierter“, technisch nicht relevanter Systeme erstarren, ergibt sich die Notwendigkeit, Untersuchungen beider Disziplinen, der Technischen Chemie/Verfahrenstechnik und der Oberflächenforschung, auf die Bereiche des sogenannten „materials gaps“ und „pressure gaps“ auszuweiten. Diese Anstrengung ist notwendig, damit beide Forschungsdisziplinen in der wissenschaftlichen Aufklärung von Elementarprozessen eine wesentliche Komponente ihrer Zukunftsfähigkeit nicht verlieren.

Um das "pressure gap" zu überbrücken, stehen mittlerweile eine Anzahl von Methoden zur *in-situ*-Charakterisierung katalytischer Oberflächen bei hohen Drücken (1 – 1000 mbar) zur Verfügung [5]. Gemeinsames Kennzeichen der meisten dieser Methoden ist, dass Photonen an Stelle von Elektronen als Sonde verwendet werden. Als wesentliche Methoden sind hier die Röntgenbeugung (XRD), verschiedene Formen der Schwingungsspektroskopie (Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy (DRIFTS), Raman), nicht-linear optische Verfahren (Second Harmonic Generation Spectroscopy (SHG), Sum Frequency Generation Spectroscopy (SFG) [20]) sowie Röntgenabsorptionsspektroskopie (X-ray absorption near-edge structure (XANES) [21], Extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) [1]) und Mössbauer-Spektroskopie [1] zu nennen. Im Bereich der mikroskopischen Techniken stehen neben den Rastersondenverfahren (Scanning Tunneling Microscopy (STM), Atomic Force Microscopy (AFM)) lichteoptische Techniken (Residual Amplitude Modulation (RAM) [22]) und die Rasterelektronenmikroskopie (Environmental Scanning Electron Microscope (ESEM) [23]) zur Verfügung.

Die Verwendung von Elektronen als Sonde wird bei erhöhten Drücken je nach kinetischer Energie durch Streuprozesse in der Gasphase stark limitiert. Dies führte in der Vergangenheit dazu, dass solche spektroskopischen Methoden nur beschränkte Verwendung bei *in-situ*-Charakterisierungen fanden. Eine der bedeutendsten Messmethoden, welche Elektronen als Sonden verwenden, ist die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS), auch ESCA (Elektronenspektroskopie zur Chemischen Analyse) genannt. Anhand dieser Methode können detaillierte Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetzung von Oberflächen und die quantitative Charakterisierung und Identifizierung verschiedener Adsorbatspezies innerhalb chemischer Elementarprozesse gewonnen werden, welche entscheidend für die Beschreibung von Oberflächenreaktionen sind. Aus

diesem Grund ist die Ausdehnung des Arbeitsbereichs dieser Methode in den Druckbereich des „pressure gaps“ von besonderem Interesse.

Die Herausforderung bei der Verwirklichung dieser Aufgabe beruht einerseits auf der kleinen freien mittleren Weglänge der Elektronen im oberen Druckbereich und andererseits darauf, dass die verwendeten Elektronenvervielfacher zur Detektion der Elektronen und die Röntgenquellen nur bei hinreichend gutem Vakuum einwandfrei arbeiten. Es gibt jedoch einige erfolgreiche Ansätze für den Bau von Elektronenspektrometern, die es erlauben, bei höheren Drücken im Bereich des „pressure gaps“ zu arbeiten. So konnten verschiedene Arbeitsgruppen [24-29] zeigen, dass es mittels eines differentiell gepumpten Elektronenenergieanalysators möglich ist, XPS und UPS (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy) auch bei Drücken von 10^{-3} bis 1 mbar durchzuführen. Die photoelektronenspektroskopischen Pionierarbeiten zur Untersuchung der Gasphase wurden schon 1969 von Siegbahn *et al.* [27] durchgeführt. Nachfolgende Entwicklungen für den Laborbetrieb [25,29] zeigten die Anwendbarkeit der Methode zur Untersuchung von Oberflächen bei entsprechenden Drücken, konnten sich aber aufgrund von einigen technischen Problemen hinsichtlich geringer Zählraten und aufwendiger Betriebsroutinen (z.B. durch Verwendung von Kryopumpen) nicht durchsetzen. Zeitgleich mit der Durchführung dieser Arbeit wurde von Ogletree *et al.* ein Photoelektronenspektrometer für die Anwendung an einer Synchrotronstrahlungsquelle entwickelt [26]. Auf dem gleichen Konzept basierend wurde ein entsprechendes Setup in der Arbeitsgruppe von R. Schlögl am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft aufgebaut. Die zentrale Aufgabe der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung und Charakterisierung einer Laborapparatur für Photoelektronenspektroskopie im Druckbereich von 10^{-10} bis 1 mbar. Zu diesem Zweck wurde im Rahmen eines Verbundprojekts im DFG-Schwerpunktprogramm 1091 („Brückenschläge zwischen idealen und realen Systemen in der Heterogenen Katalyse“) eine neue Apparatur aufgebaut.

Die Funktionsweise des sogenannten „pressure gap“-Photoelektronenspektrometers wird anhand von druckabhängigen Untersuchungen der CO-Adsorption auf Pd(111) (Kapitel 6.2), der Reaktion von Sauerstoff an einem dünnen polykristallinen Palladiumfilm sowie auf Pd(111) (Kapitel 6.3) und der Methanoldampfreformierung über PdZn/ZnO (Kapitel 7) demonstriert.

2 Grundlagen der Photoelektronenspektroskopie

Die Photoelektronenspektroskopie (PES) beruht auf dem äußeren Photoeffekt. Elektronen werden aus ihrem gebundenen Zustand in einem Atom mit der Bindungsenergie E_B durch elektromagnetische Strahlung der Energie $h\nu$ ins Kontinuum angeregt. Die kinetische Energie E_{kin} dieser Elektronen ist somit

$$E_{kin} = h\nu - E_B \quad (2.1)$$

Bei E_B handelt es sich strenggenommen nicht um die Orbitalbindungsenergie ε des angeregten Elektrons, sondern um die Differenz der Energien der N- bzw. (N-1)-Elektronensysteme. Die Bindungsenergie E_B eines Zustands im Festkörper, definiert durch

$$E_B = E_{(N-1)} - E_{(N)}, \quad (2.2)$$

wird auf das Fermi-niveau E_F bezogen, das vom Vakuumniveau, auf das die kinetische Energie bezogen wird, durch die Austrittsarbeit des Spektrometers getrennt ist (s. Abbildung 2-1).

$$E_B^F = h\nu - E_{kin} - e\Phi_S \quad (2.3)$$

Hinsichtlich der Anregungsenergien unterscheidet man zwischen zwei Methoden, XPS [$h\nu > 100$ eV] und UPS [$h\nu < 100$ eV]. Mit XPS werden in der Regel die energetisch tieferliegenden Rumpfelektronen untersucht. Diese Rumpfniveaustände sind durch scharfe Energieniveaus, ähnlich wie im freien Atom, charakterisiert.

Die bei der Beschreibung eines N-Elektronensystems durch einen Hartree-Fock-Ansatz als *Koopmans Theorem* bezeichnete Näherung für die Bindungsenergie ist nicht exakt, da sich neutraler Anfangs- und ionisierter Endzustand beim Photoionisationsprozess in ihrer Elektronenkonfiguration unterscheiden. Die Energiedifferenz zu einem N-1 Hartree-Fock-Zustand wird durch einen Korrekturterm ΔE_{relax} berücksichtigt, der die Relaxation im Ion berücksichtigt.

$$E_B = -\varepsilon + \Delta E_{relax} \quad (2.4)$$

Bei einer Änderung der Umgebung eines Atoms (z.B. durch die Ausbildung einer chemischen Bindung oder Änderung des Ordnungszustandes im Festkörper) können Bindungsenergie-Verschiebungen ΔE_B beobachtet werden. Man unterscheidet dabei zwischen Anfangs- und Endzustandseffekten, wobei die eindeutige Differenzierung in einem Photoemissions-experiment in vielen Fällen nicht möglich ist. Als *Anfangszustandseffekt* wird z.B. der Einfluss der effektiven Ladung durch Valenzelektronen am Ort des emittierenden Atoms bezeichnet. Als *Endzustandseffekt* bezeichnet man alle dynamischen Prozesse, die mit der

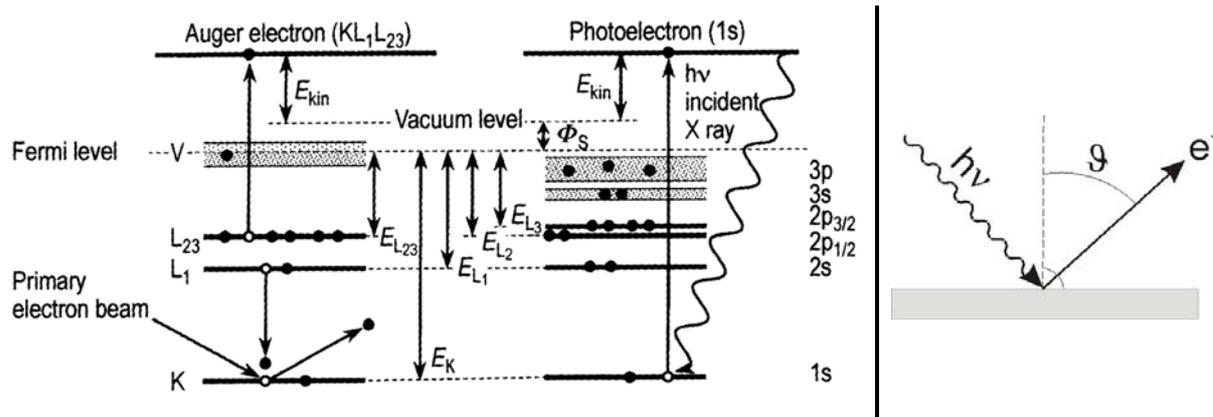


Abbildung 2-1: Links: Energieschema der Augerelektronenspektroskopie und der Photoelektronenspektroskopie [30]. Rechts: Schematische Zeichnung des Emissionswinkels θ .

Abschirmung des beim Photoemissionsprozess entstandenen Loches durch die übrigen im System vorhandenen Elektronen zusammenhängen (Relaxation).

Bei einer effektiveren Abschirmung des Loches wird man eine geringere Bindungsenergie erwarten, da der Endzustand energetisch niedriger liegt, als bei einer geringeren Abschirmung. Die Änderung der Abschirmung ist z.B. bei einem Übergang vom Metallcluster zum Metall gegeben. Durch die im Metall vorhandenen freien Elektronen kann das bei der Photoemission erzeugte Loch besser abgeschirmt werden als im Cluster, wo weniger freie Elektronen zur Verfügung stehen. Analog zu diesem Erklärungsansatz sollte die Abschirmung eines Rumpfloches im Metallatom bei Oxiden schlechter sein und damit verbunden zu einer Verschiebung zu höheren Bindungsenergien führen.

Der Zerfall von Rumpflöchern erfolgt im untersuchten Energiebereich hauptsächlich über den Auger-Zerfall, wobei die freiwerdende Energie auf ein emittiertes Elektron übertragen wird. Der Augerelektronenprozess ist bestimmt durch die drei Orbitalenergien der beteiligten Elektronen. Die kinetischen Energien von $KL_I L_{II/III}$ -Elektronen lassen sich über

$$E(KL_I L_{II/III}) = E(K) - E(L_I) - E(L_{II/III})^* \quad (2.5)$$

grob abschätzen (s. Abbildung 2-1). Darin ist $E(K)$ die Bindungsenergie des primären Lochzustandes, $E(L_I)$ die Bindungsenergie des Elektrons, das diesen Lochzustand ausfüllt, und $E(L_{II/III})^*$ die effektive Bindungsenergie des emittierten Augerelektrons. Letztere weicht signifikant von der Einelektronenbindungsenergie im neutralen Atom ab, wie sie mit XPS gemessen wird, da starke Wechselwirkungen zwischen den beiden Endzustandslöchern im Atom auftreten. Dabei wird in dem o.g. Beispiel nach Auffüllung der K-Schale durch das L_I -Elektron die Bindungsenergie des $L_{II/III}$ -Elektrons durch das Erzeugen eines Lochs im L_I -Orbital erhöht. Die Loch / Loch-Wechselwirkung in der Endzustandskonfiguration hängt dabei davon ab, ob beide Löcher in den Rumpfniveaus, ein Loch im Rumpfniveau und ein

anderes in schwächer gebundenen Bändern oder beide in Bändern auftreten. In guter Näherung lassen sich die Augerelektronenenergien abschätzen über [31]:

$$E[KL_i L_{ii/iii}] = E[K(Z)] - \frac{1}{2} \{ E[L_i(Z)] - E[L_i(Z+1)] + E[L_{ii/iii}(Z)] + E[L_{ii/iii}(Z+1)] \} \quad (2.6)$$

Z steht für die Kernladungszahl. Ebenso wie bei XPS sind Augerelektronenübergänge unter ausschließlicher Beteiligung von Rumpfniveaus durch relativ scharfe Linien gekennzeichnet, deren Form in erster Näherung unabhängig von der chemischen Umgebung ist, die jedoch eine charakteristische chemische Verschiebung aufweisen können. Augerelektronen unter Beteiligung des Valenzbandes zeigen dagegen eine extreme Abhängigkeit der Linienform vom Zustand der Oberfläche.

Für weitere Informationen zur Photoelektronen- und Augerelektronenspektroskopie sei auf zahlreiche Fachbücher verwiesen [32-34].

Die Intensität der aus der Tiefe d_s emittierten Elektronen hängt im Hochvakuum ($<10^{-3}$ mbar) von der Materialzusammensetzung, von der, von der kinetischen Energie abhängigen, mittleren freien Weglänge \bar{l}_s in der zu untersuchenden Substanz und vom Emissionswinkel ϑ ab, welcher als der Winkel zwischen der Detektionsrichtung und der Oberflächennormalen (Abbildung 2-1, rechts) definiert ist. Die Abhängigkeit von ϑ ist gegeben durch:

$$\frac{I}{I_0} = \exp\left(-\frac{d_s}{\bar{l}_s \cdot \cos \vartheta}\right) \quad (2.7)$$

Im Feinvakuum ($10^{-3} - 1$ mbar) wird das Signal der Probe durch Streuung der Elektronen in der Gasphase gedämpft. Die mittlere freie Weglänge \bar{l}_g in der Gasphase ist umgekehrt proportional zum Produkt aus der Teilchendichte n und dem Wirkungsquerschnitt σ_E für die Streuung von Elektronen an Gasteilchen. Wird die Teilchendichte über den Druck ausgedrückt, resultiert die in Gleichung (2.8) beschriebene Abhängigkeit der Intensität (Distanz d_g , welche die Elektronen in der Gasphase bei dem Druck p passieren).

$$\frac{I}{I_0} = \exp\left(-\frac{d_g}{\bar{l}_g}\right) = \exp\left(-\frac{d_g \cdot \sigma_E \cdot p}{kT}\right) \quad (2.8)$$

3 Aufbau und Konzeption der Apparatur

3.1 Einleitung

Die zentrale Aufgabenstellung dieser Doktorarbeit war der Aufbau einer Apparatur, die es erlaubt, das UHV-Messverfahren *Photoelektronenspektroskopie* (XPS/UPS) unter UHV-Bedingungen sowie *in situ* bis zu Drücken von 1 mbar zu verwenden. Zeitgleich soll zusätzlich die Zusammensetzung der Gasphase mittels Massenspektroskopie erfasst werden. Der Aufbau dieses Systems wird in Kapitel 3.3 beschrieben. Die Kriterien für die Realisierung dieser Anforderungen werden in Kapitel 3.6 ausführlich diskutiert und in Kapitel 5 wird die Funktionalität der Apparatur charakterisiert. Neben der XPS/UPS-Kammer verfügt die Apparatur über zwei zusätzliche Vakuumkammern. In einer *Reaktionszelle* sollen die Produktverteilungen bei Reaktionen bis zu Drücken von 1000 mbar verfolgt werden. Oberflächenpräparationen und Messverfahren wie LEED (Low Energy Electron Diffraction) und TPD (Temperature Programmed Desorption) sollen in einer *Präparationskammer* unter UHV-Bedingungen durchgeführt werden. Während die Reaktionszelle weitgehend fertiggestellt ist, ist die Präparationskammer noch in Planung. Da an diesen beiden Apparaturteilen noch keine Messungen durchgeführt werden konnten, enthält Kapitel 3.5 lediglich einen Statusbericht bezüglich der weitgehend fertiggestellten Reaktorkammer.

Die neu entwickelte Probenhalterung bietet die Möglichkeit, neben Einkristallen auch komplexere Systeme wie Realkatalysatoren zu untersuchen. Die Proben können zwischen den einzelnen Kammern transferiert werden. Ein sogenanntes „Loadlock“ ermöglicht das Ein- und Ausschleusen der Proben ins bzw. aus dem Vakuumsystem, ohne dieses belüften zu müssen. Die Anlage ist so konzipiert, dass an den unterschiedlichen Kammern unabhängig voneinander Messungen durchgeführt werden können. Ein Probenspeicher ermöglicht die Aufbewahrung von bis zu fünf Proben unter UHV-Bedingungen. Die XPS/UPS-Kammer wurde nach unseren Vorgaben von der Firma Pink angefertigt. Alle weiteren Kammern, das Transfersystem, die Rahmen sowie das Probenhaltersystem wurden in der institutseigenen Werkstatt hergestellt.

3.2 Vakuumsystem

Die Basis für jedes Experiment in der Oberflächenphysik bildet ein gut durchdachtes Vakuumsystem. Die neue Apparatur ist ein Edelstahl-UHV-System, bestehend aus einer differentiell gepumpten XPS-Kammer, einer Reaktorkammer mit Reaktionszelle zur Messung

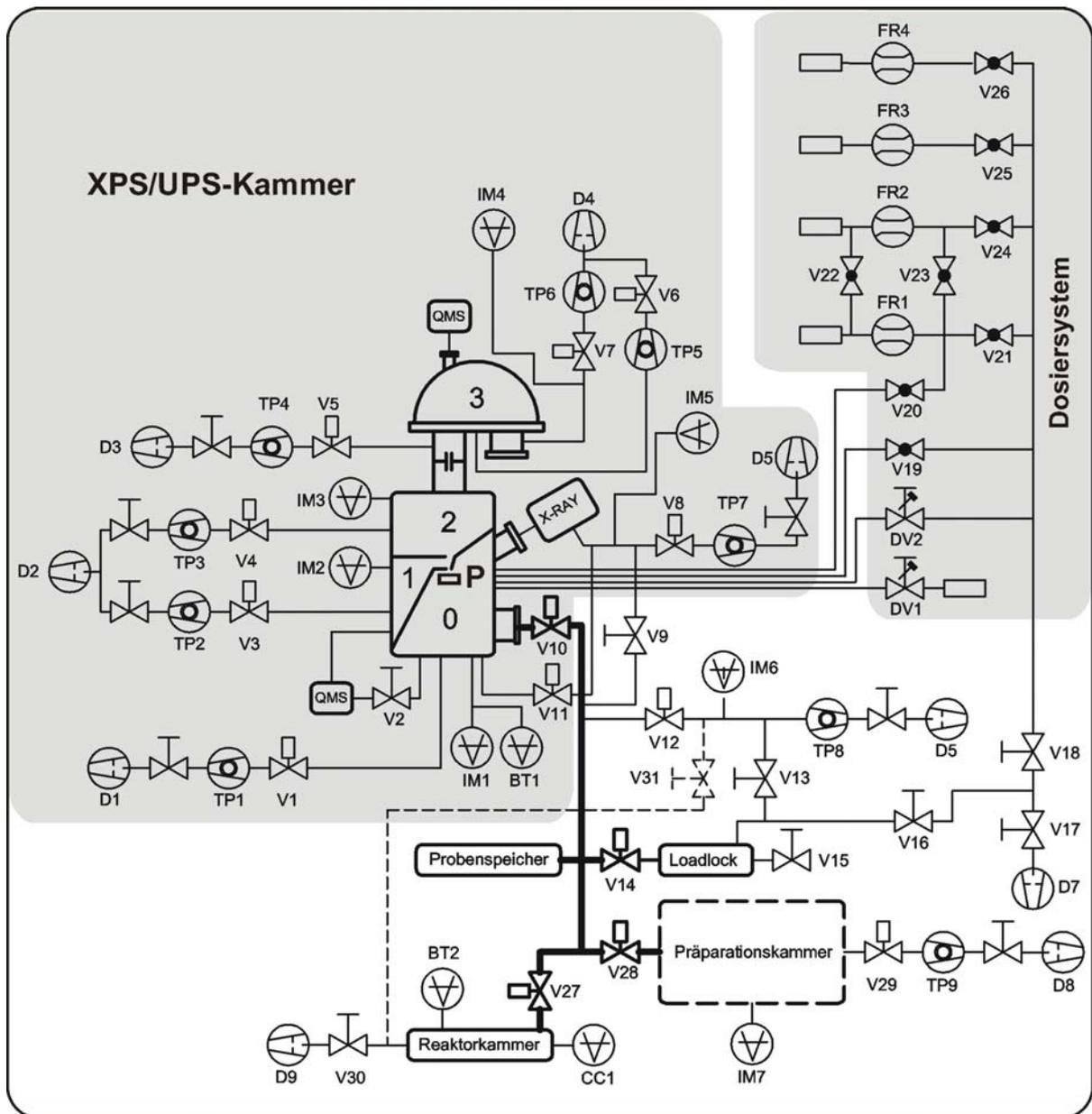


Abbildung 3-1: Schemazeichnung des Vakuumsystems; zur Erklärung der Abkürzungen siehe Tabelle 3-1. Zur besseren Übersicht sind zusammengehörige Komponenten grau hinterlegt. Die dicken Linien zwischen den unterschiedlichen Kammern symbolisieren das Transfersystem. Die Probe in der XPS/UPS-Kammer ist mit P indiziert.

der Produktumsätze bis zu 1000 mbar, einem Probenlager, einem sogenannten „Loadlock“ zum schnellen Ein- und Ausschleusen von Proben sowie einer Präparationskammer. Die fünf Kammern sind über ein Transfersystem miteinander verbunden. Dieses besteht aus einem Rohrsystem (DN-70-CF) mit fünf Transferstangen der Firmen MDC und VG (Transferlängen: 310 mm, 3 x 610 mm und 1250 mm). Die gesamte Anlage ist schematisch in Abbildung 3-1 gezeigt; Abbildung 3-2 zeigt eine Übersichtszeichnung.

Abkürzung	Bezeichnung
TP 1,2,9	Turbomolekularpumpe, Pfeiffer TMU 520, 521
TP 3,4,8	Turbomolekularpumpe, Pfeiffer TMU 261
TP 5,6	Turbomolekularpumpe, Pfeiffer TMU 065
TP 7	Turbomolekularpumpe, Pfeiffer TMU 261
D 1-9	Drehschieberpumpen
IM 1-7	Ionisationsmanometer, Varian UHV-24
CC 1	Kaltkathodenmessröhre, Varian
BT 1	Membranmanometer, MKS Baratron 121 A, 10^{-4} – 1 mbar
BT 2	Membranmanometer, Varian, 1 – 1000 mbar
V 1,3,29	Plattenschieber, VAT CF-150
V 2	Plattenschieber, VAT CF-40
V 8,9,12	Plattenschieber, VAT CF-100
V 5,7,10,14,27,28	Plattenschieber, VAT CF-70
V 6,13,16-18,29-31	Eckventil, VAT CF-40
V 11,15	Eckventil, VAT CF-16
V 19-26	Absperrventil, Swagelock, $\varnothing = 6$ mm
DV 1-2	Dosierventil, Varian, Modell 951-5160
FR 1-3	Durchflussregler, Bronkhorst, O ₂ + CO ₂ (50 Nml/min), H ₂ (100 Nml/min)
FR 4	Durchflussregler, He (50 Nml/min)
TFS1 – TFS3	Transferstangen, ThermoVaccumGenerators, 610 mm
TFS4	Transferstange, MDC, 310 mm
TFS5	Transferstange, ThermoVaccumGenerators, 1250 mm

Tabelle 3-1: Erläuterung der Abkürzungen in Abbildung 3-1 und Abbildung 3-2.

In Tabelle 3-1 sind Erläuterungen zu den Beschriftungen in Abbildung 3-1 und Abbildung 3-2 aufgelistet. Das Transfersystem wird separat mit einer Turbomolekularpumpe *TP8* gepumpt. Mittels der Plattenventile *V10*, *V12*, *V14*, *V26* und *V27* lassen sich die einzelnen Kammern und das Transfersystem vakuumtechnisch trennen.

Das Transfersystem ist über das Plattenventil *V9* mit der separat gepumpten Röntgenquelle verbunden und kann bei Bedarf über diesen Weg gepumpt werden. Bedarf besteht zum Beispiel für den Fall, dass für das Dosiersystem über einen längeren Zeitraum die Turbopumpe *TP8* verwendet wird. Das „Loadlock“ wird zum Ein- bzw. Ausschleusen durch

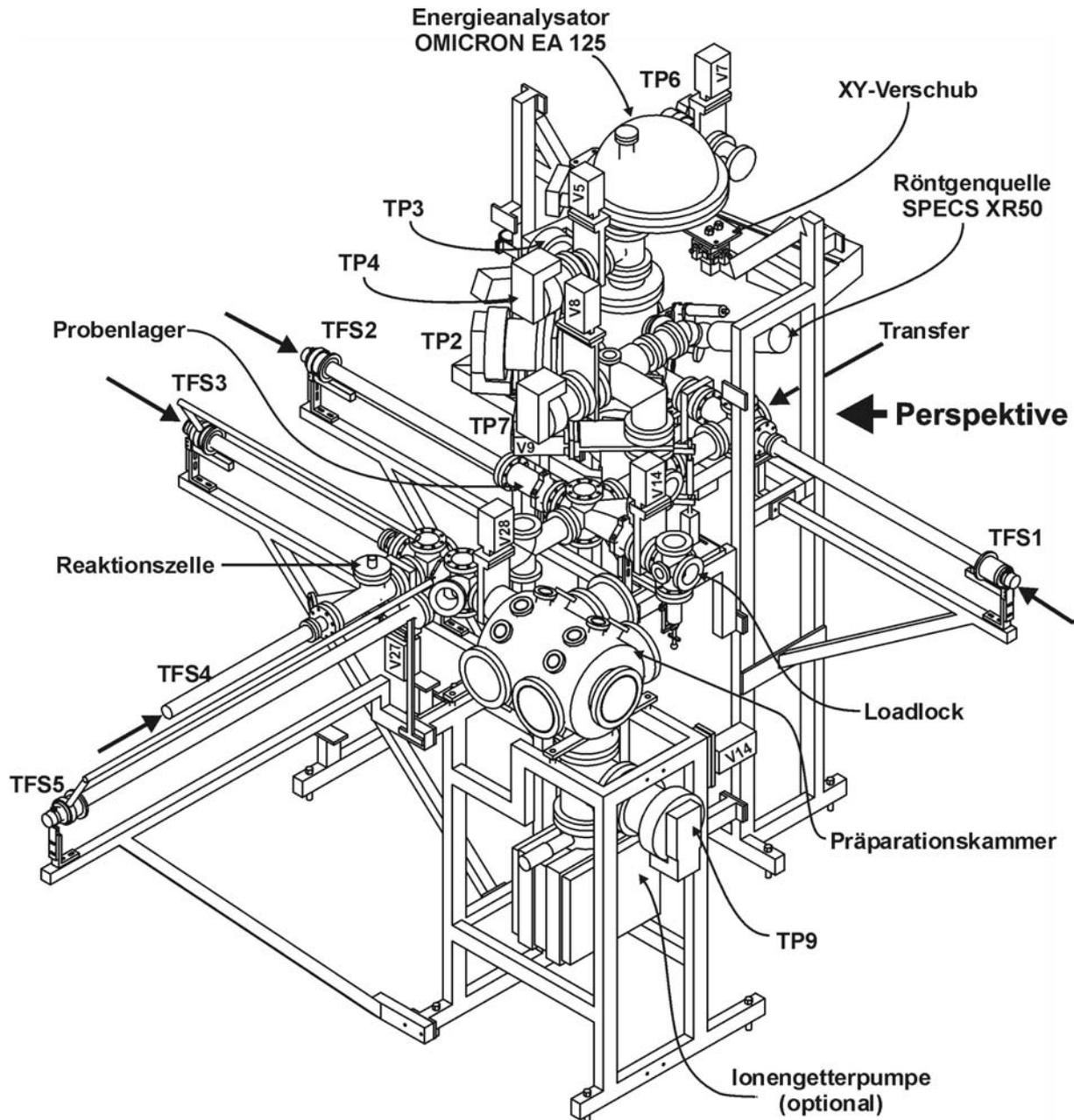


Abbildung 3-2: Übersichtszeichnung der Vakuumapparatur; zur Erklärung von Abkürzungen siehe Tabelle 3-1.

Öffnen von Eckventil *V15* über die Drehschieberpumpe des Dosiersystems *D7* und anschließend nach Öffnen des Eckventils *V13* über die Turbopumpe *TP8* des Transfersystems gepumpt. Die Belüftung erfolgt über das Einlassventil *V16* oder über das Dosiersystem *V15*. Die Präparationskammer, derzeit noch in der Konstruktion, ist zur anschaulichen Betrachtung mit abgebildet. Das Anlagenkonzept ist derart gestaltet, dass in Zukunft eine zusätzliche Kammer modular hinzugefügt werden kann, welche die beiden 500 l/s Turbopumpen *TP1* und *TP2* mitbenutzen würde. Zu diesem Zweck wird allerdings eine längere Magnettransferstange

TFS5 (s. Abbildung 3-2) benötigt. Diese Erweiterungsmöglichkeit, die anfänglich für eine „Pressure Gap“ LEED-Kammer vorgesehen war, hat maßgeblich das Design der XPS/UPS-Kammer mitbestimmt.

3.3 XPS/UPS-Kammer

3.3.1 Kammeraufbau mit differentiellen Pumpstufen

Um Photoelektronenspektroskopie bei Drücken bis zu 1 mbar durchzuführen, sind zwischen Probe (≤ 1 mbar) und Analysator (Arbeitsdruck $\leq 1 \times 10^{-6}$ mbar) differentielle Pumpstufen notwendig. Die Konstruktion und der Aufbau der mehrfach differentiell gepumpten XPS/UPS-Kammer waren aus vakuumtechnischer Sicht besonders aufwendig. Sie bildet das Herzstück der Vakuumanlage. In Abbildung 3-3 wird die Vorder- und Rückansicht der Kammer gezeigt. Die Funktionen der zahlreichen Flansche sind in Tabelle 3-2 aufgelistet.

Unser Konzept basiert auf der Verwendung eines modifizierten Elektronenenergieanalysators (OMICRON EA 125), welcher einen erweiterten Arbeitsabstand hat und durch Einbau eines zusätzlichen Röhrchens ($\varnothing = 4$ mm, Länge = 20 mm) im Linsensystem differentiell gepumpt werden kann. Um den Druck schon vor dem Linsensystem drastisch zu reduzieren, ist die Kammer durch zwei Trennwände in drei separat gepumpte Stufen unterteilt, die über zwei Lochblenden miteinander verbunden sind. Alle Lochblenden sind entlang der Linsenachse angeordnet. Die Geometrie der Trennwände wurde so gewählt, dass eine möglichst hohe effektive Saugleistung erreicht werden kann (s. Detailzeichnungen im Anhang A.3). Als Dichtungsmaterial zwischen den Trennwänden und der Kammer wurden 0.5 mm dicke Vitonmatten sowie Vitonschnüre ($\varnothing = 1$ mm) verwendet. Die Blenden a_1 und a_2 , zwischen der 0. und 1. Pumpstufe bzw. der 1. und 2. Pumpstufe, können ohne zusätzliche Dichtung passgenau eingesetzt werden. In Abbildung 3-4 ist ein virtueller Schnitt durch die Kammer und das Schema der Blendenanordnung ($a_1 - a_3$) dargestellt. Die drei Pumpstufen 0, 1 und 2 sind durch die Drücke p_0 , p_1 und p_2 indiziert. Durch die 1. Pumpstufe werden zwei Dosierleitungen in die Probenkammer (0. Pumpstufe) geführt, die das simultane Angebot von zwei Gasen ermöglichen. Der Winkel der entsprechenden Röhrchen (4) zur Oberflächennormalen der Probe (3) beträgt 72° und derjenige der Dosierleitungen zueinander 123° . In dieser Anordnung trifft der spekulär von der Probe reflektierte Strahl nicht das Aluminiumfenster der Röntgenquelle (2). Zu sehen ist außerdem das Linsenende des Elektronenenergieanalysators (1). Die Röntgenquelle XR50 wurde von der Firma SPECS modifiziert. Das Aluminiumfenster dichtet die 0. Pumpstufe und den separat gepumpten

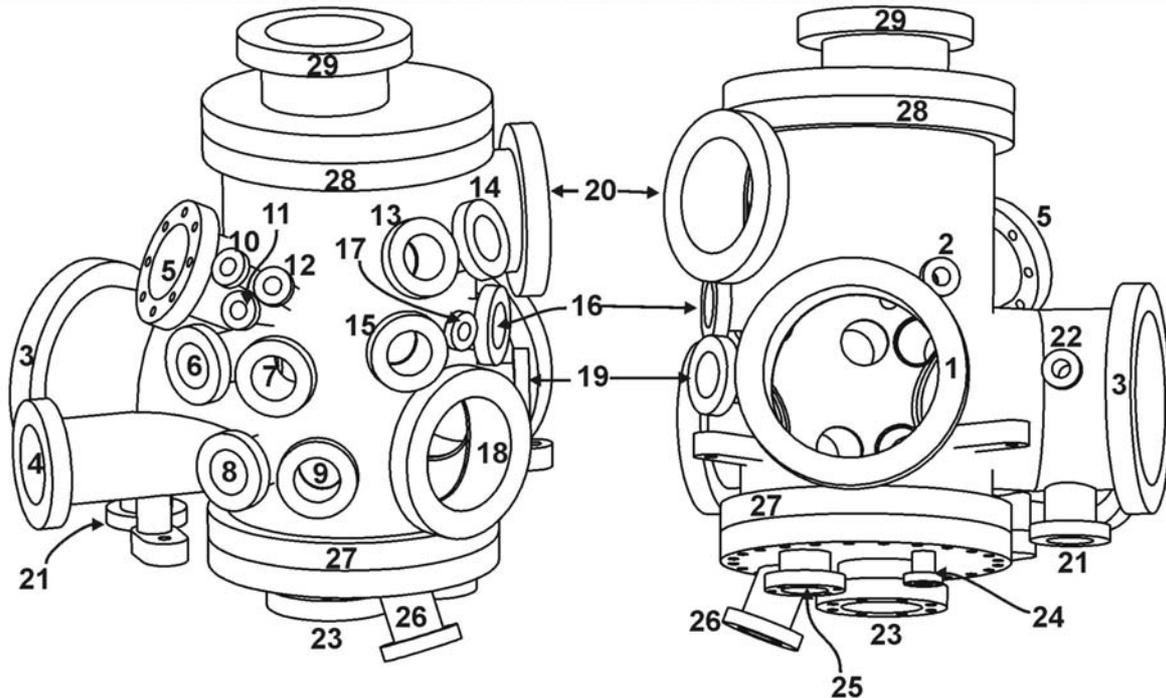


Abbildung 3-3: Vorder- und Rückansicht der XPS/UPS-Kammer.

Anodenraum voneinander ab. Die Kammer ist so ausgelegt, dass anstatt der Röntgenquelle XR50 auch ein in der Arbeitsgruppe vorhandener Röntgenmonochromator (VG) verwendet werden kann (s. Kapitel 0). Neben der Röntgenquelle steht ein zusätzlicher Port zur Verfügung, an dem eine Gasentladungslampe als Photonenquelle für UPS genutzt werden kann (s. Abbildung 3-3, Nr. 10). Für weitere Anwendungen (z.B. Gasdosierung) stehen zwei weitere Flansche (Nr. 11 und 12) zur Verfügung, die direkt auf die Probe zielen. Die 0. und 1. Pumpstufe werden jeweils mit 510 l/s Turbopumpen *TP1* und *TP2* betrieben. Die 2. Pumpstufe ist mit der Turbopumpe *TP3* (210 l/s) bestückt. Die Hemisphäre des Analysators und die Kammer sind über ein Faltenbalg-Reduzierstück CF-200/100 (s. Abbildung 3-3, Nr. 29) und ein T-Stück (DN-100-100-63-CF) miteinander verbunden. Das Faltenbalg-Reduzierstück erlaubt über eine verstellbare Aufhängung des Analysators (s. Abbildung 3-2 und Anhang A.10) die Ausrichtung der elektronenoptischen Achse auf die Blendenachse ($\Delta X, \Delta Y = \pm 2 \text{ mm}$).

Die Abdichtung außerhalb der Blende a_3 erfolgt an der Verbindung Reduzierflansch – T-Stück zwischen der Mu-Metallabschirmung des Linsensystems und der Rohrwand. Die speziell angefertigte Kupferdichtung der Flanschverbindung hat einen Innendurchmesser $\varnothing = 92 \text{ mm}$. Die Kupferdichtung presst gegen einen Vitonring (Ringdurchmesser $\varnothing_{\text{Innen}} = 90 \text{ mm}$, $\varnothing_{\text{Viton}} = 5 \text{ mm}$), welcher über die Mu-Metallabschirmung des Linsensystems gespannt ist (s.

Nr.	Funktion	Nr.	Funktion
1	Turbopumpe TP1	17	Dosierröhrchen (s. V19)
2	Dosierröhrchen (s. V20)	18	QMS
3	Turbopumpe TP2	19, 25	Interne Heizung
4	Transfersystem	20	Turbopumpe TP3
5	Röntgenquelle	22	Bypass zur Röntgenquelle
6	TPD-Rüssel	23	Manipulator
7, 8, 14, 15	Fensterflansche	24	Blindflansch
9	Wobblestick	26	Sichtfenster zum Aluminiumfenster
10-12	UPS und Gasdosierung	27, 28	Kammerboden, -deckel
13, 16, 21	Ionisationsmanometer	29	Faltenbalg-Reduzierflansch zum Analysator

Tabelle 3-2: Flanschfunktionen der XPS/UPS-Kammer in Abbildung 3-3.

Zeichnung im Anhang A.11). Eine grundsätzliche Verbesserung der Abdichtung wäre das Anbringen eines zusätzlichen Aluminiumrings, welcher an der Mu-Metallabschirmung fest angebracht werden kann und ein mögliches Verrutschen des Vitonrings verhindern würde.

Die Abdichtung zwischen Blendenröhrchen a_3 und der Innenwand der Mu-Metallabschirmung wurde von der Firma OMICRON unter Verwendung eines Kaptonrings und einer zusätzlichen Kaptonschnur durchgeführt [35]. Die Turbopumpe $TP3$ (210 l/s) ist nun am T-Stück direkt oberhalb des Blendenröhrchens a_3 (s. Abbildung 3-4) positioniert. Deren Saugleistung wird durch die Reduzierflanschverbindung zwischen Pumpe und T-Stück sowie durch den Leitwert von 18 Löchern ($\varnothing = 10$ mm) in der Mu-Metallabschirmung in Höhe des Pumpenflansches reduziert. Der Leitwert der Löcher wird zusätzlich durch ein feines Mu-Metallnetz auf ca. 75 % verringert, welches der magnetischen Abschirmung dient. Da die Löcher symmetrisch um die Mu-Metallabschirmung verteilt sind und nur acht in Richtung der Turbopumpe orientiert sind, können wir unter Berücksichtigung dieser Löcher näherungsweise einen Gesamtleitwert $C_{Luft} = 48$ l/s zwischen Turbopumpe $TP3$ und Blende a_3 berechnen [36,37].

Die Turbopumpe $TP5$ (60 l/s) ist direkt an einem unteren Hemisphärenflansch (CF-63) angebracht (zu sehen in Abbildung 3-5). Die μ -Metallabschirmung ist an dieser Stelle mit drei Löchern ($\varnothing = 15$ mm) und sechs Löchern ($\varnothing = 10$ mm) versehen. Für diesen Flansch ergibt sich somit ein Leitwert $C_{Luft} = 116$ l/s. Da hier kein Platz für ein Plattenventil zur Verfügung steht, wird zwischen Turbo- und Vorpumpe ein pneumatisches Eckventil $V6$ in das Interlocksystem integriert. Eine weitere Turbopumpe $TP6$ (60 l/s) ist über ein T-Stück

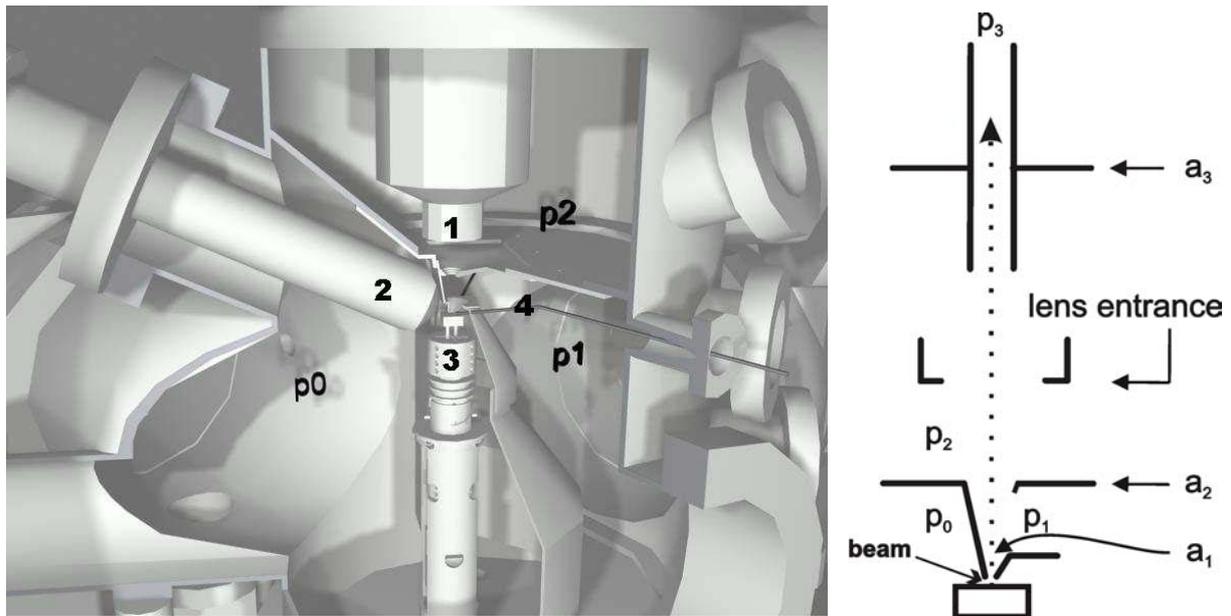


Abbildung 3-4: Links: Schematischer Schnitt durch die Kammer der XPS/UPS-Apparatur. Die drei Pumpstufen sind durch die Drücke p_0 , p_1 und p_2 indiziert. (1) Tubus für die Linse des Elektronenenergieanalysators, (2) Aluminiumfenster der Röntgenquelle, (3) Probenhalter mit Katalysatorprobe, (4) Gasdosierleitungen. Rechts: Schema der Blendenanordnung ($a_1 - a_3$).

(CF-60-40-60) am Detektorflansch (s. Abbildung 3-5) positioniert. Der Detektorflansch ist zu $\frac{2}{3}$ von der Mu-Metallabschirmung verdeckt. Die Abschirmung enthält vier Löcher ($3 \times \varnothing = 10 \text{ mm}$ und $1 \times \varnothing = 5 \text{ mm}$) an dieser Position. Aus der resultierenden Fläche ergibt sich für den Flansch ein Leitwert $C_{\text{Luft}} = 82 \text{ l/s}$. In dem T-Stück wird mittels des Ionisationsmanometers *IM4* (s. Abbildung 3-5) der Druck im Analysator bestimmt. Bei geöffnetem Ventil *V7* ist durch die vor Ort höhere Saugleistung der Turbopumpe *TP6* der gemessene Druck bei Gasanfall in der XPS/UPS-Kammer um den Faktor bis zu 1.7 niedriger als im Analysator.

Der Pumpflansch der Röntgenquelle ist über einen Faltenbalg und ein Verbindungsstück mit der Turbopumpe *TP7* verbunden. Der Druck wird am Ionisationsmanometer *IM5* nahe der Turbopumpe gemessen. Da die maximale Belastbarkeit des Aluminiumfensters ($\varnothing = 10 \text{ mm}$, $d = 0.75 \mu\text{m}$) auf 10 mbar Druckdifferenz geschätzt wird, muss beim Belüften ein Bypass zwischen Messkammer und Röntgenquelle zugeschaltet werden. Das dafür verwendete pneumatische Eckventil *V11* ist entgegen allen anderen Ventilen so geschaltet, dass es bei Stromausfall öffnet.

Es werden zwei Quadrupol-Massenspektrometer verwendet. An die 1. Pumpstufe ist ein Quadrupolmassenanalysator (QMA 400, BALZERS) angebracht.

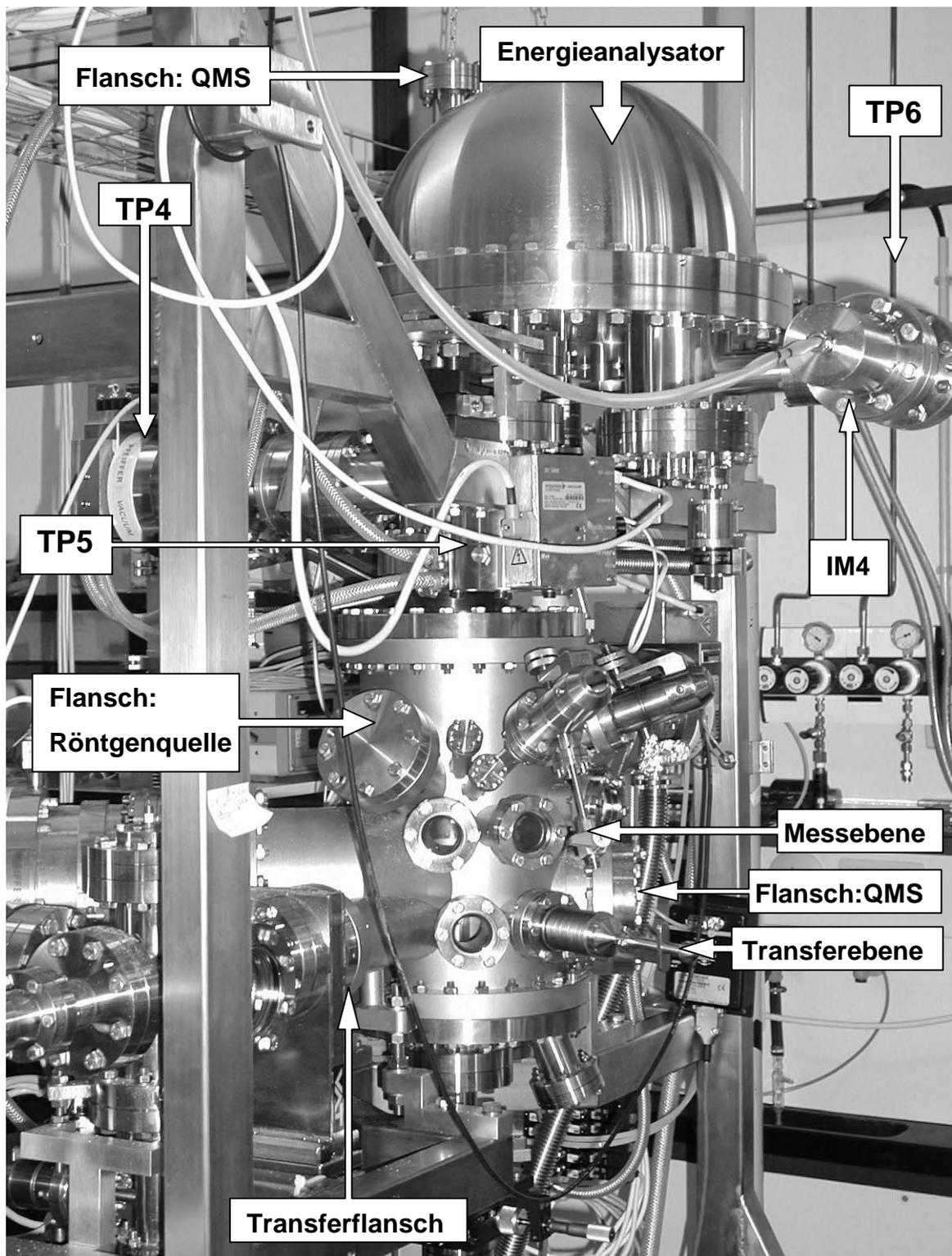


Abbildung 3-5: Bild der XPS/UPS-Kammer; siehe zur Einordnung des Sichtwinkels siehe den Hinweis „Perspektive“ in Abbildung 3-2.

Strahlrohr 1				Strahlrohr 2		
Durchflussregler		Ventile		Durchflussregler	Ventile	
		Geöffnet	Geschlossen		Geöffnet	Geschlossen
1	<i>FR1</i>	<i>V20</i>	<i>V21 – V23</i>	<i>FR2</i>	<i>V24</i>	<i>V25, V26</i>
2				<i>FR3</i>	<i>V25</i>	<i>V24, V26</i>
3				<i>FR4</i>	<i>V26</i>	<i>V24, V25</i>
4	<i>FR1 + FR2</i>	<i>V20, V23</i>	<i>V21, V22, V24</i>	<i>FR3</i>	<i>V25</i>	<i>V26</i>
				<i>FR4</i>	<i>V26</i>	<i>V25</i>

Tabelle 3-3: Kombinationsmöglichkeiten bei der Gasdosierung.

Vom Quadrupolmassenanalysator verläuft ein Bypass, der in der 0. Pumpstufe am Kammerflansch Nr. 6 (s. Abbildung 3-3) mit einem aus Glas angefertigten „Rüssel“ für die Durchführung von Temperatur-programmierter Desorption (TPD) verbunden ist. Dieser (s. Anhang A.7) kann über einen Linearverschieber (DN-40-CF, 100 mm) vor der Probe positioniert werden. Der Bypass wird über das Ventil *V2* geschlossen. Dieser Aufbau dient im Wesentlichen zur Durchführung von TPD unter UHV-Bedingungen sowie für in-situ Untersuchung von Reaktionsprozessen bei Drücken $p_0 \leq 10^{-5}$ mbar. Das zweite Quadrupolmassenspektrometer (QMS 200 Prisma, PFEIFFER VACUUM) ist am Ende der Linsenachse am Hemisphärenflansch des Analysators positioniert (s. Abbildung 3-5) und wird zur Untersuchung von Reaktionsprozessen bei Drücken $p_0 = 10^{-3} - 1$ mbar verwendet.

Der Gaseinlass in die Messkammer erfolgt grundsätzlich über zwei unterschiedliche Dosiermethoden (Strahldosierung und Hintergrunddosierung, s. Kapitel 3.6.2). Im Fall der Strahldosierung wird über zwei Strahlrohre (s. (4) in Abbildung 3-4) das Gas eingelassen. Die vakuumtechnischen Absperrung nach außen erfolgt über die faltenbalggedichteten Ventile *V19* und *V20* (SS-6H-MM, Swagelok-Nupro). Im Fall der Hintergrunddosierung werden die Dosierventile *DV1* und *DV2* verwendet. Zur Einstellung eines konstanten Drucks wird eine kontinuierliche Gasströmung mit Hilfe von Durchflussreglern *FR1 – FR4* gewährleistet (s. Abbildung 3-1 und Tabelle 3-1). Die Durchflussregler sind mit den Ventilen *V21* bis *V26* so angeordnet, dass unterschiedliche Gase getrennt durch die beiden Strahlrohre geleitet werden können. Es können beim Gaseinlass die in Tabelle 3-3 aufgelisteten Kombinationen gewählt werden.

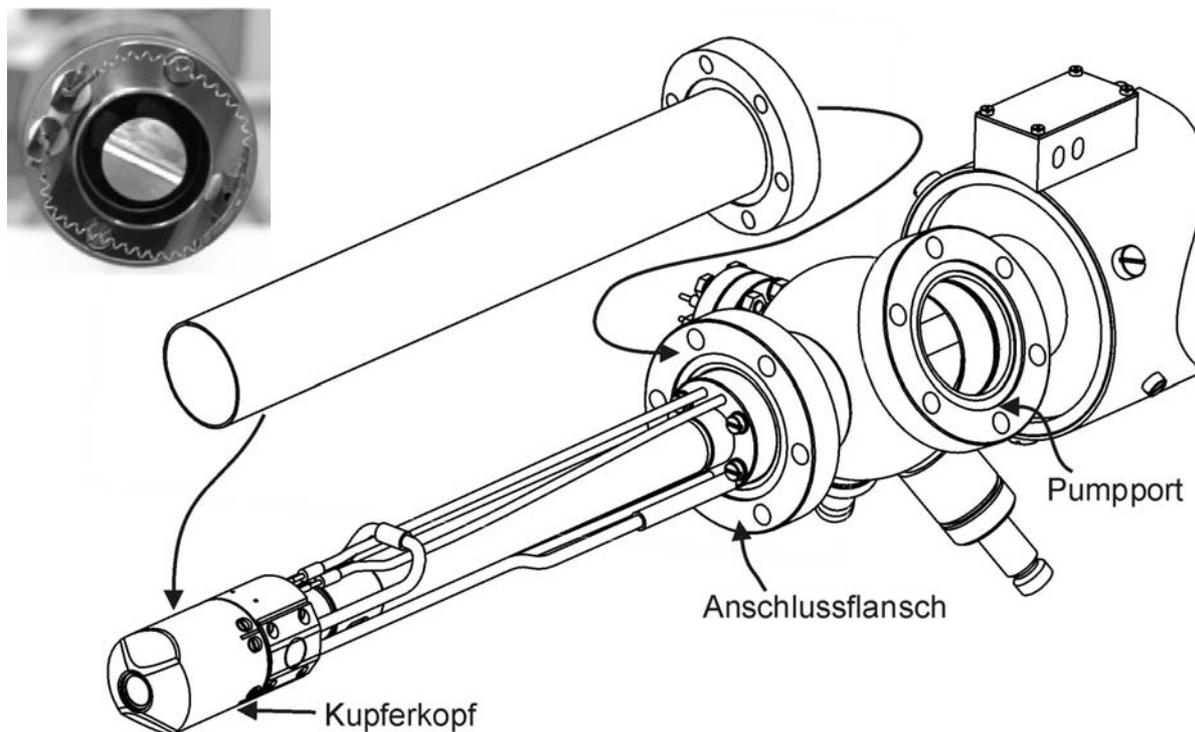


Abbildung 3-6: Rechts unten: Modifizierte Röntgenquelle XR50 (SPECS). Links oben: Vorderansicht auf die Twinanode; Mitte: Rohr zur Abdichtung zwischen XPS/UPS-Kammer und differentiell gepumptem Anodenraum der Röntgenquelle.

3.3.2 Röntgenquellen

Die Röntgenquelle XR50 wurde von der Firma SPECS modifiziert, wie in Abbildung 3-6 gezeigt. Durch den Überwurf eines speziell angefertigten Rohrstücks wird der separat gepumpte Anodenraum von der Messkammer getrennt. Das Rohrstück wird vakuumdicht mittels eines Vitonrings am Kupferkopf und am Anschlussflansch der Röntgenquelle befestigt. Das Aluminiumfenster wurde am Rand mit einer Graphitsuspension (Isopropanol) auf dem Kupferkopf dichtend aufgeklebt. Die verwendete $0.75\ \mu\text{m}$ dicke Aluminiumfolie (ADVENT, No: Al-100122, Purity 99.0%) weist auch nach sorgfältiger Auswahl des Materials durch Anstrahlen mit einer Lichtquelle von der Rückseite winzige, mit dem Auge erkennbare Löcher auf. Die daraus resultierende Leckrate des Aluminiumfensters führt bei Drücken $>10^{-3}$ mbar zu einem deutlichen Druckanstieg im Anodenraum. Das die Anode ($\varnothing = 10\ \text{mm}$) umgebende Hohlrohr ($\varnothing = 16\ \text{mm}$) hat eine Länge von 280 mm. Der Leitwert vom Pumpport zum Anodenraum wird zusätzlich durch eine Keramikhalterung zwischen Anodenkühlleitung und Hohlrohr reduziert. Der geringe Leitwert ($C = 0.74\ \text{l/s}$) limitiert die effektive Saugleistung an der Anode. Diese liegt im Bereich von $S_{\text{eff}} = 0.7 \pm 0.1\ \text{l/s}$ und ist weitgehend unabhängig von der Saugleistung am Pumpport der Röntgenquelle (5 bis 70 l/s).

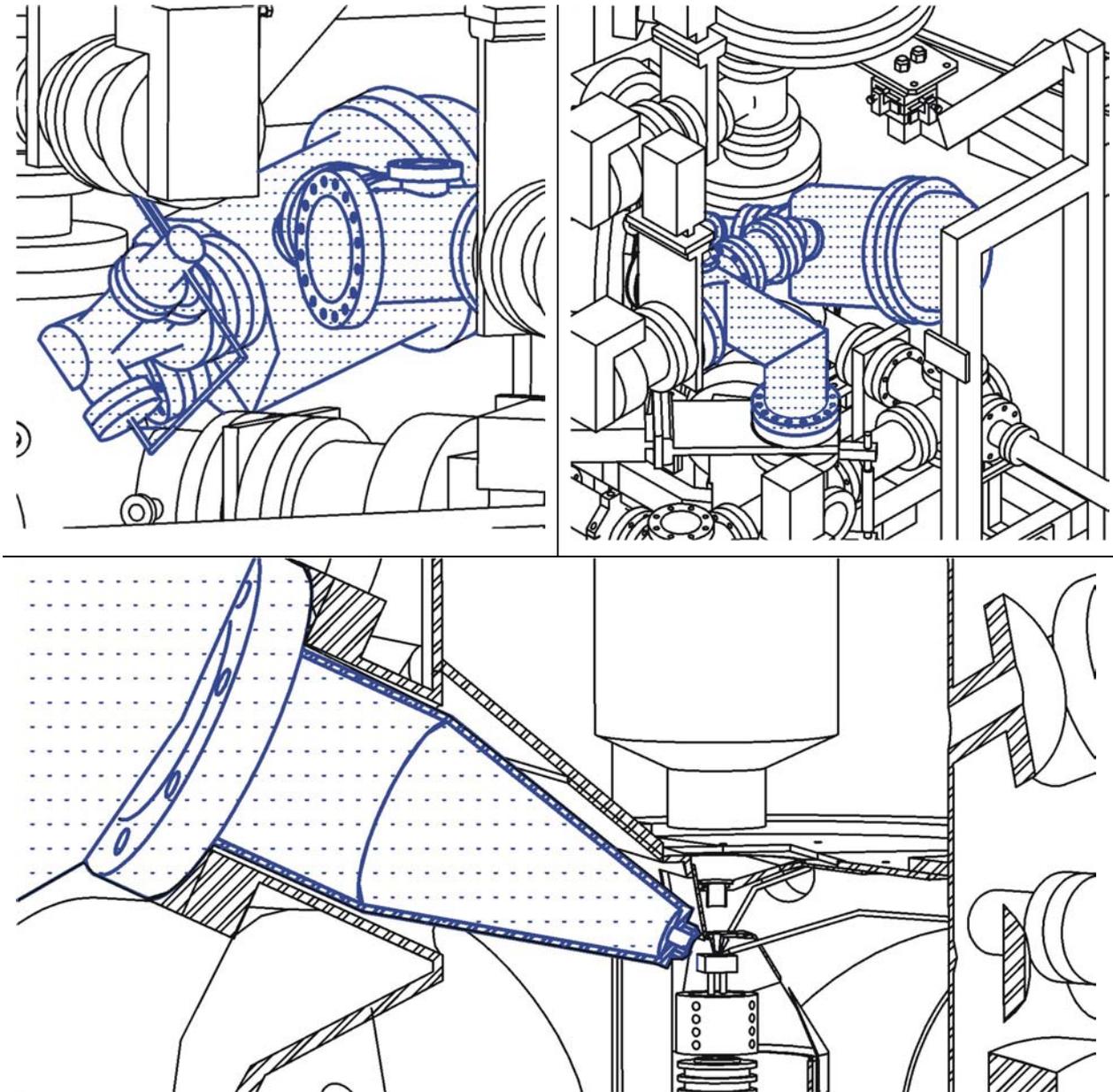


Abbildung 3-7: Ansichten der Positionierung des Monochromators aus zwei unterschiedlichen Sichtwinkeln (oben); Schnittzeichnung der XPS/UPS-Kammer mit Monochromator (unten).

Bei einem Druck $p_0 = 1$ mbar ist der berechnete Druck an der Anode $p_{\text{Anode}} = 5 \cdot 10^{-5}$ mbar. In der Planung der XPS/UPS-Kammer wurde die Verwendung eines Monochromators (VG) vorgesehen. In Abbildung 3-7 ist in den oberen Zeichnungen die Positionierung und der Platzbedarf des Monochromators dargestellt. Der Pumpport ist über einen Faltenbalg mit der Turbopumpe *TP7* verbunden, welche an einem mit der Transferkammer verbundenen Rohr (DN-100-CF) positioniert ist. Die Verwendung des Monochromators würde neben der besseren Energieauflösung zusätzlich den Vorteil bieten, dass die effektive Saugleistung an der Anode ausschließlich von dem Leitwert des Pumpports (CF-40) bestimmt wird. Unter

diesen Bedingungen können Drücke $<10^{-8}$ mbar an der Anode und damit eine deutlich geringere Abnutzung der Anode garantiert werden. Um den Monochromator differentiell zu pumpen, wird ein speziell angefertigter „Rüssel“ verwendet (s. Abbildung 3-7, unten). Das Aluminiumfenster wird in diesem Fall geklemmt. Durch Verzicht auf das Dichtmaterial (Graphit) können mögliche unerwünschte Reaktionen mit oxidativen Gasen vermieden werden. Die von der Druckdifferenz betroffene Fläche des Aluminiumfensters ($\varnothing = 5$ mm) ist gegenüber der konventionellen Röntgenquelle ($\varnothing = 10$ mm) deutlich reduziert. Da aufgrund der Blendenoptik Elektronen nur von einem kleinen Spot ($\varnothing = 1.2$ mm) auf der Probe detektiert werden, wird sich bei Verwendung des Monochromators der Verlust der Zählrate in Grenzen halten.

3.4 Probenmanipulator und –transfer

Probenmanipulator, Probenhalter und –transfersystem wurden in Zusammenarbeit mit der institutseigenen Werkstatt entwickelt. Der Probenhalter wird über einen Bajonettverschluss am Manipulator befestigt. Die Probe kann mit Hilfe eines „Wobblesticks“ und Magnettransferstangen zwischen den Kammern transferiert werden. In Abbildung 3-8 sind Schnittzeichnungen des Probenmanipulators (linkes Bild) und der Probenhalterung (rechtes Bild) abgebildet. Die Kühlmittleitungen (1) führen durch ein T-Stück (2 und 3, elektrische Durchführungen: Heizleitungen und Thermoelementleitungen), den Linearverschub (4, Transfer zwischen Probenübergabe und Messposition) sowie den XY-Manipulator (5, Justierung der Probe) bis in die Kammer zum Kryostaten (11). Die beiden Heizleitungen führen vom T-Stück (3) zum Kryostaten und werden dort über Kupferbacken (10) und Saphirscheiben ($d = 1$ mm) mit diesem thermisch verbunden. Der nicht transferierbare Teil des Probenhalters (15, unterer Probenhalter) wird an einem Hohlrohr festgeklemmt, welches am Kühlmittelzuleitungsflansch befestigt ist. Der transferierbare Teil des Probenhalters (21, oberer Probenhalter) rastet durch Drehen des Drehtellers (17) funktionell analog einem Bajonettverschluss ein. Die dafür nötige Konterspannung wird durch Federn (20, Aussparung für Spiralfedern) erzeugt, welche die Kontaktstifte (12, 13, 22) aneinander drücken. Im UHV sind die Gleiteigenschaften insbesondere von Metallen sehr schlecht. Aus diesem Grund wird erstens eine Teflonscheibe zwischen der Reibungszone des unteren Probenhalters (15) und des Drehtellers (17) verwendet. Zweitens wurden zwei fettfreie Miniaturkugellager (18) am oberen Probenhalter angebracht. Diese vermindern ebenfalls die Reibung in den Führungsschlitzen des Drehtellers. Die elektrische Verbindung zwischen Probenhalter und Probe bzw. Kryostat erfolgt durch Lüsterklemmen (Kupfer).

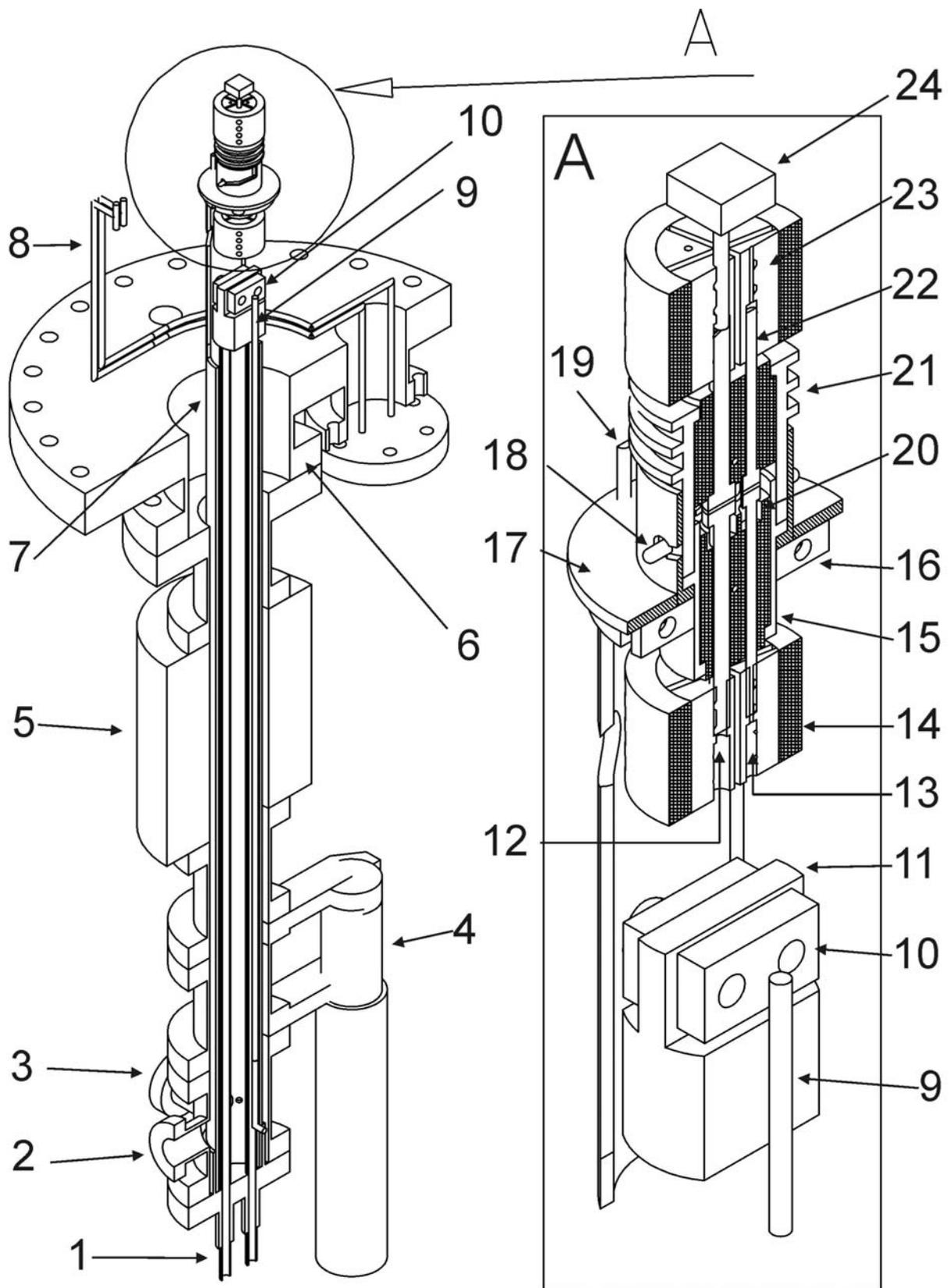


Abbildung 3-8: Schnittzeichnung des Manipulators (links) und des Probenhalters (rechts).

Element-Nr.	Bezeichnung
1	Kühlmittleitung (Edelstahl)
2	Elektrische Durchführung der Thermoelemente, Flansch DN-16-CF
3	Elektrische Durchführung der Heizleitung, 2 Flansche (DN-16-CF)
4	Linearverschub (Caburn, Z = 100 mm)
5	XY-Manipulator (Caburn, XY = ± 5 mm)
6	Reduzierflansch (CF-63/200)
7	Hohlrohr (Befestigung des Probenhalters)
8	Elektrische Leitung zum Anbringen von 2 Halogenlampen (100 W)
9	2 Heizleitungen (Kupfer, Ø = 4 mm)
10	Kupferbacken (Kontakt zum Kryostat)
11	Kryostat
12	2 Kupferstifte (Elektrischer Kontakt und Kühlung zwischen Heizleitungen und Probe)
13	2 Thermoelementstifte zur Kontaktierung von Probenhalter und Probe
14	Isolatoren (Makor)
15	Unterer Probenhalter (Edelstahl)
16	Klemmbefestigung des Hohlrohrs mit unterem Probenhalter
17	Drehteller (Bajonettverschluss)
18	Kugellager (Edelstahl, Ø _{innen} = 1.5 mm, Ø _{außen} = 4 mm)
19	Aufnahmestift zur Manipulation mittels Wobblestick
20	Aussparung für Spiralen zur Federung der unteren Kontaktstifte
21	Oberer Probenhalter (Edelstahl) mit Gabelaufnahmen (Probenttransfer)
22	Oberer Kontaktstift
23	Lüsterklemmen (Kupfer)
24	Probe

Tabelle 3-4: Erläuterungen zu den Beschriftungen der Schnittzeichnung in Abbildung 3-8.

Der thermische sowie elektrische Kontakt zwischen den Kupferblöcken (10) am Kryostaten und den Lüsterklemmen am unteren Probenhalter erfolgt über flexible Kupferlitzen. Als Isolatormaterial wird Makor verwendet (s. schattierte Flächen). Im Fall des verwendeten Pd(111)-Kristalls wurde dieser über jeweils zwei Tantaldrähte an zwei Molybdänstäbe ($\varnothing = 1 \text{ mm}$) punktverschweißt. Für die Realkatalysatormessungen wurden die verwendeten Aluminiumträgerbleche in einen speziell angefertigten Probenkopf eingeklemmt (s. Anhang A.14) und dieser ebenfalls über Tantaldrähte mit den Molybdänstäben kontaktiert.

Die Probenübergabe zwischen den Kammern und im Transfersystem wird mittels Aufnahmegabeln durchgeführt. Da die Präparationskammer noch nicht fertig gestellt ist und die XPS/UPS-Kammer keine Möglichkeit bietet, die Probe durch Sputtern zu säubern, wurde ein einfacher Mechanismus entworfen um die Probe im Transfersystem zu sputtern. Zu diesem Zweck muss die Probe geerdet werden, um eine Aufladung zu verhindern. In Abbildung 3-9 wird der Mechanismus gezeigt, mit dem durch einfaches Drehen der Manipulatorstange die Probe geerdet werden kann. An der Aufnahmegabel ist mittels eines Kipphakens ein Schwingarm befestigt. Durch Verdrehen der Manipulatorstange um 30° gegen den Uhrzeigersinn fällt der Kipphaken zur Seite und der Schwingarm löst sich aus der Verankerung. Wird dessen Vorschwingen durch zeitgleiches Drehen der Manipulatorstange um weitere 150° gegen den Uhrzeigersinn begleitet, fällt der Schwingarm auf die Kontaktflächen des Probenhalters. Die Probe ist ausreichend geerdet. Um den Schwingarm wieder im Kipphaken einzurasten, wird die Probe um 120° im Uhrzeigersinn gedreht. Der Schwingarm fällt zurück. Wird das Zurückschwingen wiederum durch gleichzeitiges Drehen um 300° gegen den Uhrzeigersinn begleitet, rastet der Schwingarm im Kipphaken ein.

In Abbildung 3-10 ist die Probenaufnahme im Probenlager dargestellt. Die Aufnahme bietet Platz für insgesamt fünf Proben. Die vorderste Gabel wird dazu verwendet, die Probe im „Loadlock“ zu übernehmen bzw. abzugeben. Die Probenaufnahme kann aus dem Probenlager durch das Transfersystem verschoben werden. An gewünschter Stelle wird die Probenübergabe mit der Mangettransferstange *TFS5* (s. Abbildung 3-2) durchgeführt.

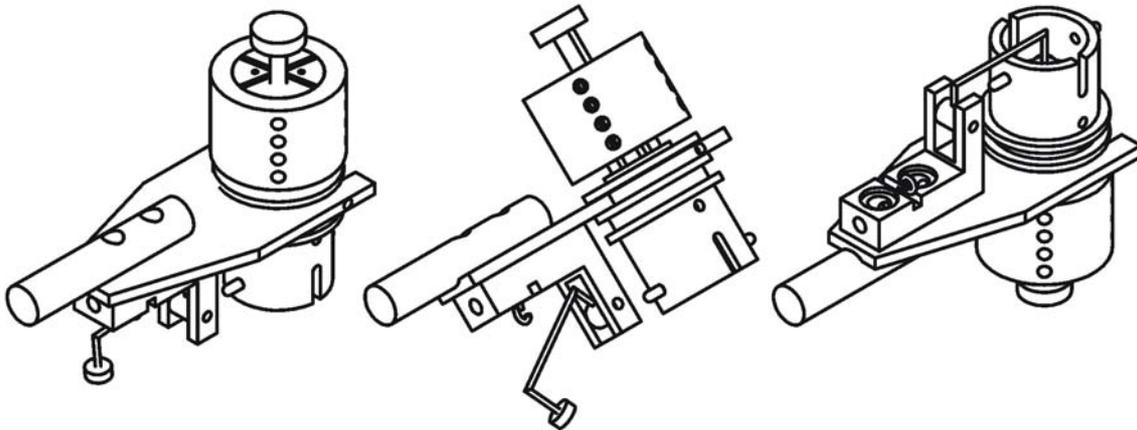


Abbildung 3-9: Mechanismus zur Erdung der Probe in der Aufnahmegabel der Magnettransferstangen.

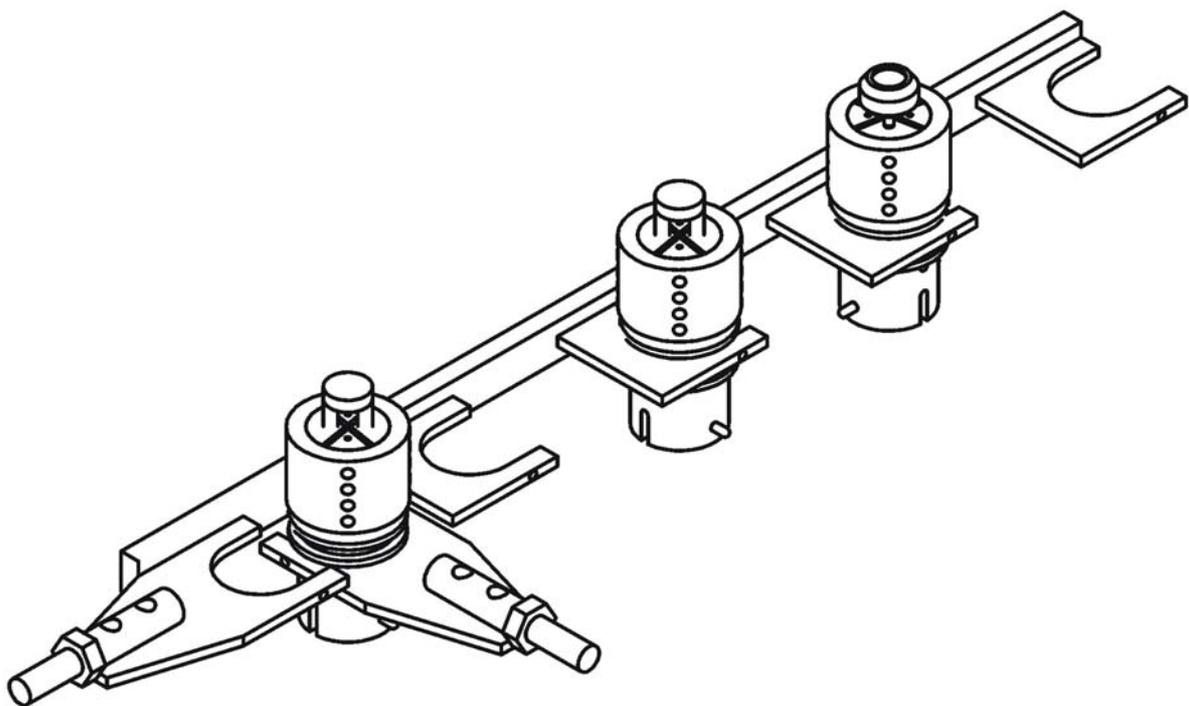


Abbildung 3-10: Aufnahmegabeln im Probenlager und Übergabemechanismus.

3.5 Reaktorkammer

Um die Aktivität von Proben bei Drücken bis 1000 mbar untersuchen zu können, wurde eine Reaktorkammer konstruiert. In dieser kann die Probe in eine Reaktionszelle mit einem Volumen von 12.5 cm³ transferiert werden. Die Messzelle ist ein Kreislaufreaktor. Eine fettfreie Pumpe sorgt für das Umpumpen der Edukte und Produkte, um einen höheren Umsatz zu erlangen. Die Analyse der Gasphasenzusammensetzung in der Reaktionszelle bei Reaktionen im oberen Druckbereich wird mit einem Gaschromatographen (GC) erfolgen. Ziel ist es, die Konzentrationsänderungen der Edukte und Produkte in Abhängigkeit von der Reaktionszeit zu erfassen und damit Rückschlüsse auf Aktivierungs- bzw. Deaktivierungsvorgänge auf der Katalysatoroberfläche zu treffen. Aus der Produktzusammensetzung lassen sich Ausbeute, Konversionsrate und Selektivität bestimmen. Der Gaschromatograph arbeitet mit zwei getrennten Säulen. Als Detektoren werden ein gasartunspezifischer Wärmeleitfähigkeits- und ein gegenüber Kohlenwasserstoffen sensitiver Flammenionisationsdetektor eingesetzt. Die Probenentnahme soll portionsweise mit einer Probenschleife aus dem Reaktionsraum erfolgen und mit dem Trägergas Helium auf die Säulen gespült werden. Der durch die Probenentnahme entstehende Verlust an Reaktionsgas wird unter 1% liegen. Zusätzlich soll die Gasanalyse mit einem Quadrupolmassenspektrometer erfolgen, das durch eine Blende mit der Reaktionskammer verbunden wird. Die Blende hat im Vergleich zu einer Kapillare den Vorteil, dass eine massenunabhängige Druckreduzierung durchgeführt werden kann. In der in Abbildung 3-11 gezeigten Reaktorkammer wird die Probe mittels eines Manipulators in die Reaktionszelle transferiert. Die Trennung vom Transferbereich erfolgt durch ein Plattenventil V27 (s. Abbildung 3-1). Mit Hilfe der Vorpumpe D9 bzw. der Turbopumpe TP8 lässt sich die Reaktionszelle schnell auf Hochvakuum abpumpen, damit häufige Probenwechsel durchgeführt werden können. Die Probe kann mittels des Manipulators in die Reaktionszelle transferiert werden. Die Abdichtung zwischen dem hohen Druckbereich der Messzelle und der restlichen Reaktorkammer erfolgt durch Anpressen der Makor-Isolierung des Probenhalters an einen Vitonring. Zusätzlich werden die Hohlräume zwischen den Lüsterklemmen innerhalb der Makor-Isolierung mit einem Keramikleber (Ceramabond 571) abgedichtet. Die Messzelle besteht aus zwei CF-40 Flanschen [s. Abbildung 3-11: (6) Fensterflansch; (7) Zwischenflansch]. Das Umpumpen der Gasphase im Kreislaufreaktor erfolgt am Zwischenflansch durch Röhren mit einem Innendurchmesser von 2 mm. Die Probe wird in der Reaktionszelle durch das Fenster [s. Abbildung 3-11(5)] mit

einer Infrarot-Lampe (OSRAM HLX, 64635 XENOPHOT, 150 W) geheizt, welche mittels eines Luftstrahls [s. Abbildung 3-11(4)] gekühlt wird.

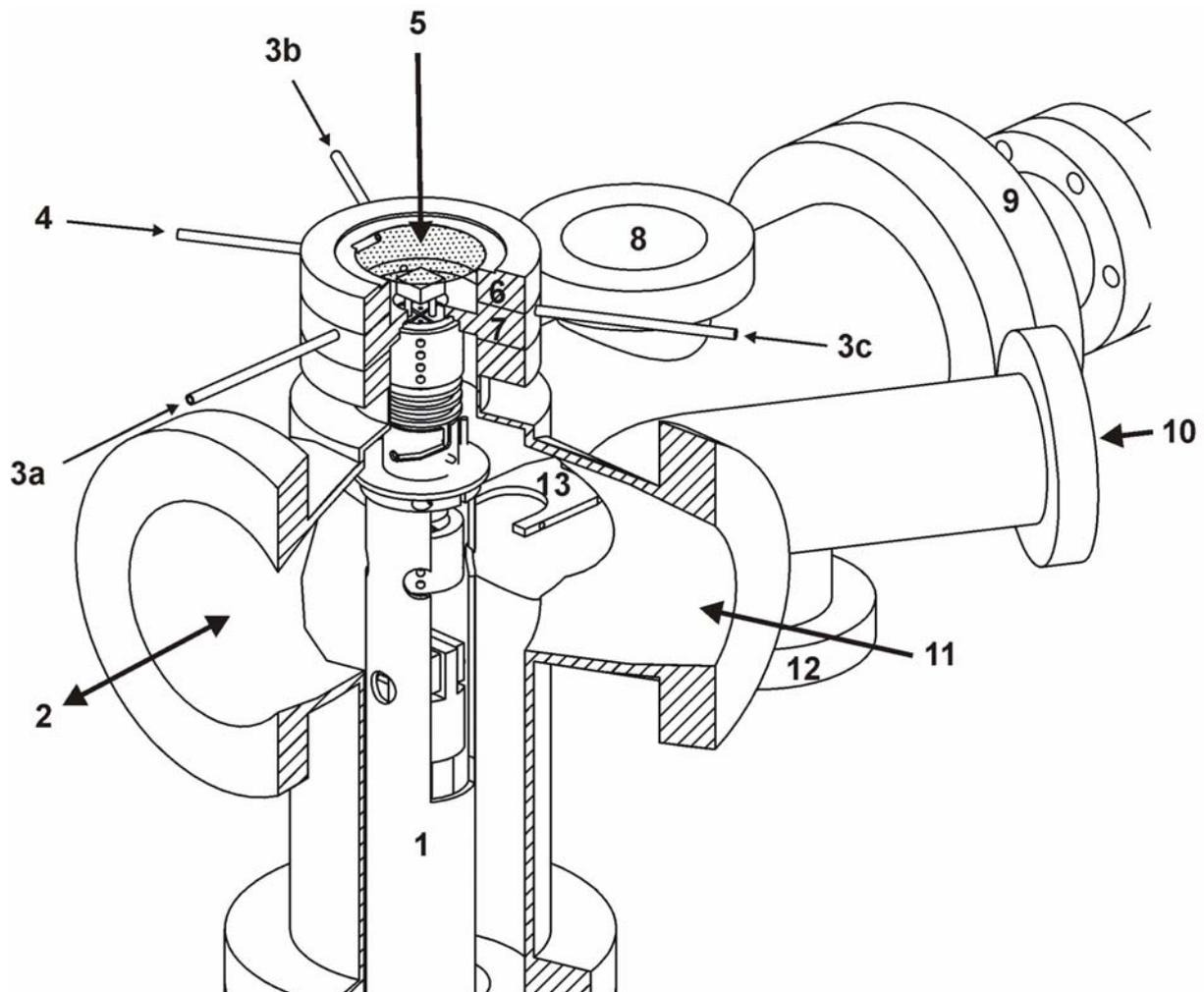


Abbildung 3-11: Schnittzeichnung der Reaktorkammer

Nr.	Bezeichnung	Nr.	Bezeichnung
1	Probenmanipulator	8	CF-40 Flansch – Druckmessung
2	CF-63 Flansch – Transfersystem	9	CF-63 Flansch – Magnetstange
3	a,b,c: Gasleitungen zur Reaktionszelle	10	CF-40 Flansch – Wobblestick
4	Luftkühlung der Halogenlampe	11	CF-63 Flansch – Sichtfenster
5	Strahlrichtung der Halogenlampe	12	CF-40 Flansch – Pumpverbindung
6	CF-40 Fensterflansch der Reaktionszelle	13	Transfergabel
7	CF-40 Zwischenflansch der Reaktionszelle		

Tabelle 3-5: Bezeichnungen der in Abbildung 3-11 dargestellten Komponenten der Reaktorkammer.

3.6 Kriterien für die Konzeption der XPS/UPS-Kammer

Um Photoelektronenspektroskopie bei Drücken bis zu 1 mbar durchzuführen, sind folgende Kriterien bei der Konzeption der Kammer zu erfüllen:

1. Für den „hohen“ Druckbereich (0.1 – 1 mbar) muss auf Grund der inelastischen Streuung der Elektronen in der Gasphase die Distanz zwischen Probe und Analysatoreintrittsblende minimiert werden.
2. Der Druck an den Channeltrons im Elektronenenergieanalysator und an der Röntgenquelle sollte $1 \cdot 10^{-6}$ mbar nicht überschreiten.

Diese Aufgabe wird in unserem Lösungsansatz durch den Einsatz von differentiellen Pumpstufen zwischen der Probe und dem Analysator realisiert. Die Röntgenquelle wird über das Aluminiumfenster vakuumtechnisch vom Probenbereich getrennt. Die Konzeption des differentiellen Pumpsystems wird in Kapitel 3.6.2 im Detail erläutert. In dem folgenden Kapitel 3.6.1 werden die vakuumtechnischen Grundlagen für die weiteren konzeptionellen Ausführungen anschließender Kapitel zusammengefasst.

3.6.1 Vakuumtechnische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die vakuumtechnischen Grundlagen für die Konzeption der Apparatur behandelt. Tabellen und Formeln wurden der Fachliteratur entnommen [36-38].

3.6.1.1 Strömungsbereiche

Nach DIN 28 400, Teil I, wird der Druckbereich von 10^{-12} bis 10^3 mbar (15 Zehnerpotenzen!) in die Teilbereiche Grob-, Fein-, Hoch- und Ultrahoch-Vakuum unterteilt (s. Tabelle 3-6). Während bei Drücken im Grob-Vakuum und höher ein strömendes Gas mit Hilfe der Gasdynamik beschrieben werden muss, kann im Hoch-Ultrahoch-Vakuum die Molekularströmung anhand der kinetischen Gastheorie beschrieben werden. Deren Modelle legen eine atomistische Struktur der Materie zugrunde. Der Übergangsbereich ist theoretisch schwierig zu beschreiben; man verwendet in der Praxis meistens Interpolationsformeln. In Tabelle 3-7 sind die Kriterien zur Unterscheidung der Strömungsbereiche aufgelistet. Das Kriterium für das Vorliegen einer bestimmten Strömungsart ist die dimensionslose Knudsenzahl Kn ,

$$Kn = \frac{\bar{l}}{d} \tag{3.1}$$

also das Verhältnis aus mittlerer freier Weglänge \bar{l} der Gasmoleküle und den geometrischen Abmessungen des durchströmten Bauteils (bei kreisförmigen Querschnitten der Durchmesser d). Häufig wird zur quantitativen Beschreibung des Strömungsbereichs auch das Produkt aus Druck und Rohrdurchmesser $p \cdot d$ verwendet. Das Produkt aus mittlerer freier Weglänge \bar{l} und Druck p berechnet sich aus dem Wirkungsquerschnitt σ für die Streuung an Gasmolekülen.

$$\bar{l} \cdot p = \frac{kT}{\sqrt{2} \cdot 4\sigma \cdot \left(1 + \frac{T_d}{T}\right)} \quad (3.2)$$

Die Temperaturabhängigkeit des Wirkungsquerschnitts berücksichtigt die Sutherland-Konstante T_d . Für Luft ($T = 20^\circ\text{C}$) ist das Produkt $\bar{l} \cdot p \approx 6,65 \cdot 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{mbar}$.

	Grob-Vakuum	Fein-Vakuum	Hoch-Vakuum	UHV
Druck [mbar]	$10^3 - 1$	$1 - 10^{-3}$	$10^{-3} - 10^{-7}$	$<10^{-7}$
Teilchendichte [cm^{-3}]	$10^{19} - 10^{16}$	$10^{16} - 10^{13}$	$10^{13} - 10^9$	$<10^9$
\bar{l} [cm]	$10^{-5} - 10^{-2}$	$10^{-2} - 10$	$10 - 10^5$	$>10^5$

Tabelle 3-6: Einteilung der Vakuumbereiche

Viskose Strömung	Knudsen-Strömung	Molekularströmung
$p \cdot d > 0.6 \text{ mbar} \cdot \text{cm}$	$0.6 \text{ mbar} \cdot \text{cm} > p \cdot d > 10^{-2} \text{ mbar} \cdot \text{cm}$	$p \cdot d < 10^{-2} \text{ mbar} \cdot \text{cm}$
$Kn < 10^{-2}$	$10^{-2} > Kn > 0.5$	$Kn > 0.5$

Tabelle 3-7: Einteilung der Strömungsarten

3.6.1.2 Molekular- und Knudsenströmung

Betrachten wir zunächst die Molekularströmung durch eine dünne Blende, wie in Abbildung 3-12 gezeigt. Unter der Annahme, dass die Isotropie der Geschwindigkeitsverteilung nicht gestört ist, tritt durch eine Blende in ein Raumwinkelement $d\Omega$, das mit der Blendennormale den Winkel ϑ einschließt, der Teilchendurchfluss q_N .

$$q_N = \frac{\Delta N}{\Delta t} \quad [q_N] = \frac{1}{s} \quad (3.3)$$

$$dq_N = \frac{n \cdot \bar{c}}{4 \cdot \pi} \cdot dA \cdot \cos \vartheta \cdot d\Omega \quad (3.4)$$

Wird Gleichung (3.4) integriert, erhält man den Teilchendurchfluss durch die Fläche A in Abhängigkeit des Winkels ϑ .

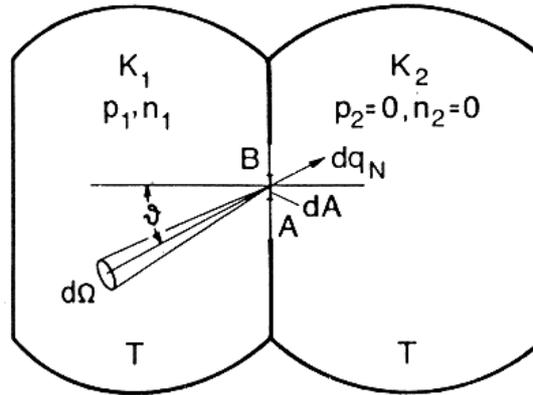


Abbildung 3-12: Molekularströmung durch eine dünne Blende in einer ausgedehnten ebenen Wand [36].

$$\begin{aligned}
 q_N &= \frac{n \cdot \bar{c}}{4 \cdot \pi} \cdot \int_0^A \left[\int_0^{2\pi} \left(\int_0^{\vartheta} \cos \vartheta \cdot \sin \vartheta \cdot d\vartheta \right) \cdot d\varphi \right] \cdot dA \\
 q_N &= \frac{n \cdot \bar{c}}{2} \cdot \left[-\frac{1}{2} \cdot \cos^2 \vartheta \right]_0^{90} \cdot A \\
 q_N &= \frac{n \cdot \bar{c}}{4} \cdot A
 \end{aligned} \tag{3.5}$$

Betrachtet man den gesamte Teilchendurchfluss q_N durch eine Blende, ist diese nur von der Teilchenzahl, der mittleren Geschwindigkeit des Gases und der durchströmten Fläche A abhängig. Wird anstelle der Teilchendichte n der Druck p verwendet, erhält man den häufiger verwendeten pV-Durchfluss q_{pV} .

$$q_{pV} = \frac{p \cdot \bar{c}}{4} \cdot A = p \cdot \dot{V} = \dot{v} \cdot RT; \quad [q_{pV}] = \frac{\text{mbar} \cdot \text{l}}{\text{s}} \tag{3.6}$$

Kann der Druck auf der Austrittsseite nicht vernachlässigt werden, ergibt sich unter Berücksichtigung der entgegenfließenden Teile der gesamte Teilchenstrom $\Delta n = n_1 - n_2$. Betrachtet man weiterhin nicht nur den Eintritt von Teilchen in die Blendenfläche, sondern auch deren Durchlaufwahrscheinlichkeit P_w , ergibt sich unter der Annahme $T_1 = T_2$ der pV-Durchfluss q_{pV} ($p_1 = \text{Einlassdruck}$, $p_2 = \text{Auslassdruck}$):

$$\begin{aligned}
 q_{pV} &= \frac{\bar{c}}{4} \cdot A \cdot P_w \cdot (p_1 - p_2) \\
 &= C_0 \cdot P_w \cdot (p_1 - p_2)
 \end{aligned} \tag{3.7}$$

Dieser berechnet sich zum einen aus dem durch die Gasart und die Fläche definierten Leitwert C_0 einer unendlich dünnen Blende, aus P_w sowie aus der Differenz der Drücke zwischen den durch die Blende bzw. das Rohr getrennten Kammern. Die Durchlaufwahrscheinlichkeit ist

im Falle sehr dünner Blenden (Dicke/Radius = $l/r \ll 1$) $P_w = 1$. In der Tabelle 3-8 sind Formeln zur Berechnung der Durchlaufwahrscheinlichkeit angegeben, welche diese in guter Näherung für dicke Blenden, lange Röhren mit gleichbleibendem Querschnitt sowie konische Rohre geringer Steigung wiedergeben.

Durchlaufwahrscheinlichkeit	
Dicke Blende	$P_w = 1 - \frac{1}{2} \cdot \frac{l}{r} \quad (3.8)$
Lange Röhren mit gleichbleibenden Querschnitt	$P_w = \frac{14 + 2 \cdot \frac{l}{r}}{14 + 9 \cdot \frac{l}{r} + \frac{3}{4} \cdot \frac{l^2}{r^2}} \quad (3.9)$
Konische Rohre	$P_w^{-1} = 1 + \frac{r_1 + r_2}{4r_1^2} \cdot l \quad (3.10)$

Tabelle 3-8: Formeln für unterschiedliche Durchlaufwahrscheinlichkeiten; l [cm], r [cm].

3.6.2 Strahldosierung

3.6.2.1 Verwendung eines Gasstrahls zur Erzeugung eines lokalen Drucks

Neben der Dosierung über das Einlassen eines Hintergrunddrucks haben wir eine zusätzliche Option, um den erwünschten Druck auf der Probe entstehen zu lassen. Mittels eines Gasstrahls wird ein lokaler Druck auf der Probe erzeugt, während der Hintergrunddruck in der Kammer deutlich niedriger ist. Um eine eindeutige Zuordnung zu gewährleisten, werden im folgenden diese beiden Dosierschemata als Hintergrunddosierung und Strahldosierung bezeichnet. Da es sich bei der Strahldosierung um einen gerichteten Teilchenfluss handelt, anstatt einer statistischen Verteilung wie im Fall der Hintergrunddosierung, ist es notwendig, die zu betrachtenden Parameter bezüglich der anzugebenden Drücke zu definieren. Um beide Dosiermöglichkeiten sinnvoll vergleichen zu können, müssen wir bei der Strahldosierung zwischen dem der Hintergrunddosierung korrespondierenden Druck $p_{beam}(density)$ bezüglich der Teilchendichte bzw. Anzahl der detektierten Teilchen und dem der Auftreffrate auf der Probe korrespondierenden Druck $p_{beam}(j_N)$ unterscheiden. Der erste [$p_{beam}(density)$] muss bei der Berechnung der Drücke in den differentiellen Pumpstufen sowie bei der Dämpfung des XPS-Signals zugrunde gelegt werden. Der zweite [$p_{beam}(j_N)$] ist bei Adsorptionsprozessen, bei denen die Auftreffrate entscheidend sein kann, der richtige Vergleichsparameter.

Strömungsart	pV-Durchfluss [mbar · l / s]
Gasdynamisch	$q_{pV}(T_1) = \left(\frac{\pi}{4}\right)^{\frac{2}{3}} \cdot d^2 \cdot p_1 \cdot \bar{c}_1 \cdot \Psi$ (3.11)
Turbulent	$q_{pV}(T_1) = d \cdot \left(\frac{\bar{c}^6}{\eta}\right)^{\frac{1}{7}} \cdot \left(\frac{d^3 \cdot (p_1^2 - p_2^2)}{l}\right)^{\frac{4}{7}}$ (3.12)
Laminar	$q_{pV}(T_1) = \frac{\pi}{256} \cdot \frac{1}{\eta} \cdot \frac{d^4 \cdot (p_1^2 - p_2^2)}{l}$ (3.13)

Tabelle 3-9: Formeln zur Berechnung des pV-Durchflusses durch ein dünnes Rohr innerhalb unterschiedlicher Strömungsbereiche (Durchmesser d [cm], Rohrlänge l [cm], Auslassfunktion Ψ und Viskosität η).

Soll mittels eines Gasstrahls ein Strahlendruck unter der Bedingung eines deutlich niedrigeren Hintergrunddrucks in der Kammer erzeugt werden, muss die Strömung durch das Dosierrohr bestimmte Kriterien erfüllen, welche im folgenden Abschnitt erläutert werden.

3.6.2.2 Grundlagen zur Strömung durch ein Dosierrohr

Im Gegensatz zur Düsen- und Blendenströmung mit ihren kurzen Strömungskanälen kann bei der Strömung eines Gases durch ein langes Rohr von der inneren Reibung (Viskosität) nicht mehr abgesehen werden. Strömt ein viskoses Gas durch irgendeinen Strömungskanal, so bildet sich im Falle einer stationären Strömung ein stationäres Geschwindigkeitsprofil aus. Es stellen sich je nach Durchmesser, Einlassdruck, Auslassdruck und Länge bis zu drei unterschiedliche Geschwindigkeitsprofile ein. Es wird zwischen gasdynamischer, turbulenter und laminarer Strömung unterschieden. Die Formeln zur Berechnung des pV-Durchflusses für die unterschiedlichen Fälle sind in Tabelle 3-9 aufgelistet. Der pV-Durchfluss bei turbulenter Strömung wird näherungsweise mit einer semiempirischen Formel beschrieben.

Die sogenannte Auslassfunktion Ψ in Gl. (3.11) zur Berechnung des pV-Durchflusses bei gasdynamischer Strömung ergibt sich aus:

$$\Psi = \sqrt{\frac{\kappa}{\kappa-1} \cdot \left[\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{2}{\kappa}} - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\kappa+1}{\kappa}} \right]} \quad (3.14)$$

Zur Berechnung der Reynoldszahl, die als Kriterium zur Unterscheidung der Strömungsarten verwendet wird, benötigt man die Strömungsgeschwindigkeit oder den pV-Durchfluss,

Strömungsart (Luft)	Auslassdruck p_2^* [mbar], d [cm], l [cm]
Gasdynamisch	$\frac{p_2^*}{p_1} = G(\kappa) = \left(\frac{2}{\kappa+1}\right)^{\frac{\kappa}{\kappa+1}} = 0.528$ (3.15)
Turbulent	$\frac{p_2^*}{p_1} = \frac{4,51 \cdot \left(\frac{d^3 \cdot p_1^2}{2 \cdot l}\right)^{\frac{4}{7}}}{d \cdot p_1}$ (3.16)
Laminar	$\frac{p_2^*}{p_1} = 2,3 \cdot \frac{d^2}{l} \cdot p_1$ (3.17)

Tabelle 3-10: Formeln zur Berechnung des Auslassdrucks p_2^* anhand des Einlassdrucks p_1 im Falle einer verblockten Strömung durch ein dünnes Rohr.

welche zunächst nicht bekannt sind. In der Praxis ist es meist einfacher, den pV-Durchfluss für alle drei oben diskutierten Strömungsarten auszurechnen. Der kleinste der erhaltenen Werte entspricht dem tatsächlich vorliegenden pV-Durchfluss und erlaubt so im nachhinein eine Bestimmung der Strömungsart. Ist das Verhältnis von p_2^* auf der Auslassseite und p_1 auf der Einlassseite kleiner als der kritische Wert $p_2^*/p_1 \leq G(\kappa)$ [s. Gl. (3.15)], so wird die im Gas vorhandene thermische Energie bei der Strömung praktisch so weit wie möglich für die Expansion verbraucht. Die Strömungsgeschwindigkeit erreicht im Falle einer Blende oder Lavaldüse dann $\sim 70\%$ der ursprünglichen mittleren thermischen Molekülgeschwindigkeit. Man spricht von *verblockter Strömung* (engl.: choked flow). Bei verblockter Strömung [s. Gl.(3.19)] durch eine Düse hängt der Wert der Ausflussfunktion nur noch vom Isentropenexponenten κ ab:

$$\Psi = \sqrt{\frac{\kappa}{2} \cdot \left(\frac{2}{\kappa+1}\right)^{\frac{\kappa+1}{\kappa-1}}} \quad (3.18)$$

Ähnlich wie bei der reibungsfreien Strömung durch eine Düse tritt auch bei der Reibungsströmung durch ein Rohr Verblockung ein, wenn der Druck am Rohrende genügend abgesenkt wird; am Ende des Rohres herrscht dann Schallgeschwindigkeit. Der Druckabfall ist jetzt allerdings mit zunehmender Reibung erheblich größer als bei der Düse. Das Charakterische an der Verblockung, dass nämlich der Gasstrom auch dann konstant bleibt, wenn der zur Verblockung gehörende Druck unterschritten wird, bleibt aber bestehen. In Tabelle 3-10 und Tabelle 3-11 sind die allgemeinen Gleichungen für die gasdynamische, laminare und turbulente Strömung durch Rohre auf das Gasgemisch Luft zugeschnitten. Die

Strömungsart	pV-Durchfluss q_{pV} [mbar · l / s], d [cm], l [cm], p [mbar]
Gasdynamisch	$q_{pV}^* = 15,6 \cdot d^2 \cdot p_0$ (3.19)
Turbulent	$q_{pV}^* = \sqrt{\frac{M_{molar, Luft}}{M_{molar, Gas}}} \cdot 134 \cdot d \cdot \left(\frac{d^3 \cdot (p_1^2 - p_2^{*2})}{2 \cdot l} \right)^{\frac{4}{7}}$ (3.20)
Laminar	$q_{pV}^* = \frac{\eta_{Luft}}{\eta_{Gas}} \cdot 135 \cdot \left(\frac{d^4 \cdot (p_1^2 - p_2^{*2})}{2 \cdot l} \right)$ (3.21)

Tabelle 3-11: Formeln zur Berechnung des pV-Durchflusses für Luft durch ein dünnes Rohr im Fall von verblockter Strömung (Durchmesser d [cm], Rohrlänge l [cm] und Viskosität η).

Größen q_{pV}^* und p_2^* kennzeichnen den pV-Durchfluss und den Auslassdruck einer verblockten Strömung durch ein Rohr der Länge l . Mittels der zusätzlich angegebenen Proportionalitätsfaktoren kann der turbulente bzw. laminare pV-Durchfluss für andere Gase ermittelt werden.

3.6.2.3 Strahlprofil

Zur Charakterisierung der Strahldosierung wurden vorbereitende Experimente an einer Testapparatur (s. Schema in Abbildung 3-13, oben) durchgeführt und mit den vorhergehend erläuterten theoretischen Annahmen verglichen. Die Testapparatur besteht aus zwei Kammern, die über eine Lochblende mit einem Durchmesser von 0.5 mm verbunden sind. Der Druck p_B hinter der Blende wurde in diesem Arrangement als Funktion des Drucks p_A (≤ 1 mbar) bestimmt. Anschließend wurde der Druck p_B als Funktion der Position eines in Kammer A auf die Lochblende gerichteten Gasstrahls ermittelt. Auf diesem Weg konnte indirekt das Druckprofil des Strahls in Abhängigkeit von den verwendeten Rohrlängen und -durchmessern bestimmt werden. Abbildung 3-13 zeigt unterschiedliche Strahlprofile als Funktion des Abstands z vom Rohrausgang. Dargestellt ist der Druck in Abhängigkeit von der lateralen Position x relativ zur Strahlachse. Das Strahlprofil wurde für eine Rohrlänge von 20 mm und einen Durchmesser $\varnothing = 0.18$ mm bestimmt. Nach Normierung auf die maximale Intensität erhalten wir die Winkelverteilung im Strahl (s. Abbildung 3-14). Die Intensität ist als Funktion des Winkels Θ in einem Polardiagramm aufgetragen (linkes Bild). Der Winkel Θ wurde anhand des Abstands zur Blende und der lateralen Position x relativ zur Strahlachse bestimmt ($\arctan(x/z) = \Theta$).

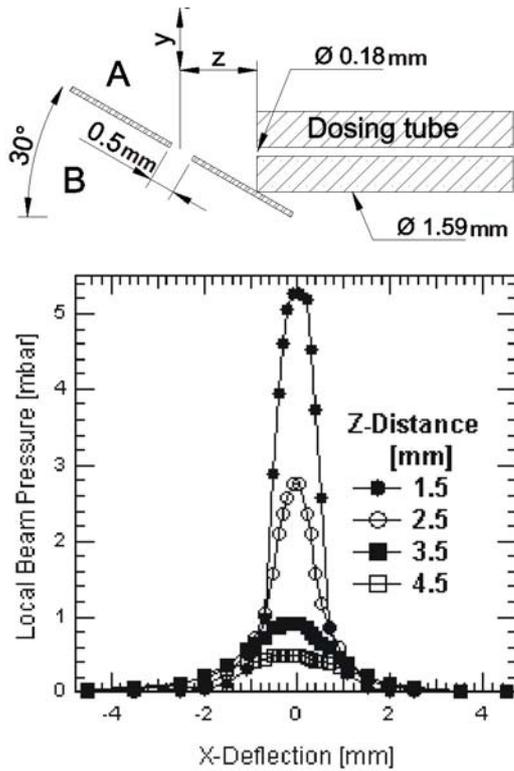


Abbildung 3-13:

(Links oben) Schematischer Aufbau der Apparatur zur Charakterisierung des Gasstrahls. (Links unten) Gemessene Strahlprofile (Druck in Abhängigkeit vom Abstand x von der Strahlachse, Einlassdruck $p_{inlet} = 1000\text{ mbar}$) als Funktion des Abstands z vom Rohrausgang.

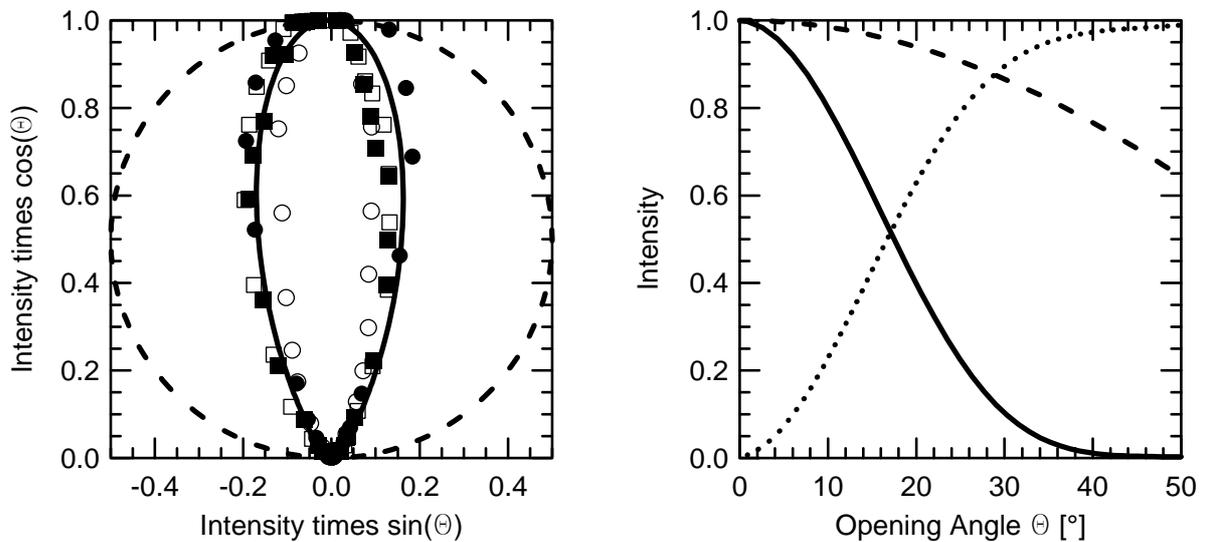


Abbildung 3-14: Links: Auftragung der Winkelverteilung im Strahl (Einlassdruck $p_{inlet} = 1000\text{ mbar}$) für verschiedene Abstände (\bullet) 1.5, (\circ) 2.5, (\blacksquare) 3.5 und (\square) 4.5 mm; Vergleich der gemittelten symmetriekorrigierten Winkelverteilung des Strahls (durchgezogene Linie) mit einer Cosinusverteilung (gestrichelte Linie). Rechts: Auftragung der Intensität gegen den Öffnungswinkel Θ des Gasstrahls (durchgezogene Linie); Intensitätsabhängigkeit einer Cosinusverteilung (gestrichelte Linie); Intensitätsanteil im Strahl innerhalb des Öffnungswinkels Θ (gepunktete Linie).

Abstand z	Θ	I_{\perp}	ϑ	$I_{\perp} \cdot \cos(\vartheta)$
3.0 mm	11.3°	27 %	72°	8.3 %
2.5 mm	13.5°	34 %	72°	10.5 %
2.0 mm	16.7°	50 %	72°	15.5 %

Tabelle 3-12: Öffnungswinkel Θ des Strahls, welcher den Durchmesser $\varnothing = 1.2$ mm senkrecht zur Oberfläche als Funktion des Abstands einschließt. Intensitätsanteil I_{\perp} , welcher die Fläche A ($\varnothing = 1.2$ mm) bei senkrechtem Einfall trifft. $I_{\perp} \cdot \cos(\vartheta)$ berücksichtigt die Verringerung der Auftreffrate bei schrägem Einfall für die Näherung einer homogenen Verteilung.

Im Vergleich zu einer Kosinusverteilung (s. Abbildung 3-14{linkes Bild, gestrichelte Linie}) ist der Strahl entlang der Strahlachse deutlich gerichteter. Die ungenügende experimentelle Genauigkeit für den Nullpunkt der x-Position (s. Abbildung 3-13) ist die Ursache für die geringe Asymmetrie der erhaltenen Winkelverteilung. Im Fall des Abstandes $z = 2.5$ mm (s. Abbildung 3-14{○}) scheint die Winkelverteilung etwas schmaler zu sein. Ob dies auf einen Fehler beim Ablesen von z oder auf eine wellenförmige Strahlfortpflanzung [39] zurückzuführen ist, konnte nicht geklärt werden. In Abbildung 3-14 (rechtes Bild) ist zusätzlich der Intensitätsanteil im Strahl innerhalb des Öffnungswinkels Θ als dessen Funktion aufgetragen. Der Intensitätsanteil wurde durch Multiplikation der experimentell ermittelten Winkelverteilung mit $\sin(\Theta)$ berechnet und anschließend numerisch integriert und normiert. Nun kann anhand des Öffnungswinkels Θ , welcher senkrecht zur Probenoberfläche den Durchmesser $\varnothing = 1.2$ mm als Funktion des Abstands zwischen Strahlauslass und Probe einschließt (s. Tabelle 3-12), der Intensitätsanteil I_{\perp} des Strahls aus Abbildung 3-14 bestimmt werden. Berücksichtigt man den flachen Auftreffwinkel ($\vartheta =$ Winkel zwischen Strahlachse und Oberflächennormalen), ergibt sich der tatsächliche Intensitätsanteil $I = I_{\perp} \cdot \cos(\vartheta)$, der auf die Probefläche auftrifft. In Kapitel 5.3.3 wird mit Hilfe des winkelabhängigen Intensitätsanteils der lokale Druck auf der Probe berechnet.

3.6.2.4 Charakterisierung des Strahls in der Spektrometerkammer

Während der Dosierung mittels des Gasstrahls wird die Messkammer mit einer Turbopumpe (500 l/s) gepumpt. Bis zu einem Druck $p_0 = 3.7 \cdot 10^{-3}$ mbar bleibt die effektive Saugleistung ($S_{\text{eff}} = 375$ l/s) konstant und der Hintergrunddruck verhält sich proportional zum Teilchenfluss. Durch Auftragung des mit dem Baratron gemessenen Hintergrunddrucks als

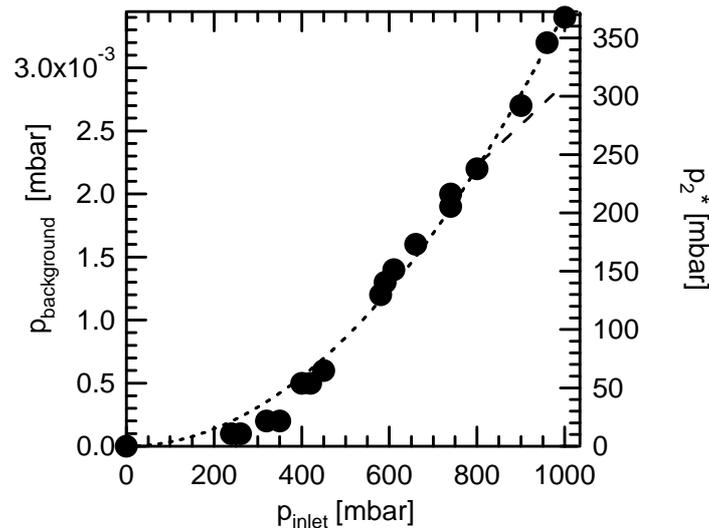


Abbildung 3-15: Linke Skala: (●) Für die Strahldosierung ist der gemessene Hintergrunddruck $p_{background}$ gegen den Einlassdruck p_{inlet} aufgetragen, Fit (gepunktete Linie): $p_{background} = x \cdot p_{inlet}^2$ ($x = 3.45 \cdot 10^{-9}$); rechte Skala: Auslassdruck p_2^* ist für laminare Strömung (gepunktete Linie) und turbulente Strömung (gestrichelte Linie) gegen den Einlassdruck p_{inlet} aufgetragen.

Funktion des Einlassdrucks wird die für laminare Strömungen quadratische Abhängigkeit des Hintergrunddrucks bezüglich des Einlassdrucks in unserem Experiment bestätigt [s. Kapitel 3.6.2.2; Gleichung (3.17)]. Auf der rechten Skala ist in Abbildung 3-15 (gestrichelte Linie) der berechnete Auslassdruck p_2^* aufgetragen. Bei 800 mbar sollte ein Übergang von laminarer zu turbulenter Strömung stattfinden (s. Gleichung (3.16)). Anhand der in Abbildung 3-15 beobachteten quadratischen Abhängigkeit des Hintergrunddrucks vom Auslassdruck können wir allerdings für den gesamten Druckbereich p_{inlet} von 1-1000 mbar laminare Strömung voraussetzen. Die berechneten Drücke p_2^* gelten lokal am Auslass des Dosierrohres mit dem Innendurchmesser $\varnothing = 0.18$ mm. Durch die Dispersion des Strahls auf den gemessenen Strahlquerschnitt von ~ 1.2 mm wird der tatsächliche Druck am Ort der Proben- bzw. Gasphasendetektion jedoch deutlich niedriger ausfallen (s. Kapitel 5.3.3).

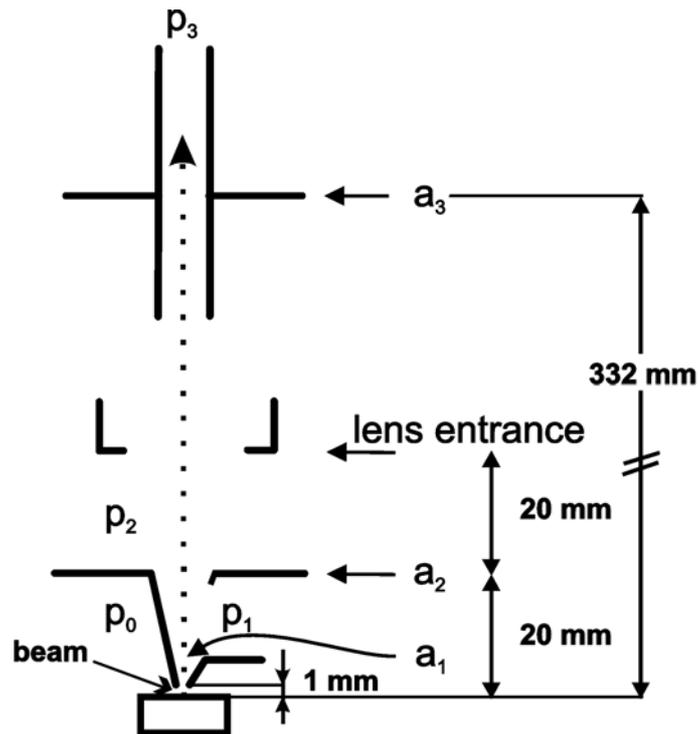


Abbildung 3-16: Schema der differentiellen Pumpstufen.

3.6.3 Konzeption des differentiell gepumpten Systems

Abbildung 3-16 zeigt die schematische Darstellung der differentiellen Pumpstufen zwischen der Probe und der Hemisphäre des Elektronenenergieanalysators. Die Distanz zwischen Probe und der ersten Blende wurde zur Minimierung der Streuung der Elektronen in der Gasphase auf 1 mm festgelegt (s. Kapitel 2).

Die Drücke in den unterschiedlichen Pumpstufen (p_1 , p_2 und p_3) sind bestimmt durch die Anzahl der durch die Blenden eintretenden Teilchen. Da es sich entlang des Linsensystems des Elektronenenergieanalysators zwischen Probe und Hemisphäre um eine lineare Anordnung unterschiedlicher Blenden handelt, können die einzelnen Stufen nicht unabhängig voneinander betrachtet werden. Es wird zwischen zwei Beiträgen bezüglich der durch die Blenden eintretenden Teilchen unterschieden. Erstens wird der Teilchenfluss durch die Blenden über die Druckdifferenz zwischen den einzelnen Pumpstufen definiert (siehe Kapitel 3.6.1.2). Der Akzeptanzwinkel, der maximale Arbeitsabstand von 40 mm und die geometrischen Abmessungen des Elektronenenergieanalysators bilden die Rahmenbedingungen bei der optimalen Auslegung der differentiell gepumpten Systeme. Der zweite Beitrag beruht auf der Ausbildung eines Molekularstrahls entlang der Blendennormalen. Die daraus resultierenden Drücke p_2 und p_3 sind durch den Druck p_0 vor der Blende a_1 und den Pumpleistungen in den jeweiligen Pumpstufen 2 und 3 definiert. Der absolute Beitrag ist über

den Raumwinkel zwischen den Austrittsblenden a_2 und a_3 und der Eintrittsblende a_1 , bzw. die Öffnungswinkeln ϑ_2 und ϑ_3 , bestimmt. Das Verhältnis zwischen den Leitwerten C_i der Blenden a_i ($i = 2$ oder 3) und der Eintrittsblende C_1 (Blende a_1), sowie das Verhältnis der Teilchenflüsse q_i und q_1 , können über den Öffnungswinkel ϑ_i berechnet werden:

$$\frac{C_i}{C_1} = \frac{q_i}{q_1} = \sin^2 \vartheta_i \quad (3.22)$$

Beide Beiträge, Druckdifferenz zwischen den Pumpstufen und Molekularstrahl entlang der Blendenachse, müssen bei der Berechnung zur Auslegung der Pumpstufen berücksichtigt werden.

In Abbildung 3-17 sind für einen Druck $p_0 = 1$ mbar in der Messkammer die berechneten Gesamtdrücke in den Pumpstufen 1, 2 und 3 als offene Quadrate dargestellt. Diese Drücke setzen sich aus den beiden vorangehend diskutierten Beiträgen zusammen. Im weiteren werden die Drücke p_2^* und p_3^* , welche aus den individuellen Beiträgen des Molekularstrahls resultieren, als offene Kreise abgebildet. Diese Drücke wurden über die für diesen Beitrag hergeleiteten Leitwerte C_i [s. Gleichung (3.22)] berechnet. Diese Werte ($p_2^* = 1.7 \cdot 10^{-5}$ mbar und $p_3^* = 6 \cdot 10^{-8}$ mbar) sind für beide Pumpstufen signifikant kleiner als die aus dem Gesamtbeitrag resultierenden Drücke. Dies zeigt, dass der Beitrag vom Molekularstrahl entlang der Blendennormalen in unserem Konzept den Minimaldruck nicht limitiert. Es sei darauf hingewiesen, dass die Drücke p_1 , p_2 und p_3 in Abbildung 3-17 so berechnet sind, dass sie die Situation nahe den Turbopumpen reflektieren, entsprechend den experimentellen Gegebenheiten der Druckmessung. Bei der Berechnung des lokalen Drucks vor den Blenden in den einzelnen Pumpstufen wurden die signifikant niedrigeren lokalen Saugraten $S_1 = 67$ l/s und $S_2 = 103$ l/s (Abschätzung an Hand der Geometrie) berücksichtigt.

Weiterhin werden in Abbildung 3-17 die berechneten Drücke mit den gemessenen Drücken in den Pumpstufen $n = 1, 2$ und 3 (p_1 , p_2 und p_3) bei Hintergrunddosierung (■, $p_0 = 1$ mbar) sowie Strahldosierung (▲, $p_{\text{inlet}} = 1000$ mbar) verglichen. Die Übereinstimmung zwischen den berechneten Werten und den gemessenen Drücken ist im Fall der Hintergrunddosierung bis auf eine Abweichung bei p_2 sehr gut. Für den Fall der Strahldosierung ist bei einem Eintrittsdruck $p_{\text{inlet}} = 1000$ mbar der entsprechende lokale Druck zwischen Probe und Blende a_1 $p_{\text{beam(density)}} = 0.68$ mbar (s. Kapitel 5.3.3). Der Hintergrunddruck ist in diesem Fall um den Faktor 100 kleiner als dieser lokale Druck $p_{\text{beam(density)}}$. Die gemessenen Drücke p_1 , p_2 und p_3 sind um die Faktoren 6.5, 4 und 3 kleiner als die entsprechenden Werte im Fall der Hintergrunddosierung ($p_0 = 1$ mbar) und damit etwas geringer als die zu erwartenden Werte für einen Druck $p_0 = 0.68$ mbar (Hintergrunddosierung).

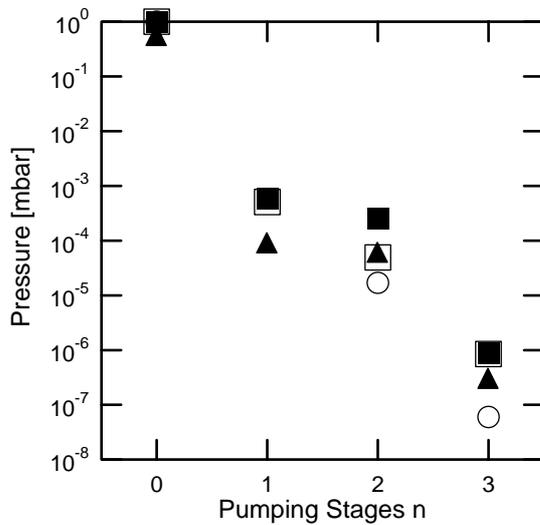


Abbildung 3-17: Gemessene und berechnete Drücke p_0 , p_1 , p_2 und p_3 in den unterschiedlichen Pumpstufen n .

(■) Gemessener Druck (Hintergrunddosierung) bei $p_0 = 1$ mbar, (▲) Gemessene Drücke (Strahldosierung) bei einem Strahleingangsdruck $p_{inlet} = 1000$ mbar ($p_{beam}(density) = 0.68$ mbar), (□) berechnete Drücke für einen Druck $p_0 = 1$ mbar in der Messkammer unter Berücksichtigung beider Beiträge (s. Details im Text), (○) berechnete Drücke p_2 und p_3 für einen Druck $p_0 = 1$ mbar in der Messkammer unter ausschließlicher Annahme eines Strahlbeitrags.

Der Gesamtteilchendurchfluss bei der Strahldosierung ($p_{inlet} = 1000$ mbar), bestimmt anhand der verwendeten Durchflussregler, ist 10 mal höher als derjenige bei $p_0 = 1$ mbar im Fall der Hintergrunddosierung.

4 Experimentelles

4.1 Probenhalterung und –temperierung

Die Temperatureinstellung der Probe erfolgte über eine Widerstandsheizung. Dazu wird die Probe bzw. der Probenkopf über jeweils zwei 0.5 mm dicke Tantaldrähte (Bereich des größten Widerstands) mit Molybdänstäben punktverschweisst. Das Design des Probenhalters ist in Kapitel 3.4 beschrieben.

Die Kühlung der Probe erfolgte in dieser Arbeit mittels Methanol, welches in einer Kühlbox auf min. -50 °C temperiert werden kann. Auf diese Weise kann die Temperatur am Kryostat sehr genau eingestellt werden. Dies ist von Bedeutung, wenn mit Gasen gearbeitet wird, die in den angewendeten Druckbereichen auskondensieren. Bei einem Druck von 1 mbar kondensiert Methanol z.B. bei -48 °C , Wasser schon bei -20 °C . Prinzipiell besteht die Möglichkeit ebenso mit flüssigem Stickstoff zu kühlen. Allgemein gilt: Je höher der Druck im Probenraum, umso besser wird die Wärme über Konvektion abgeleitet und umso weniger muss der Kryostat kühlen.

4.2 Probenpräparation

4.2.1 Pd(111)

Die Spektren in Kapitel 5 und 6 wurden auf einem Palladium-Einkristall ($\text{Ø} = 10\text{ mm}$) in (111)-Oberflächenorientierung (Metal Crystal & Oxides Ltd, Cambridge, England) gemessen. Der Kristall wurde poliert angeliefert; die mögliche Fehlorientierung ist mit $\pm 0.5^\circ$ angegeben. Der Kristall wurde anfangs durch mehrtägige Zyklen mit Ar^+ -Ionenbeschuss (1 kV, Ar-Druck ca. $1 \cdot 10^{-5}$ mbar) bei Raumtemperatur, Heizen bis 1200 K, Behandlung mit Sauerstoff bei 10^{-7} mbar und 500 K und wiederholtes Heizen bis 1200 K gereinigt. Im Verlauf der Messungen konnten Kohlenstoffverunreinigungen in der Regel durch Heizen in Sauerstoffatmosphäre ($1 \cdot 10^{-7}$ mbar, 550 K) entfernt werden. Das dadurch gebildete Oberflächenoxid wurde durch Annealen bis 1200 K zersetzt. Da der Dampfdruck von Pd bei 1200 K $1 \cdot 10^{-7}$ mbar beträgt [33], bildet sich auf dem Probenhalter nach ein paar Wochen ein dünner Palladiumfilm.

4.2.2 PdZn/ZnO

Die Spektren in Kapitel 7 wurden auf einer mit PdZn/ZnO präparierten mikrostrukturierten Aluminiumfolie gemessen. Die Proben wurden am Institut für Reaktionstechnik am

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH präpariert [40]. Die mikrostrukturierten Aluminiumfolien wurden in dem in Kapitel 3.4 beschriebenen Probenhalter eingeklemmt und über den Probenkopf geheizt.

4.3 XPS- und Auger-Messungen

Der verwendete Emissionswinkel der Elektronen beträgt in dieser Arbeit soweit nicht anders vermerkt $\vartheta = 0^\circ$. Als Photonenquelle wird unmonochromatisierte Al K_α Strahlung (400 W) verwendet. Im Analysator wurde als Eingangsblende eine Lochblende $\varnothing = 6$ mm und als Ausgangsblende eine Schlitzblende 6 mm \times 12 mm verwendet. Die Pass-Energie betrug in der Regel 20 eV. Die Ansteuerung des Energieanalysators erfolgte mit dem Programm EIS (Version 2.2.2) der Firma OMICRON.

4.4 Datenauswertung

Die Datenauswertung wurde mit dem Programm IGOR Pro 5.02 durchgeführt. Aufbauend auf dem Prozedurskript von Martin Kinne [41] wurde aufgrund des erweiterten Anwendungsbereichs das Skript weitgehend überarbeitet. Die wichtigsten Änderungen sind:

- Spektren können direkt aus dem DAT125-Format unterschiedlicher EIS-Versionen importiert und bearbeitet werden
- Einführung der asymmetrischen Pseudo-Voigt Funktion in die Fitprozedur
- Einführung von Parametergrenzen, konstanten Amplitudenverhältnissen und Bindungsenergieabstandsbereichen zwischen definierten Peaks
- Einführung von Automatisierungsfunktionen zur Normierung der druckbedingten Intensitätsdämpfung
- Funktionalisierung der Fermi-Fitfunktion zwecks Bindungsenergiekorrektur
- Ein- und Auslesefunktion der Fitparameter
- Korrektur der Peakflächenberechnung (Peakflächen sind unabhängig vom Fitbereich und entsprechen dem Integral der Fitfunktion nach Abzug des Untergrunds)

Eine kurze Beschreibung der Programmfunktionen befindet sich in Anhang B.

Die Auswertung der XP-Spektren erfolgte nach folgendem Schema:

- **Intensitätsnormierung**

Der Photonenfluss und die Empfindlichkeit der Channeltrons sinken mit den Betriebsstunden. Als Konsequenz nimmt die Intensität der Spektren ab. Werden die Messungen bei Drücken $>10^{-1}$ mbar durchgeführt, sinkt die Intensität durch Abnutzungserscheinungen der Röntgenquelle deutlich schneller als bei UHV-Experimenten (s. Kapitel 5.3). Aus diesem Grund müssen die Intensitäten von Messungen aus unterschiedlichen Zeiträumen normiert werden, um Peakflächen miteinander vergleichen zu können.

- **Drucknormierung**

Aufgrund der Dämpfung der Intensität bei Drücken $>5 \cdot 10^{-2}$ mbar, werden die Spektren anhand der in Kapitel 5.2 diskutierten Parameter korrigiert.

- **Bei Adsorbaten: Abziehen des Beitrags der sauberen Probe**

Die in dieser Arbeit untersuchten O-KLL Auger-Regionen weisen innerhalb des Messbereichs ($E_B = 960-1000$ eV) in erster Näherung eine lineare Steigung auf. Bevor die Shirley-Korrektur durchgeführt werden kann, muss das Spektrum auf einen konstanten Untergrund korrigiert werden.

- **Abziehen des Shirley-Untergrundes**

Um die inelastisch gestreuten Photoelektronen von den Spektren abziehen, wird die von Shirley [42] vorgeschlagene Methode verwendet. Dabei nimmt man an, dass die Intensität der inelastisch gestreuten Elektronen I_U mit einer bestimmten kinetischen Energie E_{Kin} proportional zur Intensität aller ungebremsten Elektronen $I(E')$ der Energie $E' > E_{kin}$ ist:

$$I_U(E_{Kin}) = C \int_{E' > E_{Kin}} (I(E') - I_0) dE' \quad (4.1)$$

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 (4.1) ein. Im nächsten Schritt wird 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 wurde in dieser Arbeit nur eine Iteration durchgeführt, da sich der Unterschied zu mehreren Iterationen als vernachlässigbar erwies.

- **Anpassen von Linienprofilen (Fitten)**

Zur quantitativen Analyse der XP- bzw. Auger-Spektren ist es nötig, die Photoemissionslinien durch Modellfunktionen zu beschreiben, da die Intensitäten überlappender Beiträge nur durch Anpassen 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. Die natürliche Linienbreite resultiert aus der Lebensdauer des angeregten Zustand und führt zu einer Linienform, die durch eine Lorentzkurve beschrieben werden kann. In den Gleichungen (4.2) und (4.3) repräsentiert „E“ die Bindungsenergie, „ ω “ die Halbwertsbreite und „A“ die Amplitude. E_0 bezeichnet die Position des Linienprofils.

$$\text{Gauss-Funktion:} \quad G(E, \omega, A) = \frac{A}{\omega} \sqrt{\frac{4 \ln(2)}{\pi}} \cdot e^{-4 \ln 2 \left[\frac{(E-E_0)^2}{\omega^2} \right]} \quad (4.2)$$

$$\text{Lorentz-Funktion:} \quad L(E, \omega, A) = \frac{2A}{\pi} \cdot \frac{\omega}{\omega^2 + 4(E-E_0)^2} \quad (4.3)$$

Die Pseudo-Voigt-Funktion

$$V_{PS}(E, \omega', A, m) = m \cdot L(E, \omega', A) + (1-m) \cdot G(E, \omega', A) \quad (4.4)$$

beschreibt näherungsweise den aus beiden Beiträgen resultierenden Kurvenverlauf. Der Mischungsfaktor m gewichtet die Anteile der beiden Funktionen. Die Asymmetrie wird über den Koeffizient α' in die Halbwertsbreite eingeführt.

$$\omega'(E, \omega, \alpha') = \omega + 2\alpha'(E - E_c) \quad (4.5)$$

- **Bestimmung der Flächen einzelner Beiträge im Spektrum**
- **Bestimmung der Umrechnungsfaktoren von Signalfäche in Bedeckung**

Die Umrechnung von Peakfläche in Bedeckung erfolgt über die Normierung auf hinreichend untersuchte Sättigungsbedeckungen. In dieser Arbeit wurde die Normierung anhand der Kohlenmonoxid- ($\Theta_{CO} = 0.5$ ML) und Sauerstoff- ($\Theta_O = 0.25$ ML) Sättigungsbedeckung bei 300 K Proben temperatur auf Pd(111) durchgeführt. Bei dieser Methode wird bei Schichten, die mehr als eine Atomlage umfassen, die Dämpfung des Signals vernachlässigt. Diese Vorgehensweise ist in der Literatur aber akzeptiert.

5 Charakterisierung der Apparatur

5.1 Spektrometer

Die Standardeinstellung der Linsenspannungen wurde aufgrund des veränderten Arbeitsabstands von 30 auf 40 mm nach Vorgabe verändert. Dazu wurden die Linsenspannungen *Univ. 1* und *Univ. 2* von 2113 V auf 2600 V bzw. von -512 V auf -550 V angepasst. Die XPS-Messungen wurden im „Medium Mode“ des Linsensystems durchgeführt, in welchem mit dem modifizierten Analysator und dem Blendensystem in der Spektrometerkammer die höchste Zählrate gemessen wurde. Der Einbau der Rohrblende a_3 ins Linsensystem erniedrigte die Zählrate gegenüber dem nicht modifizierten Analysator auf 90% [35]. Die Blende a_1 reduzierte die Intensität schließlich auf 60%, wohingegen die Blende a_2 in diesem Modus keinen Einfluss auf das Meßsignal hatte. Die Energieauflösung wurde bei 300 K durch die Halbwertsbreite (full width at half maximum, FWHM) an der Fermikante von Pd(111) bestimmt. Bei der in den Untersuchungen dieser Arbeit verwendeten Passenergie von 20 eV ist die Energieauflösung durch die FWHM der Photonenenergien auf 0.85 eV (Al K_{α}) und 0.70 eV (Mg K_{α}) limitiert. Bei einer Proben temperatur von 600 K messen wir eine Verbreiterung der Fermikante um ~ 0.1 eV. Dieser Wert stimmt mit der einfachen Abschätzung bezüglich der thermischen Verbreiterung ($\text{FWHM} \approx 4kT$) von 0.1 eV im Rahmen einer Temperaturänderung von 300 nach 600 K überein. Wir können somit ausschließen, dass ein durch die verwendete Widerstandsheizung verursachtes elektrisches Feld zu einer zusätzlichen Verbreiterung der XPS-Peaks führt.

5.2 Dämpfung des XPS-Signals durch die Gasphase

Der Druck p_0 im Probenbereich kann mit einer hohen Genauigkeit ($\pm 0.5\%$) mittels eines Baratrons (MKS, type 121A) gemessen werden. Bei Verwendung der Hintergrunddosierung entspricht dieser gemessene Druck dem Druck auf der Probe. Das XPS-Signal des Pd(111)-Kristalls wird mit ansteigendem Druck aufgrund der abnehmenden mittleren freien Weglänge in der Gasphase zwischen Probe und Blende a_1 zunehmend gedämpft. Als Beispiel ist in Abbildung 5-1 die Druckabhängigkeit der Pd 3d- und C 1s-Spektren für den Bereich von $5 \cdot 10^{-8}$ bis 1 mbar gezeigt.

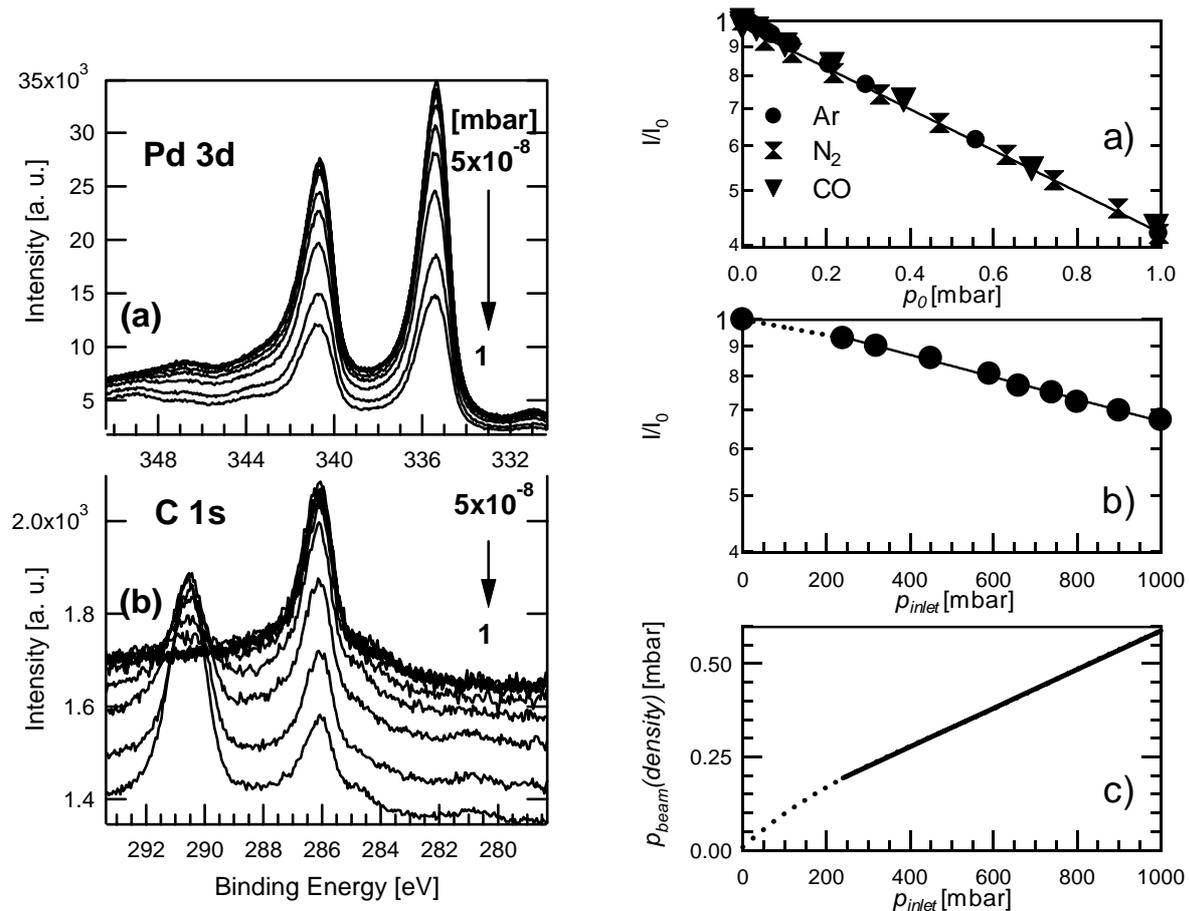


Abbildung 5-1(links): Pd $3d_{5/2}$ - und C 1s-Rumpfniveauspektren ($h\nu = 1486.6$ eV, $\vartheta = 0^\circ$) bei verschiedenen CO-Drücken auf Pd(111) [$5 \cdot 10^{-8}$, $1 \cdot 10^{-6}$, $1 \cdot 10^{-5}$, $2 \cdot 10^{-4}$, $3 \cdot 10^{-2}$, 0.1, 0.2, 0.4, 0.7 und 1 mbar].

Abbildung 5-2(rechts): Logarithmische Auftragung I/I_0 vs. Druck; a) p_0 im Fall der Hintergrunddosierung von Argon, Stickstoff und CO, b) p_{inlet} (Strahldosierung) von Stickstoff. Geschlossene Linien in a) and b) repräsentieren lineare Fits; c) Korrelation der Fits für Hintergrunddosierung a) und Strahldosierung b); die gepunkteten Linien dienen als Leitfaden für das Verhalten im nichtlinearen Bereich (siehe Text).

In beiden Spektrenregionen wird eine deutliche Dämpfung mit ansteigenden Drücken beobachtet. In den C 1s-Spektren taucht zusätzlich zum Adsorbatsignal bei 286 eV mit ansteigenden Drücken ein zusätzlicher Peak bei 290.6 eV auf. Dieser Peak entspringt der Photoemission der CO-Gasphase zwischen Probe und Blende a_1 . In Abbildung 5-2 a) und b) sind die integrierten relativen Intensitäten des Pd $3d_{5/2}$ -Peaks bei 335.3 eV als Funktion der Drücke unterschiedlicher Gase (N₂, CO und Ar) logarithmisch aufgetragen. Die Abnahme der Pd $3d_{5/2}$ -Intensitäten kann für alle Gase als exponentieller Verlauf erster Ordnung gefittet werden (Wirkungsquerschnitt der Elektronenstreuung σ_e [cm²];

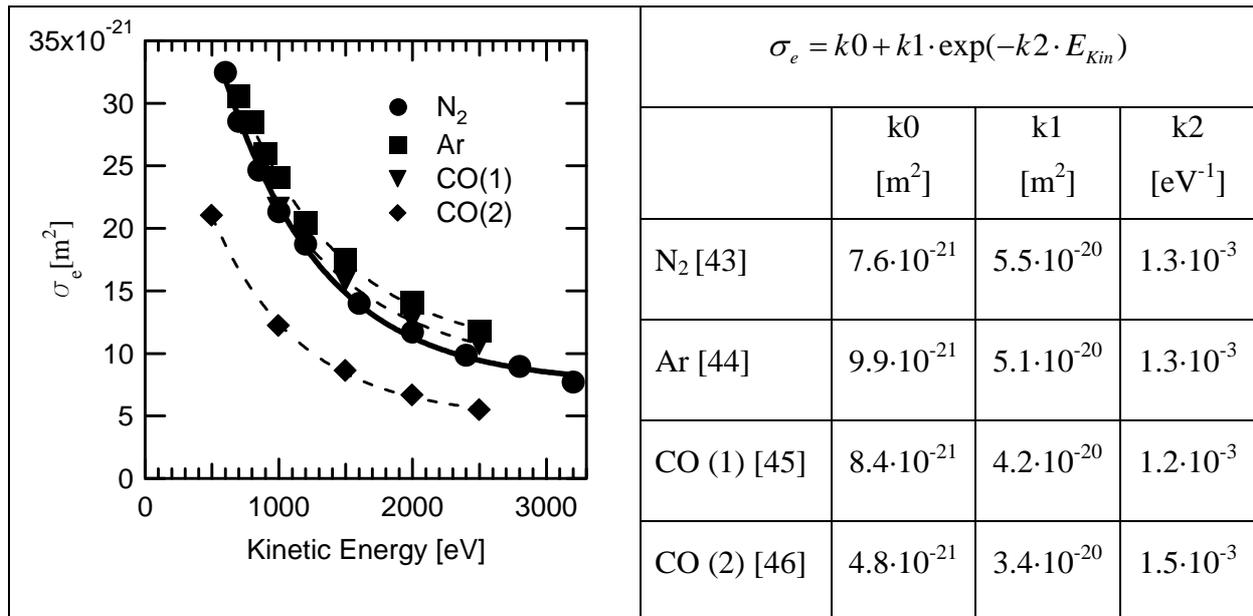


Abbildung 5-3: Wirkungsquerschnitte der Elektronenstreuung σ_e [m²] für unterschiedliche Gase (Argon, Stickstoff und Kohlenmonoxid) [43-46]. Abweichungen der CO-Daten beruhen auf unterschiedlichen Messungen. Die Wirkungsquerschnitte können anhand der gefitteten Parameter $k_0 - k_2$ für alle kinetischen Energien innerhalb des experimentell gemessenen Bereichs berechnet werden.

der effektive Weg durch die Gasphase d_{eff} [cm] und der Druck p [mbar]):

$$\ln \frac{I}{I_0} = - \frac{\sigma_e \cdot d_{eff} \cdot p}{k \cdot T} \quad (5.1)$$

Die Fits ergeben $(d_{eff} \sigma_e)/(kT) = 0.88 \text{ mbar}^{-1}$ für Argon und 0.83 mbar^{-1} für CO und Stickstoff. Wir erhalten somit mit den Wirkungsquerschnitten für die Elektronenstreuung bei $E_{kin} = 1150 \text{ eV}$ ($\sigma_e(\text{N}_2, \text{CO}) = 1.92 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ [43,45,46], $\sigma_e(\text{Ar}) = 2.16 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ [44], s. Abbildung 5-3) eine effektive Weglänge von $d_{eff} = 0.18$ (N₂, CO) und 0.17 cm (Ar). Diese Werte sind ca. 1.5 mal größer als der integrierte Wert des theoretischen Druckprofils p_x für Molekularströmung durch eine Lochblende (s. Gleichung (5.2)-(5.3); Blendendurchmesser d [cm] der ersten Blende a_1 , Abstand zur Blende $a_1 = x$ [cm]) [26].

$$d_{eff} = \frac{1}{p_0} \int p_x dx = \frac{1}{p_0} \cdot \int_{-0.1}^{0.55} \frac{1}{2} \cdot p_0 \cdot \left(1 - \frac{2x}{d} / \sqrt{1 + \left(\frac{2x}{d} \right)^2} \right) dx \quad (5.2)$$

$$d_{eff} = \frac{1}{p_0} \cdot \left[\frac{1}{2} \cdot p_0 \cdot \left(x - \frac{d}{2} \cdot \sqrt{1 + \left(\frac{2x}{d} \right)^2} \right) \right]_{-0.1}^{0.55} = 0.11 \text{ cm} \quad (5.3)$$

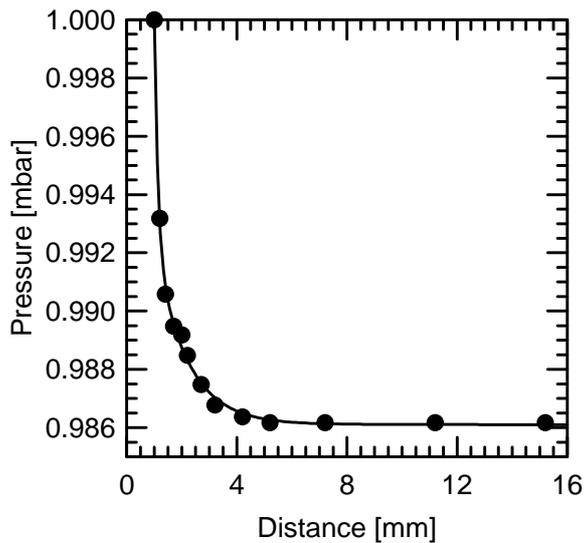


Abbildung 5-4: Abhängigkeit des gemessenen Hintergrunddrucks vom Abstand der Probe zur Blende a_1 .

Da es sich bei der Blende a_1 anstatt einer Lochblende um eine konische Blende der Länge $l = 5$ mm handelt, wird das Druckprofil zu einer deutlich geringeren Abnahme des Drucks hinter dem Blendeneintritt führen. Dieser Tatbestand bedingt einen größeren effektiven Abstand verglichen mit dem Druckprofil durch eine Lochblende, was durch die experimentell ermittelten Werte (s.o.) bestätigt wird.

In Abbildung 5-4 ist die Abhängigkeit des Hintergrunddrucks p_0 bei unveränderter Gaszufuhr als Funktion des Abstands zwischen Probe und Blende a_1 aufgetragen. Es zeigt sich, dass der Hintergrunddruck ausgehend von dem Blendenastritt 1 mm nur sehr geringfügig mit der Abstandsvergrößerung variiert. Aus diesem Grund sollte sich der Druck zwischen Probe und Blende a_1 nur gering mit größerem Abstand ändern. Laut der Funktion p_x in Gl. (5.2) beträgt 1 mm vor der Blende a_1 der Druck auf der Probe 93% des Hintergrunddrucks p_0 . Dieser Wert kann nur berechnet werden [26].

Für den Fall der Strahldosierung kann nur der Einlassdruck und der Hintergrunddruck, nicht aber der lokale Druck $p_{\text{beam}}(\text{density})$ zwischen Probe und Blende a_1 , gemessen werden. Dieser kann jedoch indirekt über die Abschwächung der Intensität des Pd $3d_{5/2}$ -Peaks als Funktion des Drucks bestimmt werden. In Abbildung 5-2b) ist die Intensität des Pd $3d_{5/2}$ -Signals als Funktion des Einlassdrucks p_{inlet} bis zu 1000 mbar aufgetragen. Bei diesem Druck wird der obere Akzeptanzbereich ($3.4 \cdot 10^{-3}$ mbar) der Turbopumpe *TP1* erreicht und der Eingangsdruck kann nicht mehr erhöht werden, ohne die Saugleistung der Turbo abzusenken. In Abbildung 5-2c) sind die maßgeblichen Drücke für beide Dosierungsmöglichkeiten, die jeweils zu denselben Intensitäten des Pd $3d_{5/2}$ -Peaks führen, gegeneinander aufgetragen. Aus diesem Diagramm können wir $p_{\text{beam}}(\text{density})$ als Funktion des Einlassdrucks p_{inlet} ablesen.

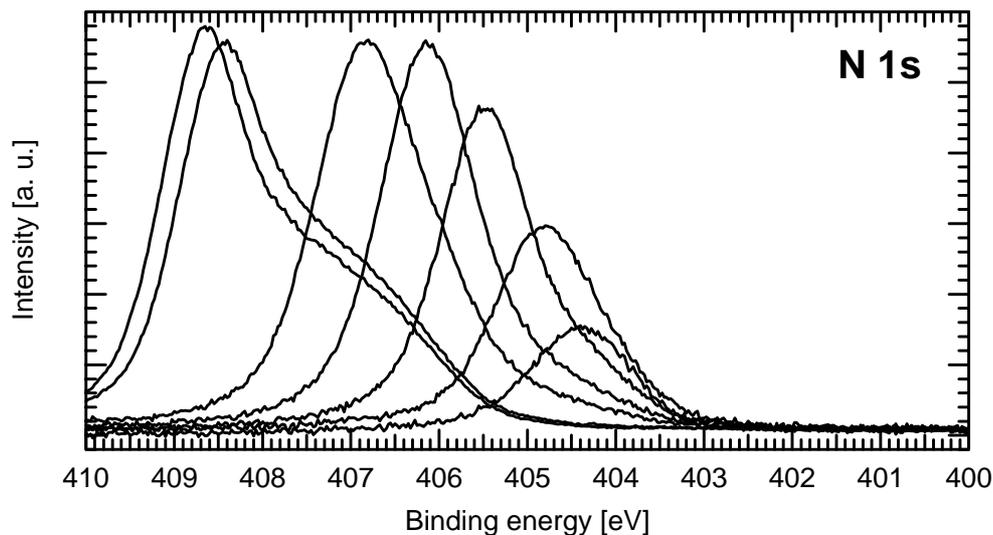


Abbildung 5-5: N 1s-Rumpfniveauspektren der Stickstoff-Gasphase mit variierendem Abstand zwischen Probe und Blende a_1 (Spektren von rechts nach links) $d = 1, 2.5, 4.5, 6.5, 8.5, 18.5$ und 28.5 mm, Hintergrunddosierung $p_0 = 0.6$ mbar, $h\nu = 1486.6$ eV. Die Spektren wurden auf den gleichen mittleren Offset normiert.

5.3 XP-Spektroskopie der Gasphase

In diesem Kapitel werden XP- und Auger-Messungen der Gasphase diskutiert. Die Gasphase kann ohne und mit Anwesenheit der Probe vermessen werden.

5.3.1 Spektren der reinen Gasphase

In Abbildung 5-5 sind bei einem Stickstoffdruck $p_0 = 0.6$ mbar mittels Hintergrunddosierung die N 1s-Rumpfniveauspektren der Gasphase mit variierendem Abstand zwischen Probe und Blende a_1 [1 mm (Gasphasen- + Proben-Signal) \rightarrow 28.5 mm (reines Gasphasensignal)] aufgetragen. Der unterschiedliche Intensitäts-Offset der Spektren wurde entsprechend des abnehmenden Palladium-Untergrunds jeweils abgezogen. Der N 1s-Peak schiebt mit zunehmendem Abstand von $E_B = 404.5$ bis ca. 409 eV. Die Bindungsenergie des Gasphasensignals wird bei geringen Abstand zwischen Probe und Blende a_1 durch die Differenz der Austrittsarbeiten der beiden Materialien beeinflusst (s. Kapitel 5.3.2). Ab einer Distanz von 6.5 mm zeigt der Peak zusätzlich eine Schulter auf der Seite niedriger Bindungsenergie. Die Verschiebung, Peakverbreiterung und zunehmende Asymmetrie des Peaks werden auf die Aufladung der Gasphase zurückgeführt. Der Photoemissionsprozess verursacht eine Anreicherung an Ionen.

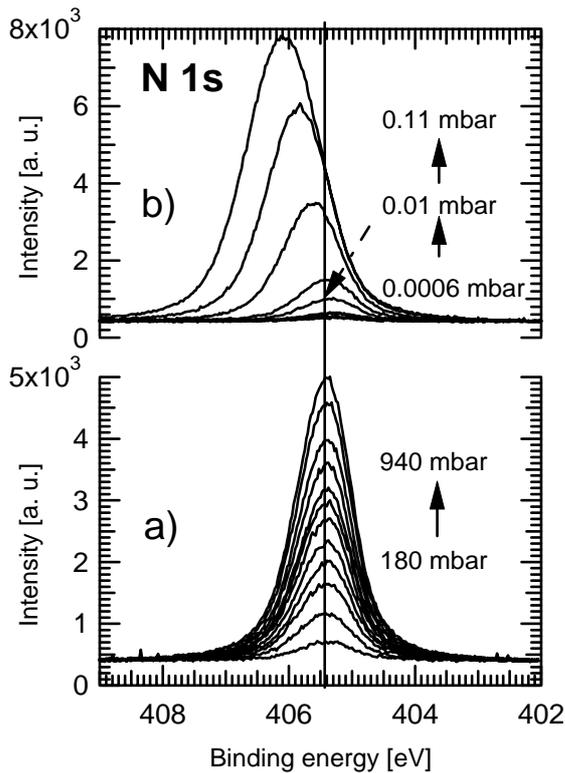


Abbildung 5-6: N 1s-Rumpfniveauspektren ($h\nu = 1486.6$ eV) der Stickstoff-Gasphase, jeweils ohne Probe. Die angegebenen Drücke entsprechen (a) bei Strahldosierung dem Einlassdruck p_{inlet} bzw. (b) bei Hintergrunddosierung dem Hintergründerdruck p_0 .

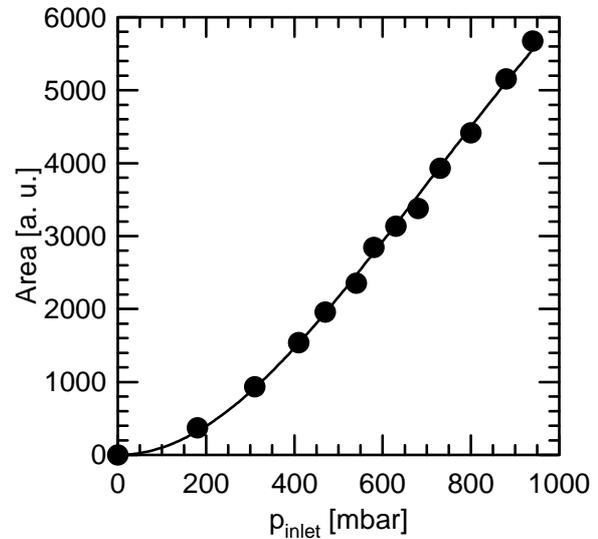


Abbildung 5-7: Druckabhängigkeit der N 1s-Peakflächen unter Verwendung der Strahldosierung (Stickstoff Gasphasenspektren in Abbildung 5-6a, Probe außerhalb des Messbereichs). Die Linie entspricht dem Fit nach Gleichung (5.4).

Ist der Probenhalter maximal zurückgezogen, wird nur die Gasphase spektroskopisch erfasst und es keine Entladung über die geerdete Probe möglich.

In Abbildung 5-6 sind die N 1s-Rumpfniveauspektren unterschiedlicher Drücke für (a) die Strahldosierung und (b) die Hintergrunddosierung abgebildet. Ein signifikanter Unterschied ist zwischen den beiden unterschiedlichen Gasdosierungen zu beobachten. Im Fall der Hintergrunddosierung verschiebt der N 1s-Peak bei der Erhöhung des Drucks von 0.0006 bis 0.11 mbar von 405.4 eV um 0.7 eV zu höheren Bindungsenergien. Mit der Peakverschiebung geht eine deutliche Verbreiterung des Peaks (FWHM 1.05 \rightarrow 1.40 eV) einher. Im Gegensatz dazu ist im Fall der Strahldosierung für ansteigende Einlassdrücke ($p_{inlet} = 180 \rightarrow 940$ mbar) weder eine Peakverschiebung ($E_B = 405.4$ eV) noch eine Verbreiterung des Peaks (FWHM = 1.01 eV) zu sehen. Dieser Einlassdruckbereich entspricht einem lokalen Druck von ~ 0.15 bis

~0.55 mbar (s. Abbildung 5-2c). Während bei Verwendung der Hintergrunddosierung die Aufladung der Gasphase ab $p_0 = 0.01$ mbar zu berücksichtigen ist, wird bei Verwendung der Strahldosierung dieser Effekt vollständig unterdrückt. Dies beruht im Wesentlichen auf (1) der kleineren räumlichen Ausdehnung des Bereichs höheren Drucks und (2) dem Umstand, dass die Ionen mit dem Strahl aus dem Detektionsbereich transportiert werden.

In Kapitel 3.6.2 wurde die quadratische Druckabhängigkeit des Auslassdrucks vom Einlassdruck für den laminaren Strömungsbereich beschrieben [s. Gleichung (3.17)]. Die Intensität des Gasphasenpeaks bei der Strahldosierung wird somit durch den Einlassdruck bestimmt: $p_{beam}(density) = x \cdot p_{inlet}^2$. Wie wir im übernächsten Kapitel 5.3.3 sehen werden, beobachten wir bei ansteigendem Druck (>0.2 mbar) eine zunehmende Dämpfung der Intensität des Gasphasenpeaks. Die in der Gasphase beim Photoemissionsprozess erzeugten Elektronen aus dem probennahen Bereich streuen zunehmend mit steigendem Druck auf dem Weg zum Analysator. Der Grund dafür ist die abnehmende mittlere freie Weglänge in der Gasphase. Die Dämpfung kann mit der Gleichung $Peakfläche = a \cdot p / (b + p)$ zufriedenstellend beschrieben werden. Setzen wir für p die quadratische Abhängigkeit vom Einlassdruck ein ($p_{beam}(density) = (x' \cdot p_{inlet}^2)$), erhalten wir:

$$Peakfläche = \frac{a \cdot (x' \cdot p_{inlet}^2)}{b + (x' \cdot p_{inlet}^2)} \quad (5.4)$$

In Abbildung 5-7 sind für den Fall der Strahldosierung die N 1s-Peakflächen gegen den Einlassdruck p_{inlet} aufgetragen. Der anfängliche quadratische Anstieg wird mit zunehmendem Druck durch die Eigendämpfung der Gasphase kompensiert und führt im Druckbereich $p_{inlet} = 400 - 1000$ mbar zu einem scheinbaren linearen Anstieg. Durch Fitten der Datenpunkte mit Gleichung (5.4) und den Parametern $a, b = \{14530, 1.01\}$ erhalten wir den Korrelationsterm $x' = \{7.07 \cdot 10^{-7}\}$. Bei den verwendeten Parametern a und b handelt es sich um Fitergebnisse aus der Messung mittels Hintergrunddosierung zwischen Probe und Blende a_1 . Da sich die Druckgradienten zwischen Probe und Blende a_1 für die unterschiedlichen Dosierungsarten unterscheiden, kann der erhaltene Wert x' nicht zur Korrelation des lokalen Drucks $p_{beam}(density)$ und des Einlassdrucks p_{inlet} verwendet werden (s. Kapitel 5.3.3). Die Tatsache, dass sich die Messwerte mit Gleichung (5.4) sehr gut anfitten lassen, zeigt eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie (Kapitel 3.6.2) und Experiment. Weiterhin kann eine mögliche Druckabhängigkeit des Strahlprofils, wenn auch nicht ausgeschlossen, zumindest vernachlässigt werden.

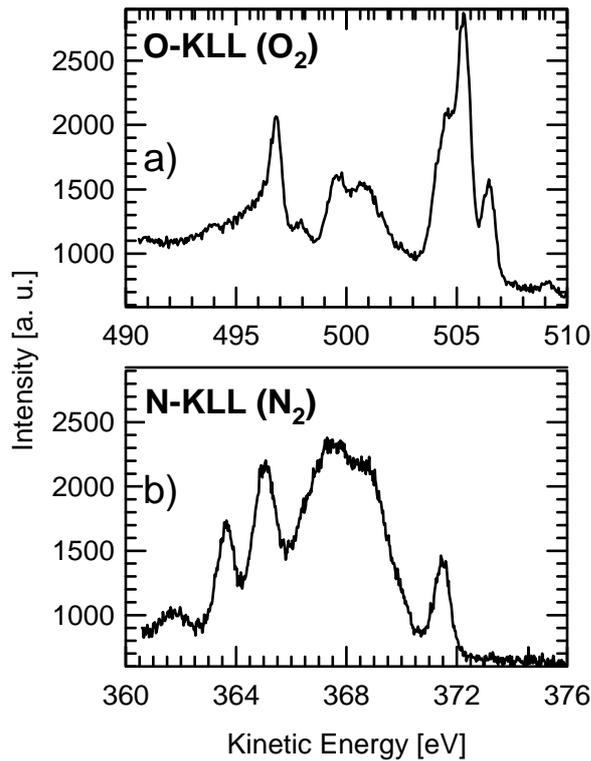


Abbildung 5-8: a) O-KLL Auger-Spektrum der Sauerstoff-Gasphase, für Strahldosierung $p_{inlet} = 580$ mbar; b) N-KLL Auger-Spektrum der Stickstoff-Gasphase für Strahldosierung $p_{inlet} = 900$ mbar; jeweils ohne Probe gemessen.

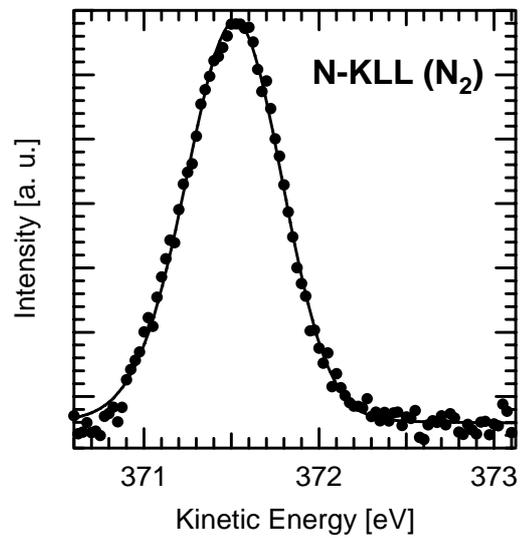


Abbildung 5-9: Gefittetes N-KLL Auger-Spektrum der Stickstoff-Gasphase unter Verwendung der Strahldosierung, Shirley-korrigiert, $p_{inlet} = 900$ mbar; Daten aus Abbildung 5-8b).

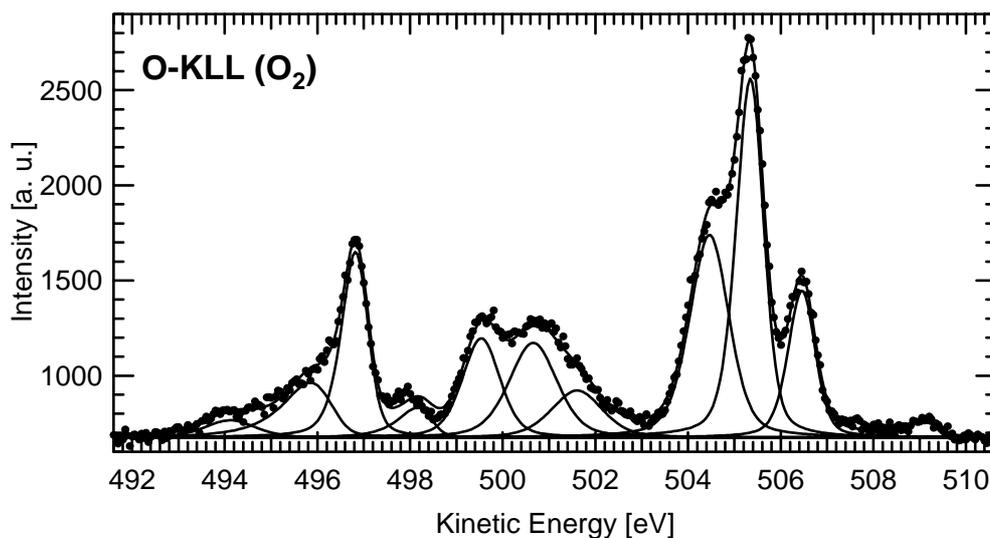


Abbildung 5-10: Gefittetes O-KLL Spektrum der Sauerstoff-Gasphase aus Abbildung 5-8a) unter Verwendung der Strahldosierung, Shirley-korrigiert, $p_{inlet} = 580$ mbar.

Experiment			Siegbahn et al.		<i>Tabelle 5-1: Kinetische Energien der Auger-Peaks in der Sauerstoffgasphase ohne Probe (s. Abbildung 5-10): (linke Spalte) des gefitteten O-KLL Spektrums; Vergleich mit Daten von Siegbahn et al. [27] (mittlere Spalte); Energie- differenz zwischen eigenen Messwerten und den Daten von Siegbahn et al. (rechte Spalte).</i>
	E_{Kin} [eV]	FWHM [eV]	E_{Kin} [eV]	ΔE [eV]	
1	509.03	0.94			
2	506.45	0.69	501.6	4.8	
3	505.34	0.70	500.5	4.8	
4	504.46	1.00	499.7	4.8	
5	501.60	1.30			
6	500.66	1.22	495.8	4.9	
7	499.54	0.96	494.6	4.9	
8	498.04	0.91	492.9	5.1	
9	496.81	0.68	491.9	4.9	
10	495.77	1.30			
11	494.12	1.30	489.1	5.0	

Abbildung 5-8 zeigt die (a) O-KLL (490-510 eV) und (b) N-KLL (360-510 eV) Auger-Gasphasenspektren für die Sauerstoffstoff- ($p_{\text{inlet}} = 580$ mbar) bzw. Stickstoffstrahldosierung ($p_{\text{inlet}} = 900$ mbar). Da die Auflösung der Auger-Spektren nicht durch den Photoionisationsprozess bestimmt wird, sondern nur von der Lebensdauer der Rumpfniveaustände und der Auflösung des Elektronenenergieanalysators abhängt, ist die FWHM der Peaks teilweise deutlich geringer als die der XP-Spektren. In Abbildung 5-9 wurde der N-KLL Auger-Peak bei $E_{\text{Kin}} = 371.5$ eV (s. Übersichtsspektrum Abbildung 5-8b) nach Abzug des Shirley-Hintergrunds gefittet. Die resultierende FWHM beträgt 0.65 eV. Wird für den Auger-Prozess in der Gasphase eine Lorenbreite von nur $E_{\text{N}} = 0.25$ eV angenommen, resultiert eine zum spezifizierten Wert ($E_{\text{Pass}} = 20$ eV) [35] identische Energieauflösung des Analysators von 0.6 eV. Abbildung 5-10 zeigt das gefittete O-KLL Auger-Spektrum der Sauerstoff-Gasphase unter Verwendung der Strahldosierung. Acht der elf Peakpositionen in Abbildung 5-10 werden in der Tabelle 5-1 mit jenen von Siegbahn *et al.* [27] verglichen. Zu den restlichen drei liegen in [27] keine Angaben vor. Die Positionen der Peaks sind gegenüber den Werten dieser Messungen um 4.9 ± 0.1 eV zu höheren kinetischen Energien verschoben. Dies beruht auf der Verwendung des Vakuumniveaus als Referenzniveau. Der Wert von 4.9 eV ist typisch für die Austrittsarbeit eines Analysators.

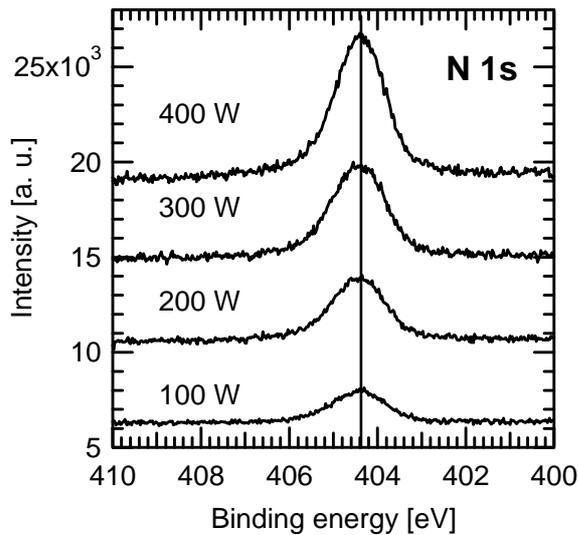


Abbildung 5-11: Hintergrunddruck $p_0 = 0.6$ mbar, $d(\text{Probe}, a_1) = 1$ mm, Leistung 100, 200, 300 und 400 W, $h\nu = 1486.6$ eV.

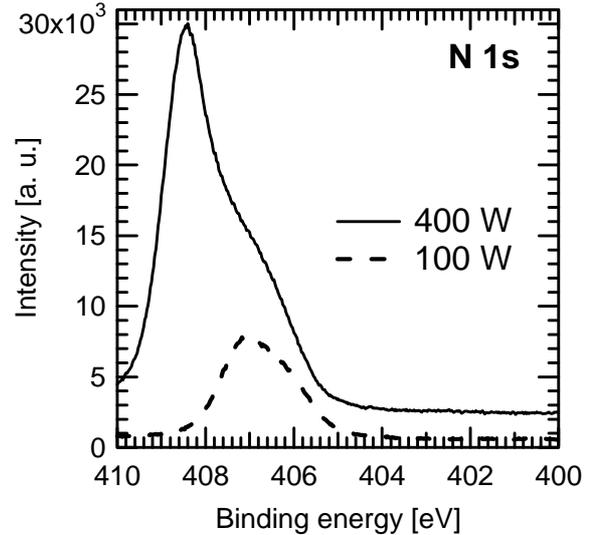


Abbildung 5-12: Hintergrunddruck $p_0 = 0.6$ mbar, $d(\text{Probe}, a_1) = 80$ mm, Leistung 100 und 400 W, $h\nu = 1486.6$ eV.

5.3.2 Spektren der Gasphase zwischen Probe und Blende a_1

Im folgenden werden Gasphasenspektren für den Fall betrachtet, dass die Probe sich in der Messposition befindet. In Abbildung 5-5 wurde die Abhängigkeit des Messsignals vom Abstands zwischen Probe und Blende a_1 durch die unterschiedliche Aufladung gezeigt. Der Abstand in Messposition beträgt 1 mm. Die Abhängigkeit des Gasphasensignals vom Photonenfluss bei diesem Abstand ist in Abbildung 5-11 dargestellt. Der Untergrund der Spektren ist aufgrund des zusätzlichen Beitrags von der Probe wesentlich höher als bei den reinen Gasphasenspektren in Abbildung 5-6. Es wird bei einem Druck $p_0 = 0.6$ mbar keine Peakverschiebung oder -verbreiterung beobachtet, während bei einem Abstand zwischen Probe und Blende a_1 von 80 mm für die reinen Gasphasenspektren in Abbildung 5-12 eine deutliche Verschiebung bei höherem Photonenfluss zu sehen ist. Außerdem ist der Gasphasenpeak bei 100 W bereits bei einer anderen Bindungsenergie.

Betrachtet man das N 1s-Gasphasensignal bei dem regulären Arbeitsabstand ($d_{\text{Probe},a_1} = 1$ mm) systematisch in Abhängigkeit von der Oberflächenbeschaffenheit bzw. Bedeckung der Oberfläche von Pd(111), findet man eine Abhängigkeit der N 1s-Peakposition von der Austrittsarbeit. Messungen bei unterschiedlichen Drücken und Oberflächenbeschaffenheiten sind in Abbildung 5-13 zusammengefasst. Die Daten in Abbildung 5-13 a) und b) zeigen

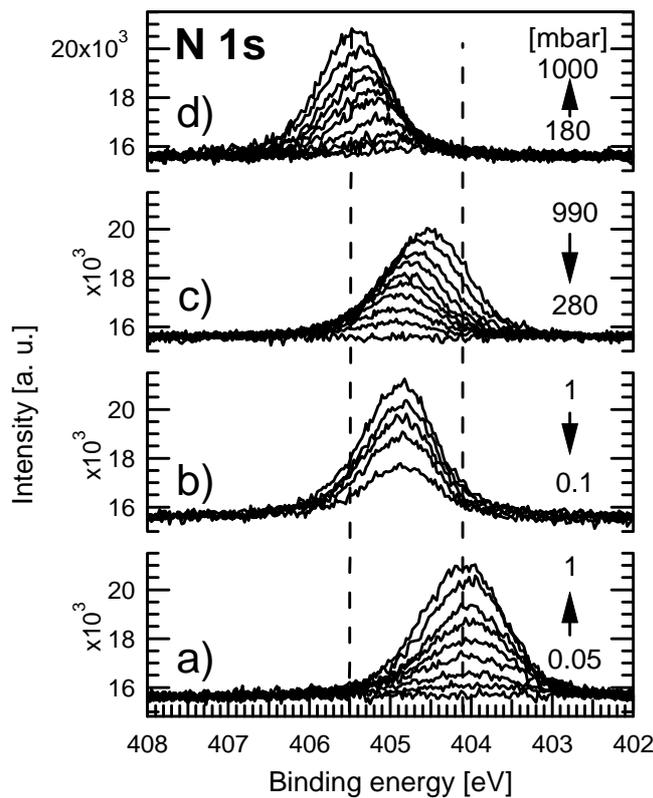


Abbildung 5-13: N 1s-Spektren der Stickstoff Gasphase ($h\nu = 1486.6 \text{ eV}$) zwischen Probe und Blende a_1 bei 300 K. a) Die Oberfläche ist mit einer konstanten CO-Bedeckung (Θ_{CO} konst. während p ansteigend); b) Oxidierte Oberfläche mit gesättigter C und CH_x Bedeckung ($\Theta_{\text{C/CH}_x}$ konst. während p abfallend); c) Oxidierte Oberfläche mit C und CH_x kontaminiert ($\Theta_{\text{C/CH}_x}$ nimmt zu während p abnimmt); d) Oberfläche kontaminiert mit C und CH_x ($\Theta_{\text{C/CH}_x}$ und p nehmen zu). a) und b) sind mit Hintergrunddosierung gemessen (Drücke: p_0); c) und d) mit Strahldosierung (p_{inlet}).

Spektren unter Verwendung der Hintergrunddosierung für jeweils einen kontinuierlichen Druckanstieg bzw. -abfall. In beiden Fällen wird keine Verschiebung der Peakpositionen unter Variation des Drucks beobachtet. Die Peakpositionen der beiden Messreihen unterscheiden sich jedoch um $\sim 0.9 \text{ eV}$. Diese Verschiebung führen wir auf eine unterschiedliche Austrittsarbeit der Pd(111)-Oberfläche zurück. In Abbildung 5-13a) ist die Oberfläche durch eine geringe Kohlenmonoxidverunreinigung des Stickstoffgases mit CO belegt. Dies führt zu einer Erhöhung der Austrittsarbeit gegenüber der sauberen Pd(111)-Oberfläche [47]. In Abbildung 5-13b) ist die oxidierte Oberfläche mit Kohlenstoff bzw. CH_x -Fragmenten abgesättigt. Daraus resultiert eine Erniedrigung der Austrittsarbeit verglichen mit der sauberen sowie reduzierten Oberfläche. Die Daten in Abbildung 5-13 c) und d) zeigen Spektren unter Verwendung der Strahldosierung. In beiden Messreihen wurde eine Verschiebung der Bindungsenergien des N 1s-Peaks mit abnehmendem c) bzw. zunehmendem d) Druck festgestellt. Diese Verschiebung resultiert aus einer zeitlichen Zunahme der Adsorbatbedeckung und der damit verbundenen Änderung der Austrittsarbeit. Die Position des Gasphasenpeaks wird durch das elektrostatische Feld zwischen Probe und der Blende a_1 beeinflusst. Dieses wird durch die unterschiedlichen Austrittsarbeiten der

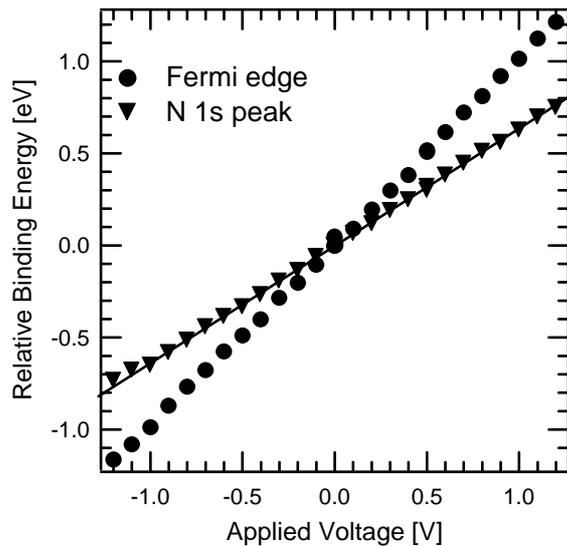


Abbildung 5-14: Relative Verschiebung der Bindungsenergie (Fermikante und N 1s-Peak) als Funktion des Probenpotentials; $p_{inlet} = 960$ mbar.

Pd(111)-Probe (sauberes Pd(111): $\Phi = 5.12 - 5.55$ eV [47,48]) und der Blende a_1 (VA Stahl: $\Phi \sim 4$ eV [49]) verursacht. Das elektrostatische Feld und damit die N 1s-Peakposition der Gasphase ändert sich als Funktion der Austrittsarbeit der Pd(111)-Oberfläche, welche wiederum von der Oberflächenzusammensetzung bzw. der Bedeckung abhängt. Um die Relation der Bindungsenergieverschiebung des Gasphasenpeaks und der Austrittsarbeitänderung, $\Delta\Phi$, zu bestimmen, simulierten wir die Änderung der Austrittsarbeit durch Anlegen eines Potentials an die Probe. In Abbildung 5-14 ist die Position der Fermikante sowie die Position des N 1s-Gasphasenpeaks gegen die angelegte Spannung aufgetragen. Während sich die Position der Fermikante direkt proportional zur angelegten Spannung verhält, verschiebt sich der Gasphasenpeak mit einer Steigung kleiner 1. Bei einem Einlassdruck $p_{inlet} = 960$ mbar beträgt die Steigung 0.7 eV/V im Bereich von ± 1.2 eV (s. Abbildung 5-14: (●) Position von E_F , (▼) E_B des N 1s-Peaks). Das Ergebnis zeigt, dass das Zentrum des angeregten Gasphasenvolumens näher an der Probe als an der ersten Blende liegt. Würde sich das Volumen genau in der Mitte zwischen Probe und Blende befinden, wäre eine Steigung von 0.5 eV/V zu erwarten. Von dieser beobachteten Relation können wir nun anhand der Bindungsenergieverschiebung der Gasphasenpeaks die Austrittsarbeitänderung $\Delta\Phi$ aus den Spektren unterschiedlicher Oberflächen bzw. Bedeckungen ablesen. Aus der Bindungsenergie-differenz ($\Delta E_B = 1.4$ eV) zwischen den Spektren der Pd(111)-Oberfläche mit Kohlenstoff/ CH_x -Bedeckung in Abbildung 5-13d) und der mit CO-Bedeckung in a) ergibt sich somit $\Delta\Phi = 2$ eV.

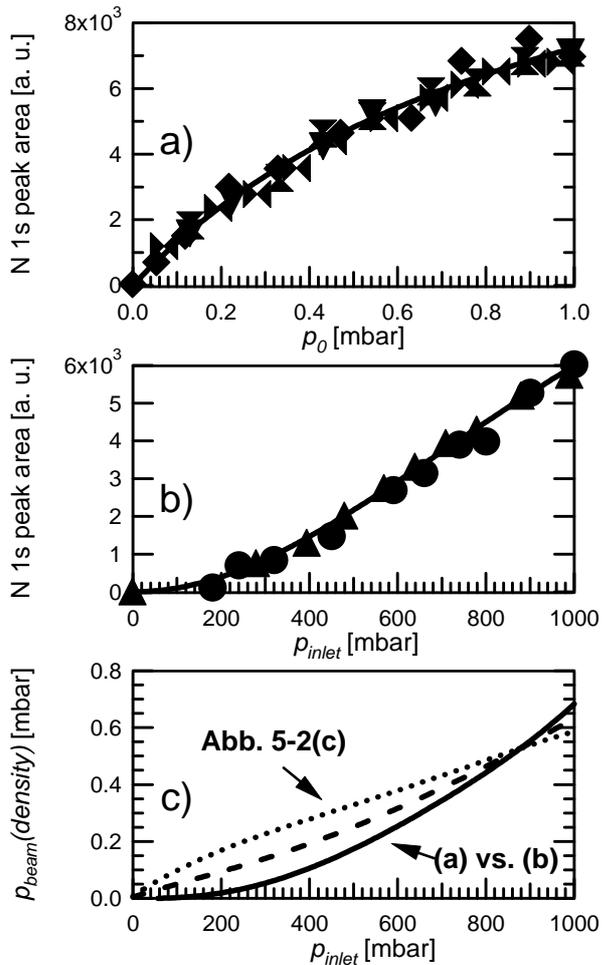


Abbildung 5-15: Die N 1s-Peakfläche der Stickstoff Gasphase zwischen Probe und Blende a_1 als Funktion des a) Drucks p_0 (Hintergrunddosierung) und b) Einlassdrucks p_{inlet} (Strahldosierung). c) Die durchgezogene Linie zeigt die Korrelation zwischen p_0 und p_{inlet} anhand gleicher Peakflächen in den Diagrammen [a), Hintergrunddosierung] und [b), Strahldosierung]. Zusätzlich sind zum Vergleich die Korrelationsergebnisse aus Abbildung 5-2(c) eingezeichnet (punktierte Linie). Die gestrichelte Linie zeigt die Mittelwerte der durchgezogenen und der gepunkteten Linie.

5.3.3 Druckbestimmung anhand des Gasphasensignals

In Abbildung 5-15 sind die N 1s-Peakflächen der Gasphasenspektren (Abstand Probe – Blende a_1 : 1 mm) als Funktion der entsprechenden Drücke unter Verwendung (a) der Hintergrunddosierung und (b) der Strahldosierung dargestellt. Im Fall der Hintergrunddosierung wird ein Verlauf mit abnehmender Steigung beobachtet. Dieser Verlauf resultiert aus der zunehmenden Dämpfung der Gasphasenphotoelektronen, entsprechend der Dämpfung des Pd-Signals (s. Abbildung 5-1). Bei der Strahldosierung wird eine scheinbar lineare Abhängigkeit der Peakfläche gegenüber dem Einlassdruck für den Druckbereich von 350 bis 1000 mbar beobachtet (s. Kapitel 5.3.1). Bei niedrigeren Drücken ist der Anstieg flacher. Der Vergleich der Intensität (Peakfläche) der N 1s-Peaks von Hintergrunddosierung und Strahldosierung führt zu der Relation von Teilchendichte [bezeichnet als $p_{beam}(density)$] und Einlassdruck [s. Abbildung 5-15c)]. Die Relation weicht von den Werten aus Abbildung 5-2(c) [hier als gepunktete Linie in Abbildung 5-15c) eingezeichnet] ab. Die gestrichelte Linie repräsentiert den Mittelwert beider Druckkalibrierungen.

Abstand z [mm]	$I_{\perp} \cdot \cos(\vartheta)$ $\vartheta = 72^{\circ}$	$j_N(\text{beam})$ [$\text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$]	$p_{\text{beam}}(j_N)$ [mbar]	$p_{\text{beam}}(p_2^*)$ [mbar]
3.0	8.3 %	$1.9 \cdot 10^{20}$	0.76	0.69
2.5	10.5 %	$2.4 \cdot 10^{20}$	0.99	0.87
2.0	15.5 %	$3.6 \cdot 10^{20}$	1.47	1.30

Tabelle 5-2: Berechnete Drücke $p_{\text{beam}}(j_N)$ und $p_{\text{beam}}(p_2^*)$ als Funktion des Abstands Z zwischen Dosierrohrauslass und Probe; Einlassdruck $p_{\text{inlet}} = 1000$ mbar, (s. Text).

Die Untersuchung von Adsorptionsprozessen ist einer der Schwerpunkte bei dem experimentellen Aufbau in dieser Arbeit. Da bei der Adsorption die Auftreffrate das entscheidende Kriterium darstellt, müssen wir den der Auftreffrate entsprechenden Druck, $p_{\text{beam}}(j_N)$, im Strahl anhand der Durchflussdichte bestimmen. Im Fall der Hintergrunddosierung ist die Teilchendurchflussdichte $j_N = p / \sqrt{2\pi m k T}$ [36]. Diese Durchflussdichte ist ein geeigneter Parameter, um die Drücke der Hintergrunddosierung und der Strahldosierung miteinander zu vergleichen. Im Fall der Hintergrunddosierung ist bei $p_0 = 1$ mbar $j_N(\text{N}_2) = 2.9 \cdot 10^{20} \text{ s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$. Für den Fall der Strahldosierung ($p_{\text{inlet}} = 1000$ mbar) beträgt der anhand der Durchflussregler experimentell bestimmte pV-Durchfluss $q_{pV} = 0.13 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Aus dem Strahlprofil in Abbildung 3-14 und der geometrischen Analyse des Strahls findet man für unterschiedliche Abstände zwischen Probe und Dosierrohr einen prozentualen Anteil $I_{\perp} \cdot \cos(\vartheta)$ vom Gesamtdurchfluss, welcher auf die vom Analysator detektierte Probenfläche ($\varnothing = 1.2$ mm, $A = 1.1 \text{ mm}^2$) trifft. Daraus erhält man bei einem Einlassdruck $p_{\text{inlet}} = 1000$ mbar eine mittlere Teilchendurchflussdichte auf dieser Fläche $j_N(\text{beam}) = q_{pV} / (kT \cdot A)$. Man erhält damit einen Druck $p_{\text{beam}}(j_N)$, entsprechend der Auftreffrate bei Hintergrunddosierung (s. Tabelle 5-2). Nimmt man den in Abbildung 3-15 berechneten Auslassdruck $p_2^* = 370$ mbar, erhält man unter Berücksichtigung der Dispersion des Strahls (Änderung des Strahlquerschnitts) einen entsprechend niedrigeren Druck auf der Probe $p_2^{*' } = (0.18 / 1.2)^2$. Berücksichtigt man ferner den Intensitätsanteil bei schrägem Einfall $I_{\perp} \cdot \cos(\vartheta)$ (s. Kapitel 3.6.2.3) erhält man den korrespondierenden Druck auf der Probe $p_{\text{beam}}(p_2^*) = (p_2^{*' }) \cdot I_{\perp} \cdot \cos(\vartheta)$. Die in Tabelle 5-2 aufgelisteten unterschiedlich berechneten Werte $p_{\text{beam}}(j_N)$ und $p_{\text{beam}}(p_2^*)$ stimmen im Rahmen der Näherungen für diese Betrachtung gut überein. In Tabelle 5-3 werden die unterschiedlich experimentell ermittelten Drücke $p_{\text{beam}}(\text{density})$ mit den für einen Abstand $z = 3$ mm berechneten Drücken $p_{\text{beam}}(p_2^*)$ im Druckbereich $p_{\text{inlet}} = 35$ bis 1000 mbar verglichen. Während die aus dem Gasphasensignal ermittelten Drücke sehr gut

mit dem berechneten Druck übereinstimmen, weichen die anhand der Signaldämpfung berechneten Drücke mit abnehmendem Einlassdruck zunehmend von den anderen beiden Drücken [Tabelle 5-3 (2. und 3.)] ab. Die Ursache für die Differenz konnte nicht abschließend geklärt werden. In den folgenden Kapiteln werden die aus der Gasphase ermittelten Drücke $p_{\text{beam}}(\text{density})$ zum Vergleich mit den Drücken bei Hintergrunddosierung verwendet.

p_{inlet} [mbar]	1. $p_{\text{beam}}(\text{density})$ [mbar] (Dämpfung)	2. $p_{\text{beam}}(\text{density})$ [mbar] (Gasphasensignal)	3. $p_{\text{beam}}(p_2^*)$ [mbar] (Berechnet)
35	0.042	0.0004	0.0008
70	0.078	0.0007	0.003
100	0.102	0.002	0.007
150	0.136	0.009	0.016
190	0.163	0.017	0.025
200	0.169	0.019	0.028
250	0.200	0.034	0.043
300	0.227	0.054	0.063
340	0.249	0.073	0.080
350	0.250	0.078	0.085
400	0.280	0.106	0.111
450	0.305	0.139	0.141
500	0.330	0.175	0.173
550	0.355	0.214	0.210
600	0.380	0.256	0.251
650	0.404	0.300	0.294
700	0.431	0.342	0.341
750	0.457	0.390	0.391
800	0.485	0.441	0.445
850	0.511	0.494	0.503
900	0.538	0.552	0.564
950	0.563	0.615	0.628
1000	0.587	0.680	0.696

Tabelle 5-3: Unterschiedlich ermittelte Drücke p_{beam} auf der Probe bei Verwendung der Strahldosierung als Funktion des Einlassdrucks p_{inlet} . Die Drücke $p_{\text{beam}}(\text{density})$ wurden 1. anhand der Intensitätsdämpfung bei unterschiedlichen Drücken (s. Abbildung 5-2 in Kapitel 5.2) und 2. anhand der Intensitäten der N Is-Gasphasensignale bestimmt. Die Berechnung der Drücke $p_{\text{beam}}(p_2^*)$ erfolgte für einen Abstand $z = 3$ mm zwischen Dosierrohr und Probe.

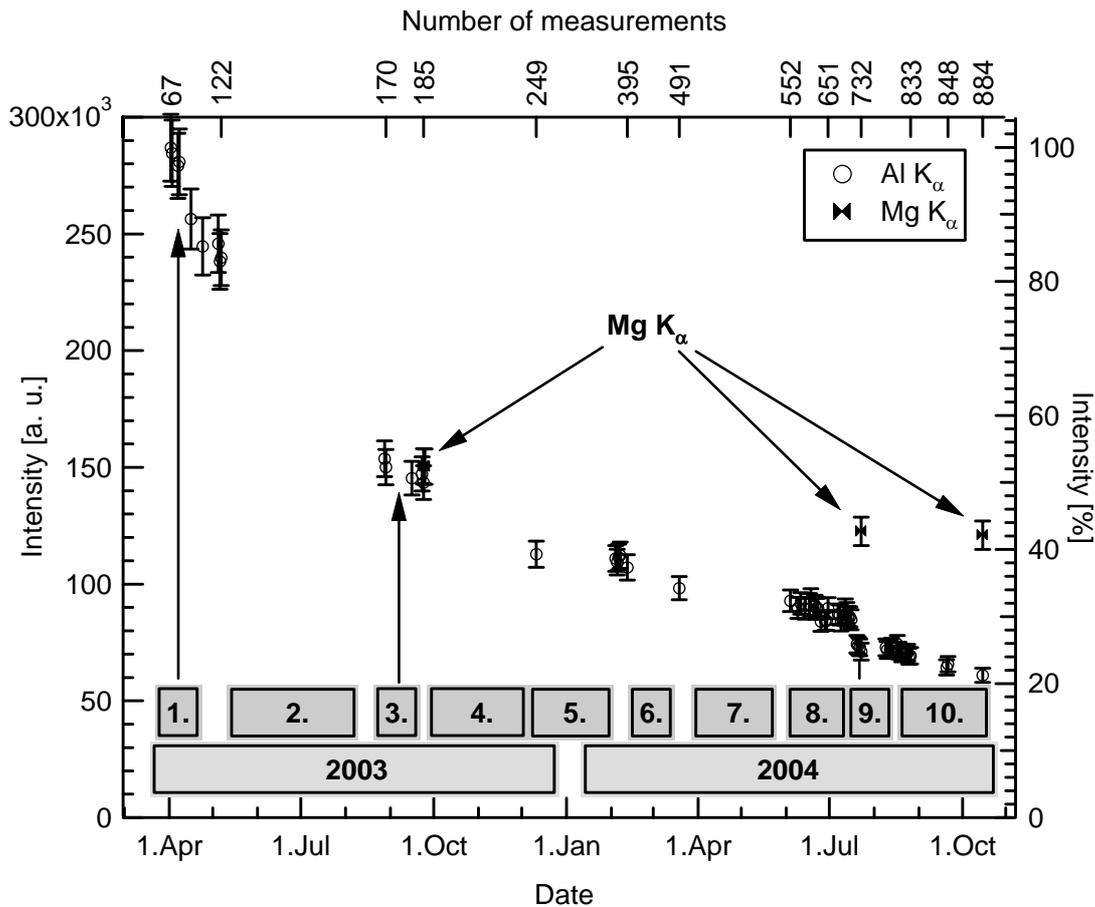


Abbildung 5-16: Abnahme der Intensität der Pd 3d-Peakflächen innerhalb des Zeitraums von April 2003 bis September 2004 (5% relativer Fehlerbalken). Obere Skala: Anzahl der durchgeführten Messungen.

5.4 Intensitätsabnahme

Die Channeltrons des Elektronenenergieanalysators und die Röntgenquelle wurden in dieser Arbeit zeitweise bei ungewöhnlich hohen Drücken betrieben. In Kapitel 0 wurden die geringe Pumpleistung an der Anode der Röntgenquelle XR50 und die daraus resultierenden relativ hohen Arbeitsdrücke diskutiert. In Abbildung 5-16 ist die Intensität der Pd 3d- Peakflächen innerhalb des Zeitraums von 19 Monaten (April 2003 bis Oktober 2004) aufgetragen. Die Intensitäten der Pd 3d-Peakflächen wurde jeweils anhand einer sauberen Pd(111)-Oberfläche bestimmt und verhalten sich somit proportional zur Zählrate. Die Zählrate ist wiederum abhängig vom Photonenfluss (~ effektive Leistung der Röntgenquelle) und dem Zustand der Channeltrons. Perioden, in denen bestimmten Gasarten hauptsächlich dosiert wurden, sind anhand der mit 1 bis 10 indizierten grauen Kästchen gekennzeichnet. In Tabelle 5-4 sind die Gasarten und maximalen Drücke aufgelistet. Die Zählrate nimmt während des gesamten

	Zeitraum	Gasart	Maximale Drücke [mbar]
1	08.04.03 – 16.04.03	CO; O ₂	$p_0 = 0.08; 2 \cdot 10^{-4}$
	07.05.03	N ₂	$p_0 = 0.08$
2	09.05.03 – 28.08.03	—————	
	28.08.03	O ₂	$p_0 = 1 \cdot 10^{-3}$ ($p_{\text{inlet}} = 250$)
3	29.08.03 – 16.09.03	—————	
4	24.09.03 – 11.12.03	H ₂ O + MeOH	$p_0 = 0.006$
5	11.12.03 – 04.02.04	N ₂ ; CO	$p_0 = 1; p_0 = 0.2$
	12.02.04 – 19.03.04	O ₂	$p_0 = 1 \cdot 10^{-3}$ ($p_{\text{inlet}} = 600$)
6	15.02.04 – 19.03.04	N ₂	$p_0 = 1 \cdot 10^{-3}$ ($p_{\text{inlet}} = 1000$)
7	19.03.04 – 04.06.04	N ₂ ; H ₂ O	$p_0 = 0.97; p_0 = 0.15$
8	05.06.04 – 16.07.04	O ₂ + H ₂	$p_0 = 0.5 + 0.03$
9	20.07.04 – 23.07.04	O ₂ + H ₂	$p_0 = 2.0 + 0.3$
10	23.07.04 – 29.09.04	O ₂ + H ₂	$p_0 = 0.5 + 0.3$

Tabelle 5-4: Unterschiedliche Gasarten, welche innerhalb des in Abbildung 5-16 dargestellten Zeitraums dosiert wurden.

Zeitraumens von 18 Monaten auf 23% der ursprünglichen Intensität ab. Dieser Abfall ist in den ersten 6 Monaten besonders hoch. Nach dieser Zeit ist die Zählrate auf 50% gesunken. Betrachten wir die Anzahl an Messungen, wurden in dieser Zeit erst ca. 20% der Experimente durchgeführt. Während dieser 6 Monate wurden Elektronenenergieanalysator und Röntgenquelle nur teilweise betrieben, da in den 3 Sommermonaten (2) vom 9.05. bis 28.08.03 wegen Verzögerungen beim Einbau der Klimaanlage die Experimente eingestellt werden mussten.

Nach den Dosierungen von Wasser und Methanol (4) auf dem System PdZn/ZnO ist ein deutlicher Abfall der Zählrate von 50% auf 38% zu beobachten. Bemerkenswert ist ferner, dass während der Experimente in der Zeit vom 05.06.04 bis 16.07.04 bei Sauerstoffdrücken bis $p_0 = 0.5$ mbar die Zählrate nur geringfügig absinkt. Ab dem 20.07.04 verringert sich die Intensität ohne erkennbaren Grund von 30% auf 25% [s. Abbildung 5-16(9)]. Die Abnahme erfolgte schon vor dem Dosieren des maximalen Drucks von $p_0 = 2$ mbar. Verglichen mit den Messungen mit Al K_α-Strahlung wurden nur wenige Messungen mit Mg K_α-Strahlung durchgeführt. In dem mit (3) und (10) indizierten Zeiträumen ist eine deutlich geringere Abnahme der Intensität für die mit Mg K_α- (50% → 43%) gegenüber den mit Al K_α-Strahlung (50% → 25%) durchgeführten Experimenten zu beobachten. Folglich ist anzunehmen, dass

der Verlust an Zählrate hauptsächlich auf die Abnutzung bzw. Verschmutzung der Röntgenquelle unter den experimentellen Bedingungen zurückzuführen ist. Ein weiterer Effekt, der in Betracht gezogen werden muss, ist die zusätzliche frühzeitige Alterung der Channeltrons bei den angewendeten, höheren Drücken.

6 Untersuchungen auf Palladium

6.1 Grundlagen über Palladium

Das Übergangsmetall Palladium mit der Ordnungszahl 46 besitzt eine Atommasse von 106.42 g/mol. Der Schmelzpunkt liegt bei 1825 K. Es erweicht vor dem Schmelzen und ist daher schmiedbar. Palladium glänzt heller als Silber und ist etwas härter und zäher als Platin. Es ist ein guter thermischer und elektrischer Leiter (spezifischer elektrischer Widerstand: 10.8 μOhmcm , Wärmeleitfähigkeit: 71.8 W/mK im Bereich von 0...100 °C). Sauerstoff oxidiert Palladium bei dunkler Rotglut zu PdO als schwarzes, in Säuren unlösliches Pulver, welches von H_2 bereits bei Raumtemperatur unter Aufglühen zum Metall reduziert wird. In seinen Verbindungen ist Pd 0-, 2-, 3- und 4-wertig. Die 2-wertigen Verbindungen sind am beständigsten und häufigsten [50,51]. Als Kristallstruktur hat Palladium ein fcc-Gitter (s. Abbildung 6-1) mit einer kubischen Gitterkonstanten von $a_{\text{Pd}} = 3.89 \text{ \AA}$ [52]. Die Pd(111)-Oberfläche entspricht der Ebene senkrecht zur Raumdiagonalen der (fcc) Einheitszelle. Der kürzeste Abstand zum Nachbaratom beträgt:

$$a' = \frac{a_{\text{Pd}}}{\sqrt{2}} = 2.75 \text{ \AA} \quad (6.1)$$

Die elektronische Konfiguration des Einzelatoms ist $[\text{Kr}] 4d^{10}$. Die Pd 4d-Bänder bilden die Fermikante. Im Festkörper sind die 4d-Bänder allerdings nicht vollständig gefüllt. Die Konfiguration wird in diesem Fall mit $[\text{Kr}] 4d^{(10-x)}5s^x$ beschrieben. Abbildung 6-2 zeigt ein mit dem modifizierten Spektrometer aufgenommenes Übersichtsspektrum des Pd(111)-Kristalls. Die unterschiedlichen Rumpfniveaustände sind indiziert. Die experimentell erhaltenen Bindungsenergien werden in Tabelle 6-1 mit den Referenzwerten der Firma OMICRON verglichen [53]. O 1s-Rumpfniveaus überlappen mit dem Pd $3p_{3/2}$ -Peak bei $E_B = 532.3 \text{ eV}$.

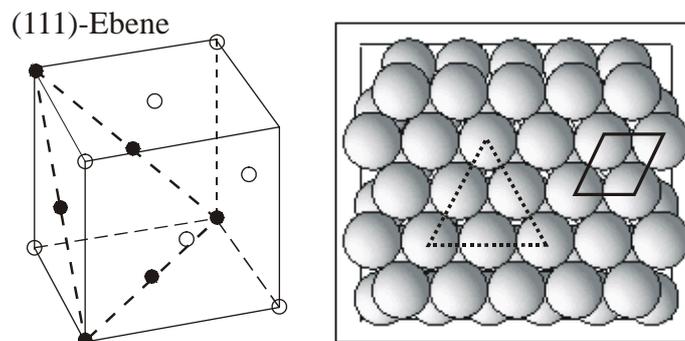


Abbildung 6-1: Darstellung der fcc-Einheitszelle und (111)-Oberfläche

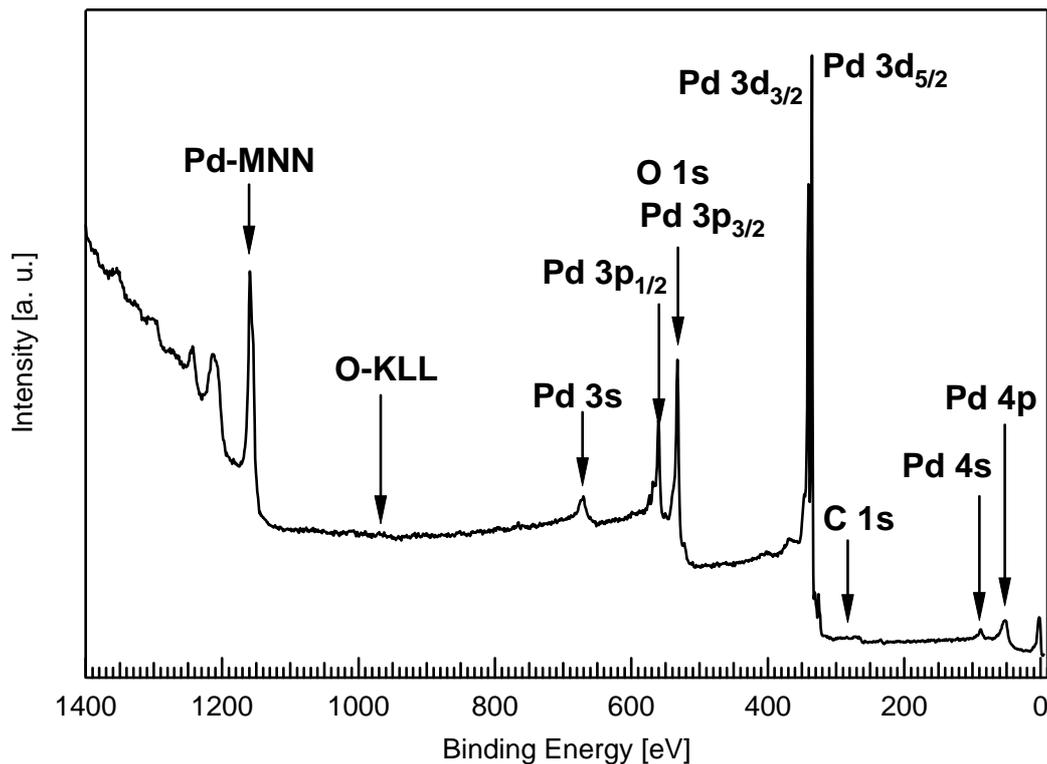


Abbildung 6-2: XP-Spektrum von Pd(111) des Bindungsenergiebereichs 0-1400 eV ($h\nu = 1486.6$ eV, $\vartheta = 0^\circ$, Passenergie 50 eV).

	Bindungsenergien [eV], $h\nu = 1486.6$ eV (Al K_α)		
	[54]	[53]	Experiment
Pd 4p _{3/2}	50.9	50.8	51.6
Pd 4s	87.1	87.6	87.7
Pd 3d _{5/2}	335.2	335.2	335.4
Pd 3d _{3/2}	340.5	340.5	340.7
Pd 3p _{3/2}	532.3	532.3	532.4
Pd 3p _{1/2}	559.9	560.0	560.0
Pd 3s	671.6	671.7	670.9
Pd-MNN		1161.0	1159.5

Tabelle 6-1: Bindungsenergien eines XP-Spektrums von Palladium

6.2 Adsorption von CO auf Pd(111) bei Drücken von $5 \cdot 10^{-8}$ bis 1 mbar

6.2.1 Stand der Forschung

Die Adsorption von Kohlenmonoxid spielt bei vielen katalytischen Reaktionen von Gasen an Metalloberflächen eine wichtige Rolle [55]. Neben der Oxidation von CO mit O₂, sind die Hydrierung bzw. Dehydrierung sowie das Cracken von Kohlenwasserstoffen wichtige Reaktionen, welche durch Palladium katalysiert werden. Kohlenmonoxid kann, soweit es nicht an der Reaktion beteiligt ist, durch die stabile Bindung als Katalysatorgift fungieren. Die Bedeutung der Adsorptionsplätze soll durch die Betrachtung unterschiedlicher definierter Oberflächen (Einkristalle sowie Metallcluster) geklärt werden. Die Adsorption von Kohlenmonoxid auf Pd(111) wurde unter UHV-Bedingungen in der Vergangenheit intensiv studiert [56-64]. In neuester Zeit wurde das System auch bei Drücken bis 0.1 mbar mit XPS [28] und bis 1000 mbar mit SFG [65-67] untersucht. Bezüglich der Adsorption von CO werden drei Bindungskonfigurationen unterschieden, linear- („on-top“-Platz), zweifach- („bridge“-Platz) und dreifach-koordiniert („threefold-hollow“-Platz) [64,68] (s. Abbildung 6-3).

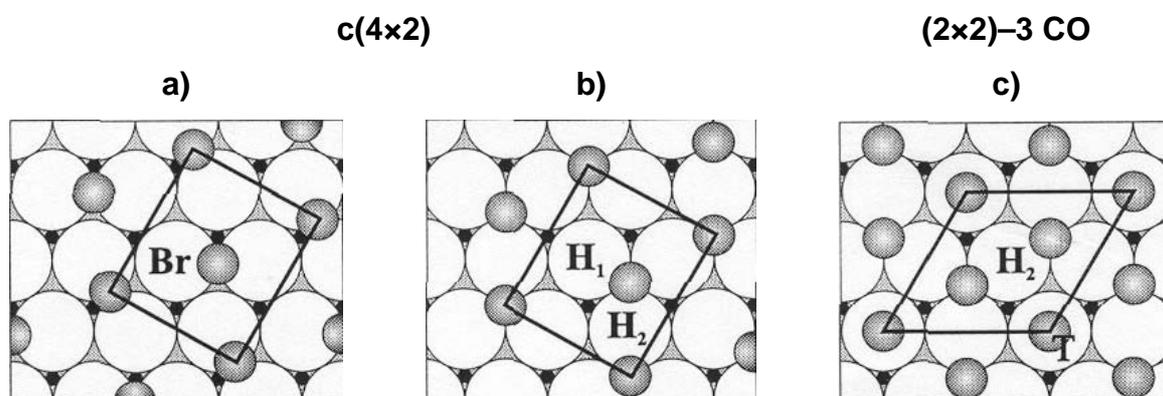


Abbildung 6-3: „Bridge“ (Br)-, „Threefold-hollow“ (H)- und „On-top“ (T)-Adsorptionsplätze: a und b) $\Theta_{CO} = 0.5 \text{ ML}$; c) $\Theta_{CO} = 0.75 \text{ ML}$ [64].

SFG-Messungen deuten auf die Existenz einer zusätzlichen „on-top“-Spezies (2086 cm^{-1}) bei einer Proben temperatur von 190 K im Druckbereich $10^{-6} - 10^{-4}$ mbar sowie bei einer Proben temperatur von 145 K nach vorheriger Sättigung der Oberfläche mit CO bei 90 K [67] hin. Es ist nicht geklärt, wie sich die beiden „on-top“-Spezies in der Adsorptionsgeometrie unterscheiden. Die unterschiedlichen Adsorptionsplätze werden mit steigender Bedeckung besetzt, unabhängig unter welchen Bedingungen (Temperatur und Druck) eine bestimmte

Bedeckung populiert wird. Die Untersuchungen stimmten im Wesentlichen darin überein, dass bei Bedeckungen $\Theta \leq 0.5$ ML (1 ML ist definiert als ein adsorbiertes Molekül pro Substratatom der Oberfläche) CO auf „threefold-hollow“-Plätzen bindet. SFG-Messungen zeigen einen Wechsel der Adsorptionsplätze von „threefold-hollow“ zu „bridge“ im Bedeckungsbereich von 0.5 bis 0.6 ML. Bei höheren Bedeckungen, nahe der Sättigungsbedeckung ($\Theta = 0.75$ ML), koordiniert CO wieder auf „threefold-hollow“-Plätzen [65,66]. Messungen mit hochaufgelöster Photoelektronenspektroskopie zeigten unter UHV-Bedingungen eine gleichzeitige Besetzung von „threefold-hollow“- und „bridge“-Plätzen für Bedeckungen zwischen 0.5 und 0.75 ML [64]. Da die Energieauflösung der in dieser Arbeit gemessenen Spektren vom UHV- bis in den Feinvakuumbereich, sowie in entsprechenden Messungen von Kaichev et al. [28], eine Unterscheidung der beiden Koordinationsplätze nicht erlaubt, wird im folgenden auf eine differenzierte Diskussion dieser beiden Spezies verzichtet. Die Bedeckungen der „on-top“-Plätze und die Gesamtbedeckungen von „threefold-hollow“- und „bridge“-Plätzen können aufgrund der Bindungsenergie­differenz von 0.5 eV [64] untersucht werden.

6.2.2 Ergebnisse

In Kapitel 5.2 (Abbildung 5-1) sind Pd 3d- und C 1s-Spektren für die CO-Hintergrunddosierung bei Drücken von $5 \cdot 10^{-8}$ bis 1 mbar ($T_{\text{Probe}} = 300$ K) abgebildet. Aufgrund der Streuung der Elektronen in der Gasphase nimmt die Intensität mit zunehmendem Druck ab. Bei 1 mbar wird die Intensität auf $I/I_0 = 40$ % reduziert. In Abbildung 6-4(a) sind die C 1s-Spektren nach der Drucknormierung und dem Abzug des Shirley-Untergrunds dargestellt. Ein Anstieg der CO-Bedeckung mit zunehmendem Druck ist ersichtlich. Neben dem CO-Signal bei ~ 286 eV beobachten wir zusätzliche Peaks bei 283.7 und 285.0 eV, welche wir zwei Kohlenstoffspezies, bezeichnet als „carbon 1“ und „carbon 2“ (Abbildung 6-4 (b)) zuordnen. Ab 0.08 mbar erscheint der CO-Gasphasenpeak bei einer Bindungsenergie $E_B = 290.4$ eV (s. auch Abbildung 5-1). Ab 0.68 mbar taucht ein zusätzlicher kleiner Peak bei 280.8 eV auf, der ebenfalls der Gasphase zugeordnet werden kann. Dieser Al $K_{\alpha 3}$ -Satellit zeigt 6 % der Intensität des Hauptpeaks und liegt wie erwartet bei einer um 9.6 eV geringeren Bindungsenergie [34]. Um aus den Daten quantitative Informationen zu erhalten, wurden die Spektren mit Peaks, welche die unterschiedlichen Spezies reflektieren, gefittet [zwei Beispiele sind in Abbildung 6-4 (b) und (c) gezeigt]. Für die CO-Peaks wurden asymmetrische Pseudo-Voigt Funktionen verwendet. Aufgrund der begrenzten Auflösung in unseren Daten, wurden die Spektren nur mit einem „hollow/bridge“-Peak für die „threefold-hollow“- und „bridge“-

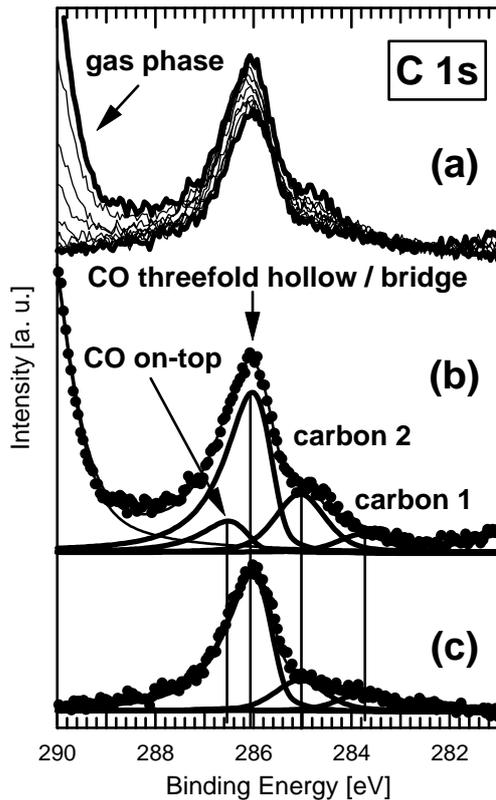


Abbildung 6-4: Fitergebnisse der in-situ C 1s-Spektren ($h\nu = 1486.6$ eV, $\vartheta = 0^\circ$) bei unterschiedlichen CO-Drücken ($5 \cdot 10^{-8}$ – 1 mbar). (a) Daten aus Abbildung 5-1 nach der Normierung und dem Abzug des Shirley-Untergrunds; (b) Fit des Spektrums bei $p_0 = 1$ mbar; (c) Fit des Spektrums bei $p_0 = 5 \cdot 10^{-8}$ mbar (Details im Text).

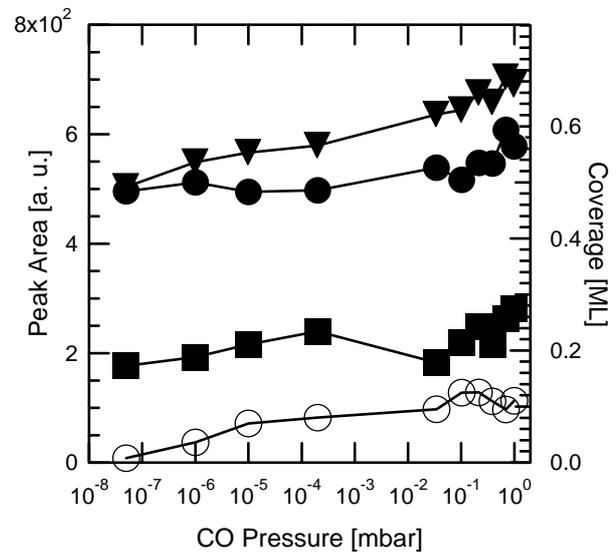


Abbildung 6-5: Peakfläche (linke Skala) und Bedeckungen in ML (rechte Skala). (▼) CO-Gesamtbedeckung; (●) „threefold-hollow“- und „bridge“-CO; (○) „on-top“-CO sowie (■) Kohlenstoffspezies auf Pd(111) bei 300 K als Funktion des CO-Drucks.

koordinierten CO-Moleküle gefittet. Die Parameter des „on-top“-Peaks sind $E_B(\text{on-top}) = 286.62$ eV (FWHM = 1.2 eV, Asymmetrie = 0.25). Die Bindungsenergie­differenz von 0.5 eV zum „hollow/bridge“-Peak wurde aus den Arbeiten von Surnev et al. [64] übernommen. Die Differenz von 0.3 eV zwischen den absoluten Bindungsenergien unserer und ihrer Ergebnisse kann der unterschiedlichen Energiekalibrierung der Spektrometer zugeschrieben werden, da auch die jeweiligen Pd 3d-Niveaus die gleiche Differenz aufweisen. Die Gasphasenpeaks (290.4 und 281.6 eV; FWHM = 1.5 eV) und die beiden Kohlenstoffspezies (285.0 und 283.7 eV; FWHM = 1.2 eV) wurden mit symmetrischen Pseudo-Voigt-Funktionen gefittet.

Die Kohlenstoffspezies werden CH_x -Fragmenten sowie amorphem Kohlenstoff zugeordnet [69-71]. In den Experimenten sind beide Kohlenstoffspezies in geringen Mengen schon bei niedrigen Drücken zu beobachten. Die Menge der Kohlenstoffspezies nimmt jedoch deutlich mit zunehmendem Druck zu. Die Anwesenheit dieser Kohlenstoffspezies ist nicht typisch für die CO-Adsorption und wird auf die Anwesenheit von Verunreinigungen zurückgeführt. Arbeiten von Rupprechter et al. [72,73] weisen auf die Bildung von CH_x -Verbindungen durch CO-Hydrierung hin. Der dazu notwendige Wasserstoff liegt vermutlich als Verunreinigung im Dosiersystem vor. Da Wasserstoff von der zum Evakuieren des Dosiersystems verwendeten Drehschieberpumpe wesentlich schlechter als z.B. Sauerstoff und CO gepumpt wird, ist auch nach mehrmaligem Spülen des Dosiersystems von einer geringen H_2 -Anreicherung auszugehen. Um das Maß der Kontamination möglichst gering zu halten, wurde während der Datenerfassung innerhalb der jeweiligen Druckbereiche die Probe mehrfach gereinigt.

Die aus dem Fit der Spektren in Abbildung 6-4 resultierenden C 1s-Peakflächen der unterschiedlich adsorbierten Spezies sind in Abbildung 6-5 gegen den CO-Druck aufgetragen. Auf der rechten Skala ist die aus der Intensität berechnete Bedeckung aufgetragen. Diese wurde auf die Sättigungsbedeckung von 0.5 ML ($T_{\text{Probe}} = 300 \text{ K}$) im UHV normiert [64]. Die Werte zeigen die Sättigungsbedeckungen ($T_{\text{Probe}} = 300 \text{ K}$) bei den jeweiligen CO-Drücken. Bei $5 \cdot 10^{-8}$ mbar werden „threefold-hollow“- und/oder „bridge“-Plätze besetzt. Mit ansteigendem Druck bis zu 1 mbar werden zunehmend auch „on-top“-Plätze populierte. Die Intensität des „hollow/bridge“-Peaks bleibt bis zu 0.1 mbar annähernd konstant und nimmt dann bis zu 1 mbar um ~15 % zu. Aus unseren Daten ist keine Sättigungstendenz der CO-Gesamtbedeckung zu erkennen. Bei 0.1 mbar finden wir eine Gesamtbedeckung $\Theta_{\text{CO}} = 0.63 \pm 0.02 \text{ ML}$, welche mit früheren XPS-Messungen bei Drücken bis zu 0.1 mbar übereinstimmt [28]. Bei 1 mbar beobachten wir eine Gesamtbedeckung von $\Theta_{\text{CO}} = 0.69 \pm 0.02 \text{ ML}$ (s. Abbildung 6-5). Dieser Wert ist höher als die Bedeckung $\Theta_{\text{CO}} = 0.6 \text{ ML}$, welche in früheren SFG-Untersuchungen bei 1 mbar ($T_{\text{Probe}} = 300 \text{ K}$) gefunden wurde [66]. Dies ist nicht verwunderlich, da die Quantifizierung anhand von SFG-Untersuchungen verglichen mit XPS-Messungen sehr viel ungenauer ist. Das Verhältnis der Adsorbatplatzbelegung „threefold-hollow / bridge“ zu „on-top“ unterscheidet sich mit 5.9:1 merklich von der bei tiefen Temperaturen (120 K) mit einem Verhältnis von 2:1 [s. (2×2) -3CO ($\Theta_{\text{CO}} = 0.75 \text{ ML}$) in Abbildung 6-3].

Die Kontamination der Pd(111)-Oberfläche durch die Kohlenstoffspezies wurde in einem weiteren Experiment als Funktion der Zeit betrachtet. Dabei wurde die C 1s-Region während der CO-Strahldosierung ($p_{\text{inlet}} = 210 \text{ mbar}$, $p_{\text{beam(density)}} = 0.02 \text{ mbar}$, $T_{\text{Probe}} = 300 \text{ K}$) über

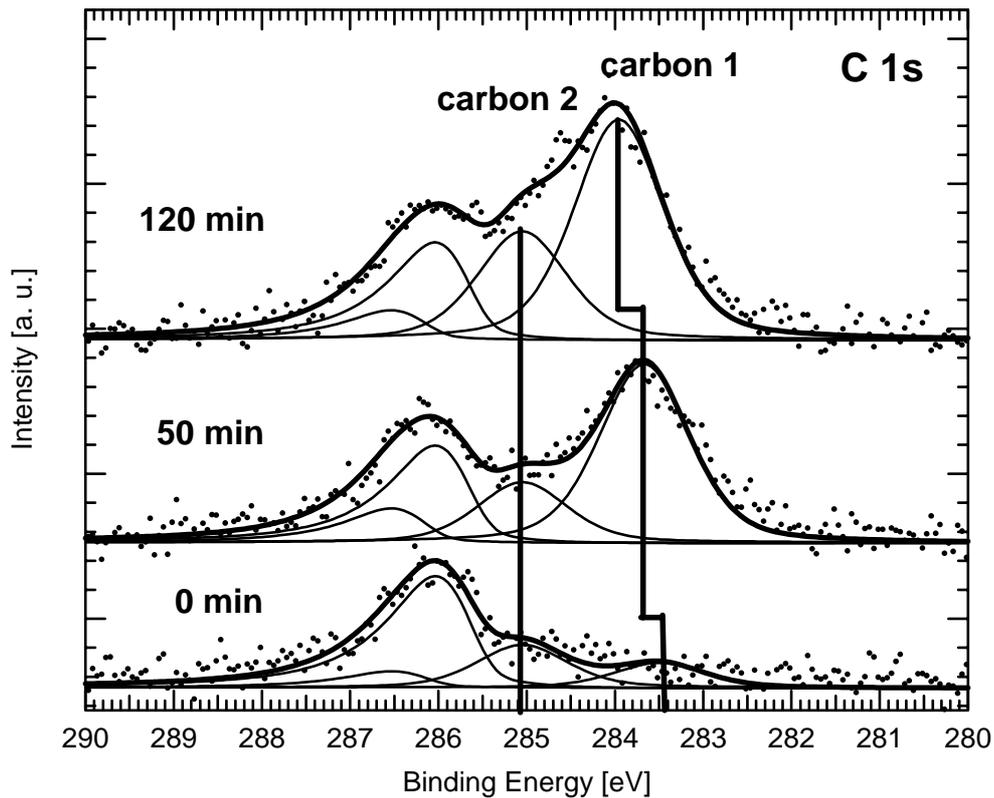


Abbildung 6-6: C 1s-Spektren nach 0, 50 und 120 Minuten CO-Strahldosierung ($p_{\text{inlet}} = 210 \text{ mbar}$, $p_{\text{beam}}(\text{density}) = 0.02 \text{ mbar}$, $T_{\text{probe}} = 300 \text{ K}$) auf Pd(111).

eine Zeitdauer von 120 Minuten gemessen. Die Messzeit für jedes Spektrum im Bindungsenergiebereich von 278 bis 293 eV dauerte jeweils 2.5 Minuten. In Abbildung 6-6 sind drei C 1s-Spektren zu unterschiedlichen Zeitpunkten im Verlauf der Strahldosierung dargestellt. Die Zeitangaben 0, 50 und 120 Minuten beziehen sich auf den Startzeitpunkt der jeweiligen Messungen. Die Spektren wurden mit 4 Peaks („hollow/bridge“, „on-top“, „carbon 1“ und „carbon 2“) gefittet. Die vorab verwendeten Parameter wurden übernommen; lediglich die Peakposition der „carbon 1“-Spezies variiert. Die Bindungsenergie schiebt innerhalb der 120 Minuten von 283.5 nach 284.0 eV.

In Abbildung 6-7 sind die Bedeckungen der adsorbierten Spezies als Funktion der Zeit aufgetragen. Die C 1s-Peakflächen wurden auf die Sättigungsbedeckung der „hollow/bridge“-koordinierten CO Moleküle ($\Theta_{\text{CO}} = 0.5 \text{ ML}$) normiert. Da die Spektren mit kurzen Messzeiten, d.h. einer schlechten Statistik, gemessen wurden, variieren die aus den Fits resultierenden Peakflächen besonders für die in geringen Mengen vorliegende „on-top“-Spezies um bis $\pm 50 \%$. Durch lineares Anfitten ergibt sich deutlich eine stetige Abnahme von 0.50 auf 0.43 ML der „hollow/bridge“- und eine Zunahme der „on-top“-koordinierten CO-Moleküle

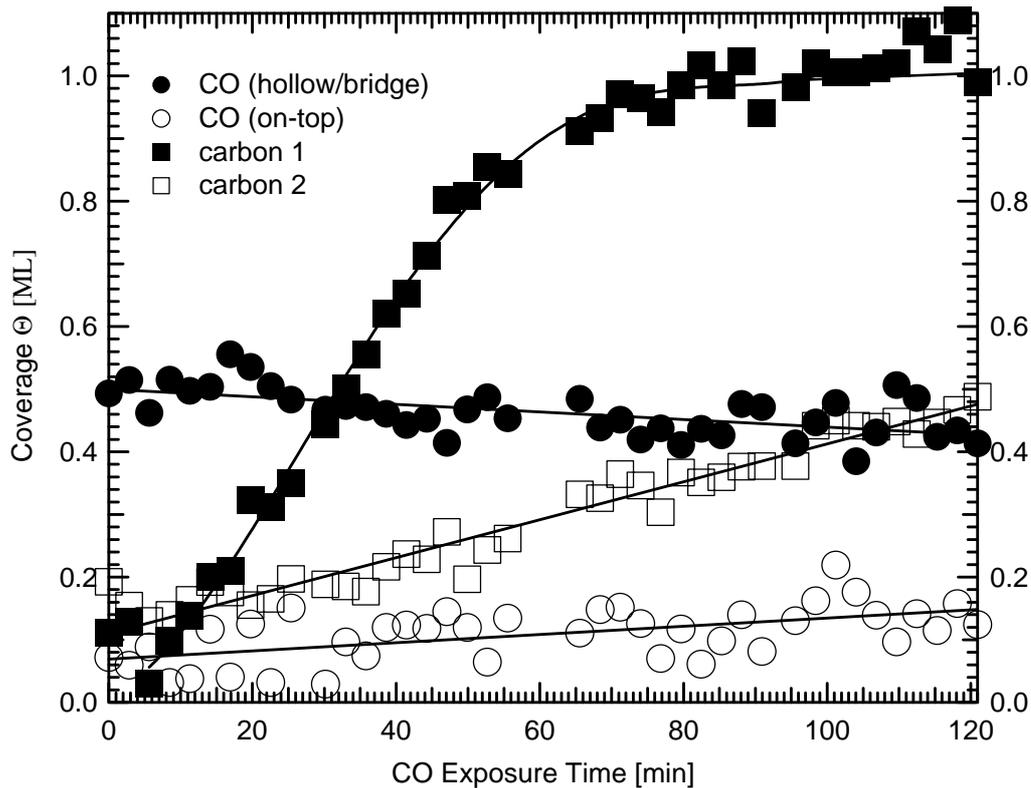


Abbildung 6-7: C 1s-Peakflächen der unterschiedlichen adsorbierten Spezies während der CO-Strahldosierung als Funktion der Zeit ($p_{inlet} = 210$ mbar, $p_{beam(density)} = 0.02$ mbar, $T_{Probe} = 300$ K) auf Pd(111).

von 0.07 auf 0.14 ML. Die CO-Gesamtbedeckung bleibt somit unverändert. Das ist besonders interessant, da die Menge der „carbon 1“- und „carbon 2“-Kohlenstoffspezies stark anwächst. Die als „carbon 1“ indizierte Spezies wächst in den ersten 50 Minuten konstant an und geht dann bei einer Bedeckung von $\Theta_{carbon\ 1} = 1.0 \pm 0.06$ ML in Sättigung. Die Menge der „carbon 2“ Spezies hingegen, vermutlich amorpher Kohlenstoff, wächst über den gesamten Zeitraum konstant an. Nach 120 Minuten ist die „carbon 2“-Bedeckung auf $\Theta_{carbon\ 2} = 0.48$ ML angestiegen. Aus diesen Ergebnissen ergeben sich zwei interessante Gesichtspunkte. Zum einen können CO und Kohlenstoffspezies nicht gemeinsam auf der Oberfläche adsorbiert sein, da eine Bedeckung $\Theta > 1$ ML uns als nicht sinnvoll erscheint. Dies bedeutet, dass die Kohlenstoffspezies fast ausschließlich im Sub-Oberflächenbereich des Substrats eingelagert sein muss, so dass noch genügend Koordinationsplätze auf dem Metall für die CO-Adsorption zur Verfügung stehen.

Im weiteren beeinflusst der eingelagerte Kohlenstoff lediglich das Adsorptionsplatzverhältnis zwischen „hollow/bridge“ zu „on-top“ von 6.3:1 nach 3:1, nicht jedoch die CO-Gesamtbedeckung. Ausschließlich die Bindungsenergie der „carbon 1“ Spezies schiebt mit

steigender Bedeckung um $\Delta E = 0.5$ eV nach höheren Bindungsenergien. „Carbon 1“ wird einer CH_x -Verbindung und „carbon 2“ amorphem Kohlenstoff zugeordnet [69-71]. Ob die Bindungsenergieverschiebung der CH_x -Verbindung in einer Änderung der chemischen Struktur bzw. einer Polymerisation begründet ist, kann an dieser Stelle nicht beantwortet werden. Die Anreicherung der beiden Spezies wurde bei Drücken $>10^{-2}$ mbar unter Verwendung der CO-Strahldosierung sowie der -Hintergrunddosierung beobachtet.

In Kapitel 6.3.3.2 werden für die beiden Dosiermethoden unterschiedliche Reaktionen unter Verwendung der gleichen Gase bei 300 K beobachtet. Die Kohlenstoffeinlagerung scheint nicht von der Dosiermethode beeinflusst zu werden. Für niedrigere Drücke wurden keine Messungen über diese langen Zeiträume durchgeführt. Es konnte in dieser Arbeit nicht geklärt werden, ob die Einlagerung maßgeblich vom Druck oder von der Expositionsdauer beeinflusst wird.

6.3 Untersuchungen zur Oxidation von Palladium

Die Oxide von Palladium spielen bei vielen katalytischen Reaktionen eine wichtige Rolle, auch wenn in vielen Fällen die reaktionsbeschleunigenden Eigenschaften einer metallischen Oberfläche zugewiesen werden [74,75]. Die Bildung eines Oxids verändert nicht nur die Eigenschaften der Oberfläche, sondern bildet auch eine Sauerstoffquelle bei Oxidationsreaktionen [75]. Da edlere Metalle, wie Palladium, meistens erst unter realistischen katalytischen Bedingungen (hoher Druck und Temperatur) Oxide bilden, werden diese häufig bei Untersuchungen in UHV-Experimenten vernachlässigt. In diesem Kapitel werden Palladiumoberflächen bei unterschiedlichen Sauerstoffdrücken und Temperaturen ≥ 500 K untersucht.

Im Folgenden wird zunächst nur auf bisherige Untersuchungen in der Literatur eingegangen. Im Anschluss werden dann unsere Untersuchungen an dünnen Palladiumfilmen an der ALS in Berkeley und an einer Pd(111)-Einkristalloberfläche mit der neu aufgebauten Laborapparatur vorgestellt.

6.3.1 Stand der Forschung

In Tabelle 6-2 sind Werte gemessener Bindungsenergien [34,76,77] der Pd $3d_{5/2}$ -, Pd $3p_{3/2}$ - und O $1s$ -Rumpfniveaustände von metallischem Palladium, chemisorbiertem Sauerstoff, des Oberflächenoxids sowie des zwei- und vierwertigen Volumenoxids aufgelistet. An den Pd $3d_{5/2}$ -Rumpfniveauständen ist für die Oxidation von Pd (Pd^0) \rightarrow PdO (Pd^{2+}) eine Bindungsenergieverschiebung $\Delta E_B = 1.3 \pm 0.2$ eV zu beobachten. Im Fall der Oxidation von Pd (Pd^0) \rightarrow PdO₂ (Pd^{4+}) verschiebt die Bindungsenergie des Pd $3d_{5/2}$ -Rumpfniveaus um $\Delta E_B = 2.8$ eV.

Die Untersuchung des O $1s$ -Rumpfniveaus erweist sich grundsätzlich durch die Überlappung mit dem Pd $3p_{3/2}$ -Zustand als schwierig. Die XP-Spektren der Volumenoxide erlauben jedoch die Trennung des Pd $3p_{3/2}$ - und des O $1s$ -Peaks. Die O $1s$ -Bindungsenergie von PdO („Ox-4“) liegt bei 530.0 eV. Untersuchungen der Pd(111)-Oberfläche im UHV zeigten, dass bei einem Sauerstoffdruck von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar und einer Proben temperatur von 300 K ein Angebot von 30 L zu einer Sättigungsbedeckung $\Theta_{Ox-1} = 0.25$ ML mit einer $p(2 \times 2)$ -Überstruktur führt [78,79]. Der chemisorbierte Oberflächensauerstoff („Ox-1“) desorbiert je nach Oxidation mittels O₂ (mit † gekennzeichnet) bzw. NO₂ (mit ‡ gekennzeichnet) mit dem Peakmaximum bei 800[†] und 840[‡] K (Heizrate 5 K/s). Um die Sauerstoffbedeckung zu erhöhen, wird eine höhere Adsorptionstemperatur benötigt: Bei Temperaturen ≥ 500 K wird ein Oberflächenoxid

	E _B bzw. (<i>E</i> _{Kin}) [eV]				O ₂ -TPD [K]	
	Pd 3d _{5/2}		Pd 3p _{3/2}		O 1s (<i>O-KLL</i>)	Peakmaximum (<i>Desorptionsbeginn</i>)
Pd	335.4 [76] 334.9 [81]	532.5 [76]		—		
Pd(111)	335.1 [34] 334.9 [78] 334.6 [80]	← Volumen ← Oberfläche		—		
O _{Chem} / Pd(111): „Ox-1“	335.2 [78]			529.2 [78] (517.0) [82]	840 (760) [†] 800 (725) [‡]	[79]
Oberflächenoxid – Pd(111): „Ox-2“	335.2 [78] 335.5 [80] 336.2 [80]	← Adlage → ← Sublage →		529.5 [78] 529.1 [80] 529.7 [80]	760 (700) [78] 725 + 780 [†] (640 + 700) [†] 725 → 760 [‡] (690) [‡]	[78] [79]
„Ox-3“				(510.0) [82]	1150 (975-1025)	[78]
PdO: „Ox-4“	336.3 [34] 336.8 [76] 336.4 [81]	533.7 [76]		530.1 [77] 530.0 [76]	(590) [†]	[79]
PdO ₂	337.9 [34]					

Tabelle 6-2: Pd 3d_{5/2}-, Pd 3p_{3/2}- und O 1s-Bindungsenergien, O-KLL Augerenergien sowie O-TPD-Peakmaxima und Temperaturen bei Desorptionsbeginn (von Palladium bzw. dessen Oxide). Die Proben in Ref. [79] (TPD-Spektren: 5 K/s) wurden mit O₂ (†) bzw. NO₂ (‡) oxidiert.

(„Ox-2“) gebildet [78-80]. Nach Oxidation mit O₂ (500-550 K) desorbiert der Sauerstoff des Oberflächenoxids bis zu einer Bedeckung von $\Theta_{\text{Ox-2}} = 0.25$ ML mit einem Peakmaximum bei 780[†] K. Mit steigender Bedeckung bis $\Theta_{\text{Ox-2}} = 0.37$ ML wird ein zweiter Desorptionspeak bei 725[†] K beobachtet.

Nach der Oxidation mittels NO_2 (500 K) desorbiert Sauerstoff mit einem Peakmaximum bei $725 \rightarrow 760^\ddagger$ K [79]. Die Autoren propagieren anhand von zusätzlichen LEED- und STM-Untersuchungen einen Drei-Stufenmechanismus für die Oxidation der Pd(111)-Oberfläche: Nach der Chemisorption von Sauerstoff bis zu einer Sättigungsbedeckung $\Theta_{\text{Ox-1}} = 0.25$ ML (1. Stufe) durchdringt das Adsorptiv die Oberfläche (2. Stufe). Die Diffusion des Sauerstoffs in oberflächennahe Regionen wird bei Bedeckungen $\Theta_{\text{O}} = 1.0$ bis 2.2 ML mittels Oxidierung mit NO_2 (500 K) durch Inselwachstum begleitet. Die oxidierte Oberfläche weist eine rechteckige Überstruktur auf, wohingegen die sich ausbildenden oxidischen Inseln und Halbinseln eine quadratische Struktur aufweisen. Weiterhin wird mit steigenden Bedeckungen in geringen Mengen eine Spezies gebildet, die PdO („Ox-4“) zugeordnet wird (3. Stufe) [79]. Zeng *et al.* konnten mittels Sauerstoff bei 500 K lediglich eine maximale Bedeckung von $\Theta_{\text{Ox-2}} = 0.37$ ML erzielen [79]. Lundgren [80] und Leisenberger *et al.* [78] erhielten hingegen durch Anbieten von Sauerstoff ($\sim 1 \cdot 10^{-6}$ mbar) bei etwas höheren Temperaturen größere Bedeckungen von bis zu $\theta_{\text{Ox-2}} = 0.67$ ML (573 K) bzw. $\Theta_{\text{Ox-2}} = 1.07$ ML (623 K). Bedeckungen bis zu $\Theta_{\text{Ox-2}} = 2.2$ ML wurden durch Anbieten von bis zu 10^6 L NO_2 bei 500 K populiert [79]. Nach der Oxidation bei 10^{-6} mbar Sauerstoff (573 K) identifizierten Lundgren *et al.* mittels LEED, STM, oberflächensensitiver Röntgendiffraktometrie (SXR) sowie hochauflöser Photoelektronenspektroskopie eine zweidimensionale Oxidschicht [80]. Die LEED- und SXR-Reflexe sind identisch mit denen, die auf der mittels NO_2 oxidierten Oberfläche gefunden wurden [79]. Diese Oxidschicht mit der Stöchiometrie Pd_5O_4 hat bezogen auf das Substrat eine $(\sqrt{6} \times \sqrt{6})$ -Überstruktur. Die Hälfte der Sauerstoffatome binden an drei Palladiumatome auf der Oberfläche, während die andere Hälfte als Sublage zusätzlich an ein Palladiumatom in der zweiten Lage bindet [80]. Nach Tempern der Probe bis 623 K, begleitet durch Desorption von Sauerstoff, ist die Sublage des Oberflächenoxids nicht mehr zu beobachten.

Nach dem Dosieren von 100 L O_2 bei ca. 1000 K wurde von Weismann-Wenocur *et al.* [82] auf Pd(111) mittels Auger-Spektroskopie eine weitere Spezies beobachtet, die als „Ox-3“ bezeichnet wird. Diese Spezies konnte anhand des O-KLL-Augersignals ($E_{\text{Kin}} = 510$ eV) von chemisorbiertem Sauerstoff („Ox-1“; $E_{\text{Kin}} = 517$ eV) unterschieden werden. Leisenberger *et al.* [78] präparierten „Ox-3“ auf Pd(111) durch Anbieten von 8000 L O_2 bei 973 K und identifizierten diese Spezies mittels TPD. „Ox-3“ ist thermisch deutlich stabiler als der chemisorbierte Sauerstoff („Ox-1“) und das Oberflächenoxid („Ox-2“). Sie desorbiert bei Temperaturen ≥ 1000 K [78]. Das „Volumen“-Oxid PdO („Ox-4“) zersetzt sich hingegen im UHV schon bei ca. 590 K [79].

6.3.2 Oxidation eines dünnen Palladiumfilms

Im Rahmen einer Messzeit an der Synchrotronstrahlungsquelle »Advanced Light Source« (ALS, Berkeley, USA) konnten im Frühjahr 2002 an einem neu aufgebauten „Hochdruck“-Photoelektronenspektrometer der Gruppe von M. Salmeron [26] in Zusammenarbeit mit der AG Schlögl (FHI, Berlin) erste Messungen an realen Systemen im „pressure gap“ durchgeführt werden. Die Realisierung der Photoelektronenspektroskopie bei hohen Drücken an der ALS in Berkeley unterscheidet sich von unserem Konzept. Es wird eine eigens konzipierte Transferlinse verwendet, welche die Elektronen durch drei kleine Blenden fokussiert. Die Transferlinse erlaubt, den Abstand zwischen Probe und dem Eingang des Linsensystems zu vergrößern. Aus diesem Grund wird, verglichen mit unserem Konzept, eine verhältnismäßig geringe Saugleistung benötigt. Es wird dreifach differentiell gepumpt, wobei die Durchmesser der Blenden, von der Probe ausgehend zur Linse 0,9, 1,5 und 3 mm betragen. Mit zwei 210 l/s und einer 70 l/s Turbopumpen wird ein Druckgradient von 10^{-8} mbar erreicht. Ein 100 nm dickes Aluminium-Fenster dichtet die Reaktionszelle zur Beamline ab. Der maximale Druck in der Reaktionszelle wird durch die gegebenen Saugleistungen limitiert und beträgt 7 mbar. Die experimentellen Möglichkeiten zur Probenbehandlung, insbesondere Reinigung, waren während der Messzeit an dieser Apparatur noch sehr eingeschränkt.

Die Untersuchungen erfolgten an einem dünnen polykristallinen Palladiumfilm, der am Lehrstuhl von Prof. Emig (Technische Chemie, Universität Erlangen) mittels MOCVD (Metalorganic Chemical Vapor Deposition) auf ein Aluminiumblech aufgebracht wurde. Die Spektren wurden jeweils mit Photonenenergien von $h\nu = 525$ eV (Pd $3p_{3/2} - O 1s$) und $h\nu = 610$ eV (Pd $3d_{5/2}$) gemessen. Die Daten wurden nicht auf den Druck normiert, da für diese Apparatur keine Normierungsparameter zur Verfügung stehen. Die Untersuchungen zur Oxidation des Palladiums wurden in Anwesenheit eines Wasserdampfdrucks $p(H_2O) = 0.37$ mbar durchgeführt: Bei einer Proben temperatur von 623 K wird das metallische Palladium in Anwesenheit des Wasserdampfs nicht oxidiert. Erst nach Zugabe von Sauerstoff $p(O_2) = 0.13$ mbar beginnt die Probe zu oxidieren und wird innerhalb von 60 Minuten vollständig oxidiert. In Abbildung 6-8 sind die Pd $3d_{5/2}$ - (links) und Pd $3p_{3/2}/O 1s$ Rumpfniveauspektren (rechts) zu unterschiedlichen Zeitpunkten des Oxidationsverlaufs dargestellt (Messzeit/Spektrum: 5 min).

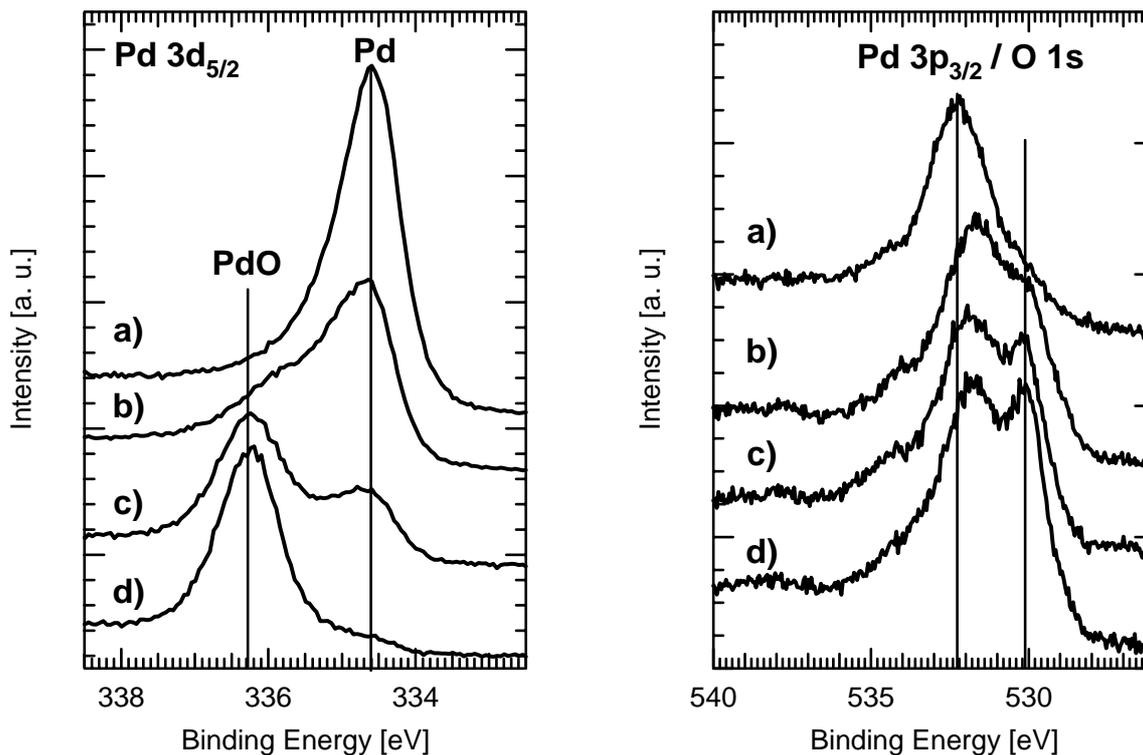


Abbildung 6-8: Pd 3d_{5/2}- (links), Pd 3p_{3/2}- und O 1s-Spektren (rechts) bei $T_{probe} = 623$ K und a) 0.37 mbar H₂O, b) 0.37 mbar H₂O + 0.13 mbar O₂, c) wie (b) 20 min später, d) ohne H₂O: 0.13 mbar O₂ und 20 Minuten später. $h\nu = 610$ eV (Pd 3d_{5/2}); $h\nu = 525$ eV (Pd 3p_{3/2} – O 1s); $\vartheta = 0^\circ$.

Bei reinem Wasserdampfdruck (a) liegt bei 623 K ausschließlich metallisches Palladium vor. Es wird ein Palladiumpeak bei $E_B(\text{Pd } 3d_{5/2}) = 334.6$ eV beobachtet. Die verglichen mit Leisenberger und Lundgren [78,80] um $\sim 0.3 \pm 0.05$ eV niedrigere Bindungsenergie des metallischen Zustands beruht auf geringfügig unterschiedlichen Energiekalibrierungen der Spektrometer.

Da die Messungen aufgrund der geringen kinetischen Energien ($E_{Kin}(\text{Pd } 3d_{5/2}) = 271.5\text{--}277.5$ eV) sehr oberflächensensitiv sind, kann durch die Abwesenheit eines weiteren Pd 3d_{5/2}-Peaks in Spektrum (d) in Abbildung 6-8 ein Oberflächenoxidpeak, der mit dem metallischen Peak in (a) überlappen könnte, ausgeschlossen werden. Nach Zugabe von Sauerstoff in (b) und (c) wird das Palladium innerhalb von 40 Minuten sukzessive zu PdO („Ox-4“) oxidiert. Der Oxidpeak liegt bei $E_B(\text{Pd } 3d_{5/2}) = 336.3$ eV. Die Peakverschiebung $\Delta E_B(\text{Pd } 3d_{5/2}) = 1.7$ eV zwischen den beiden Zuständen ist um ~ 0.2 bis 0.3 eV größer als die Verschiebung aus vergleichbaren Messungen von E.H. Voigt [81] und M. Brun [76]. Die Ursache für diese Differenz beruht vermutlich auf der unterschiedlichen Oberflächensensitivität der Messungen,

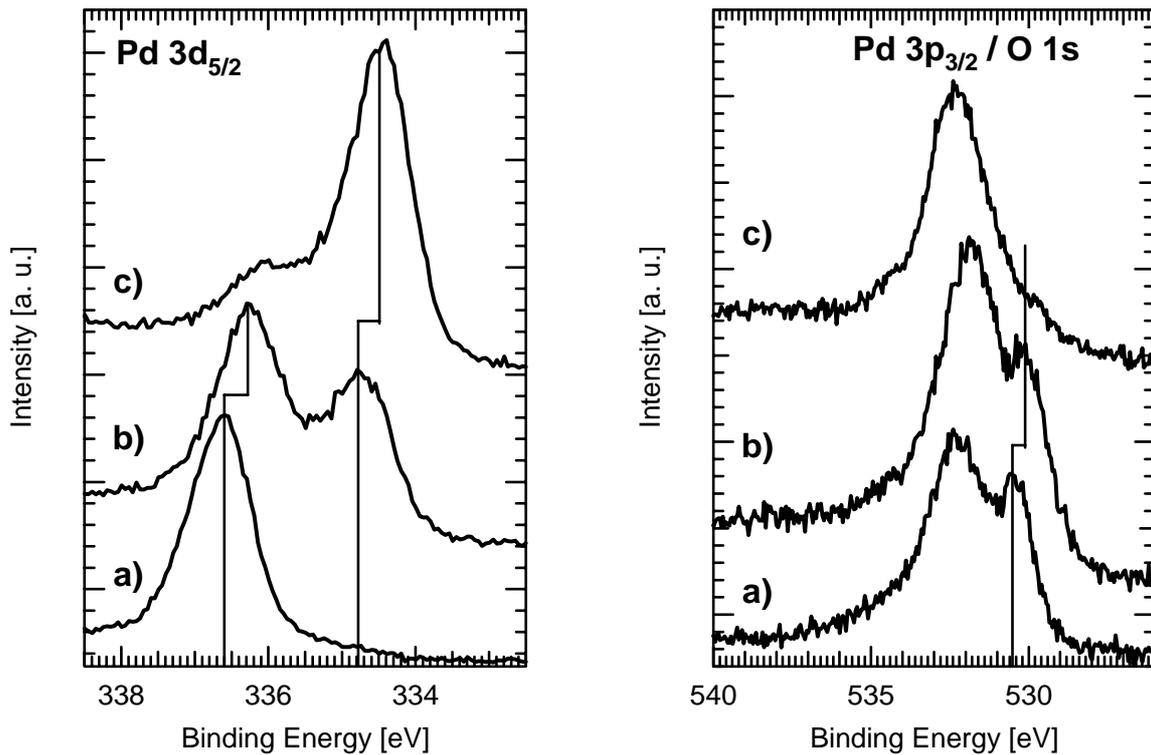


Abbildung 6-9: Pd 3d_{5/2}- (links), Pd 3p_{3/2}- und O 1s-Spektren (rechts) während der sukzessiven Temperaturerhöhung. a) UHV, $T_{\text{Probe}} = 363 \text{ K}$; b) UHV, $T_{\text{Probe}} = 598 \text{ K}$; c) 0.37 mbar H₂O, $T_{\text{Probe}} = 623 \text{ K}$. $h\nu = 525 \text{ eV}$ (Pd 3d_{5/2}); $h\nu = 610 \text{ eV}$ (Pd 3p_{3/2} / O 1s); $\vartheta = 0^\circ$.

die in unserem Experiment zu einer starken Dominanz des Oberflächenpeaks relativ zum Volumenpeak führt. Nach Tabelle 6-2 liegt die Bindungsenergie des metallischen Oberflächenpeaks um 0.2-0.3 eV niedriger als die des Volumenpeaks, was die gemessene Differenz zwischen den Peakpositionen der beiden Oxidationszuständen erklärt. Nach Beenden der Wasserdampfzufuhr in Spektrum d) ist die Probe schließlich nach weiteren 20 Minuten innerhalb des Bereichs der Ausdringtiefe der emittierenden Elektronen [$E_{\text{Kin}}(75 \text{ bis } 190 \text{ eV}) \rightarrow d(3l_s) \sim 1.7 \text{ bis } 2.6 \text{ nm}$] zu PdO („Ox-4“) oxidiert. Der metallische Palladiumpeak ist nun fast vollständig verschwunden. In den Pd 3p_{3/2} / O 1s-Spektren (rechts) ist mit zunehmender Oxidation ein anwachsender Peak bei $E_{\text{B}}(\text{O } 1s) = 530.1 \text{ eV}$ zu beobachten. Die Position des Pd 3p_{3/2}-Peaks scheint entgegen der Pd 3d_{5/2}-Rumpfniveaushiftung ($\Delta E_{\text{B}}(\text{Pd } 3d_{5/2}) = 1.7 \text{ eV}$, s.o.) unverändert.

PdO zerfällt im UHV bei $\sim 590 \text{ K}$ [79], das heißt unterhalb der hier vorliegenden Proben-temperatur. Die in Abbildung 6-9 dargestellten Pd 3d_{5/2}- (links) und Pd 3p_{3/2} / O 1s- (rechts) Spektren wurden anschließend, nach erfolgter Oxidation der Probe bei 623 K, im Vakuum bei Temperaturen von (a) 363 K und (b) 598 K gemessen. Darauf folgend wurde bei (c) 623 K

ein Wasserdampfdruck $p(\text{H}_2\text{O}) = 0.37 \text{ mbar}$ eingestellt. In der Pd $3d_{5/2}$ -Region ist zu beobachten, dass bei 598 K im UHV das PdO partiell zerfallen ist. Metallische und oxidische Schichten sind koexistent. Nach Einstellen des Wasserdampfdrucks bei 623 K (c, links) ist das PdO weitgehend zerfallen. Der Oxidpeak im Pd $3p_{3/2}$ / O 1s-Spektrum (c, rechts), welches im Anschluss an Pd $3d_{5/2}$ gemessen wurde, ist schließlich vollständig verschwunden. PdO („Ox-4“) ist also bei 623 K nur in Anwesenheit von der O_2 -Gasphase stabil, in Übereinstimmung mit der Literatur [79].

Der Vergleich der Spektren in Abbildung 6-8 und Abbildung 6-9 zeigt eine Abhängigkeit der Positionen der Oxidpeaks von der Anwesenheit der Gasphase. Im ersteren Fall bleiben die Peakpositionen der metallischen sowie oxidischen Phase während der Oxidation unverändert. Obwohl ein Übergang von einer leitenden Phase zu einem Isolator vollzogen wird, wird die durch den Photoemissionsprozess erzeugte Ladung von den in der Gasphase emittierten Elektronen weitgehend neutralisiert. Im UHV findet diese Entladung der Probe nicht statt. Aus diesem Grund beobachten wir in Abbildung 6-9 eine Verschiebung der Positionen der Oxidpeaks als Folge der PdO-Zersetzung und der daraus resultierenden Veränderung der Leitfähigkeit in den oberflächennahen Bereichen. Die aufgrund der Probenaufladung gemessene Bindungsenergieverschiebung zwischen metallischer und oxidischer Phase beträgt $\Delta E_B(\text{Ladung}) = 0.5 \text{ eV}$. M. Brun et al. [76] fanden zum Vergleich aufgrund der Aufladung von PdO unter Verwendung von Mg K_α -Strahlung eine Verschiebung von $\Delta E_B(\text{Ladung}) = 0.2 \text{ eV}$. Diese hängt neben der Leitfähigkeit der Oberfläche von dem Photonenstrom und der Photonenenergie ab. Die hier präsentierten Ergebnisse zeigen, dass das Problem der Aufladung von Isolatoren in Anwesenheit einer geringfügig ionisierten Gasphase unterdrückt werden kann. Messungen im Feinvakuum (10^{-3} bis 1 mbar) erweitern somit den Anwendungsbereich der Photoelektronenspektroskopie bezüglich der untersuchbaren Materialien (z.B. Isolatoren, Pulver, nicht leitend verbundene Komponenten, etc).

6.3.3 Oxidation von Pd(111) bei Drücken von $1 \cdot 10^{-6}$ bis 0.5 mbar

Die Untersuchung der Wechselwirkung von Pd(111) mit Sauerstoff erweist sich aufgrund der Überlappung der Pd $3p_{3/2}$ - und O 1s-Rumpfniveaus als schwierig. In Abbildung 6-10 sind XP- und Auger-Spektren der Regionen Pd $3d_{5/2}$, Pd $3p_{3/2}$ und O-KLL für eine bei 300 K mit Sauerstoff gesättigte Pd(111)-Oberfläche dargestellt. Die dort abgebildeten Messdaten [83] wurden am Lehrstuhl PC-II bei 100 K an einer hochauflösenden XPS-Apparatur (SCIENTA) gemessen, die in Ref. [84] beschrieben ist. Die fettgedruckten Spektren in (a) und (c) zeigen jeweils die saubere Pd(111)-Oberfläche. Nach Adsorption des Sauerstoffs bei 300 K

($\Theta_{\text{Ox-1}} = 0.25 \text{ ML}$) kann in den Pd $3d_{5/2}$ -Spektren bei dem Emissionswinkel $\vartheta = 0^\circ$ (normale Emission) nur eine geringe Dämpfung des Signals beobachtet werden [Abbildung 6-10(a)]. Die erhöhte Oberflächensensitivität lässt jedoch bei $\vartheta = 80^\circ$ eine deutliche Intensitätsabnahme und Peakverbreiterung erkennen. Letztere wird durch einen zusätzlichen oxidischen Peak bei ca. $\geq 335.7 \text{ eV}$ verursacht. Die Pd $3p_{3/2}$ -Spektren (c) zeigen ebenfalls, dass erst bei einem Emissionswinkel $\vartheta \geq 45^\circ$ das O $1s$ -Signal des chemisorbierten Sauerstoffs ($E_B = 529.5 \text{ eV}$) deutlich aufzulösen ist. Eine Analyse der sich überlappenden Pd $3p_{3/2}$ und O $1s$ -Regionen kann jedoch trotzdem unter Zuhilfenahme des Pd $3p_{1/2}$ -Peaks durchgeführt werden. Unter der Annahme, dass sich die Pd $3p_{3/2}$ - und Pd $3p_{1/2}$ -Rumpfniveaus analog verhalten, können die Fitparameter und Peaklagen bei gleichbleibender Linienform aus der Pd $3p_{1/2}$ -Region zur Auswertung der Pd $3p_{3/2}$ / O $1s$ -Spektren übernommen werden. Dabei wurde eine geringfügige Variation der FWHM zugelassen. Die Bindungsenergie­differenz zwischen den beiden Rumpfniveaus beträgt $\Delta E_B = 27.77 \text{ eV}$. Dieses Verfahren wurde von Pedocchi *et al.* [85] zur Untersuchung der CO-Adsorption auf Palladium vorgeschlagen.

Die Messungen an der hochauflösenden XPS-Apparatur und die zugehörige Datenauswertung zeigen aber, dass im Fall von geringen Sauerstoffbedeckungen ($\leq 0.25 \text{ ML}$) unter den experimentellen Bedingungen dieser Arbeit ($h\nu = 1486.6 \text{ eV}$, $\vartheta = 0^\circ$) die Analyse der Pd $3d_{5/2}$ - und Pd $3p_{3/2}$ -Spektren aufgrund der geringen Oberflächensensitivität ungenau ist und nur bei größeren Sauerstoffmengen unter Berücksichtigung eines angemessenen systematischen Fehlers verlässliche Ergebnisse liefern kann. Aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit die Sauerstoffbedeckung, bzw. der Oxidationsgrad, hauptsächlich anhand der O-KLL Auger-Region im Energiebereich $E_{\text{Kin}} = 486.6$ bis 526.6 eV untersucht. In den O-KLL Auger-Spektren wird nur eine geringfügige Abhängigkeit der Peakform für Emissionswinkel von $\vartheta = 0^\circ$ und 45° beobachtet [s. Abbildung 6-10(b)].

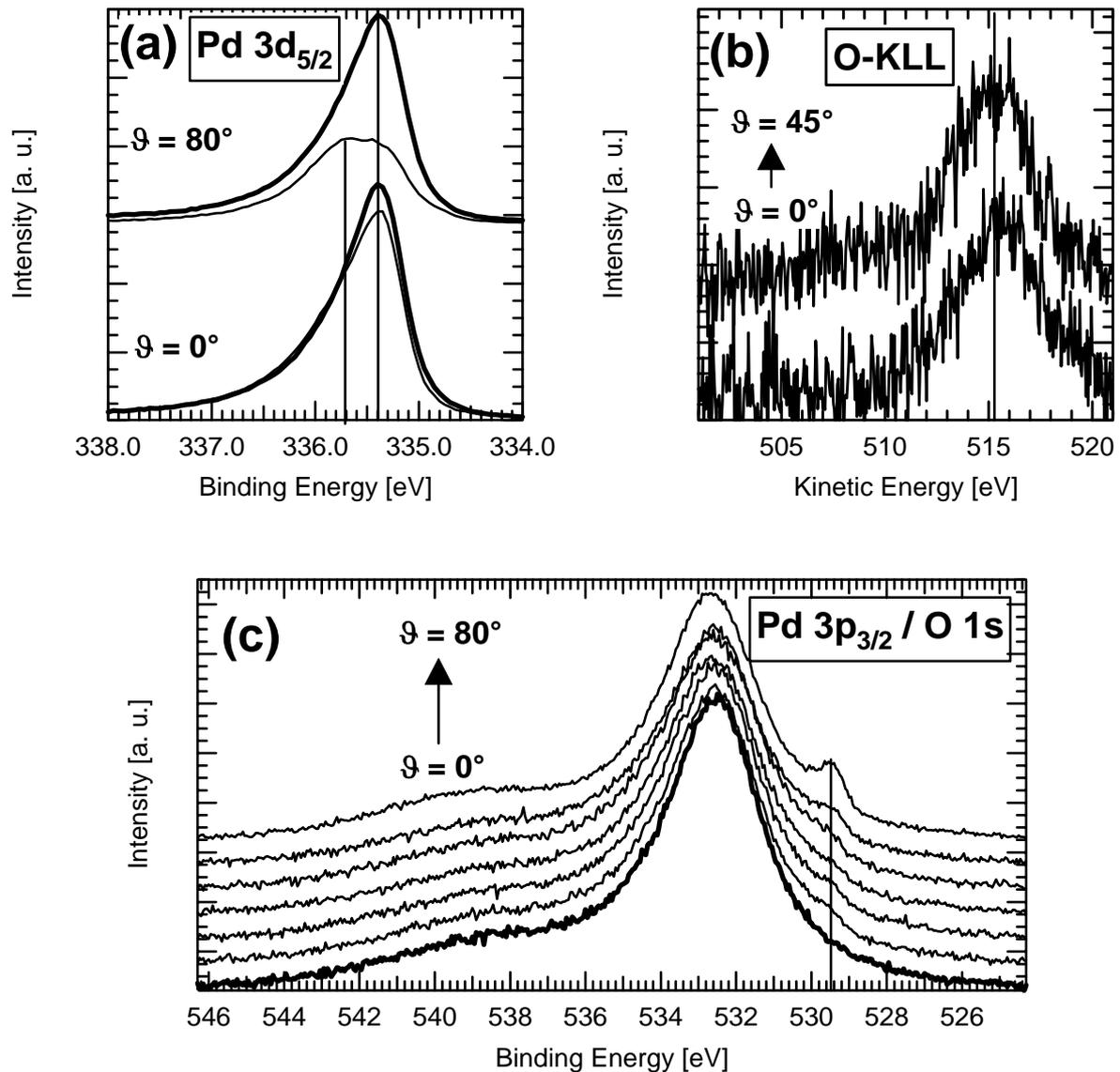


Abbildung 6-10: Winkelabhängige Spektren der Sauerstoffsättigungsbedeckung ($\Theta_O = 0.25$ ML) bei 300 K auf Pd(111). (a) Pd $3d_{5/2}$ XP-Spektren, (b) O-KLL Auger-Spektren (c) Pd $3p_{3/2}$ XP-Spektren ($\vartheta = 0^\circ, 15^\circ, 30^\circ, 45^\circ, 60^\circ, 80^\circ$). In (a) und (c) markieren die fettgezeichneten Spektren ($\vartheta = 0^\circ$) die unbedeckte Pd(111)-Oberfläche. Monochromatisierte Röntgenquelle Al K_α ($h\nu = 1486.6$ eV), $T_{Probe} = 100$ K [83,84].

6.3.3.1 Sauerstoff auf Pd(111)

Chemisorbierter Sauerstoff ist auf Pd(111) schon bei 300 K sehr aktiv und reagiert bei $2 \cdot 10^{-10}$ mbar innerhalb der Messzeiten (30 – 60 Minuten) mit dem Restgas (hauptsächlich CO) zu CO_2 . Aus diesem Grund können im UHV innerhalb dieser Messzeiten quantitative Aussagen hinsichtlich unterschiedlich präparierter Sauerstoffbedeckungen nicht erzielt werden. Höhere Sauerstoffdrücke kompensieren das Abreagieren des chemisorbierten

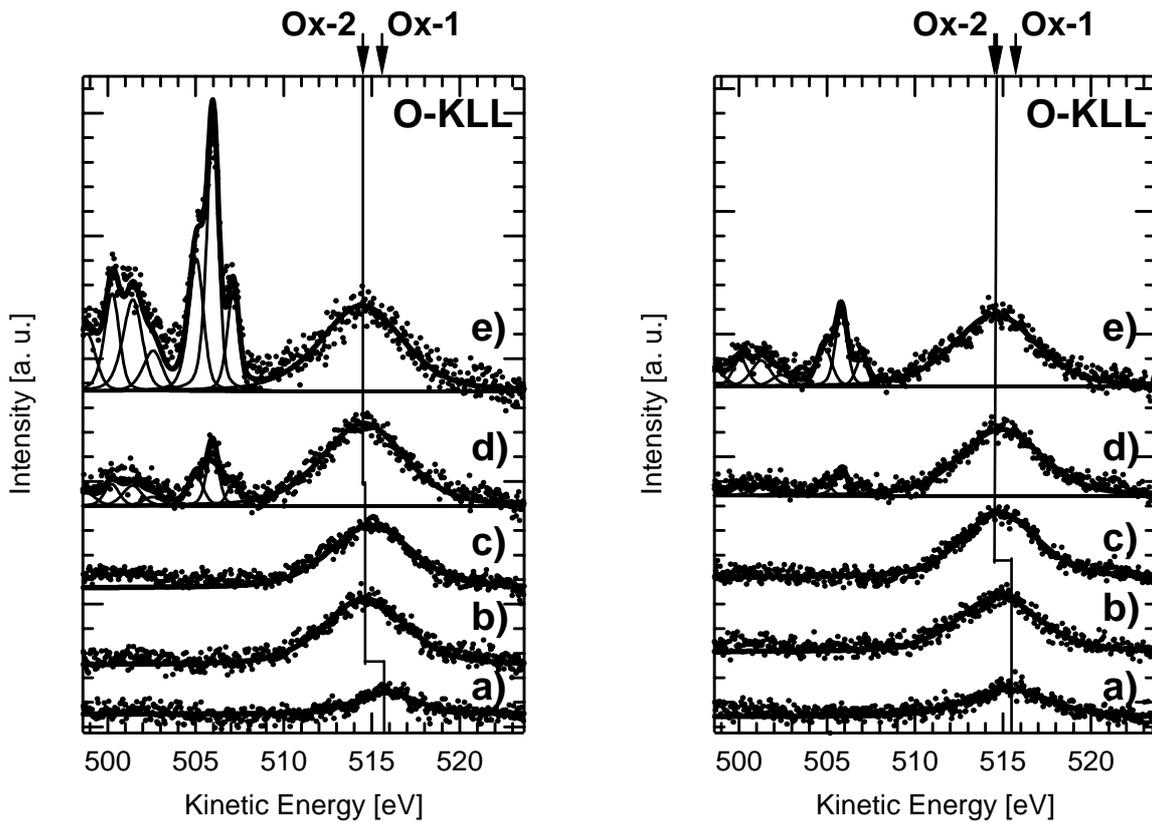


Abbildung 6-11: O-KLL Auger-Spektren bei unterschiedlichen Sauerstoffdrücken unter Verwendung der Hintergrunddosierung [links: $p_0 =$ a) $1.6 \cdot 10^{-6}$, b) $2 \cdot 10^{-4}$, c) $2.5 \cdot 10^{-3}$, d) 0.1 und e) 0.5 mbar] und der Strahldosierung [rechts: $p_{\text{beam}}(\text{density})$ bzw. (p_{inlet}) = a) $4 \cdot 10^{-4}$ (35), b) $7 \cdot 10^{-4}$ (70), c) $1.9 \cdot 10^{-2}$ (200), d) $5.4 \cdot 10^{-2}$ (300) und e) 0.18 (500) mbar].

Sauerstoffs mit dem Restgas und ermöglichen eine Untersuchung der Druck- und Bedeckungsabhängigkeit. Bei höheren Drücken kann die Kontamination des angebotenen Gases durch Kohlenwasserstoffe eine Rolle spielen. Diese und mögliche Zerfallsprodukte sind bei 300 K wenig reaktiv und vergiften daher die Oberfläche. Aus diesem Grund wurden die in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen bei 500 K durchgeführt. Bei dieser Temperatur wird bei Sauerstoffdrücken von $1 \cdot 10^{-9}$ bis 1 mbar eine Oberfläche ohne Kohlenstoffverunreinigungen auch nach längeren Messzeiten sichergestellt, das heißt C oder C_xH_y reagiert mit O zu CO oder CO_2 , welche von der Oberfläche desorbieren. Für die Auswertung der Spektren wurde der lineare Anstieg des Untergrundes sowie der Shirley-Untergrund abgezogen. Im weiteren wurden die Spektren bezüglich der durch die Alterung der Röntgenquelle und Channeltrons verursachten Abnahme der Zählrate normiert. Die Drucknormierung erfolgte anhand der in Kapitel 5.2 experimentell bestimmten Parameter.

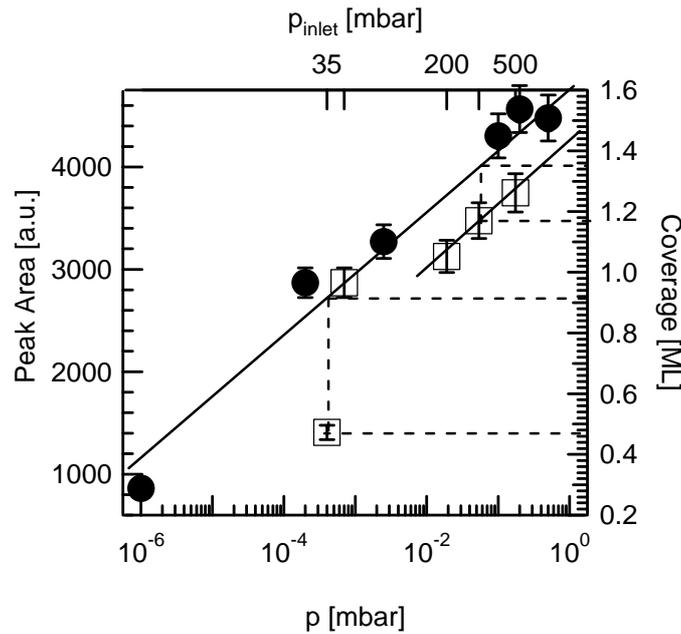


Abbildung 6-12: Peakflächen der O-KLL Auger-Spektren abzüglich des Gasphasenanteils unter Verwendung der Hintergrunddosierung [$p = p_0$] (●) und der Strahldosierung [p_{inlet} bzw. $p = p_{beam}(density)$] (□).

Abbildung 6-11 zeigt O-KLL Auger-Spektren unter Verwendung der Hintergrunddosierung im Druckbereich von a) $p_0 = 1 \cdot 10^{-6}$ bis e) 0,5 mbar (links) und der Strahldosierung (rechts). Die bei der Strahldosierung verwendeten Einlassdrücke $p_{inlet} =$ a) 35 bis e) 500 mbar entsprechen lokalen Drücken auf der Probe $p_{beam}(density) =$ a) $4 \cdot 10^{-4}$ bis e) 0,18 mbar (s. Kapitel 5.3.3). Der chemisorbierte Sauerstoff „Ox-1“ ist als Peak im Bereich $E_{Kin} = 515,7 \pm 0,2$ eV zu sehen. Mit zunehmender Bedeckung verschiebt der gemessene Peak aufgrund der Bildung des Oberflächenoxids „Ox-2“ bei $514,4 \pm 0,2$ eV um $\Delta E_{Kin} = -1,3$ eV und verbreitert von FWHM = 4,2 zu 5,5 eV. Ab $p_0 = 0,1$ mbar (Hintergrunddosierung) bzw. $p_{inlet} = 300$ mbar (Strahldosierung) sind zusätzlich die Sauerstoff-Gasphasen-Augersignale ($E_{Kin} < 508$ eV) zu erkennen. Die Gasphasenpeaks wurden mit den Parametern (Flächenverhältnis, Peakabstände und Halbwertsbreiten) der in Kapitel 5.3.1 diskutierten Gasphasenspektren gefittet.

Die Peakflächen der Adsorbatphase sind in Abbildung 6-12 als Funktion des Drucks $p = p_0$ (Hintergrunddosierung) und $p = p_{beam}(density)$ (Strahldosierung) aufgetragen. Den Messpunkten der Experimente mit Strahldosierung ist auf der oberen Skala der Einlassdruck p_{inlet} zugeordnet. Legt man in Abbildung 6-12 für die Bedeckungszunahme eine Trendlinie durch die Daten der Hintergrunddosierung, weichen diejenigen der Strahldosierung von den anhand dieser Linie zu erwartenden Werten zum Teil auffällig ab. Während die Bedeckungen im Druckbereich $p_{inlet} = 200$ bis 500 mbar verglichen mit der Trendlinie ca. 0,2 ML zu niedrig

ausfallen, weicht die Bedeckung bei $p_{\text{inlet}} = 35$ mbar wesentlich stärker ab. Im nächsten Kapitel werden wir sehen, dass die Reaktivität für Hintergrund- und Strahldosierung bei gleichen Drücken $p_0 = p_{\text{beam}}(\text{density})$ verschieden sein kann. Somit ist nicht verwunderlich, dass auch das Adsorptionsverhalten trotz gleicher nomineller Auftreffrate zwischen den beiden Dosierungsmöglichkeiten variiert. Die Dämpfung der Pd $3d_{5/2}$ -Peaks ist bei normaler Emission ($\vartheta = 0^\circ$) für die unterschiedlichen Bedeckungen des Oberflächenoxids (Abbildung 6-12) $\leq 5\%$. Die Peakform bleibt unverändert (Spektren nicht gezeigt). Die experimentellen Bedingungen erlauben keine Auflösung des von Lundgren *et al.* [80] beschriebenen Pd $3d_{5/2}$ -Oberflächenoxidpeaks („Ox-2“) bei 336.2 eV. Die Zersetzung bzw. Desorption des Oberflächenoxids („Ox-2“) wird nach Tempern der Probe bei 850 K (vergl. Tabelle 6-2) für alle Bedeckungen beobachtet. Im Gegensatz zum Volumenoxid „Ox-4“ (s. Kapitel 6.3.2) ist das Oberflächenoxid („Ox-2“) bei 623 K im UHV stabil.

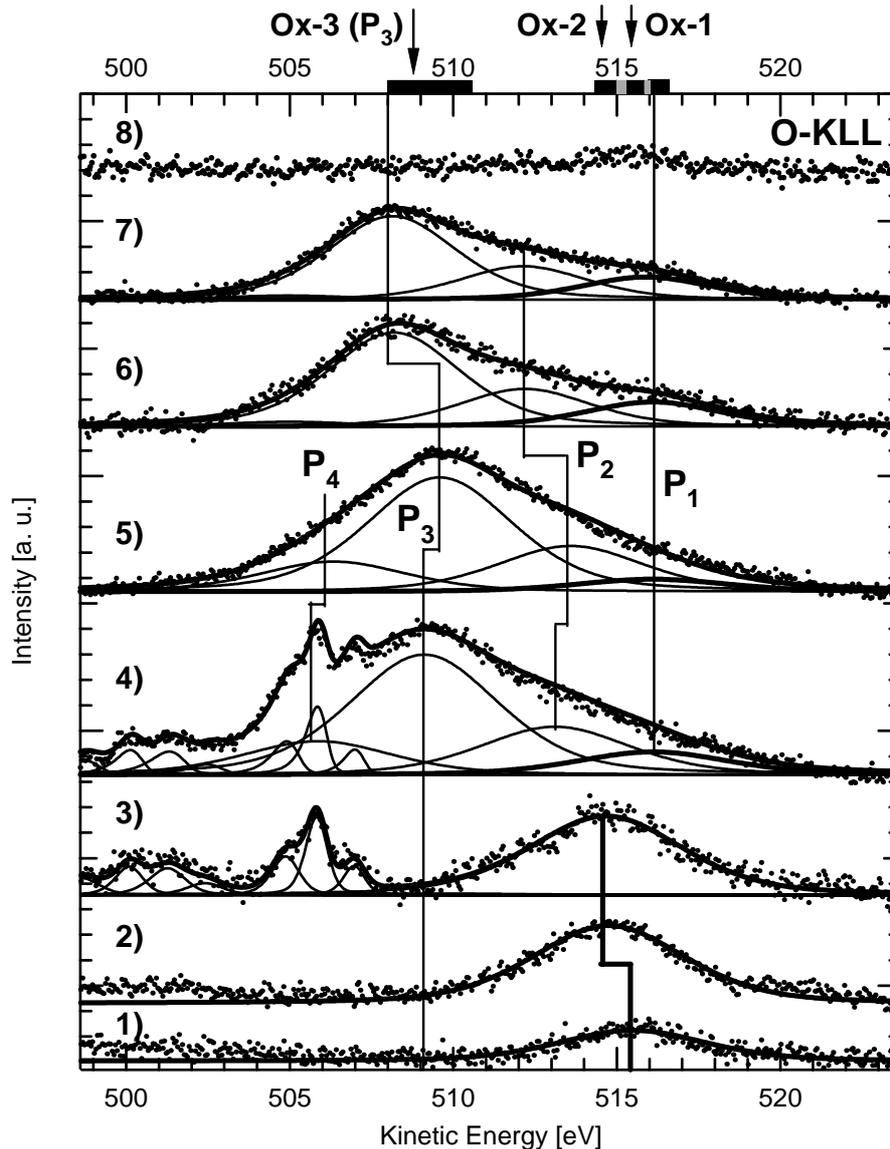


Abbildung 6-13: O-KLL Auger-Spektren ($T_{\text{Probe}} = 500 \text{ K}$). Hintergrunddosierung mit (1) $p_{\text{O}}(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$ und (2) $p_{\text{O}}(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$; Strahldosierung mit (3) $p_{\text{inlet}}(\text{O}_2) = 500 \text{ mbar}$, (4) $p_{\text{inlet}}(\text{O}_2 + \text{H}_2) = (500 + 40) \text{ mbar}$, anschließende Messungen im UHV (5) und nach sukzessivem Heizen auf (6) 850, (7) 950 und (8) 1000 K.

6.3.3.2 Sauerstoff und Wasserstoff auf Pd(111)

Während im Fall der reinen Sauerstoffdosierung zwischen Hintergrund- und Strahldosierung kein Unterschied in der chemischen Natur des Oberflächenoxids festzustellen ist, beobachten wir deutliche Unterschiede im Fall von Sauerstoff-Wasserstoff Gasgemischen. Im Fall der Hintergrunddosierung reagiert Sauerstoff mit Wasserstoff bei der Probentemperatur von 500 K zu Wasser. Es werden anhand hier nicht gezeigter Spektren Sauerstoffbedeckungen

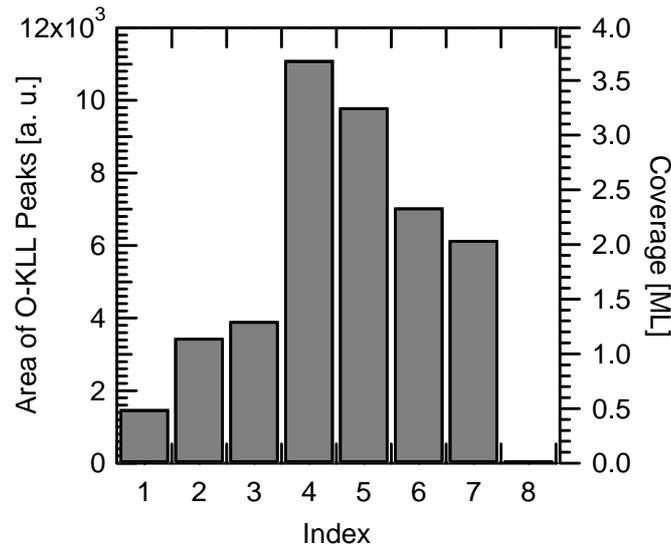


Abbildung 6-14: Peakflächen $\sum P_n$ ($n = 1..4$) der in Abbildung 6-13 von 1 bis 8 indizierten O-KLL Auger-Spektren.

von $\Theta_{\text{O}} \leq 0.17$ und 0.1 ML für Mischungsverhältnisse von $p(\text{O}_2)/p(\text{H}_2) = 25$ (Gesamtdruck $p_0 = 1 \cdot 10^{-2}$ mbar) und 1 ($p_0 = 4 \cdot 10^{-4}$ mbar) beobachtet. Für $p(\text{O}_2)/p(\text{H}_2) = 500$ ($p_0 = 1 \cdot 10^{-1}$ mbar) und größer wird keine Veränderung in der Bedeckung gegenüber dem reinen Sauerstoffangebot beobachtet. Die Situation ändert sich bei Strahldosierung, wenn Wasserstoff dem Sauerstoffstrahldruck hinzugefügt wird. In Abbildung 6-13 sind O-KLL Auger-Spektren einer Messreihe aufgetragen, in der von 1) $p_0 = 1 \cdot 10^{-6}$ bis 3) $p_{\text{inlet}} = 500$ mbar sukzessive der Sauerstoffdruck erhöht wurde. Dabei bildet sich das Oberflächenoxid „Ox-2“ ($E_{\text{Kin}} = 514.5$ eV).

Anschließend wurde der Strahleinlassdruck um 40 mbar Wasserstoff (4) erhöht. Als Folge wird das Oberflächenoxid „Ox-2“ durch eine neue Spezies ersetzt, die als breiter Peak mit einem Maximum im Bereich zwischen 508 und 510 eV beobachtet wird. Diese Spezies wird in Anlehnung an die Ergebnisse von Weissman-Wenocur und Leisenberger [78,82] als „Ox-3“ bezeichnet. Dieser Zustand ist im UHV bei 500 K stabil und kann anhand von vier Peaks gefittet werden. Die Position des ersten Peaks P_1 ($E_{\text{Kin}} = 515.8 \pm 0.1$ eV) ist in allen Spektren dieser Modifikation nahezu unverändert. Die konstante Peakposition im Energiebereich der Spezies „Ox-1“ und „Ox-2“ deutet darauf hin, dass es sich bei diesem Peak (P_1) um eine oberflächeterminierende Spezies handeln könnte. Die drei weiteren Peaks P_2 bis P_4 verhalten sich bezüglich der Energieverschiebung und dem Flächenverhältnis zueinander zunächst konstant ($P_3/P_2 = 2.5$ ($\Delta E = 3.2$ eV), $P_3/P_4 = 3.6$ ($\Delta E = 4$ eV)). Lediglich die absolutenergetische Position dieser Peakgruppe (P_2 - P_4) ändert sich zwischen dem

Spektrum (4) während des Gaseinlasses und der anschließenden Messung im UHV (5) um $\Delta E_{\text{Kin}} = 0.4 \text{ eV}$. Nach dem Tempern bis 850 [Spektrum 6)] und 950 K [Spektrum 7)] schieben P_2 und P_3 gemeinsam um $\Delta E_{\text{Kin}} = -1.4 \text{ eV}$. Der Tatbestand, dass Peak P_4 nach dem Tempern bis 850 K verschwindet, lässt eine Modifikation des Oxids bei dieser Temperatur vermuten. Bei einer Proben temperatur von 1000 K hat sich Spezies „Ox-3“ vollständig zersetzt. Betrachten wir in Abbildung 6-14 die gesamten Peakflächen der in Abbildung 6-13 mit 1 bis 8 indizierten O-KLL Auger-Spektren ohne die Gasphasenpeaks, beobachten wir für die frisch präparierte „Ox-3“ Spezies [Spektrum 5)] eine 2.45 mal höhere Intensität gegenüber der Gleichgewichtsbedeckung von „Ox-2“ bei reinem Sauerstoffangebot $p_{\text{inlet}}(\text{O}_2) = 500 \text{ mbar}$ (3). Nach Tempern sinkt die Intensität der „Ox-3“-Spezies auf 71 % (Spektrum 6, 850 K) bzw. 61 % (Spektrum 7, 950 K) ab. Die Temperatur der Desorption, bzw. Zersetzung der Spezies „Ox-3“ unterscheidet sich damit deutlich von der Desorptionstemperatur (780 K) des bei 500 K und reinem Sauerstoffangebot präparierten Oberflächenoxids („Ox-2“).

- **Variation der Sauerstoff- und Wasserpartialdrücke**

Um die genauen experimentellen Bedingungen, die zur Bildung der Spezies „Ox-3“ führen, herauszufinden, wurden die Sauerstoff- und Wasserstoffpartialdrücke variiert. Dabei wurde vor dem Zudosieren von Wasserstoff nur Sauerstoff angeboten (1.), um die Bildung der Spezies „Ox-3“ ohne Wasserstoff auszuschließen. Anschließend wurden die Proben jeweils sukzessive (2.) während der Zugabe von Sauerstoff und Wasserstoff (s. Abbildung 6-15), (3.) dem wiederholten Dosieren von Sauerstoff ohne Wasserstoff und (4.) schließlich im UHV vermessen (s. Abbildung 6-18). Die Dosierzeiten waren jeweils identisch (15 Minuten) und die Proben temperatur betrug jeweils $T_{\text{Probe}} = 500 \text{ K}$. Da während der Messungen (12 Minuten) keine Veränderungen der jeweiligen Oberflächenbedeckungen beobachtet werden konnten, ist davon auszugehen, dass sich die untersuchten Systeme im Gleichgewicht befanden. Abbildung 6-15 zeigt O-KLL Auger-Spektren (a – h) während gleichzeitiger Dosierung von Sauerstoff ($p_{\text{inlet}}(\text{O}_2) = 35 \text{ bis } 500 \text{ mbar}$) und Wasserstoff ($p_0(\text{H}_2) = 5 \cdot 10^{-6} \text{ bis } 1 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$, $p_{\text{inlet}}(\text{H}_2) = 40 \text{ bis } 190 \text{ mbar}$). Das Oberflächenoxid „Ox-2“ wurde mit einem Peak und die Spezies „Ox-3“ mit vier Peaks (P_1 - P_4) gefittet. Unter den Bedingungen b) bis d) in Abbildung 6-15 liegen explizit beide Spezies koexistent vor. Da bei diesen Mischphasen eine Trennung der Peaks „Ox-2“ und P_1 der Spezies „Ox-3“ nicht sinnvoll ist, wurde in der Fitprozedur nur ein Peak für die unterschiedlichen Zustände in diesem Energiebereich verwendet. Der daraus entstehende Fehler ist für die nachfolgende Diskussion vernachlässigbar.

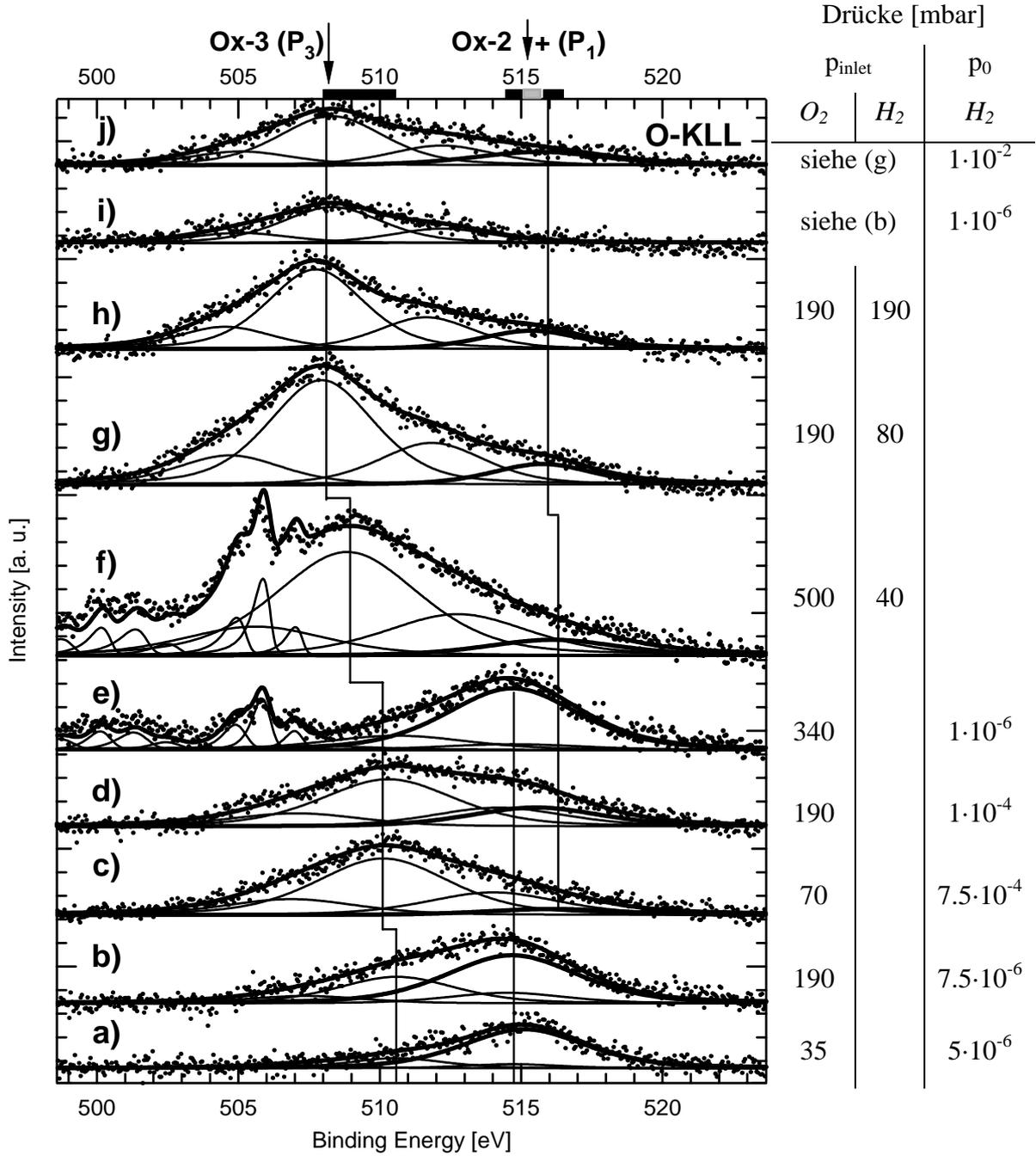


Abbildung 6-15: O-KLL Auger-Spektren während der O₂-Strahldosierung und gleichzeitiger H₂-Strahl- bzw. Hintergrunddosierung; $T_{\text{probe}} = 500 \text{ K}$.

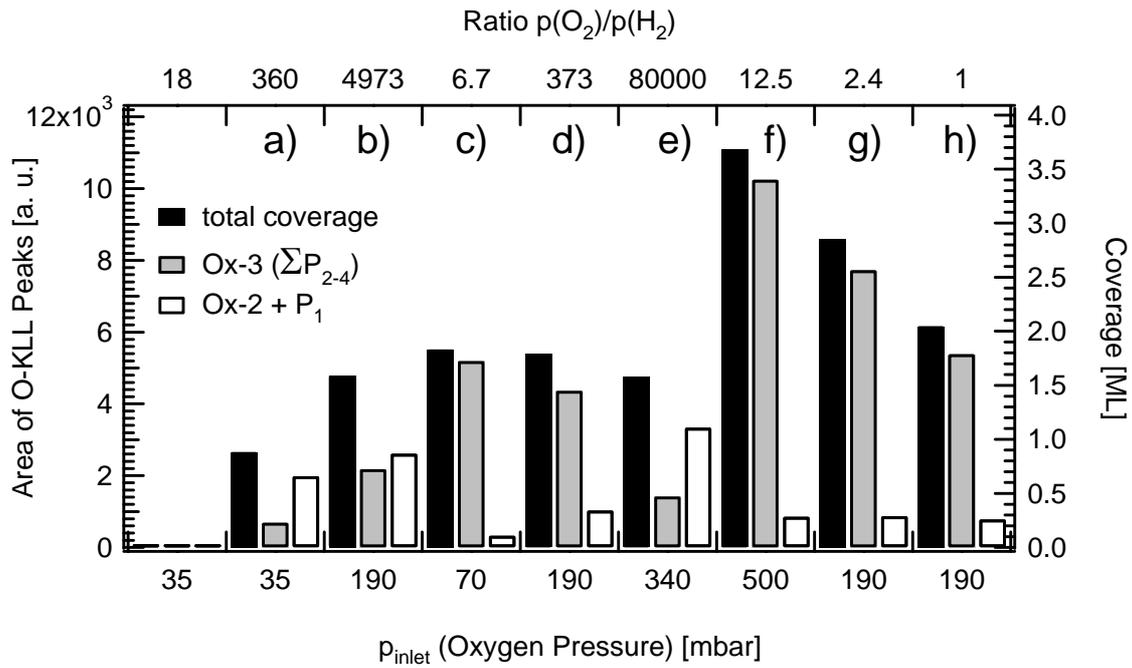


Abbildung 6-16: Peakflächen der O-KLL Auger-Spektren (UHV) aus Abbildung 6-15: Gesamtbedeckung (schwarz), Spezies „Ox-2+ P_1 “ (weiße Balken) und $\sum P_{2-4}$ der Spezies „Ox-3“ (graue Balken).

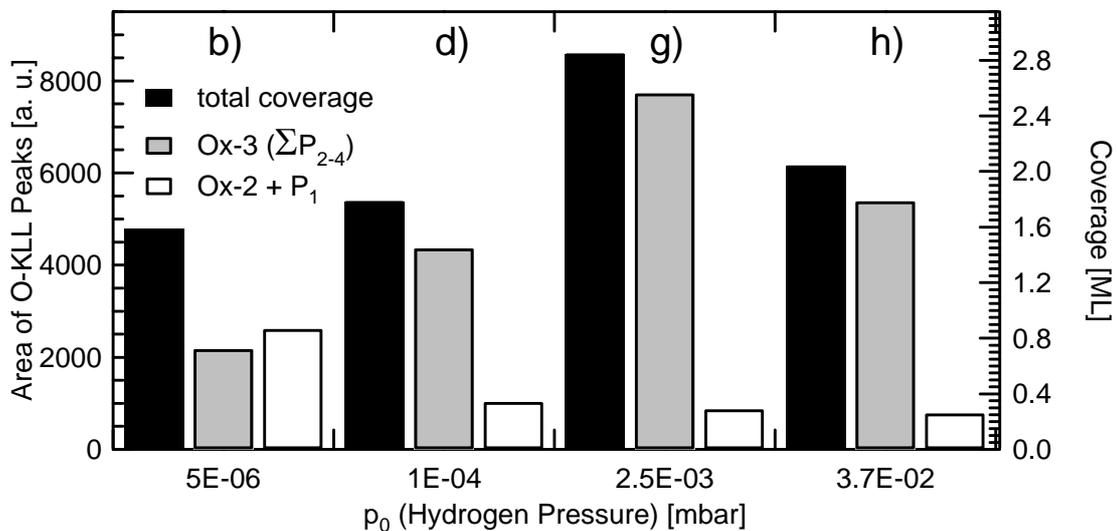


Abbildung 6-17: Peakflächen der O-KLL Auger-Spektren (s. Abbildung 6-15) für gleiche Einlassdrücke $p_{\text{inlet}}(\text{O}_2) = 190 \text{ mbar}$ (Strahldosierung) und unterschiedliche Wasserstoffdrücke; (b) und (d) Hintergrunddosierung; (g) $p_{\text{inlet}}(\text{H}_2) = 80 \text{ mbar}$ und (h) $p_{\text{inlet}}(\text{H}_2) = 190 \text{ mbar}$. In der Abbildung wurden anstatt der Einlassdrücke $p_{\text{inlet}}(\text{H}_2)$ die auf der Probe resultierenden Drücke $p_0 = p_2^*(\text{H}_2)$ verwendet. Gesamtbedeckung (schwarze Balken); „Ox-2+ P_1 “ (weiße Balken) und $\sum P_{2-4}$ der Spezies „Ox-3“ (graue Balken).

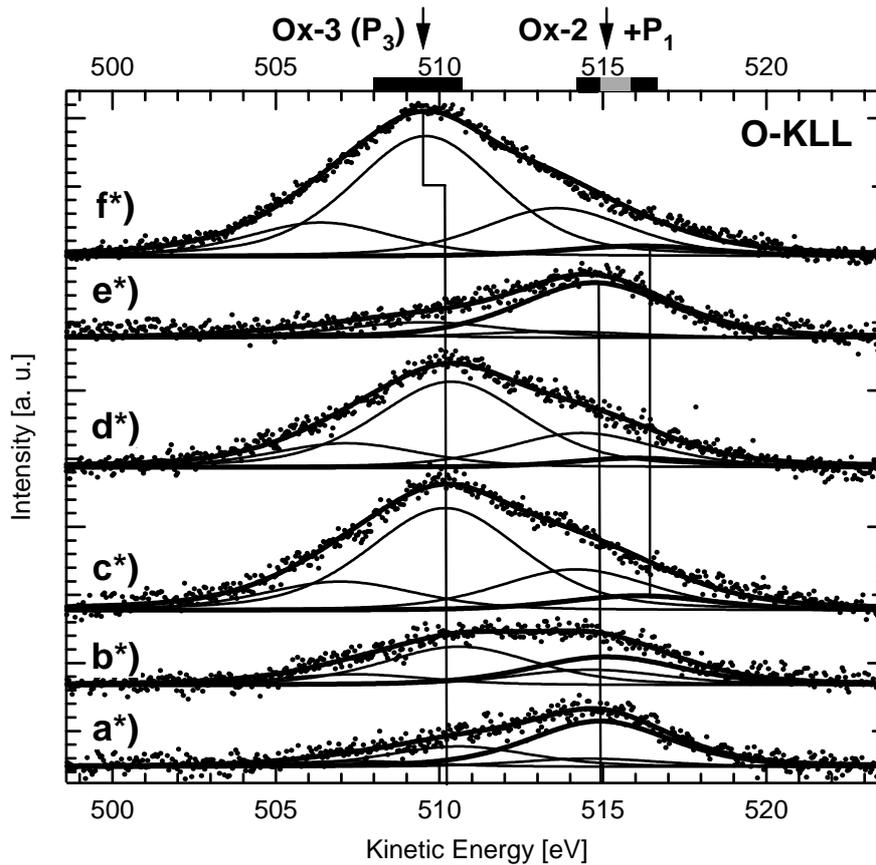


Abbildung 6-18: O-KLL Auger-Spektren (UHV) bei 500 K nach der sukzessiven Behandlung von Pd(111) mit Sauerstoff, Sauerstoff-Wasserstoff, Sauerstoff entsprechend der in Abbildung 6-15 aufgelisteten Partialdrücke.

Für die Ausbildung der Spezies „Ox-3“ sind zwei Parameter, der durch den O₂-Strahl erzeugte lokale Druck und das stöchiometrische Verhältnis zwischen Sauerstoff und Wasserstoff entscheidend. Die Probe für die Spektren (i) und (j) wurde entsprechend den Drücken der Spektren (b) und (g) präpariert und anschließend bei reinen Wasserstoffdrücken $p_0(\text{H}_2) = 1 \cdot 10^{-6}$ (i) bzw. $1 \cdot 10^{-2}$ mbar (j) untersucht. Während bei gleichzeitigem Sauerstoff- und Wasserstoffangebot bei 500 K (b) beide Spezies vorliegen, reagiert das Oberflächenoxid „Ox-2“ bei dieser Temperatur mit reinem Wasserstoff (10^{-6} mbar) vollständig weg; Spezies „Ox-3“ bleibt zurück. Wird wie im Fall des Spektrums (g) ausschließlich die Spezies „Ox-3“ hergestellt und anschließend bei einem Wasserstoffdruck $p_0(\text{H}_2) = 1 \cdot 10^{-2}$ mbar vermessen (j), stellen wir eine Abnahme der Intensität, aber keine Änderung der Peakform fest.

In Abbildung 6-16 sind die Gesamtpeakflächen der O-KLL Auger-Spektren aus Abbildung 6-15, sowie die gefitteten Peakflächen („Ox-2“ + P₁) und $\sum P_{(2-4)}$ („Ox-3“) als Balkendiagramm aufgetragen. Die untere Skala zeigt den O₂-Einlassdruck und die obere Skala das

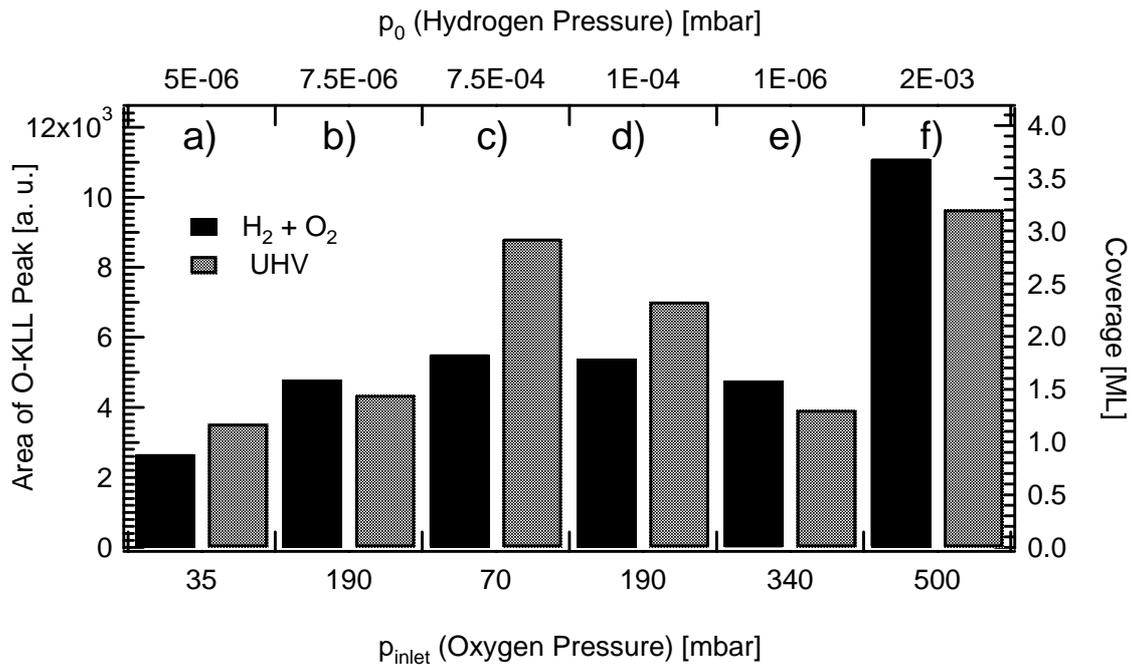


Abbildung 6-19: Auftragung der Peakflächen (Geambedeckungen an Sauerstoff) der O-KLL Auger-Spektren aus Abbildung 6-15 während der Sauerstoff- und Wasserstoffdosierung (graue Balken), sowie nach anschließender Nachbehandlung mit reinem Sauerstoff (s. Abbildung 6-18) bei den gleichen Drücken (schraffierte Balken).

Partialdruckverhältnis $p(\text{O}_2)/p(\text{H}_2)$. Wie schon erwähnt, ist der Ausbildungsgrad der Spezies „Ox-2“ sowohl vom O_2 -Strahldruck wie auch vom Partialdruckverhältnis abhängig. Betrachten wir die beiden unterschiedlichen Partialdruckverhältnisse bei gleichem Einlassdruck $p_{\text{inlet}}(\text{O}_2) = 35$ mbar, so reagiert der chemisorbierte Sauerstoff mit Wasserstoff bei einem Verhältnis $p(\text{O}_2)/p(\text{H}_2) = 18$ und desorbiert dabei so schnell, dass die Oberfläche faktisch unbedeckt bleibt. Wird das Verhältnis auf $p(\text{O}_2)/p(\text{H}_2) = 360$ erhöht (Abbildung 6-16a), wird vornehmlich Spezies „Ox-2“, aber auch in geringen Mengen „Ox-3“ beobachtet. Vergleichen wir nun in Abbildung 6-16 die Peakflächen von a) und c), finden wir für ein geringes Partialdruckverhältnis nicht grundsätzlich das Abreagieren des chemisorbierten Sauerstoffs, sondern ab einem Mindesteinlassdruck, hier $p_{\text{inlet}}(\text{O}_2) = 70$ mbar (Abbildung 6-16c), die Ausbildung der Spezies „Ox-3“. Bei sehr ähnlichen Partialdruckverhältnissen weisen die Peakflächen (a) und (d) aufgrund der unterschiedlichen O_2 -Strahldrücke deutlich unterschiedliche Ausprägungen der Spezies „Ox-3“ auf.

Die Auftragung der Peakflächen in Abbildung 6-17 bei gleichen Einlassdrücken ($p_{\text{inlet}}(\text{O}_2) = 190$ mbar) und variierenden Wasserstoffdrücken zeigt, dass mit zunehmendem Wasserstoffdruck die gebildete Menge an „Ox-3“ erst zu ($p_0(\text{H}_2) = 2.5 \cdot 10^{-3}$ mbar) und dann wieder abnimmt ($p_0(\text{H}_2) = 3.7 \cdot 10^{-2}$ mbar); die Menge an „Ox-2“ nimmt gleichzeitig

kontinuierlich ab. In den Spektren (g) und (h) ist nur noch jene Sauerstoffspezies P_1 vorhanden, welche die „Ox-3“-Phase terminiert. Interessant ist weiterhin, dass im Fall der Peakflächen in Abbildung 6-16 f), g) und h) die $\sum P_{(2-4)}$ -Peakfläche („Ox-3“) zum einen mit dem Partialdruckverhältnis [h) und g)], sowie mit zunehmendem O_2 -Strahldruck [f)] deutlich zunimmt, während die mit („Ox-2“+ P_1) indizierte Peakfläche nahezu konstant bleibt. Zur Erinnerung sei erwähnt, dass die Dosierungsreihenfolge für jedes der Spektren (a) bis (h) in Abbildung 6-15 O_2 , O_2+H_2 und wieder O_2 war; die Messung erfolgte jeweils bei gleichzeitigem O_2+H_2 -Angebot. In Abbildung 6-18 sind nun die im Anschluss bei 500 K im UHV gemessenen O-KLL Auger-Spektren (indiziert durch ein Sternchen) dargestellt. Die Drücke der vorangegangenen Expositionen sind der Abbildung 6-15 zu entnehmen. In Abbildung 6-19 werden die Gesamtpeakflächen der O-KLL Auger-Spektren aus der Abbildung 6-15 und Abbildung 6-18, dass heißt während der ($O_2 + H_2$)-Dosierung und nach anschließender O_2 -Dosierung im UHV, verglichen. Die Peakflächen sind nach der O_2 -Dosierung um a) 30%, c) 57% und d) 25% größer (s. Abbildung 6-19). Unter den gegebenen Bedingungen scheint Spezies „Ox-2“ a) bzw. „Ox-3“ c)-d) mit Wasserstoff zu reagieren, so dass sich eine niedrigere Gleichgewichtsbedeckung einstellt. Dagegen scheint unter den Bedingungen (b), (e) und (f) bei Angebot von Sauerstoff und Wasserstoff eine höhere Bedeckung vorzuliegen, verglichen mit der Bedeckung im UHV.

- **Unterschiede zwischen „Ox-3“ und PdO („Ox-4“)**

Nachdem die Bildung der Spezies „Ox-3“ bei unterschiedlichen Sauerstoff- und Wasserstoffdrücken untersucht wurde, stellt sich nun die Frage nach der Art der chemischen Natur der Spezies. Wie schon in Kapitel 6.3.2 für polykristallines Palladium gezeigt wurde, lässt sich Pd bei 623 K und Sauerstoffdrücken >0.1 mbar zu PdO („Ox-4“) oxidieren.

Da PdO („Ox-4“) im UHV bei Temperaturen >590 K zerfällt, wurde für die folgenden Messungen die Probe nach der Oxidation auf 500 K abgekühlt und erst anschließend die Dosierung gestoppt. Es zeigte sich, dass unter diesen Bedingungen die oxidierte Schicht nur wenige Atomlagen (ca. $\Theta_{Ox-4} = 5$ bis 6 ML) dick ist. Auch eine Erhöhung der Temperatur auf 673 K während der Oxidation änderte die Dicke dieser wahrscheinlich diffusionskontrollierten Schicht nicht. Das Volumenoxid PdO wird übereinstimmend mit Literaturangaben im UHV bei Temperaturen ≥ 590 K bzw. bei 500 K und Wasserstoffdrücken $\geq 10^{-6}$ mbar vollständig reduziert [50,51,79].

In Abbildung 6-20 und Abbildung 6-21 werden jeweils die Pd 3d-, Pd 3p_{1/2}- und Pd 3p_{3/2}-XP-Spektren sowie die O-KLL Auger-Spektren (a) einer mit chemisorbiertem Sauerstoff belegten Pd(111)-Oberfläche ($\Theta_{Ox-1} = 0.25$ ML), (b) einer mittels Strahldosierung

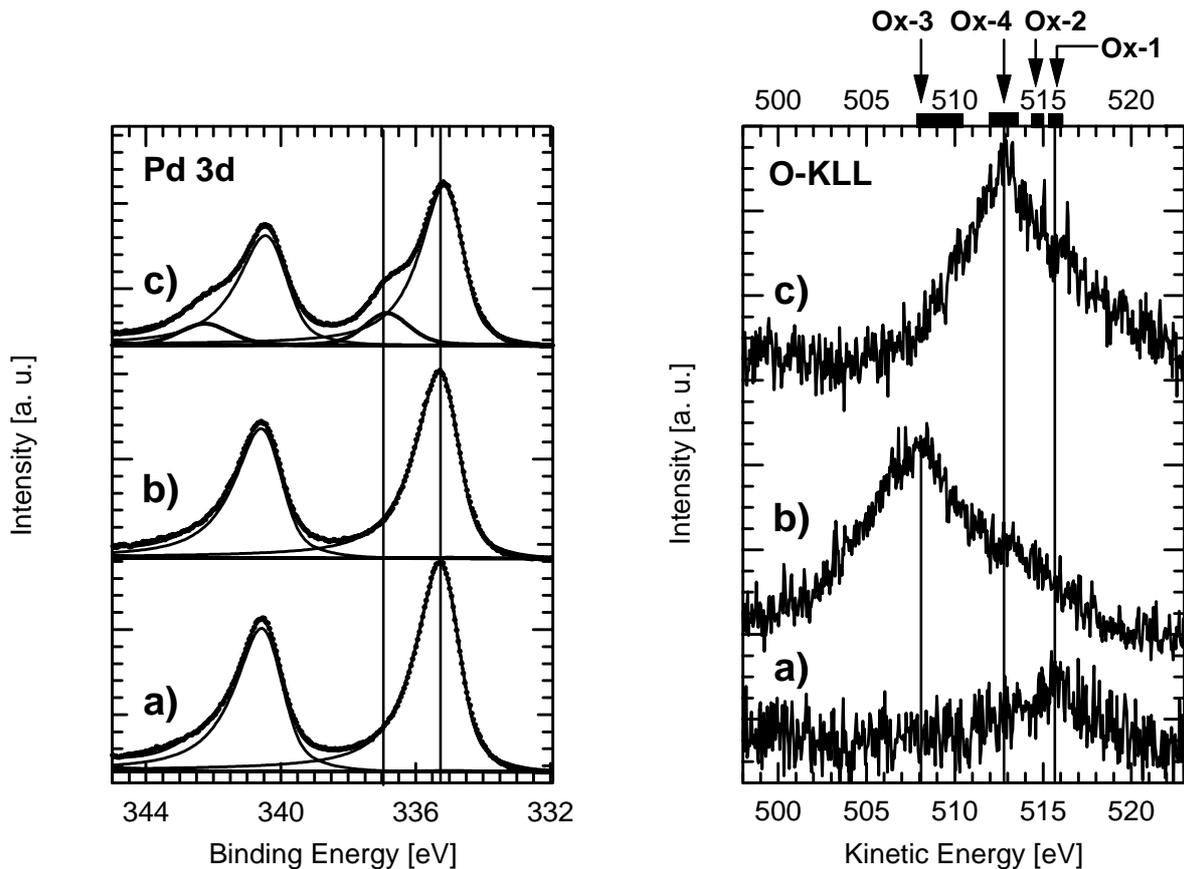


Abbildung 6-20: (links) Pd 3d XP- und (rechts) O-KLL Auger-Spektren ($T_{Probe} = 500$ K) der (a) geringfügig mit O_2 ($\leq 10^{-9}$ mbar) bei 500 K, (b) mittels Strahldosierung $p_{inlet}(O_2+H_2) = 190+80$ mbar bei 500 K und (c) durch Oxidation ($p_0(O_2) = 0.5$ mbar) bei 623 K präparierten Pd(111) Oberflächen.

[$p_{inlet}(O_2+H_2) = 190+80$ mbar] präparierten Probe und (c) der bei $p_0(O_2) = 0.5$ mbar (623 K) oxidierten Probe, gezeigt. Die Peakpositionen ($E_B = 335.4$ und 340.8 eV), FWHM und Asymmetrie der Pd $3d_{5/2}$ - bzw. $3d_{3/2}$ -Peaks in Abbildung 6-20 a) (links) bleiben nach Präparation mittels O_2/H_2 -Strahldosierung unverändert, das heißt es liegen identische Bindungsenergien für die 3d-Rumpfniveaus von Pd(111) und der Spezies „Ox-3“ vor.

Lediglich die Intensitäten der Peaks werden gegenüber der geringfügig bedeckten Oberfläche, für die Dämpfung zu vernachlässigen ist, auf 87% reduziert [Abbildung 6-20 b)]. Im Fall von PdO („Ox-4“, Spektrum c) sinkt die Intensität des Pd 3d-Signals auf 88% bezüglich der reinen Pd(111)-Oberfläche, und zwei zusätzliche Peaks bei $E_B = 336.8$ und 342.2 eV werden beobachtet [Abbildung 6-20 c)]. Der metallische Pd $3d_{5/2}$ -Peak liegt nun bei etwas niedrigerer Bindungsenergie $E_B = 335.2$ eV.

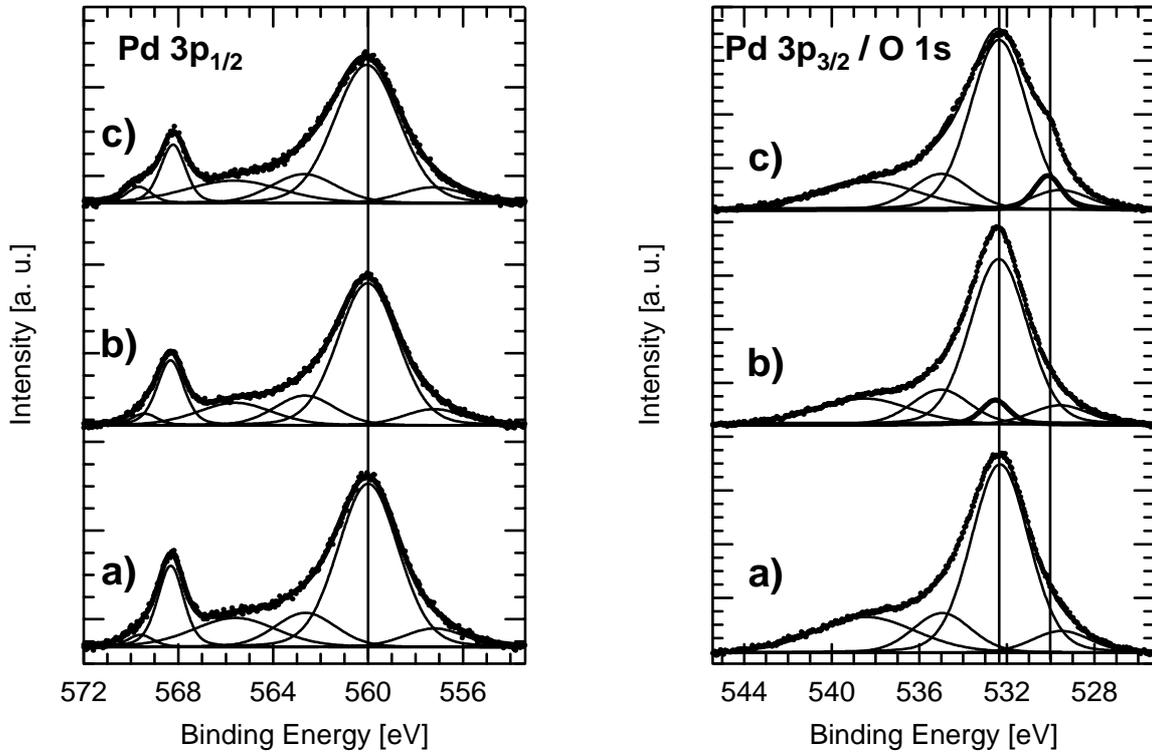


Abbildung 6-21: (links) Pd 3p_{1/2} und (rechts) Pd 3p_{3/2}/O 1s XP-Spektren ($T_{\text{Probe}} = 500 \text{ K}$) der (a) geringfügig mit O₂ ($<10^{-9} \text{ mbar}$) bei 500 K, (b) mittels Strahldosierung $p_{\text{inlet}}(\text{O}_2+\text{H}_2) = 190+80 \text{ mbar}$ bei 500 K und (c) durch Oxidation ($p_0(\text{O}_2) = 0.5 \text{ mbar}$) bei 623 K präparierten Pd(111) Oberflächen.

Peak	E_B (Pd 3p _{1/2}) [eV]	E_B (Pd 3p _{3/2}) [eV]	FWHM [eV]
1	$557.2 \pm 0.05 \text{ eV}$	$529.5 \pm 0.05 \text{ eV}$	$3.1 \pm 0.01 \text{ eV}$
2	$560.0 \pm 0.05 \text{ eV}$	$532.3 \pm 0.05 \text{ eV}$	$3.1 \pm 0.01 \text{ eV}$
3	$562.7 \pm 0.05 \text{ eV}$	$535.0 \pm 0.05 \text{ eV}$	$3.1 \pm 0.01 \text{ eV}$
4	$566.2 \pm 0.1 \text{ eV}$	$538.5 \pm 0.1 \text{ eV}$	$5.3 \pm 0.2 \text{ eV}$

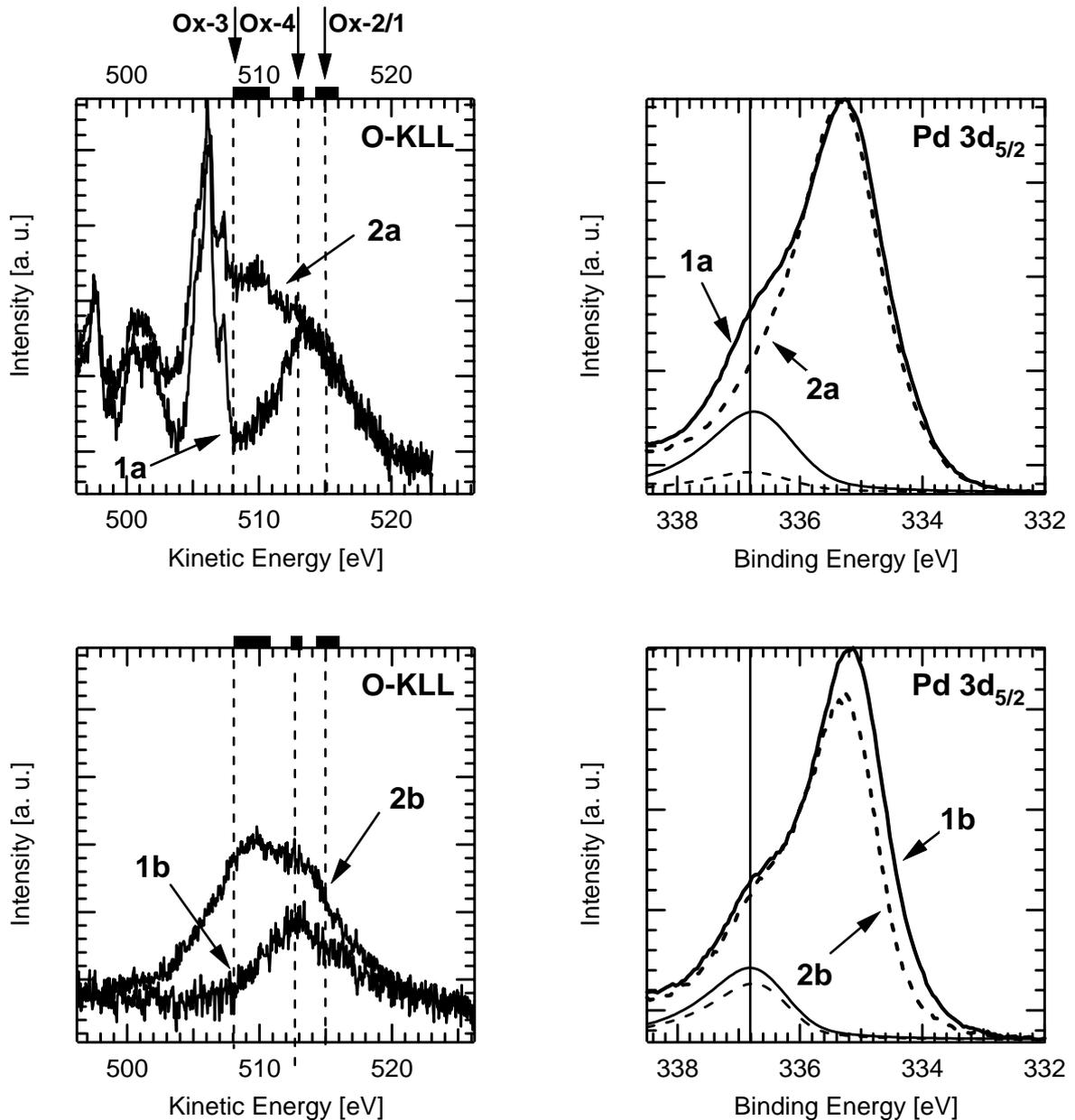
Tabelle 6-3: Verwendete Fitparameter (Bindungsenergien und Halbwertsbreiten) der Pd 3p_{1/2} und Pd 3p_{3/2} XP-Spektren.

Die PdO-Peaks („Ox-4“) sind in sehr guter Übereinstimmung zu unseren Messergebnissen an der ALS in Berkeley (s. Kapitel 6.3.2) und zu M. Brun *et. al.* [76] um $\Delta E_B = 1.4$ eV gegenüber den metallischen Peaks des Palladiumfilms bzw. der reinen Pd(111)-Oberfläche verschoben. Die Intensität der oxidierten Pd 3d-Rumpfniveaus beträgt 15.8% bezogen auf die Intensität des Gesamtsignals. In den entsprechenden O-KLL Auger-Spektren sind die beiden Spezies deutlich anhand der Peakmaxima der Spezies „Ox-3“ ($E_{Kin} = 508.0$ eV) und des Volumenoxids „Ox-4“ ($E_{Kin} = 512.8$ eV) zu unterscheiden. In Abbildung 6-21 (links) weisen die Spektren a), b) und c), bis auf den Mg K_{α} Pd 3d_{5/2}-Crossoverpeak bei $E_B = 568.2$ eV für Pd(111) bzw. die „Ox-3“ und „Ox-4“ Spezies keine Änderung der Spektrenform auf. Alle Pd 3p_{1/2}-Spektren können mit vier Peaks unter Beibehaltung der Parameter (Position, FWHM, Mischungsfaktor = 0.2 und Asymmetrie = 0) gefittet werden. Die Peakpositionen und Halbwertsbreiten (FWHM) dieser vier Peaks sind in Tabelle 6-3 aufgelistet. Das Verhältnis der Peakflächen $A(557.2 \text{ eV})/A(560.0 \text{ eV}) = 0.12$ und $A(562.7 \text{ eV})/A(560.0 \text{ eV}) = 0.21$ ändert sich zwischen den unterschiedlich präparierten Oberflächen nicht. Die Intensitäten der gefitteten Pd 3p_{1/2}- und Pd 3p_{3/2}-Peaks von „Ox-4“ und „Ox-3“ sinken in Übereinstimmung mit den Pd 3d-Peaks gegenüber der geringfügig bedeckten Oberfläche auf 88% bzw. 87%. Betrachten wir die Pd 3p_{3/2} / O 1s XP-Spektren in Abbildung 6-21 (rechts) hingegen, können wir schon anhand der Spektrenform einen Unterschied zwischen der geringfügig mit chemisorbiertem Sauerstoff bedeckten (a) und der bei 623 K und $p_0(\text{O}_2) = 0.5$ mbar oxidierten Oberfläche (c) erkennen. In dem Pd 3p_{3/2} / O 1s-XP-Spektrum c) ist deutlich eine Schulter bei ca. $E_B = 530.0$ eV zu sehen. Im Gegensatz dazu ist zwischen dem Spektrum a) und der mittels (O₂+H₂)-Strahl präparierten Probe b) keine wesentliche Änderung in der Spektrenform, sowie in der Position des Peakmaximums zu beobachten. Pd 3p_{3/2}-Rumpfniveaus wurden nun mit den gleichen Parametern wie die Pd 3p_{1/2}-Spektren gefittet (s.o.). Die Bindungsenergie-differenz zwischen diesen beiden Zuständen beträgt $\Delta E_B = -27.77$ eV. Um die Spektren b) und c) zufriedenstellend zu fitten, wird jeweils ein weiterer Peak benötigt. Dieser Peak hat in beiden Fällen eine Halbwertsbreite $FWHM = 1.5$ eV (Asymmetrie = 0, Mischungsfaktor = 0.45). In Spektrum b) liegt dieser Peak ($E_B = 532.6 \pm 0.05$ eV) sehr nahe am Hauptpeak ($E_B = 532.3$ eV) der Pd 3p_{3/2}-Rumpfniveaus. Dies ist der Grund, warum für das Spektrum b) keine merkliche Änderung in der Position des Signalmaximums zu erkennen ist. Im Fall der zum PdO oxidierten Probe c) liegt die Peakposition dieses O 1s-Rumpfniveaustands bei $E_B = 530.1 \pm 0.05$ eV. Diese Bindungsenergie für das O 1s-Rumpfniveau von PdO („Ox-4“) stimmt mit den Werten ($E_{Kin} = 530.0$ und 530.1 eV) in Ref. [76,77], sowie dem Messwert

($E_{\text{Kin}} = 530.0 \text{ eV}$) nach der Oxidation eines polykristallinen Palladiumfilms in Kapitel 6.3.2 sehr gut überein.

- **Untersuchungen zum Einfluss von „Ox-3“ bei der Oxidation zu PdO**

Im folgenden Experiment wurde untersucht, ob sich die Vorbedeckung der Oberfläche mit „Ox-3“ auf die Bildung von PdO („Ox-4“) auswirkt. Dazu wurde (1) eine unvorbehandelte und (2) eine mit „Ox-3“ bedeckte Oberfläche untersucht. Letztere wurde bei 500 K mittels Strahldosierung [$p_{\text{inlet}} = 190 (\text{O}_2) + 80 (\text{H}_2) \text{ mbar}$] präpariert. Beide Oberflächen wurden mittels Hintergrunddosierung bei 623 K einem Sauerstoffdruck $p_0(\text{O}_2) = 0.5 \text{ mbar}$ ausgesetzt. Damit das sich bildende PdO („Ox-4“) nicht sofort wieder zersetzt wird, wurden die Proben bei dem genannten Sauerstoffdruck bis $\leq 500 \text{ K}$ abgekühlt. Abbildungen 6-22 zeigt die Spektren a) mit Sauerstoffdruck bei 623 K und b) im UHV, nach dem Abkühlen der Proben in der Gasphase bis 500 K. In den O-KLL Auger-Spektren (1a) und (2a) kann die Bildung von PdO („Ox-4“) bei 623 K für beide Präparationen beobachtet werden. Das Auger-Spektrum für die mit „Ox-3“ vorbedeckte Oberfläche (2a) zeigt zusätzlich zum Peak für PdO („Ox-4“) bei 512.8 eV den für „Ox-3“ typischen Peak bei 508 eV. Die Spezies „Ox-3“ verhindert weder die Oxidation zum Volumenoxid, noch kommt es zu einer Umwandlung der Spezies „Ox-3“ zu „Ox-4“, da die Intensität der „Ox-3“-Peaks nicht sinkt. Interessanterweise ist jedoch in den Pd $3d_{5/2}$ -Spektren bei 623 K [$p_0(\text{O}_2) = 0.5 \text{ mbar}$] die durch das Volumenoxid verursachte typische Schulter (1a) im Fall der mit „Ox-3“ vorbehandelten Oberfläche (2a) nur schwach zu erkennen. In dem gefitteten Pd $3d_{5/2}$ -Spektrum (2a) ist bei dieser Temperatur nur ein kleiner Pd^{2+} -Peak ($E_{\text{B}} = 336.8 \text{ eV}$, $\text{FWHM} = 1.7 \text{ eV}$) zu sehen. In Übereinstimmung mit den Pd $3d_{5/2}$ -Spektren (1a,2a) weisen in den zugehörigen Auger-Spektren die gleichen Anstiegsflanken im Energiebereich $E_{\text{Kin}} = 515 \text{ bis } 520 \text{ eV}$ auf eine niedrigere „Ox-4“-Menge (Spektrum 2a) für die mit „Ox-3“ vorbedeckte Probe hin. Das heißt, dass bei 623 K und gleichen Sauerstoffdrücken auf einer mit „Ox-3“ vorbedeckten Probe weniger PdO („Ox-4“) gebildet wird als auf Pd(111). Erst nach dem Abkühlen der Probe bis 500 K (1b) bzw. 300 K (2b) ist der oxidierte Zustand im Pd $3d_{5/2}$ -Signal bei $E_{\text{B}} = 336.8 \text{ eV}$ anhand der ausgeprägten Schulter für beide Präparationsvorgänge sichtbar. Gleichzeitig weist auch das Auger-Spektrum (2b) im Vergleich zu (2a) höhere Intensität im Bereich der „Ox-4“-Spezies auf. Die Spektren in der Abbildung 6-23 zeigen die im UHV gemessenen O-KLL Auger- und Pd $3d_{5/2}$ -Regionen der reinen Pd(111)-Oberfläche (I), nach beschriebener Präparation der beiden Phasen „Ox-3“ und „Ox-4“ (II, entspricht Spektrum 2b in Abbildungen 6-22) und nach anschließendem Tempern ($\sim 5 \text{ K/s}$) bis 700 K (III) bzw. 850 K (IV). Nach Heizen bis 700 K (III) und 850 K (IV) zersetzt sich das PdO („Ox-4“) zunehmend und Spezies „Ox-3“ bleibt zurück.



Abbildungen 6-22: O-KLL Auger- (links) und Pd $3d_{5/2}$ -Spektren (rechts) während der Hintergrunddosierung mit Sauerstoff [$p_0(\text{O}_2) = 0.5 \text{ mbar}$, 623 K] ausgehend von (—1a) der reinen Pd(111)-Oberfläche und (---2a) nach vorheriger Präparation der Spezies „Ox-3“ bei 500 K mittels Strahldosierung [$p_{\text{inlet}} = 190 (\text{O}_2) + 80 \text{ mbar} (\text{H}_2)$]. Die mit (—1b) und (---2b) indizierten Spektren entsprechen den Messungen im UHV nach Abkühlen der Proben bis 300 K und 500 K in Anwesenheit der Gasphase [$p_0(\text{O}_2) = 0.5 \text{ mbar}$]. In die Pd $3d_{5/2}$ -Spektren sind die gefitteten Pd^{2+} -Peaks bei $E_B = 336.8 \text{ eV}$ mit eingezeichnet (dünne Linien). Die beiden Auger- bzw. XP-Spektren sind jeweils mit den gleichen Skalierungen abgebildet.

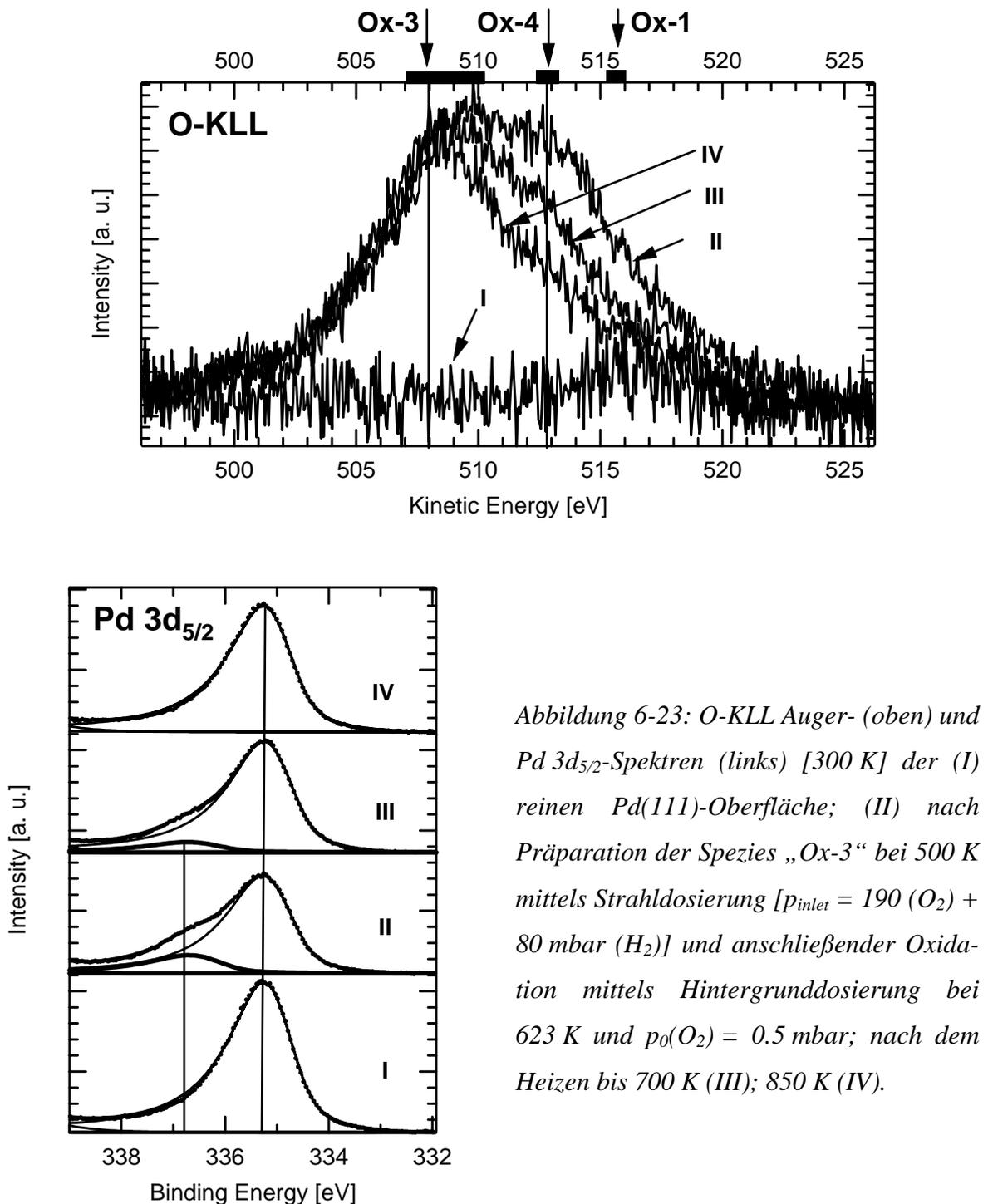


Abbildung 6-23: O-KLL Auger- (oben) und Pd 3d_{5/2}-Spektren (links) [300 K] der (I) reinen Pd(111)-Oberfläche; (II) nach Präparation der Spezies „Ox-3“ bei 500 K mittels Strahldosierung [$p_{\text{inlet}} = 190$ (O_2) + 80 mbar (H_2)] und anschließender Oxidation mittels Hintergrunddosierung bei 623 K und $p_0(\text{O}_2) = 0.5$ mbar; nach dem Heizen bis 700 K (III); 850 K (IV).

Die Intensität der Pd 3d-Signale beträgt nach Präparation beider Sauerstoffverbindungen durch Dämpfung 76% und nach erfolgtem Heizen bis 850 K 84% der Intensität der reinen Pd(111)-Oberfläche. Wird die Temperatur nach beschriebener Präparation auf 623 K gehalten, zersetzt sich das PdO schon bei dieser Temperatur vollständig (Spektren nicht gezeigt).

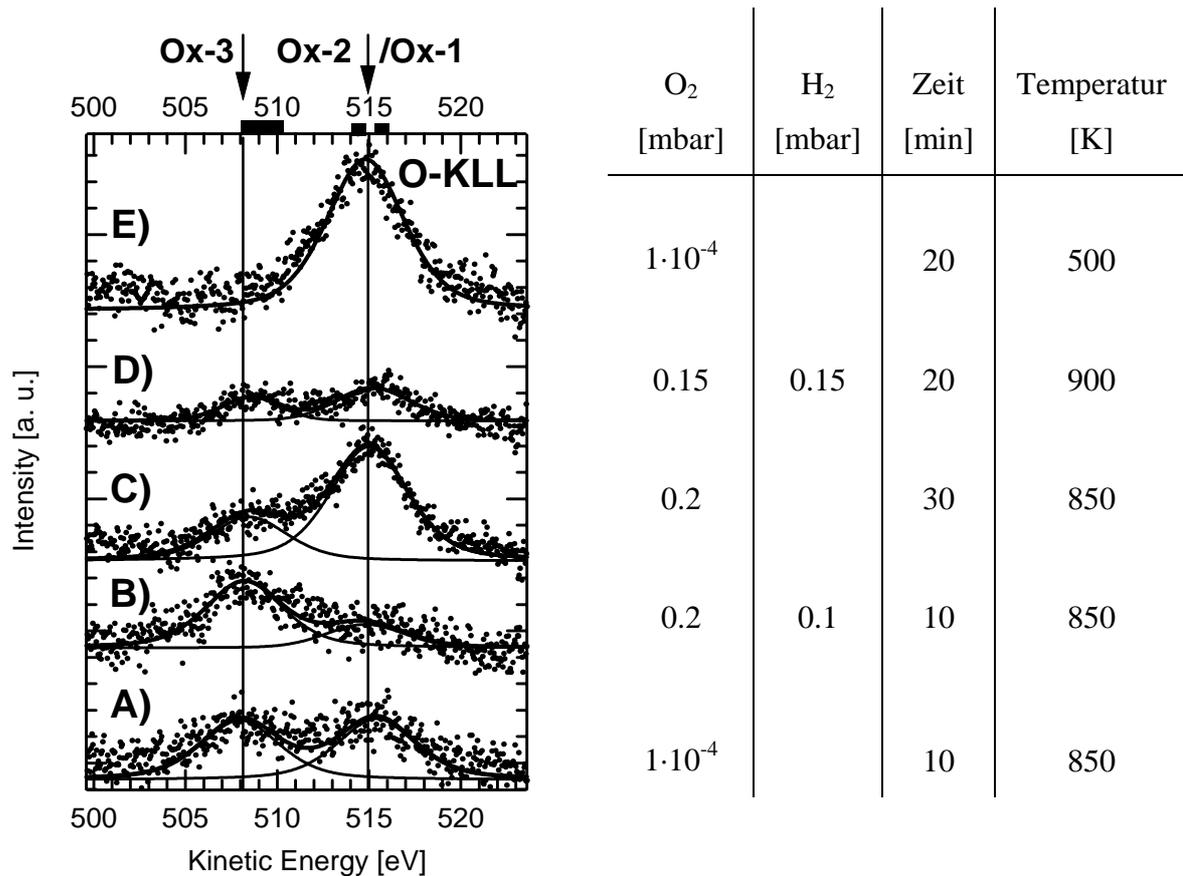


Abbildung 6-24: O-KLL Auger-Spektren nach unterschiedlichen Präparationen (siehe Angaben). Die Messung erfolgte jeweils im UHV bei 500 K.

- **Bildung der Spezies „Ox-3“ mittels Hintergrunddosierung**

Bei einer Probentemperatur von 500 K konnte die Spezies „Ox-3“ nicht mittels Hintergrunddosierung, sondern ausschließlich unter Verwendung der O₂-Strahldosierung und dem Zudosieren von Wasserstoff präpariert werden. Um die Natur der Spezies „Ox-3“ weiter zu untersuchen und mit der Präparation von Weissman-Venocur und Leisenberger [78,82] zu vergleichen, wurde unter Verwendung der Hintergrunddosierung die Temperatur variiert. In Abbildung 6-24 sind O-KLL Auger-Spektren (gemessen bei 500 K) nach unterschiedlichen Präparationen bei Temperaturen von 850 (A)-(C), 900 (D) und 500 K (E) dargestellt. Die Peakflächen werden in Abbildung 6-24 verglichen. In den Spektren (A) bis (D) sind jeweils zwei Peaks zu erkennen. Neben dem Peak bei $E_{\text{Kin}} = 515 \text{ eV}$ (FWHM = 5 eV), eine Überlagerung der Beiträge von chemisorbiertem Sauerstoff „Ox-1“ und Oberflächenoxid „Ox-2“, sehen wir noch einen weiteren Peak bei $E_{\text{Kin}} = 508 \text{ eV}$ (FWHM = 5 eV).

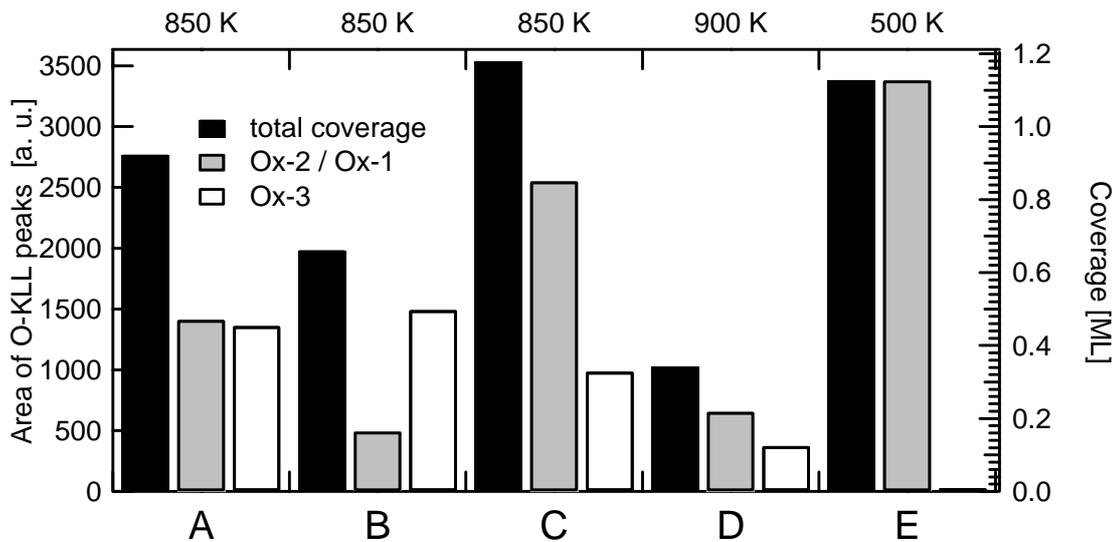


Abbildung 6-25: Peakflächen der O-KLL Auger-Spektren ($T_{\text{Probe}} = 500 \text{ K}$) aus Abbildung 6-24.

Dieser Peak liegt im Energiebereich der Spezies „Ox-3“ und ist ebenfalls bis 950 K thermisch stabil. Sie zerfällt bzw. desorbiert bei 1000 K (Spektren nicht gezeigt). Im Gegensatz zu der Strahldosierung bei 500 K lässt sich unter diesen Bedingungen „Ox-3“ ohne Wasserstoff erzeugen (s. Abbildung 6-24 A und C). Wird Wasserstoff zugegeben ($p_0 = 0.3 \text{ mbar O}_2 + \text{H}_2$, 2:1), kann hauptsächlich der Zustand „Ox-3“ bei $E_{\text{Kin}} = 508 \text{ eV}$ präpariert werden (B), während bei 900 K und einem „1:1“-Verhältnis von O_2 und H_2 wiederum beide Peaks gleich intensiv sind. Das Spektrum (E) wurde bei 500 K und $p_0 = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mbar O}_2$ gemessen. Unter diesen Bedingungen wird kein „Ox-3“ beobachtet.

6.3.4 Zusammenfassung / Diskussion

Die Untersuchung der Oxidation von Pd(111) mittels Hintergrunddosierung zeigte, dass bei 500 K nur eine begrenzte Menge an Sauerstoff in Form eines Oberflächenoxids („Ox-2“) gebunden wird. Die Sauerstoffmenge nimmt mit dem Druck zu (s. Abbildung 6-12) und sättigt für $p_0(\text{O}_2) = 0.1 \text{ mbar}$ bei $\Theta_{\text{Ox-2}} \sim 1.5 \text{ ML}$. Die Verwendung der Strahldosierung zeigt ebenfalls eine Druckabhängigkeit der Sauerstoffbedeckung. Vergleicht man die Sauerstoffmengen mit den verwendeten Sauerstoffdrücken p_0 und $p_{\text{beam}}(\text{density})$, findet man bei gleichen Drücken unterschiedliche Bedeckungen. Dies lässt zusätzlich zur Abhängigkeit von der Auftreffrate auf eine Winkelabhängigkeit und/oder Energieabhängigkeit für die Adsorption der auftreffenden Moleküle schließen. Die unterschiedlichen Auswirkungen von Hintergrund- und Strahldosierung werden besonders deutlich, wenn bei 500 K Wasserstoff zudosiert wird. Unter Verwendung der O_2 -Hintergrunddosierung führt die Reaktion von O_{chem} („Ox-1“) bzw. des Oberflächenoxids („Ox-2“) mit H_2 (oder H_{chem}) je nach Partialdruckverhältnis der beiden Gase zu einer Abnahme der Sauerstoffbedeckung. Die Strahldosierung von Sauerstoff führt bei gleichzeitigem Angebot von Wasserstoff zusätzlich zu der Ausbildung einer im UHV bis 950 K thermisch stabilen Spezies, die wir als „Ox-3“ bezeichnen. Dabei spielt es keine Rolle, ob der Wasserstoff über die Hintergrunddosierung zugegeben oder dem Sauerstoffstrahl direkt zugemischt wird. Die kinetische Energie der Spezies „Ox-3“ in den O-KLL Auger-Spektren ist, abhängig von der Präparation, gegenüber dem Oberflächenoxid um etwa $\Delta E_{\text{Kin}} = -7 \text{ eV}$ verschoben. In den Experimenten der vorliegenden Arbeit wurden maximale Bedeckungen der Spezies „Ox-3“ bis zu $\Theta_{\text{Ox-3}} = 3.7 \text{ ML}$ gefunden. Vergleicht man die O-KLL Auger-Spektren von jeweils einer mit „Ox-3“ ($p_{\text{inlet}}(\text{O}_2+\text{H}_2) = 190+80 \text{ mbar}$, 500 K, $\Theta_{\text{Ox-3}} = 2.8 \text{ ML}$) und einer mit PdO („Ox-4“) ($p_0(\text{O}_2) = 0.5 \text{ mbar}$, 623 K) bedeckten Probe, findet man ähnliche Intensitäten für die beiden Spezies. Das Peakmaximum des PdO-Signals („Ox-4“) ist allerdings gegenüber der Spezies „Ox-3“ um $\Delta E_{\text{Kin}} = 5 \text{ eV}$ zu höherer kinetischer Energie verschoben. Die Analyse der Pd $3p_{3/2}/\text{O } 1s$ -Spektren zeigt ebenfalls ähnliche Intensitäten der O $1s$ -Peaks für die beiden separat präparierten Spezies. Der O $1s$ -Peak der Spezies „Ox-3“ ($E_{\text{B}} = 532.6 \text{ eV}$) liegt bei $\Delta E_{\text{B}} = 2.2 \text{ eV}$ höherer Bindungsenergie als für PdO („Ox-4“). Die Verschiebungen der O $1s$ -Bindungsenergien und kinetischen Energien der O-KLL Auger-Signale werden in Tabelle 6-4 miteinander verglichen. Interessanterweise liegen die O $1s$ -Peaks der Spezies „Ox-3“ bei ähnlichen Energien wie man sie für die entsprechenden Peaks von molekular adsorbiertem Sauerstoff erwarten würde. Weiterhin wird für „Ox-3“ eine, verglichen mit der unbedeckten Pd(111)-Oberfläche, unveränderte Peakform und -position des Pd $3d_{5/2}$ -Zustands beobachtet, während im Fall von PdO („Ox-4“) eine

		Ox-1→Ox-2	Ox-1→Ox-3	Ox-3→Ox-4	Ox-1→Ox-4
$\Delta E_{\text{Kin}}(\text{O-KLL})$ [eV]	diese Arbeit [82]	-1.2	-8 -7	5	-3
$\Delta E_{\text{B}}(\text{O } 1s)$ [eV]	diese Arbeit [76-78,80]	0.3	3	-2.5	0.5 0.9

Tabelle 6-4: Energiedifferenzen zwischen unterschiedlichen Sauerstoffspezies in den O 1s XP- und O-KLL Auger-Spektren: chemisorbierter Sauerstoff („Ox-1“); Oberflächenoxid („Ox-2“); Spezies „Ox-3“ und Volumenoxid PdO („Ox-4“).

deutliche Schulter aufgrund des Oxidpeaks bei $E_{\text{B}} = 336.8$ eV zu sehen ist. Nach Präparation der Spezies „Ox-3“ und ebenso für das PdO („Ox-4“), wird das Pd 3d-Gesamtsignal auf $88 \pm 1\%$ gedämpft. Ferner zeigten Experimente, dass PdO („Ox-4“) auch in Gegenwart der Spezies „Ox-3“ präpariert werden kann und danach beide Phasen koexistent vorliegen. Durch Erhöhung der Temperatur (≥ 623 K) wird PdO („Ox-4“) wieder zersetzt. Die Menge an Spezies „Ox-3“ bleibt bei diesem Vorgang unverändert. Es wurde weiterhin gezeigt, dass Spezies „Ox-3“ mittels Hintergrunddosierung bei 850 K ohne Zugabe von Wasserstoff schon bei geringen Drücken erzeugt werden kann. Die unter diesen Bedingungen erzeugte maximale Bedeckung der Spezies „Ox-3“ ist wesentlich geringer ($\Theta_{\text{O}} = 0.5$ ML) und kann durch ansteigenden Sauerstoff- und/oder Wasserstoffdruck nicht weiter erhöht werden.

Um zu verstehen, warum die Spezies „Ox-3“ unter Verwendung des Sauerstoffstrahls unter Zudosierung von Wasserstoff gebildet werden kann, was zum Vergleich bei der Hintergrunddosierung von Sauerstoff erst bei 850 K und in geringen Mengen stattfindet, muss man die beiden unterschiedlichen Bedingungen miteinander vergleichen.

In beiden Fällen kann kein Oberflächenoxid („Ox-2“) in größeren Mengen gebildet werden, da im ersten Fall diese Spezies mit Wasserstoff reduziert wird und im zweiten Fall bei 850 K das Oberflächenoxid sofort wieder zerfällt bzw. nicht entsteht. Die Unterdrückung des Oberflächenoxids kann aber nicht die einzige Bedingung für die Bildung der Spezies „Ox-3“ bei 500 K sein, da diese mittels Hintergrunddosierung von Sauerstoff unter Zudosierung von Wasserstoff innerhalb des experimentellen Druckbereichs bis 1 mbar nicht präparierbar war. Ein weiteres notwendiges Kriterium zur Herstellung der diskutierten Spezies bei dieser Temperatur stellt die Verwendung der Strahldosierung beim Sauerstoffangebot dar. In Kapitel 5.3.3 wurde für die Verwendung der Strahldosierung der lokale Druck auf der Probe $p_{\text{beam}}(\text{density})$ in Abhängigkeit zum Einlassdruck p_{inlet} bestimmt und gezeigt, dass die berechneten Auftreffraten (j_{N}) auf der Probe für p_0 und $p_{\text{beam}}(\text{density})$ vergleichbar sind. Das

heißt, dass bezüglich der Auftreffraten für die vorgestellten Experimente mittels Strahl- und Hintergrunddosierung vergleichbare Bedingungen vorliegen. Folglich muss als Grund für die besondere Reaktivität des Sauerstoffs die spezifische Eigenschaft des Strahls (Energie- und Geschwindigkeitsverteilung; Besetzung der inneren Freiheitsgrade) bzw. der Auftreffwinkel der Gasmoleküle in Betracht gezogen werden. Als Folge der adiabatischen Expansion des Gases wird die ungerichtete thermische Bewegung in eine gerichtete Translationsbewegung konvertiert [38,86]. Durch den Energietransfer reduziert sich die Breite der Energieverteilung. Ebenso wie die thermische Bewegung stark abgekühlt wird, erfahren auch vorwiegend die inneren Rotationsfreiheitsgrade eine deutliche Abkühlung. Die Ausbildung einer Stosswellencharakteristik nahe dem Dosierrohrauslass, also im Bereich der Probe, kompliziert zusätzlich den Sachverhalt. Der flache Auftreffwinkel (Winkel zur Oberflächennormalen: $\vartheta = 72^\circ$) führt dazu, dass der zur Oberfläche gerichtete Energieterm E_{\perp} mit steigendem ϑ abnimmt. Die energetischen Bedingungen der auftreffenden Sauerstoffmoleküle bei Verwendung der Strahldosierung können somit merklich von denen der Hintergrunddosierung abweichen. Diese Bedingungen scheinen notwendig zu sein, um Sauerstoff in einer Form anzureichern, welche die Ausbildung der Spezies „Ox-3“ ermöglicht. Die O 1s- und Pd 3d-Peakpositionen der in mehreren Lagen ($\Theta_{\text{Ox-3}}(\text{max.}) \geq 8 \text{ ML}$) präparierbaren Spezies liegen interessanterweise im Energiebereich von molekularem Sauerstoff und „Ox-3“ unterscheidet sich darin deutlich von chemisorbiertem Sauerstoff „Ox-1“, dem Oberflächenoxid „Ox-2“ und von PdO („Ox-4“). Weiterhin ist „Ox-3“ thermisch stabiler als die genannten Phasen. Die chemische Natur dieser Spezies konnte in dieser Arbeit nicht abschließend geklärt werden.

7 Methanol-Dampfreformierung über PdZn/ZnO-Katalysatoren

7.1 Einleitung

Im Rahmen des Verbundprojekts »DFG Ste 620/3-1,2,3« im Schwerpunktprogramm »1091« „Brückenschläge zwischen idealen und realen Systemen in der Heterogenen Katalyse“ werden die Primärschritte der Methanol-Dampfreformierung an Pd/Zn/ZnO-Katalysatoren untersucht. Ziel der Untersuchungen ist die schon in der Einleitung (s. Kapitel 1) diskutierte Überbrückung des “materials gaps“ durch den Einsatz unterschiedlichster Substrate von Einkristallen bis zu technischen Katalysatoren, und des “pressure gaps“ anhand der *in-situ*-Photoelektronenspektroskopie.

Dazu wurden im Rahmen dieser Arbeit PdZn/ZnO-Realkatalysatoren (10 Gew.% Pd) bei unterschiedlichen Methanol- und Wasserdampfdrücken mittels XPS untersucht. Die Proben wurden am Institut für Mikroverfahrenstechnik im Forschungszentrum Karlsruhe (IMVT) hergestellt. Zur Katalysatorpräparation wurde das am IMVT entwickelte Verfahren der Beschichtung von mikrostrukturierten Metallfolien mit Hilfe eines Washcoat-Prozesses auf der Basis von imprägnierten Nanopartikeln verwendet. Dabei werden im speziellen Fall des PdZn/ZnO-Katalysators ZnO-Nanopartikel in Palladiumacetat-Toluol-Lösung aufgeschlämmt und die Lösung vollständig eingeeengt. Nach einer ersten Kalzination zur Zersetzung des Acetats werden die beschichteten Nanopartikel in einer wässrigen Lösung von Hydroxy-Ethylcellulose erneut aufgeschlämmt. Das Polymer erzeugt dabei eine stabile Suspension und sorgt für eine Haftung der Nanopartikel auf dem Metallsubstrat nach dem Bestreichen und Trocknen der Suspension auf der Mikrostrukturfolie. Durch nachfolgendes Sintern (Kalzination 2) ist eine polymerfreie Oberfläche des Katalysators sowie die Haftung auf dem Metallsubstrat gewährleistet. Durch Reduktion in Wasserstoff wird schließlich die gewünschte PdZn-Legierung erzeugt [87]. Die Reaktivität der Proben untersuchten Kölbl und Pfeifer [40,87] anhand von kinetischen Messungen im Druckbereich von 1000 bis 0.6 mbar. Um die sogenannten „Realproben“ mit definierteren Systemen vergleichen zu können, wurden in dieser Arbeit erste Untersuchungen mit exploratorischem Charakter durchgeführt.

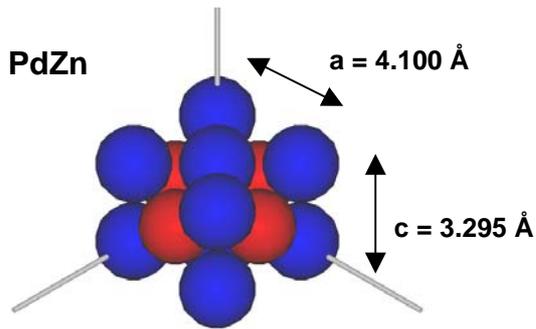


Abbildung 7-1: Einheitszelle von PdZn (AuCu-Typ) [52,99].

7.2 Stand der Forschung

Die Reaktion von Methanol und Wasser zu Kohlendioxid und Wasserstoff wird als Methanol-Dampfreformierung bezeichnet. Industriell wird die Umsetzung mit kupferbasierten Katalysatoren durchgeführt [88].

Takezawa et al. fanden für Pd-Katalysatoren eine erhöhte Aktivität und Selektivität bezüglich der Methanol-Dampfreformierung, wenn Pd auf ZnO geträgert war (im Vergleich zu SiO_2 , MnO_2 , MgO , Cr_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 , La_2O_3 , Nd_2O_3) [89]. Als Grund hierfür wird die Wechselwirkung von Palladium und Zink angenommen. Die Aktivität und Selektivität des PdZn-Katalysators kann durch Reduktion im Wasserstoffstrom [90] erheblich verbessert werden. Dies wird der Legierungsbildung von Palladium und Zink zugeschrieben, die mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie (XRD), der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) sowie der Auger-Elektronenspektroskopie (AES) nachgewiesen wurde [91,92]. Die Kristallstruktur von PdZn entspricht dem AuCu-Typ (s. Abbildung 7-1).

Mit PdZn/ZnO-Katalysatoren lassen sich Aktivitäten und Selektivitäten erreichen, die dem Cu-System vergleichbar sind [34]. Der Reaktionsweg über einen Methanolzerfall zu Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid und anschließender Wassergas-Konvertierungsreaktion (Abbildung 7-1, Schritte 3+4+8) wurde in früheren Arbeiten [93-95] als Mechanismus der Methanol-Dampfreformierung vorgeschlagen. Neue Untersuchungen von Pfeifer et al. [87] zeigten, dass der reaktionsbestimmende Schritt die Zersetzung des adsorbierten Methanol bzw. Methoxy zum Formaldehyd ist. Takahashi et al. [96] haben 1981 erstmals einen zur Wassergas-Konvertierungsreaktion alternativen Mechanismus mit Methylformiat als Intermediat vorgeschlagen (Abbildung 7-1, Schritte 3+5+6+7). Der Kupfer- und der PdZn-Katalysator unterscheiden sich im weiteren Verlauf der Reaktion von Metallen der 8.-10. Gruppe des Periodensystems. Während bei Metallen dieser Gruppe die adsorbierte Formaldehydspezies weiter zu CO und H_2 zerfällt (Abbildung 7-1: Schritt 4), wird vom Cu- und PdZn-System angenommen, dass diese mit einem Nucleophil (Methoxy- bzw.

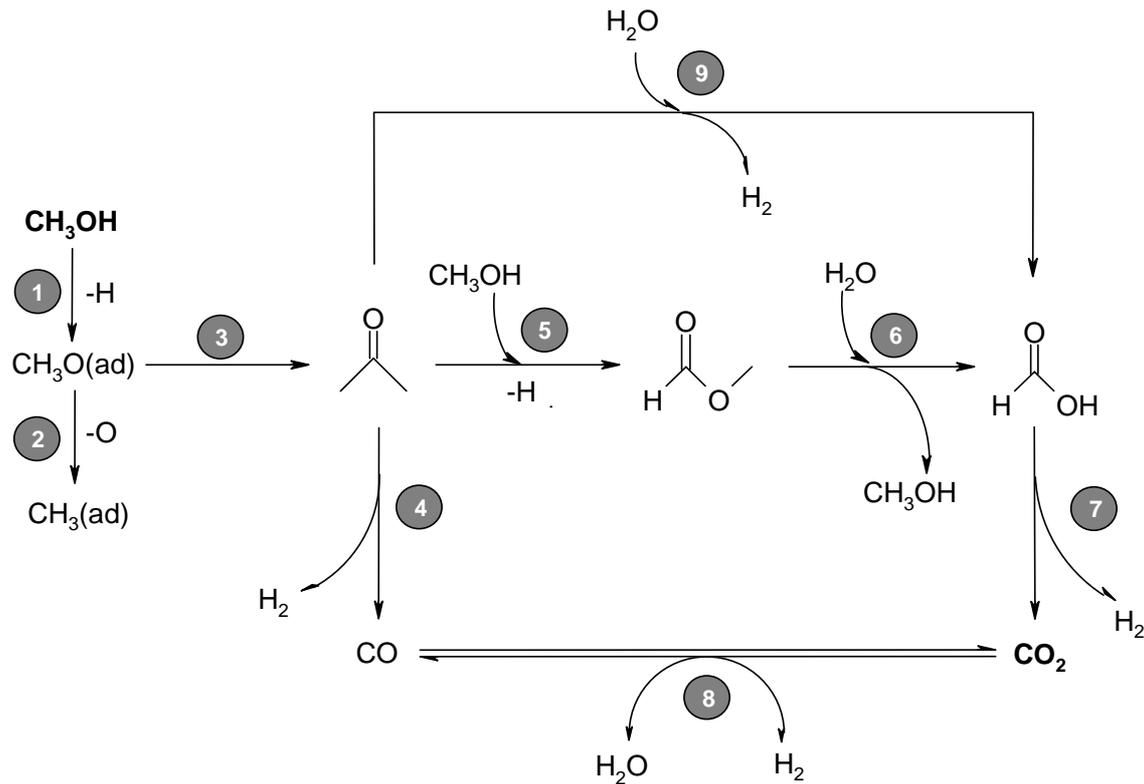


Abbildung 7-2: Mögliche Einzelreaktionen bei der Methanol-Dampfreformierung, (1+2) Methanolzerfall zu CH_x , (1+3) Methanolzerfall via Formaldehydspezies, (4) Zerfall von Formaldehyd zu CO , (5) Methylformiatbildung, (6) Esterspaltung, (7) Ameisensäurezerfall (8) Wassergas-Konvertierungsreaktion und (9) Ameisensäurebildung aus Formaldehyd.

Hydroxyspezies) weiter reagiert [97,98] und zur entsprechenden Carbonsäure bzw. zum Carbonsäureester umgesetzt wird (Abbildung 7-1, Schritte 3+6 bzw. 9).

Die unterschiedliche Reaktivität von adsorbiertem Formaldehyd wird den verschiedenen Adsorptionsgeometrien zugeschrieben [98,100]. Oberflächenuntersuchungen zeigen, dass Aldehyde auf Metallen der 11. Gruppe (Cu und Ag) bevorzugt in $\eta^1(\text{O})$ -Geometrie adsorbiert werden, während Aldehyde auf Metallen der 8.-10. Gruppe des Periodensystems der Elemente in $\eta^2(\text{CO})$ -Geometrie binden [56-64]. Neuere DFT-Rechnungen von Chen et al. [101] ergaben deutlich niedrigere Energiebarrieren für die Dehydrierung von CH_3O auf Pd(111) verglichen mit Cu(111) und PdZn(111). Die Adsorption von CH_2O in $\eta^1(\text{O})$ -Geometrie ist weiterhin energetisch ungünstig. Als Ergebnis der Rechnungen adsorbiert CH_2O auf PdZn(111) verglichen mit Pd(111) schwächer gebunden in zwei unterschiedlichen $\eta^2(\text{O})$ -Geometrien, auch „top-bridge-top“ (TBT) Anordnungen genannt. Dabei koordiniert Formaldehyd mit zwei Palladiumsubstratatomen „TBT^{Pd2}“ oder mit einem Zink- und einem

benachbarten Palladiumatom „TBT^{PdZn}“. Eine Wasserabspaltung von CH₂O auf Cu(111) und PdZn(111) ist aufgrund der berechneten Energiebarrieren unwahrscheinlich.

Ein weiterer Hinweis auf unterschiedliche Reaktionsmechanismen an metallischem Palladium bzw. dem PdZn-Katalysator ist die durch die Legierungsbildung geschwächte Metall-CO-Bindung, die von Rodriguez [102] sowohl experimentell durch thermische CO-Desorption von PdZn-Filmen auf Ru(001)-Kristallen, als auch theoretisch durch ab initio SCF-Rechnungen (Self Consistent Field) belegt wird. Diese Rechnungen wurden für das PdZn-Molekül, wie auch für die Cluster Pd_nZn_n (n = 2-4) durchgeführt. Es konnte gezeigt werden, dass es zu einer Entleerung des Pd(4d)-Zustands gemäß Pd(4d)→Zn(4p) und Pd(4d)→Pd(5s,5p) kommt. Die Bindungsenergien der inneren und Valenzorbitale des Zinks sinken; die des Palladiums steigen [102]. Diese durch das Zink induzierte Störung führt durch Schwächung der Pd(4d)-CO(2π)-Wechselwirkung zu einer verringerten CO-Adsorptionsfähigkeit. Als Konsequenz der beschriebenen Effekte ist die Adsorptionenthalpie von CO auf PdZn im Vergleich zu reinen Pd-Oberflächen um 50-67 kJ/mol schwächer [102]. In DRIFTS-Untersuchungen von Peppley et al. [103] an Cu-Katalysatoren konnten Methoxy- und Formiat-Spezies identifiziert werden. In Anwesenheit von Methanol wird über kupferbasierten Katalysatoren Methylformiat aus Formaldehyd gebildet. Dies bildet sich zwar auch aus Formaldehyd allein, aber die Bildungsgeschwindigkeit ist in Anwesenheit von Methanol wesentlich größer. Die Bildung von Methylformiat aus Methanol lässt sich auch durch Verwendung isopenmarkierter Chemikalien belegen [104]. Takahashi et al. [100] schlagen für Kupferkatalysatoren vor, dass die Reaktion bei hohen Temperaturen bevorzugt über Methylformiat als Zwischenstufe abläuft (Abbildung 7-1, Schritt 5+6), während bei niedrigen Temperaturen direkt Ameisensäure (Abbildung 7-1, Schritt 9) gebildet wird. Arbeiten von Vanderborgh et al. [105] mit einem Cu/Zn/Al₂O₃-Katalysator geben Hinweise auf die Rolle des Trägers, die eventuell auch für den PdZn/ZnO-Katalysator gelten. Es wurden Katalysatorproben präpariert, die nur isopenmarkierten Sauerstoff (¹⁸O) enthielten. Bei Beaufschlagung des Katalysators mit nichtmarkiertem Wasserdampf und Methanol wurde sofort doppelt markiertes Kohlenstoffdioxid (C¹⁸O₂) detektiert (Maximale Menge: 90 % des detektierten Kohlenstoffdioxids). Es wurde allerdings kein isopenmarkiertes Kohlenstoffmonoxid (C¹⁸O) gefunden. Dies zeigt, dass CO bei diesen Reaktionsbedingungen über eine separate Syntheseroute erhalten wird. Die temperaturprogrammierte Desorption von Methanol auf teilweise oxidiertem Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysatoren führt zu zwei Desorptionsspeaks von Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid im Massenspektrum bei 440 und 580 K. Der Peak bei 580 K wurde der Zersetzung adsorbierter Formaldehydspezies auf ZnO zugeordnet [106].

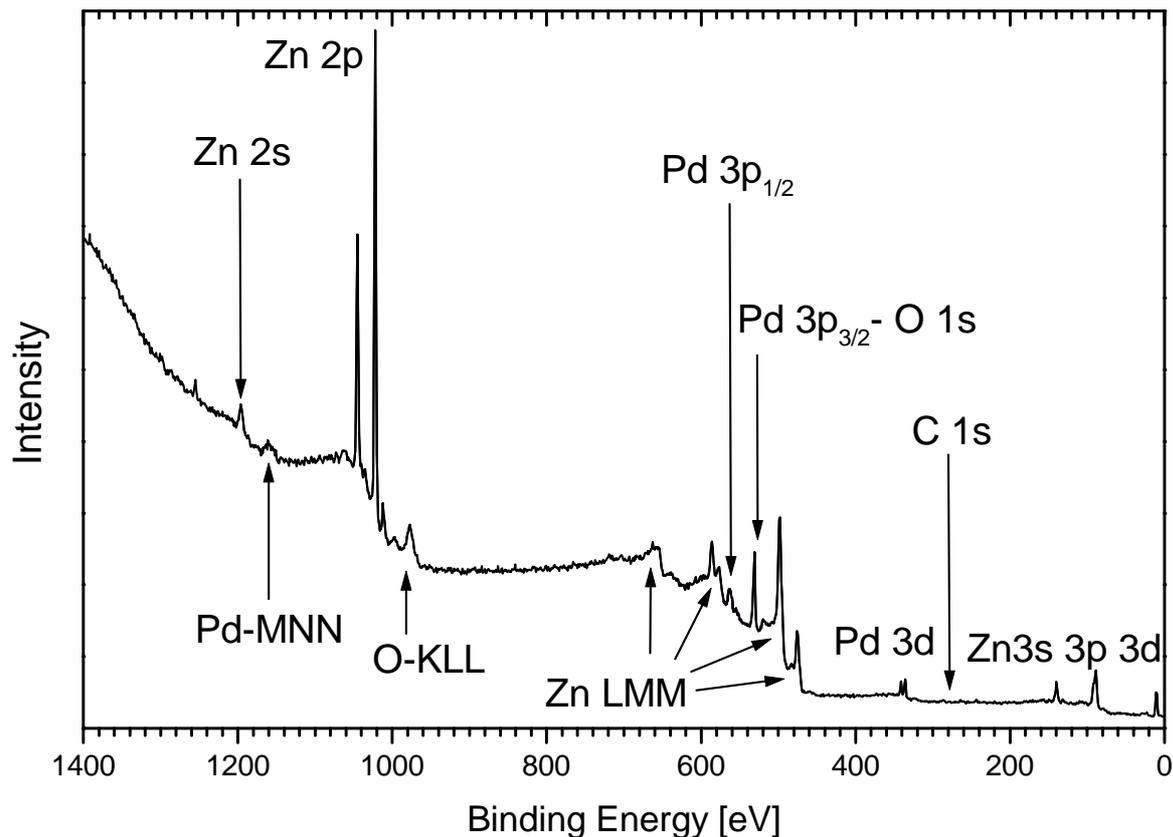


Abbildung 7-3: XP-Übersichtsspektrum des PdZn/ZnO Katalysators ($h\nu = 1486.6 \text{ eV}$, $\vartheta = 0^\circ$, Passenergie 50 eV , 300 K).

7.3 Ergebnisse

7.3.1 PdZn/ZnO-Katalysatoren

Zwei unterschiedlich lang an Luft gelagerte Katalysatorproben, jeweils 1 und 12 Monate alt, wurden unbehandelt und nach Reinigung durch Sputtern untersucht. Es konnten bis auf die Kohlenstoffverunreinigung der unbehandelten Proben keine Unterschiede in den XP- und Auger-Spektren festgestellt werden. Dieses Ergebnis lässt vermuten, dass sich die Reaktivität der Proben nach den unterschiedlichen Lagerungszeiten gleich verhalten sollten. Dies wird in den Untersuchungen von Kölbl *et al.* [107] bestätigt. Das Übersichtsspektrum in Abbildung 7-3 zeigt die unterschiedlichen Palladium- und Zink-Rumpfniveau- bzw. Augerzustände der sauberen PdZn/ZnO-Probe. Alle Signale können Palladium, Zink und Sauerstoff zugeordnet werden. In Tabelle 7-1 sind die einzelnen Bindungsenergien der gemessenen Rumpfniveaus bzw. Augerzustände unter Verwendung der Al K_α -Strahlung aufgelistet. Eine Verunreinigung durch weitere Komponenten kann ausgeschlossen werden.

E_B [eV]	Element	Auger- / Rumpfniveau	E_B [eV]	Element	Auger- / Rumpfniveau
1196.0	Zn	2s	531.9	Pd, O	3p _{3/2} , 1s
1157.7	Pd	MNN	499.0	Zn	LMM
1045.6	Zn	2p _{1/2}	341.4	Pd	3d _{3/2}
1022.5	Zn	2p _{3/2}	336.1	Pd	3d _{5/2}
977.6	O	KLL	141.0	Zn	3s
563.1	Pd	3p _{1/2}	91.2	Zn	3p _{3/2} , 3p _{1/2}

Tabelle 7-1: Bindungsenergien der XP- und Auger-Signale des PdZn/ZnO-Katalysators (s. Abbildung 7-3).

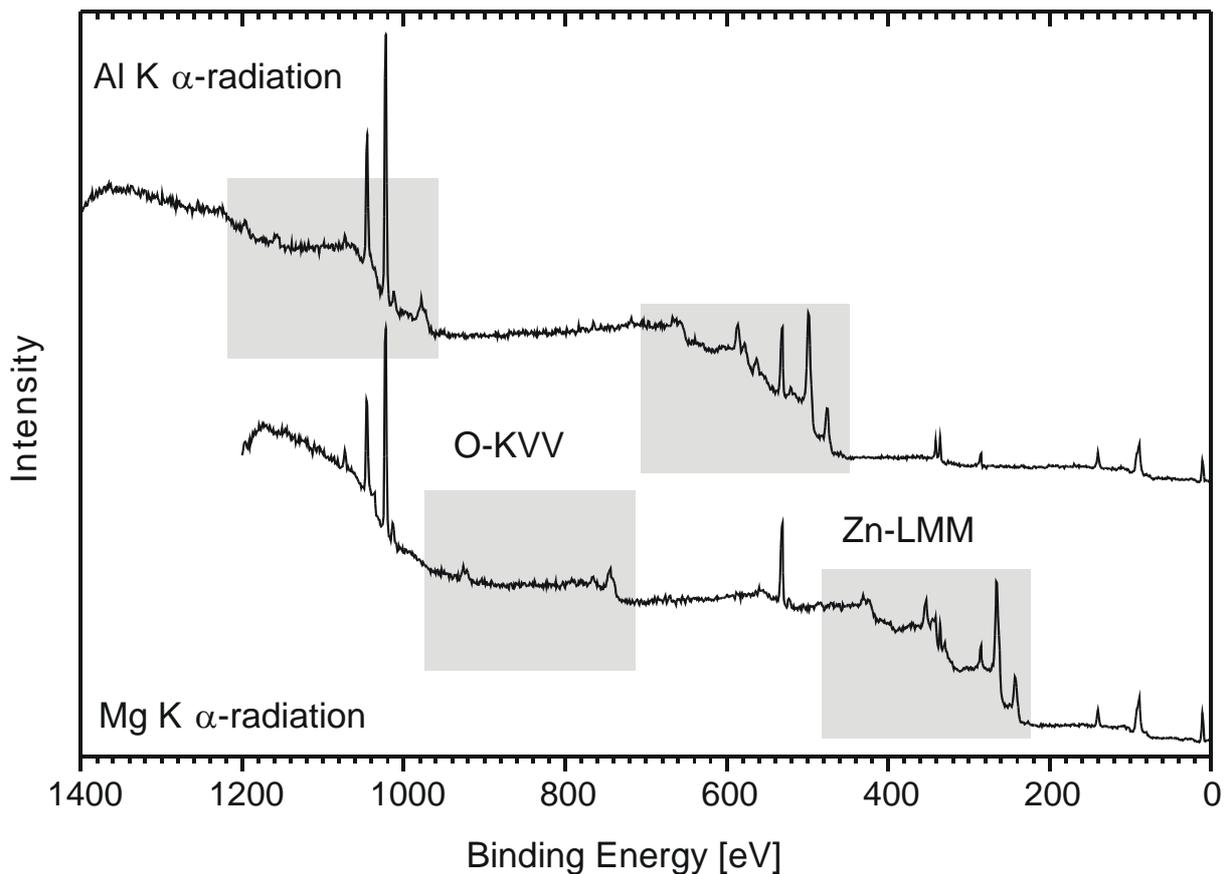


Abbildung 7-4: Vergleich unterschiedlicher Auger-Regionen der mit Al K_α und Mg K_α gemessenen Übersichtsspektren (Al K_α : $h\nu = 1486.6$ eV, Mg K_α : $h\nu = 1253.6$ eV, $\theta = 0^\circ$, Passenergie 50 eV, 300 K).

Der aus der Intensität der Pd $3d_{5/2}$ - und $3d_{3/2}$ - Rumpfniveaus ($E_B = 336.1$ und 341.4 eV) bestimmte Pd-Anteil beträgt 6% der aus dem Zn $2p_{3/2}$ -Rumpfniveau ($E_B = 1022.4$) bestimmten Zn-Menge. Zur Berechnung des Mengenverhältnisses aus den gemessenen Intensitäten wurden die Sensitivitätsfaktoren $S = 4.6$ (Pd 3d) und 4.8 (Zn $2p_{3/2}$) verwendet [34]. Das entspricht dem Verhältnis zwischen Träger- (ZnO) und Katalysatormaterial (PdZn). Aus den Intensitäten der Pd $3p_{3/2}$ / O 1s- und Pd 3d-Signale lässt sich ebenfalls das Verhältnis zwischen O 1s ($S = 0.66$) und Pd $3p_{3/2}$ ($S = 1.43$) berechnen [34]. Der O 1s-Anteil dominiert somit in den überlappenden Rumpfniveaus. Unter der Annahme, dass sich der PdZn-Anteil an der Oberfläche befindet, lässt sich dieser anhand des Zn $2p_{3/2}$ -Signals vom ZnO-Substrat (ZnO: \bar{l}_s [$E_{kin} = 464$ eV] ~ 1.19 nm [108]) auf ca. $\Theta_{PdZn} = 1 \pm 0.5$ ML abschätzen.

In Abbildung 7-4 werden Übersichtsspektren verglichen, welche mit unterschiedlichen Photonenenergien (Al K_α und Mg K_α) gemessen wurden. Im Fall der Anregung mit Mg K_α -Strahlung überlappen die C 1s-, Pd 3d- und Zn-LMM-Regionen miteinander. Dieser Umstand schließt die Verwendung der Mg K_α -Strahlung für die Messungen auf dem PdZn-System aus. Abbildung 7-5 zeigt die Pd $3d_{5/2}$ -Rumpfniveaustände der a) sauberen Pd(111)-Probe, b) des PdZn/ZnO-Katalysators und c) einer durch Aufdampfen von 2 ML Zink bei 100 K und anschließendem Tempern bis 550 K präparierten PdZn-Schicht auf Pd(111) [83]. Die Peakposition der PdZn Schicht auf Pd(111) c) sowie des PdZn/ZnO Katalysators b) ist gegenüber dem reinen Palladium von $E_B = 335.4$ nach $E_B = 336.1$ eV verschoben. Die Bindungsenergieverschiebung ($\Delta E_B = 0.7 \pm 0.05$ eV) wird in Tabelle 7-2 mit den von Iwasa, Cubeiro und Zsoldos gemessenen Bindungsenergien unterschiedlicher PdZn/ZnO-Katalysatoren verglichen. Die für die Legierungsbildung von Zsoldos et al. [92] gemessene Bindungsenergieverschiebung weicht deutlich von den anderen Werten ab. Die Ursache könnte neben einem durch Aufladung verursachten Messfehler auch ein deutlich abweichendes stöchiometrisches Verhältnis von Palladium und Zink sein. Untersuchungen von Rodriguez *et al.* [102] von zweidimensionalen PdZn-Schichten auf Ru(001) ergaben für unterschiedliche Stöchiometrien Bindungsenergieverschiebungen von $\Delta E_B(\text{Pd} \rightarrow \text{Pd}_{6,2}\text{Zn}_{5,5}) = 0.62$ eV und $\Delta E_B(\text{Pd} \rightarrow \text{Pd}_{6,2}\text{Zn}_{18,2}) = 0.83$ eV relativ zum reinen Palladium. Abbildung 7-6 zeigt die Zn $2p_{3/2}$ -Spektren einer Zinkschicht (2 ML Zn/Pd(111)) bei 100 K und nach dem Tempern bis 550 K [PdZn/Pd(111)], sowie die des PdZn/ZnO-Katalysators. Der Peak der Zinkschicht auf Pd(111) schiebt nach dem Tempern aufgrund der Legierungsbildung um $\Delta E_B = -0.4$ eV von $E_B = 1021.8$ nach 1021.4 eV zu niedrigerer Bindungsenergie. Diese Verschiebung entspricht ungefähr dem von Rodriguez *et al.* [102] gemessenen Wert $\Delta E_B(\text{Zn} \rightarrow \text{Pd}_{6,2}\text{Zn}_{5,5}) = -0.5$ eV.

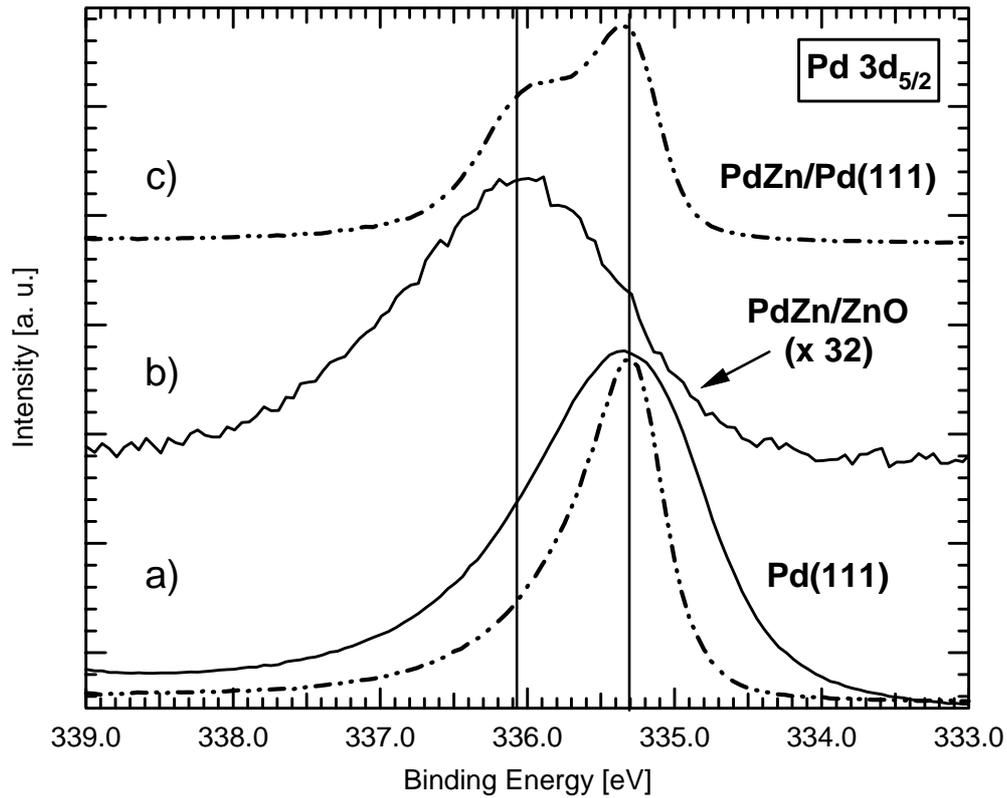


Abbildung 7-5: Pd 3d_{5/2}-Spektren von a) Pd(111) (hochaufgelöste Signale als gestrichelte Linien [83]), b) dem PdZn/ZnO-Katalysator und c) PdZn nach Präparation von 2 ML Zn auf Pd(111) bei 100 K und anschließendem Tempern bis 550 K [83] ($T_{Probe} = 300$ K, $h\nu = 1486.6$ eV, $\theta = 0^\circ$, Passenergie 20 eV).

		Pd (Pd 3d _{5/2})	PdZn (Pd 3d _{5/2})	$\Delta E_B(\text{Pd} \rightarrow \text{PdZn})$
PdZn/ZnO	Iwasa et al. [109]	335.2 eV	335.8 eV	0.6 eV
	Cubeiro et al. [110]	335.2 eV	335.7 eV	0.5 eV
	Zsoldos et al. [92]	334.85 eV	335.85 eV	1.0 eV
PdZn/ZnO	Experimente	335.3 eV	336.0 eV	0.7 eV
Zn/Pd(111) [83]	dieser Arbeit	335.3 eV	336.0 eV	0.7 eV

Tabelle 7-2: Bindungsenergien während der Präparation von PdZn/ZnO Katalysatoren bzw. dem System 2 ML Zn/Pd(111) vor (Pd) und nach der Legierungsbildung (PdZn), sowie die resultierenden Bindungsenergieverschiebungen.

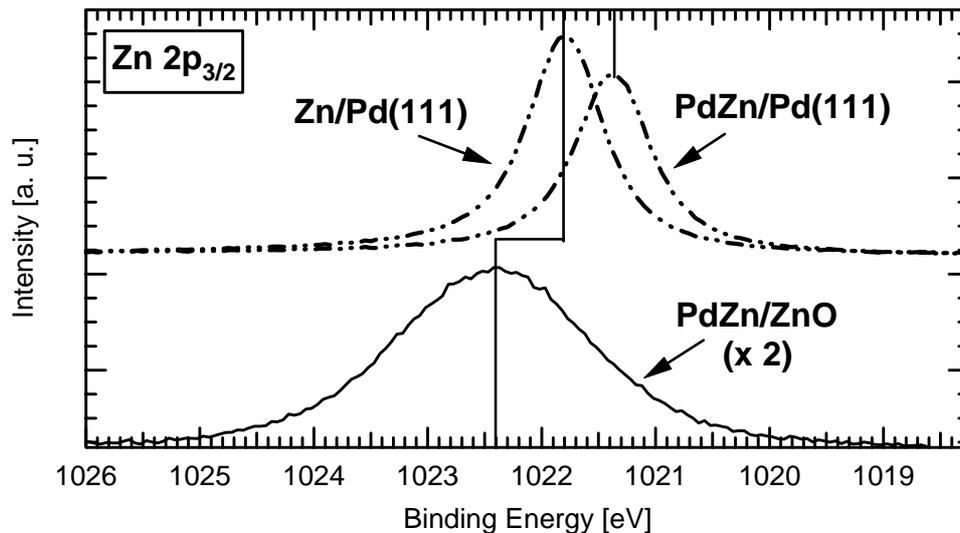


Abbildung 7-6: Zn 2p_{3/2}-Spektren von 2 ML Zn auf Pd(111); PdZn nach Präparation von 2 ML Zn auf Pd(111) bei 100 K und anschließenden Annealen bis 550 K (mit hochaufgelöstem Signal als gestrichelte Linie [83]); und dem PdZn/ZnO Katalysator ($T_{Probe} = 300$ K, $h\nu = 1486.6$ eV, $\vartheta = 0^\circ$, Passenergie 20 eV).

Der Zn 2p_{3/2}-Peak des PdZn/ZnO-Katalysators liegt bei $E_B = 1022.4$ eV, also gegenüber dem metallischen Zink um $\Delta E_B = 0.6$ eV zu höherer Bindungsenergie verschoben. Die Bindungsenergie des reinen ZnO liegt bei $E_B = 1022.2$ eV [111]. Der Anteil des legierten Zinks beträgt analog zum Palladiumsignal nur ca. 6% des gesamten Zn 2p_{3/2}-Signals und wird vom ZnO-Peak überdeckt.

Abbildung 7-7 zeigt die Pd 3p_{3/2} / O 1s-Spektren der Pd(111) Oberfläche und des PdZn/ZnO-Katalysators. Das XP-Spektrum der Pd(111)-Oberfläche zeigt ausschließlich das Pd 3p_{3/2}-Rumpfniveau, während das Signal von der PdZn/ZnO-Probe vornehmlich von O 1s-Zuständen herrührt. Das O 1s-Signal kann mit zwei Peaks ($E_B = 531.1$ und 533.2 eV) gefittet werden. Die beiden Peaks können eindeutig Zn(OH)₂ ($E_B(\text{Zn(OH)}_2) = 531.2$ eV [77,112]) und hydratisiertem Wasser ($E_B(\text{H}_2\text{O}) = 533.15 \pm 0.05$ eV [34,112,113]) zugeordnet werden. Die Anwesenheit des Trägermaterials Zinkoxid ($E_B = 530.1$ eV [114]) kann interessanterweise innerhalb der gegebenen Ausdringtiefe der Elektronen [$d(3\bar{l}_s) \sim 5$ nm] ausgeschlossen werden, obwohl es als Trägermaterial mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) [40] eindeutig nachgewiesen wurde. Der Anteil vom Pd 3p_{3/2}-Rumpfniveau bezüglich des Gesamtsignals (< 6%) kann dabei trotz des geringen Wirkungsquerschnitts des O 1s- gegenüber dem Pd 3p_{3/2}-Rumpfniveaus [$\sigma(\text{Pd } 3p_{3/2})/\sigma(\text{O } 1s) = 2.16$] aufgrund des niedrigen Pd/O-Verhältnis

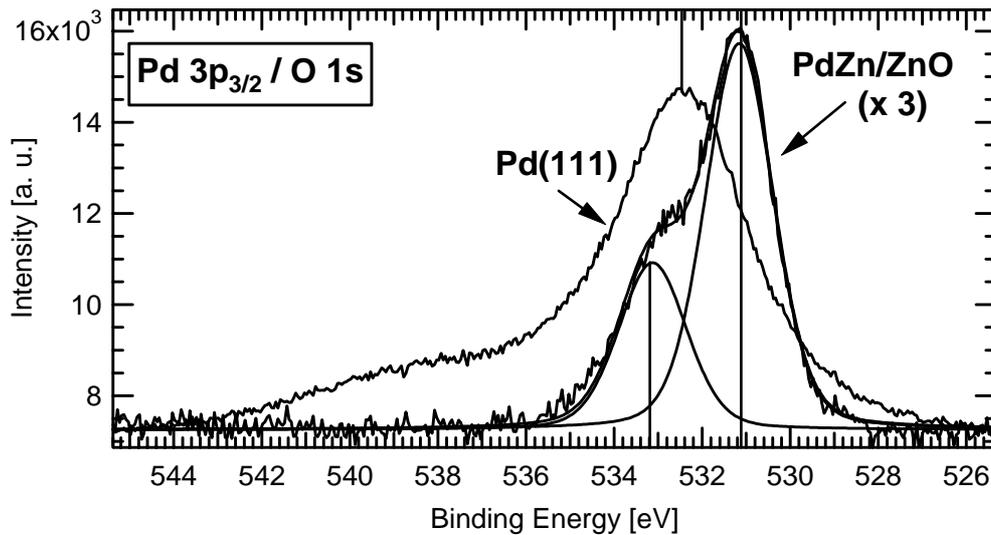


Abbildung 7-7: : Pd 3p_{3/2} / O 1s-Spektren von a) Pd(111), b) dem PdZn/ZnO-Katalysator und c) PdZn nach Präparation von 2 ML Zn auf Pd(111) bei 100 K und anschließendem Tempern bis 550 K ($T_{Probe} = 300$ K, $h\nu = 1486.6$ eV, $\vartheta = 0^\circ$, Passenergie 20 eV).

auf dem Zn(OH)₂·(H₂O)_x-Substrat vernachlässigt werden. Die Relation von Hydrat zu Hydroxid beträgt 0.43:1. Ogata *et al.* [115] fanden, dass an Luft, das heißt bei Anwesenheit von Wasser bzw. Wasserstoff, reversibel eine Hydrat- und Hydroxidschicht gebildet wird, welche durch Tempern bei ≥ 600 K entfernt werden kann. Das stöchiometrische Verhältnis von PdZn und ZnO wird von den Präparatoren des Katalysators auf PdZn:ZnO = 1:10 angegeben [87]. Aus der Analyse der Rumpfniveauintensitäten über den Bereich der betrachteten Ausdringtiefe der Elektronen ($d(3l_s) \sim 5$ nm) resultiert in grober Näherung unter der Annahme eines PdZn-Anteils von 1 ML ($d \sim 0.25$ nm) ein stöchiometrisches Verhältnis PdZn:ZnO $\sim 1:20$. Dieser Wert ist plausibel, da durch Einlagerung der Hydrate und der Ausbildung des Zinkhydroxids bei der Berechnung ein zu niedriger Wert für das PdZn:ZnO-Verhältnis resultiert.

Die Topographien der Proben wurden zusätzlich mittels eines Rasterkraftmikroskops (SFM) untersucht. In Abbildung 7-8 werden zwei typische SFM-Aufnahmen (Nanosurf easyScan DFM) von Proben gezeigt, welche an Luft gelagert wurden. Die Messungen erfolgten auf den Stegen der mikrostrukturierten Aluminiumfolie. Die Strömungskanäle der Mikrostruktur (80 Kanäle pro Folie) haben einen Querschnitt von $100 \times 100 \mu\text{m}^2$. Die Breite eines Aluminiumstegs beträgt ca. $50 \mu\text{m}$. Für die Dicke der PdZn/ZnO-Substratschicht auf dem mikrostrukturierten Untergrund wird im Mittel $\sim 20 \mu\text{m}$ angegeben [107]. Die SFM-Aufnahmen zeigen innerhalb der gescannten Fläche ($\sim 1 \mu\text{m}^2$) parallel angeordnete

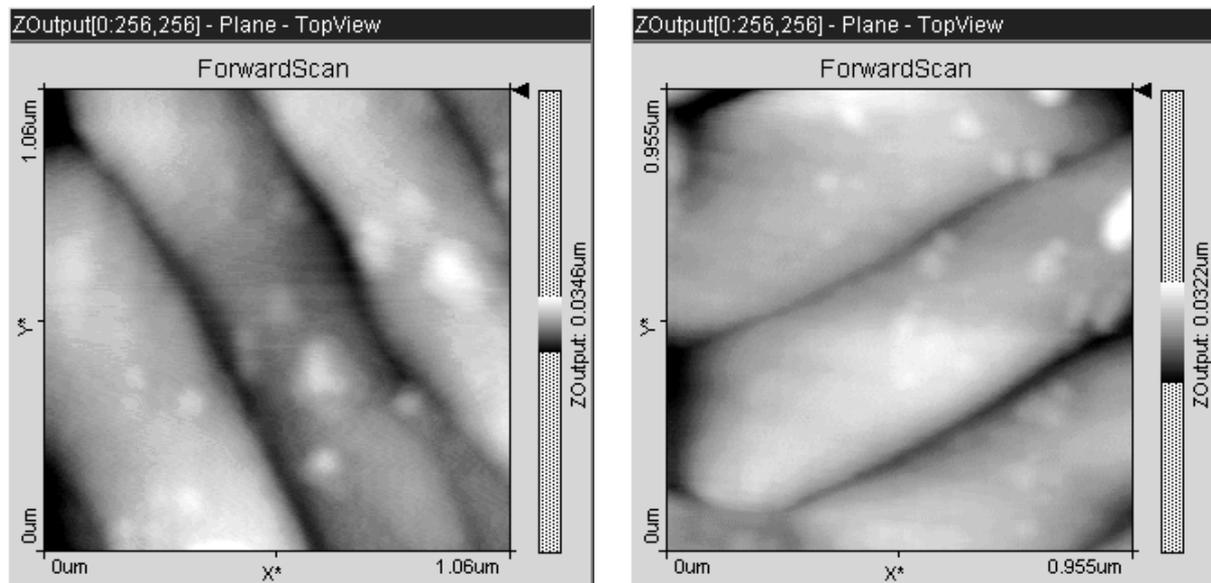


Abbildung 7-8: Topographische SFM-Aufnahme (Nanosurf easyScan DFM) der mit XPS untersuchten PdZn/ZnO-Probe; gezeigter Bereich: jeweils ca. $1 \times 1 \mu\text{m}^2$.

bandförmige Strukturen mit einer Breite von $380 \pm 30 \text{ nm}$ und einer Höhe im Bereich von 10 bis 20 nm. Auf diesen sind als kleine weiße Bereiche Inseln unterschiedlicher Größe zu erkennen. Der Durchmesser dieser Inseln variiert von ca. 40 bis 160 nm. Diese Inseln sind in der Mehrzahl zwischen 2 und 12 nm hoch. Eine elementspezifische Zuordnung der beobachteten Strukturen ist aus den vorliegenden SFM-Aufnahmen nicht möglich.

7.3.2 Methanol auf PdZn/ZnO bei 500 K

Wird ausschließlich Methanol dosiert, sind durch Methanolzerfall als Intermediate (s. Abbildung 7-1) Methoxy-, Formaldehyd-, CH_x -Gruppen sowie als Folgereaktion die Bildung von Methylformiat möglich. Die Zuordnung bzw. Identifizierung dieser Gruppen in dem untersuchten Mehrkomponentensystem erweist sich als außerordentlich schwierig. Referenzmessungen am System PdZn/Pd(111) [83] ergeben derzeit noch kein geschlossenes Bild bezüglich der Bindungsenergien genannter Adsorbate. In dem untersuchten System überlagern die Signale der an unterschiedlichen Adsorptionsplätze gebundenen Intermediate. Weiterhin müssen noch die unterschiedlichen Substrate (PdZn und ZnO bzw. $\text{Zn}(\text{OH})_2$) berücksichtigt werden. Die Tatsache, dass es sich bei dem System nicht um eine definierte Oberfläche, sondern um unterschiedlich große PdZn-Cluster mit möglicherweise abweichendem Adsorptionsverhalten handelt, stellt eine enorme Herausforderung für die Analyse dieses Systems dar. Da die Motivation dieser Arbeit die Untersuchung des „pressure

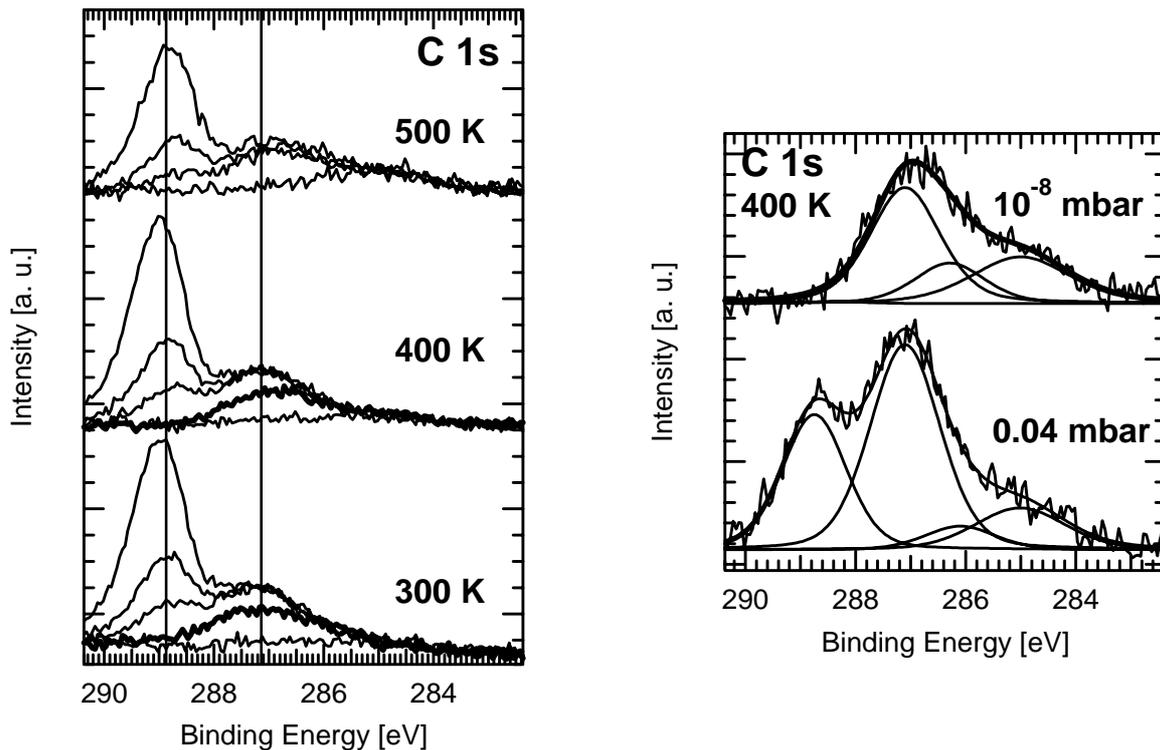


Abbildung 7-9: C 1s-Spektren (links) während der Methanol-Hintergrunddosierung bei 300, 400 und 500 K ($p_0(\text{MeOH}) = 1 \cdot 10^{-8}, 0,04, 0,09, 0,23 \text{ mbar}$). Die fett markierten C 1s-Spektren zeigen die anschließenden Messungen nach Abpumpen bei $1 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$. Rechts: Gefittete C 1s-Spektren bei 400 K und $p_0(\text{MeOH}) = 0,04 \text{ mbar}$ (unteres Spektrum) sowie nach Abpumpen bis $1 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$ (oberes Spektrum). ($h\nu = 1486,6 \text{ eV}$, $\vartheta = 0^\circ$, Passenergie 20 eV).

gaps“, nicht aber des „materials gaps“ beinhaltet, sei an dieser Stelle auf den exploratorischen Charakter der Messungen hingewiesen.

Abbildung 7-9 zeigt C 1s-Spektren nach Reinigung mittels Sputtern und anschließender Hintergrunddosierung von Methanol bei unterschiedlichen Temperaturen (300, 400 und 500 K). Dabei wurde bei den genannten Temperaturen der Methanoldruck sukzessive von 0,04 auf 0,09 und 0,23 mbar erhöht. Anschließend wurde nach Abpumpen auf $p_0 = 1 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$ die Probe bei den Temperaturen 300 und 400 K nochmals vermessen. Mit ansteigendem Druck wächst der Gasphasenpeak von Methanol ($E_B = 288,9 \text{ eV}$) an. Zusätzlich ist ein breites Adsorbatsignal mit dem Peakmaximum bei $E_B = 287,2 \text{ eV}$ zu erkennen. Durch Anfitten der Spektren können in diesem Bereich drei Peaks unterschieden werden (s. Abbildung 7-9, rechts).

Vergleichende Messungen am System 2 ML Zn auf Pd(111) [83] zeigten für eine unlegierte Zinklage (100 K) einen Peak bei $E_B = 287,0 \text{ eV}$, der molekular adsorbiertem Methanol

zuzuweisen ist. Wurde die Probe vor dem Dosieren von Methanol bis 550 K erhitzt, bildete sich eine Zinklegierung. Auf dieser Legierung wird nach Methanoldosierung (100 K) ein Peak bei 286.4 eV beobachtet. Nach anschließendem Tempern bis 200 K desorbiert ein Teil des Adsorbats. Formaldehyd oder die Methoxy-Spezies werden gebildet. Falls es bei dieser Temperatur zur Bildung von CO kommt, ist dieses hinsichtlich der Bindungsenergie kaum von den anderen Spezies zu unterscheiden. Die Peakposition verschiebt nach 286.1 eV. Der Peak bei $E_B = 287.1$ eV (FWHM = 1.2 eV) auf dem Realkatalysator kann übereinstimmend mit Messungen von Raimondi et al. [116] am System Cu/ZnO/Al₂O₃ einer adsorbierten Methoxy-Spezies zugewiesen werden, welche auf ZnO bzw. Zn(OH)₂ adsorbiert. Der Peak bei $E_B = 286.2$ eV (FWHM = 1.5 eV) kann nicht eindeutig identifiziert werden. Es sind auf PdZn adsorbiertes Formaldehyd oder ein Methoxy-Intermediat in Betracht zu ziehen. Bei $E_B = 285.1$ eV (FWHM = 1.9 eV) ist ein Peak zu beobachten, der wahrscheinlich amorphem Kohlenstoff zuzuordnen ist. CH_x-Verbindungen können bei diesem System jedoch aufgrund fehlender Referenzmessungen nicht ausgeschlossen werden. Ab einem Druck von 0.04 mbar wird für alle drei Temperaturen eine Sättigung der Gesamtbedeckung beobachtet. Allerdings verändert sich das prozentuale Verhältnis der Peaks mit der Erhöhung der Temperatur (400→500 K) von $A_1(286.2 \text{ eV})/A_2(287.1 \text{ eV}) = 15 \pm 5 \%$ auf $A_1/A_2 = 50 \pm 10 \%$. Nach anschließendem Abpumpen (300 und 400 K) nimmt jeweils der Methoxy-Peak ($E_B = 287.1$ eV) ab, während der Peak bei $E_B = 286.2$ eV geringfügig anwächst.

In den vorangehenden Betrachtungen wurde molekular adsorbiertes Methanol aus folgender Überlegung nicht diskutiert: Damit Methanol bei den genannten Drücken und Temperaturen physisorbiert vorliegen kann, muss im dynamischen Gleichgewicht das Verhältnis zwischen Auftreffrate und Desorptionsrate mindestens ≥ 1 sein [s. Gleichung (7.1)]. Während die Auftreffrate sich proportional zum Druck verhält (Dosis, bei der 1 Molekül der Gasphase ein Substratatom trifft: $L = 7.6 \cdot 10^{-7}$ mbar·s), ist die Desorptionsrate eine Funktion der Adsorptionsenergie, der Temperatur sowie des präexponentellen Faktors $\nu_0 = 10^{13} \text{ s}^{-1}$.

$$\frac{\nu_N(p)}{\nu_{des}(E_{ad}, T)} = \frac{p/L}{\nu_0 \cdot \exp(-E_{ad}/kT)} \quad (7.1)$$

Die Adsorptionsenergie für physisorbiertes Methanol auf Pd(111) und Pd(100) beträgt $E_{ad} \leq 49$ kJ/mol [117,118].

Das Verhältnis $\nu_N(p)/\nu_{des}(E_{ad}, T)$ bei dieser Adsorptionsenergie, einem Druck $p = 0.04$ mbar und einer Temperatur von 500 K ist mit $7 \cdot 10^{-4}$ viel zu niedrig, um physisorbiertes Methanol unter diesen Bedingungen beobachten zu können. Bei dieser Berechnung wurde zudem noch vernachlässigt, dass die Adsorptionsrate nicht der Auftreffrate entspricht, sondern

entsprechend dem Haftkoeffizienten niedriger ausfallen wird. Aus dieser einfachen Überlegung kann molekular adsorbiertes Methanol im Fall der diskutierten Messungen ausgeschlossen werden.

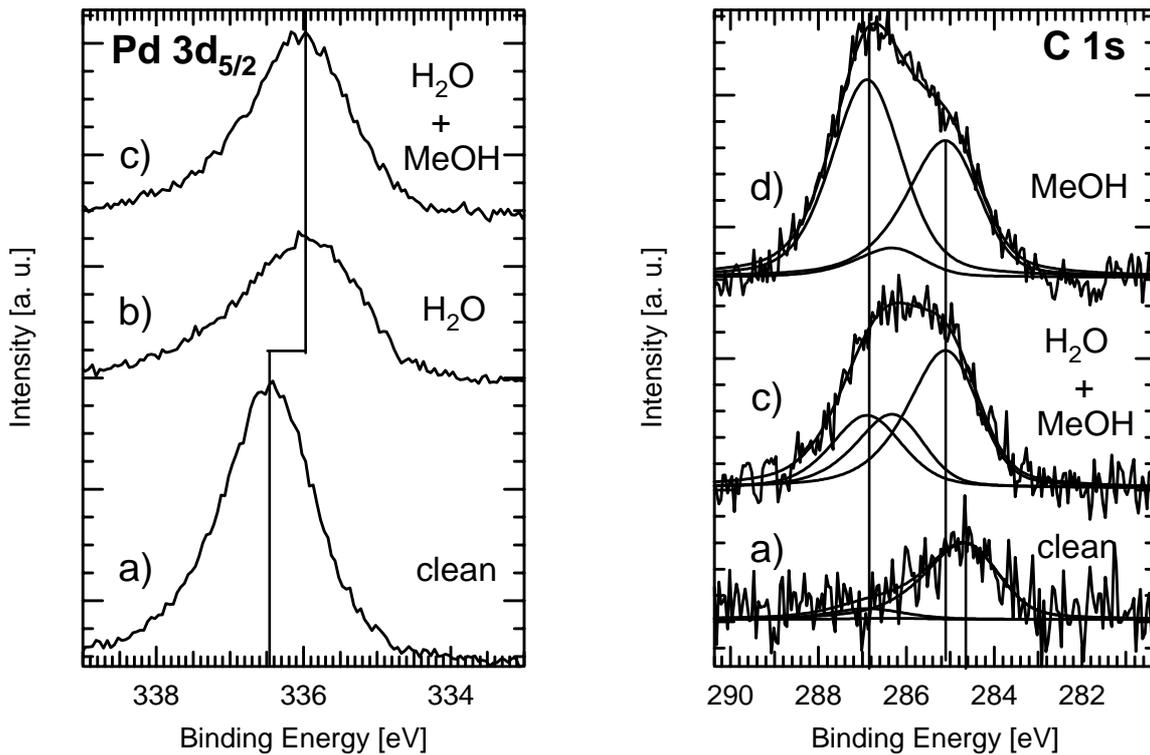


Abbildung 7-10: Pd 3d_{5/2}- und C 1s-Spektren der PdZn/ZnO-Probe; a) 0.0015 mbar H₂O, b) 0.0015 (H₂O) + 0.005 mbar (MeOH), c) 0.005 mbar MeOH ($T_{\text{Probe}} = 500 \text{ K}$, $h\nu = 1486.6 \text{ eV}$, $\vartheta = 0^\circ$, Passenergie 20 eV).

7.3.3 Koadsorption von Methanol und Wasser auf PdZn/ZnO bei 500 K

Wird Methanol zusammen mit Wasser dosiert, muss zusätzlich zu den im vorherigen Kapitel besprochenen Adsorbaten (Methoxy-, CH_x-Gruppen, Formaldehyd und Methylformiat) Formiat als mögliches Intermediat bei der Reaktion zu CO₂ und H₂ in Betracht gezogen werden.

Im Folgenden wird eine Messreihe vorgestellt, in der a) eine mittels Sputtern gesäuberte PdZn/ZnO-Probe bei 500 K sukzessiv b) einem Wasserdampfdruck ($p_0 = 0.0015 \text{ mbar}$), c) einem Gasgemisch aus Wasser und Methanol ($p_0(\text{H}_2\text{O}) = 0.0015 \text{ mbar}$ und $p_0(\text{MeOH}) = 0.005 \text{ mbar}$) und d) einem Methanoldruck ($p_0 = 0.005 \text{ mbar}$) ausgesetzt wurde. Die Dosierung erfolgte über Einstellung des entsprechenden Hintergrunds. Die Pd 3d_{5/2}-, C 1s- und Pd 3p_{3/2} / O 1s-Regionen wurden untersucht. In Abbildung 7-10 (links) wird der Pd 3d_{5/2}-Peak nach dem Sputtern a) bei einer Bindungsenergie $E_B = 336.5 \text{ eV}$ beobachtet. Während der Hintergrunddosierung von Wasser b) verschiebt der Peak nach $E_B = 336.0 \text{ eV}$. Das

Zumischen von Methanol c) ändert nichts an der Pd 3d_{5/2}-Peakposition. Aufgrund der hohen Bindungsenergie wird vermutet, dass das Palladium während des Sputterns der Probe partiell oxidiert wurde. Nach dem Zudosieren von Wasser wird die Probe aufgrund von nicht eindeutig zu klärenden Umständen reduziert. Möglich wäre die Reaktion von Wasser mit Verunreinigungen der Probe zu einem Reaktionsprodukt, wie Formaldehyd oder einer Methoxy-Spezies, welches als Reduktionsmittel wirkt.

Das C 1s-Spektrum zeigt nach dem Sputtern (a) aufgrund geringer Kohlenstoffkontamination noch einen Peak bei $E_B = 284.6$ eV. Da keine Vergleichsdaten auf dem System PdZn, ZnO und Zn(OH)₂ vorliegen, kann nicht zwischen amorphem Kohlenstoff und CH_x-Verbindungen unterschieden werden. Während der Zugabe von Wasser zeigt sich keine wesentliche Änderung der Oberflächenbedeckung. Werden Methanol und Wasser gleichzeitig angeboten, wächst das Signal signifikant an und es können drei Peaks unterschieden werden (s. Abbildung 7-10,c). Die C 1s-Spektren können wie im vorherigen Kapitel 7.3.2 prinzipiell mit den gleichen drei Peaks zufriedenstellend gefittet werden. Die Position des Methoxy-Peaks liegt jedoch bei 500 K ($E_B = 286.8$ eV) verglichen mit dem Spektrum bei 400 K ($E_B = 287.1$ eV) bei niedrigerer Bindungsenergie. Die beiden Peaks bei $E_B = 286.8$ eV und 286.2 eV zeigen die gleiche Intensität; der dritte Peak liegt bei $E_B = 285.1$ eV. Wird nur noch Methanol dosiert d), wächst der Peak bei $E_B = 286.8$ eV deutlich an, während der Peak bei $E_B = 286.2$ eV merklich abnimmt. Die Intensität des Peaks bei $E_B = 285.1$ eV, vermutlich amorpher Kohlenstoff oder CH_x, bleibt unverändert.

Zusammenfassend zeigt sich, dass durch Zudosieren von Wasser die Bedeckung der Methoxy-Spezies verringert wird. Die Ursache kann sowohl die Blockierung von Adsorptionsplätzen durch Wasser sowie die Umsetzung oder Zersetzung der Methoxy-Spezies zugunsten der Spezies bei $E_B = 286.2$ eV sein. Handelt es sich bei der Spezies $E_B = 286.8$ eV um Methoxy auf ZnO, wäre eine Blockierung von Adsorbatplätzen plausibel. Eine Reaktion von Wasser und Methanol kann auf diesem Substrat bei dieser Temperatur ausgeschlossen werden [87]. Denkbar wäre auch, dass der reaktionsbestimmende Schritt [40,87], die Zersetzung der Methoxy-Spezies ($E_B = 286.8$ eV), an der Grenzfläche von ZnO und PdZn durch Wasser katalysiert wird. Die Zuordnung des Peaks bei $E_B = 286.2$ eV zu Formaldehyd würde wegen der zunehmenden Bedeckung beim Zudosieren von Wasser als nicht sinnvoll erscheinen. Wasser sollte die Reaktion zum Formiat ermöglichen und dadurch zu einer geringeren Bedeckung des Formaldehyds führen. Die angeführten Erklärungen sollen die vielfältigen Interpretationsmöglichkeiten aufzeigen. Um allerdings verlässliche Aussagen bezüglich der diskutierten Intermediate der Methanol-Dampfreformierung (s. Abbildung 7-1)

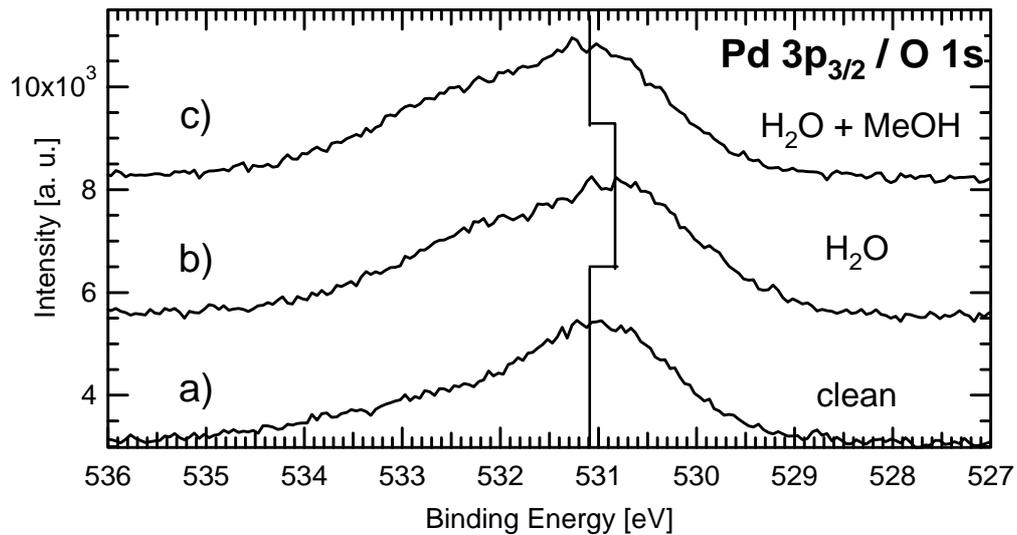


Abbildung 7-11: Pd $3p_{3/2}$ XP-Spektren der PdZn/ZnO Probe; a) 0.0015 mbar H_2O , b) 0.0015 (H_2O) + 0.005 mbar ($MeOH$), c) 0.005 mbar $MeOH$.

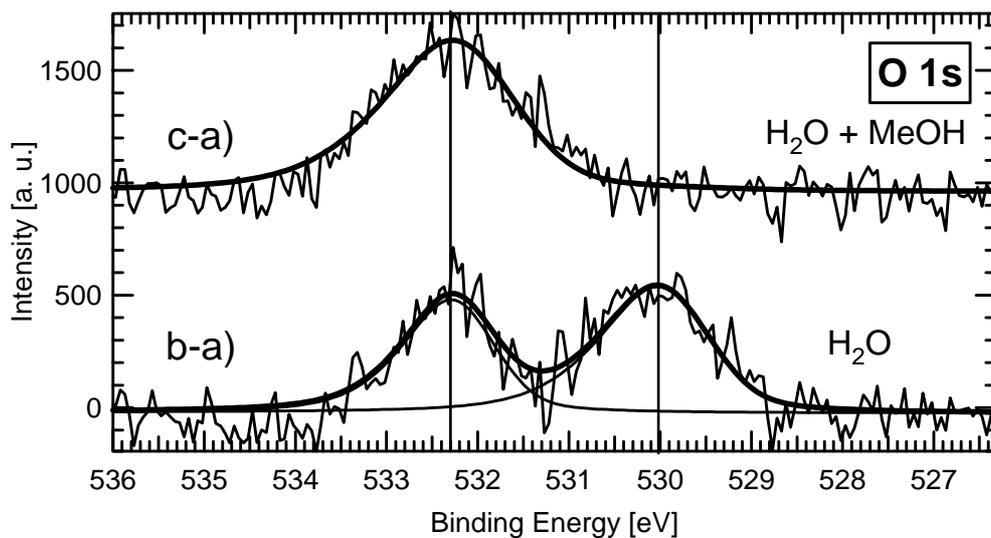


Abbildung 7-12: Resultierende O $1s$ XP-Spektren aus der Differenzbildung der Spektren (b-a und c-a) in Abbildung 7-11.

treffen zu können, werden Referenzmessungen auf den jeweiligen Systemen PdZn und ZnO benötigt. In Abbildung 7-11 sind die Pd $3p_{3/2}$ / O $1s$ -Spektren der gesputterten Probe a) und während der Wasserdosierung b) und Wasser- und Methanolzugabe c) dargestellt. Es zeigt sich während der Wasserdosierung eine Erhöhung der Intensität bei niedriger Bindungsenergie, was zu einer scheinbaren Verschiebung des Signalmaximums führt. Gleichzeitig wird auch bei höherer Bindungsenergie eine Zunahme an Intensität beobachtet.

Während der Wasser- und Methanoldosierung schiebt das Signalmaximum wieder zum Ausgangspunkt zurück. Um den Ursprung dieser Veränderung genauer untersuchen zu können, wurde in Abbildung 7-12 das Spektrum a) von den Spektren b) und c) abgezogen. Die Differenzspektren zeigen im Fall der Wasserdosierung zwei Peaks bei $E_B = 530.0$ und 532.3 eV. Nach Zugabe von Methanol verschwindet der Peak bei niedrigerer Bindungsenergie. Als Ursache für diesen Effekt kann eine Peakverschiebung in Folge von Aufladung ausgeschlossen werden, da sich das Pd $3d_{5/2}$ -, Zn $2p$ - sowie das Fermi-niveau nicht ändern. Der Peak bei $E_B = 530.0$ eV deutet möglicherweise für den Fall der Wasserdosierung auf die Bildung von geringfügigen Mengen ZnO hin. Gleichzeitig scheinen geringe Mengen an Kohlenwasserstoffen oxidiert zu werden. Die resultierende Spezies, möglicherweise Methoxy, ist bei der gleichen Bindungsenergie $E_B = 532.2$ eV zu finden, bei der im Differenzspektrum für die Dosierung von Wasser und Methanol ein Peak beobachtet wird. Bei diesen Gaszugaben ist das Differenzsignal bei $E_B = 530.0$ eV wieder verschwunden.

7.4 Zusammenfassung

PdZn/ZnO-Katalysatoren mit 10 Gew.-% Pd wurden mittels Photoelektronenspektroskopie untersucht. Die Charakterisierung der Zusammensetzung erfolgte im UHV. Es zeigte sich, dass der PdZn-Anteil innerhalb der Ausdringtiefe der Elektronen (ca. 5 nm) ungefähr 1 ML beträgt, unter der Voraussetzung, dass sich dieser an der Oberfläche befindet. Die PdZn-Legierung kann eindeutig anhand der Pd $3d_{5/2}$ -Peakposition nachgewiesen werden. Durch die Lagerung an der Luft bildet sich eine $Zn(OH)_2$ -Schicht an der Oberfläche aus. Diese konnte mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) in der Vergangenheit nicht beobachtet werden [40]. Neben $Zn(OH)_2$ werden Hydrateinlagerungen identifiziert. Zinkhydroxid und die Hydrate sind bei 500 K im UHV stabil und lassen sich voraussichtlich bei Temperaturen ≥ 600 K entfernen [115]. Die Bildung einer wenige Nanometer dicken $Zn(OH)_2$ -Schicht könnte die Oberflächenmorphologie und damit die Größe und Verteilung der PdZn-Cluster beeinflussen. Untersuchungen mit dem Rasterkraftmikroskop (SFM) zeigten ca. 380 nm breite bandförmige Strukturen, welche in früheren Aufnahmen mittels Rasterelektronenmikroskop (REM) im Fall von frisch präparierten Proben nicht beobachtet wurden [40]. Auf diesen bandförmigen Strukturen sind kleinere Inseln mit Durchmessern von 40 bis 160 nm zu erkennen. Die Untersuchung der Katalysatoren bei Methanol-Drücken von 0.04 bis 0.23 mbar im Temperaturbereich von 300 bis 500 K zeigten unter diesen Bedingungen eine weitgehende Sättigungsbedeckung durch unterschiedliche Adsorbate. Es konnten mindestens drei Signale

unterschieden werden. Der erste Peak bei $E_B = 285.1$ eV wird amorphem Kohlenstoff bzw. CH_x -Verbindungen zugeschrieben. Zusätzlich wird eine Spezies bei $E_B = 286.2$ eV sowohl auf dem Katalysator wie auch nach Zersetzung von adsorbiertem Methanol auf 2 ML PdZn/Pd(111) bei 200 K beobachtet. Ob es sich bei dieser Spezies um Formaldehyd oder um eine Methoxy-Gruppe handelt, kann anhand der Daten nicht entschieden werden. Die Position der dritten Spezies ($E_B = 286.8$ bis 287.1 eV) variiert mit der Temperatur. Anhand von Messungen am System Cu/ZnO/ Al_2O_3 wird dieser Peak als auf ZnO adsorbiertes Methoxy identifiziert. Eine Überlagerung mit einer anderen Spezies, wie Formiat oder Methylformiat, wäre allerdings denkbar. Auch bei Temperaturen von 500 K erfolgt mit steigendem Druck kein signifikanter Anstieg des Peaks bei $E_B = 285.1$ eV (amorpher Kohlenstoff / CH_x). Eine zunehmende Kontamination (z.B. Verkokung) wie auf Pd(111) findet in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Kölbl et al. [40] durch die ausschließliche Dosierung von Methanol ohne Wasser nicht statt.

Bei Untersuchungen mit Wasser- und Methanol-Drücken [$p(\text{H}_2\text{O}) = 0.0015$ mbar; $p(\text{MeOH}) = 0.005$ mbar] und einer Proben temperatur von 500 K werden, je nachdem ob Wasser zudosiert wurde oder nicht, signifikant unterschiedliche Bedeckungen beobachtet. Auch wenn die Interpretation aufgrund der hohen Komplexität des Systems sich noch als schwierig erweist, kann mit diesen *in-situ*-Messungen gezeigt werden, dass die Oberflächenbedeckung eines dynamischen Reaktionsgleichgewichts mit dieser Methode untersucht werden kann. Zur Klärung der mikroskopischen Prozesse auf der Oberfläche werden in Zukunft Referenzmessungen auf den separaten Systemen PdZn und ZnO benötigt. Durch das Dosieren von möglichen Intermediaten (Formaldehyd, Ameisensäure, Methylformiat) mit und ohne Wasser können sukzessive die Prozesse auf der Oberfläche *in-situ* gelöst werden. Um diese Prozesse auf einem „Realkatalysator“ verstehen zu können, bedarf es jedoch der Überbrückung sowohl des „pressure gaps“ sowie im besonderen Maße auch des „material gaps“.

8 Zusammenfassung

Die zentrale Aufgabe dieser Arbeit war die Entwicklung und Charakterisierung einer Laborapparatur für Photoelektronenspektroskopie im Druckbereich von $1 \cdot 10^{-10}$ bis 1 mbar. Mit der Erweiterung des anwendbaren Druckbereichs bis zu 1 mbar wird die bisher kleine Anzahl oberflächensensitiver *in-situ*-Analytikmethoden um eine der bedeutendsten klassischen elektronenspektroskopischen Messverfahren bereichert. Die Arbeit wurde im Rahmen eines Verbundprojekts im DFG-Schwerpunktprogramm 1091 "Brückenschläge zwischen idealen und realen Systemen in der Heterogenen Katalyse" durchgeführt. Die neu aufgebaute Apparatur besteht aus einer XPS/UPS-Kammer, einem Transfersystem, einem Probenlager und einer Reaktorkammer. Ein neu konzipierter Mechanismus zur Probenaufnahme gewährt den schnellen Transfer der zu untersuchenden Proben zwischen den einzelnen Vakuumbereichen und mit einem „Loadlock“ das Schleusen zwischen Atmosphäre und Vakuum. Die Reaktorkammer zur Untersuchung von Umsätzen in einer separaten Reaktionszelle bei Drücken von 1 bis 1000 mbar wurde fertiggestellt, jedoch noch nicht in Betrieb genommen. In dem Gesamtkonzept der Anlage ist weiterhin eine Präparationskammer vorgesehen, um verschiedene Standard-Verfahren der Probenpräparation (Reinigung, Beschichtung) und Oberflächenanalytik (LEED, TPD) im Ultrahochvakuum zu ermöglichen. Bei der Konzeption der XPS/UPS-Kammer wurde die Effizienz des differenziell gepumpten Vakuumsystems zwischen der Probe und den Channeltrons des Elektronenenergieanalysators im Wesentlichen durch den Einbau von Blenden in der XPS/UPS-Kammer und im Linsensystem des Spektrometers, sowie durch die geometrische Einteilung der Kammerbereiche optimiert. Bei einem Probendruck von 1 mbar (N_2 -Hintergrunddosierung) kann mit diesem Aufbau an den Channeltrons ein akzeptabler Maximaldruck von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar garantiert werden. Die Verwendung eines verblockten Strahls (Strahldosierung) erlaubt weiterhin die Erzeugung eines lokaler Drucks auf der Probe, der in Abhängigkeit vom Einlassdruck bis zu 150 mal größer als der Hintergrunddruck ist. Daraus resultiert, verglichen mit der Hintergrunddosierung, ein niedrigerer Druck an der separat gepumpten Röntgenquelle. Mit Hilfe der Strahldosierung kann das Vakuum im Elektronenenergieanalysator geringfügig verbessert werden.

Ab Drücken $\geq 5 \cdot 10^{-4}$ mbar können XP- und Auger-Spektren der Gasphase gemessen werden. Bei der gleichzeitigen Untersuchung von Gasphase und Probe werden aufgrund des schlechteren Signal/Untergrund-Verhältnisses Gasphasenspektren mit akzeptabler Statistik erst bei Drücken $\geq 5 \cdot 10^{-3}$ mbar erhalten. Es wurde gezeigt, dass anhand von Gasphasenpeakverschiebungen relative Austrittsänderungen *in-situ* bestimmt werden können.

Die Intensität des Signals der Probe wird mit steigendem Druck zunehmend gedämpft. Die durch Streuung der Elektronen in der Gasphase verursachte exponentielle Abnahme des Substratsignals muss bei der quantitativen Auswertung bei Drücken $\geq 1 \cdot 10^{-2}$ mbar berücksichtigt werden. Anhand von druckabhängigen Messungen unterschiedlicher Gase (N_2 , Ar, CO) konnten die Parameter zur Normierung der Spektren bestimmt werden. Dies ermöglicht die quantitative Auswertung von XPS/Auger-Spektren für den gesamten zugänglichen Druckbereich. Für die Strahldosierung wurde der Gasstrahl charakterisiert und der auf der Probe erzeugte Druck durch Vergleich der Gasphasensignale beider Dosiermethoden bestimmt. Die Konstruktion und Charakterisierung der Apparatur, die Ermittlung der Parameter zur Drucknormierung sowie die Spezifikationen der verwendeten Dosiermethoden, insbesondere der erstmals verwendeten Strahldosierung, waren zentrale Schwerpunkte dieser Arbeit. Nach der Aufbauphase wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit experimentelle Untersuchungen an Systemen durchgeführt, die zeigen, dass Photoelektronenspektroskopie und AES im Druckbereich des sogenannten „pressure gaps“ mit der in dieser Arbeit beschriebenen Apparatur erfolgreich anwendbar ist. Die Ergebnisse dieser Messungen werden im Folgenden zusammengefasst.

CO-Adsorption auf Pd(111)

Die CO-Adsorption auf Pd(111) wurde in früheren Untersuchungen mittels Photoelektronenspektroskopie sowohl im UHV als auch bei Drücken bis zu 0.1 mbar untersucht [28,64]. SFG-Messungen [65,66,72,73] wurden bis zu 1000 mbar durchgeführt. Aus diesem Grund hat sich dieses System zur Charakterisierung der Apparatur im Druckbereich bis 1 mbar angeboten. Die Messungen bei 300 K zeigen von $1 \cdot 10^{-6}$ bis ca. 0.1 mbar eine zunehmende Bedeckung der „on-top“ adsorbierten Spezies, während die, aufgrund der geringen Energieauflösung nicht unterscheidbare, „threefold-hollow“- und „bridge“-Platzbelegung sich kaum ändert. Bei 0.1 mbar konnte die von Kaichev et al. [28] ermittelte Bedeckung von $\Theta_{CO} = 0.63$ ML bestätigt werden. Ab 0.1 mbar bleibt die Bedeckung der „on-top“-adsorbierten CO-Moleküle konstant. Die Bedeckung der „threefold-hollow / bridge“-koordinierten Moleküle nimmt nun zu. Die Gesamtbedeckung bei 1 mbar beträgt $\Theta_{CO} = 0.69 \pm 0.02$ ML und nähert sich somit der Sättigungsbdeckung von $\Theta_{CO} = 0.75$ ML bei tiefen Temperaturen. Das Verhältnis der Adsorbatplatzbelegung „threefold-hollow / bridge“ zu „on-top“ unterscheidet sich mit ca. 6:1 bei 1 mbar merklich von jenen [2:1 ($\Theta_{CO} = 0.75$ ML, (2×2) -3CO)] bei tiefen Temperaturen. Mit steigendem CO-Druck wurde bei 300 K schon eine zunehmende Kontamination mit amorphem Kohlenstoff bzw. CH_x -Verbindungen beobachtet, welche unabhängig von der

Dosierungsmethode auftritt. Interessanterweise wird die CO-Gesamtbedeckung nicht von der Kohlenstoffkontamination beeinflusst, obwohl letztere nach 120 Minuten ca. 1.4 ML entspricht. Dieser Sachverhalt kann z.B. dadurch erklärt werden, dass durch die Reaktion von CO mit Wasserstoff Kohlenstoffverbindungen entstehen, welche in die Oberfläche diffundieren. Diese Erklärung wird durch Messungen von Rupprechter et al. [72] unterstützt. Während die CO-Gesamtbedeckung nicht beeinflusst wird, ändert sich mit zunehmender Kontamination das Verhältnis von „threefold-hollow / bridge“- und „on-top“-Plätzen von anfangs ca. 6:1 nach 120 Minuten zu 3:1, und nähert sich somit dem Verhältnis von 2:1 bei 120 K an. Zusammenfassend wird festgestellt, dass die CO-Bedeckung mit zunehmendem Druck bis zu 1 mbar ansteigt. Es wird jedoch, verglichen mit ähnlichen Bedeckungen bei tiefen Temperaturen, ein unterschiedliches Verhältnis der belegten Adsorptionsplätze beobachtet. Mit der Einlagerung von Kohlenstoff in oberflächennahe Regionen ändert sich das Besetzungsverhältnis der Adsorptionsplätze, nicht aber die CO-Gesamtbedeckung.

Sauerstoff / Palladium

Die Oxidation von dünnen Palladiumfilmen und einem Pd(111)-Einkristall wurde bei unterschiedlichen Sauerstoffdrücken und Temperaturen ≥ 500 K untersucht. Am Einkristall werden vier unterschiedliche Sauerstoff-Spezies (chemisorbierter Sauerstoff („Ox-1“), Oberflächenoxid („Ox-2“), eine chemisch nicht zugeordnete Spezies („Ox-3“) und das Volumenoxid PdO („Ox-4“)) unterschieden. Bei Drücken $\geq 1 \cdot 10^{-4}$ mbar kann anhand der Verschiebung des O-KLL Augerpeaks ($\Delta E_{\text{Kin}} = -1.3$ eV) die Bildung des Oberflächenoxids beobachtet werden. Bei 0.5 mbar (Hintergrunddosierung) wird eine maximale Bedeckung $\Theta_{\text{Ox-2}} = 1.5$ ML beobachtet. Frühere Arbeiten fanden eine maximale Bedeckung von $\Theta_{\text{Ox-2}} = 1.07$ ML [78]. Der Vergleich von äquivalenten Drücken zeigt unterschiedliche Sauerstoffbedeckungen für die beiden Dosierungsmethoden. Bei 623 K entsteht sowohl an den untersuchten Filmen als auch am Einkristall bei einem Druck von 0.5 mbar (Hintergrunddosierung) das Volumenoxid PdO. Dieses ist bei ≥ 623 K im UHV nicht stabil. Bei Temperaturen ≥ 850 K kann schon bei geringen Druck ($1 \cdot 10^{-6}$ mbar) eine weitere, chemisch nicht geklärte, Sauerstoffspezies „Ox-3“ beobachtet werden, welche einen O-KLL Augerpeak bei $E_{\text{Kin}} = 508.0$ eV aufweist. Die maximale Bedeckung dieser Spezies von $\Theta_{\text{Ox-3}} = 0.5$ ML wurde bei einem Sauerstoffdruck von 0.2 mbar gefunden. Diese Spezies ist bis 1000 K stabil und wird bei 850 K nicht von Wasserstoff reduziert.

Die Zudosierung von Wasserstoff zur O₂-Strahldosierung führt schon bei 500 K zur unerwarteten Bildung der Spezies „Ox-3“. Die Spezies kann dabei je nach dem H₂/O₂-

Verhältnis mit zunehmendem Gesamtdruck in einer bemerkenswerten Menge präpariert werden. Die höchste Bedeckung erreichte $\Theta_{\text{Ox-3}} = 3.4 \text{ ML}$. Nach der Präparation von „Ox-3“ kann unter den üblichen Bedingungen (623 K, $p_0(\text{O}_2) = 0.5 \text{ mbar}$) das Volumenoxid hergestellt werden, ohne dass die Spezies „Ox-3“ von diesem Prozess beeinflusst wird. Als Voraussetzung für die Bildung von „Ox-3“ können zwei Kriterien angeführt werden. Erstens scheint eine nicht oder geringfügig oxidierte Oberfläche notwendig zu sein, damit die Spezies „Ox-3“ gebildet werden kann: Bei 850 K wird das Oberflächenoxid thermisch zersetzt, bei 500 K durch Zugabe von H_2 reduziert. Zweitens sind bei 500 K durch Verwendung der O_2 -Strahldosierung möglicherweise Adsorptionskanäle bevorzugt, welche bei der Hintergrunddosierung erst bei 850 K zugänglich werden, und dann den Ausgangspunkt für die Bildung der Spezies „Ox-3“ bilden.

Methanol-Dampfreformierung – PdZn/ZnO

Zur Untersuchung der Methanol-Dampfreformierung über PdZn/ZnO-Katalysatoren wurden XPS-Messungen mit exploratorischem Charakter durchgeführt. Bei der Charakterisierung des Katalysators im Ultrahochvakuum wurde anstatt des zu erwartenden ZnO-Substrats eine mindestens 5 nm dicke $\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$ -Schicht beobachtet. Diese wird während der Lagerung des Katalysators an der Luft gebildet. Unterschiedlich lang gelagerte Proben (1 und 12 Monate) weisen jedoch bezüglich der XPS-Signale keine Unterschiede auf. Die Untersuchungen der Kohlenstoffbedeckung im Druckbereich von 0.04 bis 0.23 mbar Methanol bei 300, 400 und 500 K zeigten für alle Temperaturen schon ab 0.04 mbar eine Sättigung der Gesamtbedeckung. Die Zuordnung der Peaks auf der komplexen Oberfläche erweist sich aufgrund fehlender Referenzmessungen als schwierig. Bei gleichzeitigem Dosieren von Methanol und Wasser ($p(\text{MeOH}) = 0.005 \text{ mbar}$, $p(\text{H}_2\text{O}) = 0.0015 \text{ mbar}$) bei 500 K wird eine druckabhängige Bedeckung aufgrund des sich einstellenden Reaktionsgleichgewichts beobachtet.

9 Ausblick

Mit dem Aufbau der neuen Apparatur wurde die Voraussetzung für die Untersuchung von wissenschaftlichen Fragestellungen gegeben, welche mit herkömmlichen XPS-Apparaturen nicht zugänglich waren. An dieser Stelle soll eine Übersicht über bereits begonnene und mögliche zukünftige Projekte aufgelistet werden, die mit der „pressure gap“-XPS-Apparatur realisiert werden können.

CO/Pd(111): Aufgrund der Feststellung, dass die Gesamtbedeckung von CO auf Pd(111) nach der Einlagerung von Kohlenstoffverbindungen in oberflächennahe Regionen bei 300 K sich nicht signifikant ändert, andererseits aber ein abweichendes Verhältnis der Adsorptionsplatzbelegung beobachtet wird, stellt sich die Frage nach einer möglichen veränderten Reaktivität der Probe während der CO-Oxidation. In früheren UHV-Untersuchungen zur CO-Oxidation auf Pd(111) [119,120] wurden Kohlenstoffkontaminationen nicht berücksichtigt. Erste Messungen zeigten, dass die Kohlenstoffeinlagerungen auch unter reaktiven Bedingungen (500 K) in Anwesenheit von Sauerstoff und Kohlenmonoxid beobachtet werden können. Zur Klärung dieses Sachverhalts bedarf es zusätzlich zu den XPS-Messungen der systematischen Untersuchung von Reaktionsumsätzen bei unterschiedlichen Drücken.

O₂/Pd(111): Mittels (O₂+H₂)-Strahldosierung konnte bei ungewöhnlich niedriger Temperatur (500 K) die Spezies „O_x-3“ präpariert werden. Nach Präparation dieser Spezies wurde eine deutlich niedrigere CO-Sättigungsbedeckung bei 300 K auf der Oberfläche beobachtet. Eine systematische Untersuchung der veränderten Substat-Adsorbat-Wechselwirkungen ist aus diesem Grund von besonderem Interesse. Weiterhin sollte die Frage geklärt werden, ob diese Spezies auch mittels Hintergrunddosierung z.B. durch Blockierung bestimmter Adsorptionsplätze präpariert werden kann. Die Bildung dieser Sauerstoffspezies bei technisch relevanten Temperaturen könnte eine Ursache für die Desaktivierung von Palladiumkatalysatoren sein.

Methanol-Dampfreformierung: Die Messungen auf dem PdZn/ZnO-Katalysator zeigten, dass im untersuchten Druckbereich (0.005-0.23 mbar) und bei den technisch relevanten Temperaturen (500 K) vom Druck abhängige Bedeckungen zu beobachten sind. Um die auf dem realen Katalysator gemessenen Daten interpretieren zu können, müssen die Systeme PdZn und ZnO bzw. Zn(OH)₂·H₂O separat bei den entsprechenden Methanol- und Wasserpartialdrücken vermessen werden. Weiterhin ist zu klären, in wie weit die durch Lagerung an der Luft gebildete Zn(OH)₂-Schicht gegenüber der ZnO-Oberfläche des frisch präparierten Katalysators die Reaktion beeinflusst. Es ist zu vermuten, dass sich auch im Fall eines frisch präparierten Katalysators unter Reaktionsbedingungen die Zn(OH)₂-Schicht ausbildet.

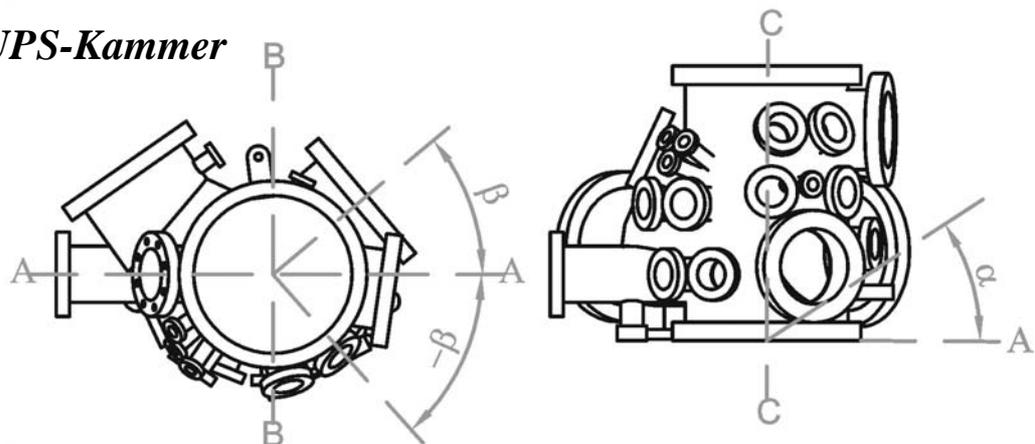
Experimentelles: Die Fertigstellung der Präparationskammer wird in Zukunft die Möglichkeit eröffnen, Untersuchungen im UHV mit den Ergebnissen bei Drücken bis 1 mbar vergleichen zu können. In der Präparationskammer können die Proben anhand typischer UHV-Techniken präpariert (Sputtern, Bedampfen) und untersucht (TPD, LEED) werden. Weiterhin bietet sich somit zur Überbrückung des „materials gap“ ein Weg, Modellkatalysatoren im UHV zu präparieren und diese anschließend unter Realbedingungen zu studieren.

Mit Hilfe der Reaktionszelle können Daten, die bei Drücken bis zu 1000 mbar gewonnen werden, mit XPS-Daten aus dem Druckbereich bis 1 mbar bezüglich Umsatz und Reaktivität verglichen werden. Da die Untersuchungen bei Drücken bis 1 mbar nicht den gesamten Druckbereich des „pressure gaps“ einschließen, bietet sich mit der Reaktionszelle ein Überlapp mit anderen Untersuchungsmethoden (z.B. DRIFTS), welche im Druckbereich >1 mbar durchgeführt werden können.

Die Spektrometerkammer wurde so konzipiert, dass der Anbau eines Monochromators möglich ist. Mit der Verwendung der monochromatisierten Röntgenquelle würde, neben der erheblich besseren Energieauflösung, ein deutlich besserer Druck an der Anode aufgrund höherer Saugleistung resultieren. Die experimentellen Ergebnisse lassen vermuten, dass der hohe Druck an der Anode für die frühzeitige Altrung verantwortlich ist. Weiterhin könnte zur Abdichtung des Aluminiumfensters auf das Dichtungsmaterial Graphit verzichtet werden, welches bei Drücken im Feinvakuum (10^{-3} bis 1 mbar) durch Reaktionen mit den verwendeten Gasen eine mögliche Quelle für Kohlenstoffverunreinigungen darstellen könnte. Auch wenn in der Aufbauphase bei der Konstruktion des Manipulators auf einen Kippmechanismus für die Probe verzichtet wurde um winkelabhängige XPS-Messungen durchführen zu können, so wäre dies doch empfehlenswert. Erst durch diese Möglichkeit wird das volle Potential der Messmethode ausgeschöpft. Zusätzlich würde der Kippmechanismus die Variation des Auftreffwinkels bei der Verwendung der Strahldosierung gestatten. Diese ist deshalb von großem Interesse, da die Untersuchungen in dieser Arbeit am System $O_2 + H_2/Pd(111)$ eine unterschiedliche Reaktivität je nach Dosierungsmethode ergeben haben.

Anhang A Konstruktionspläne

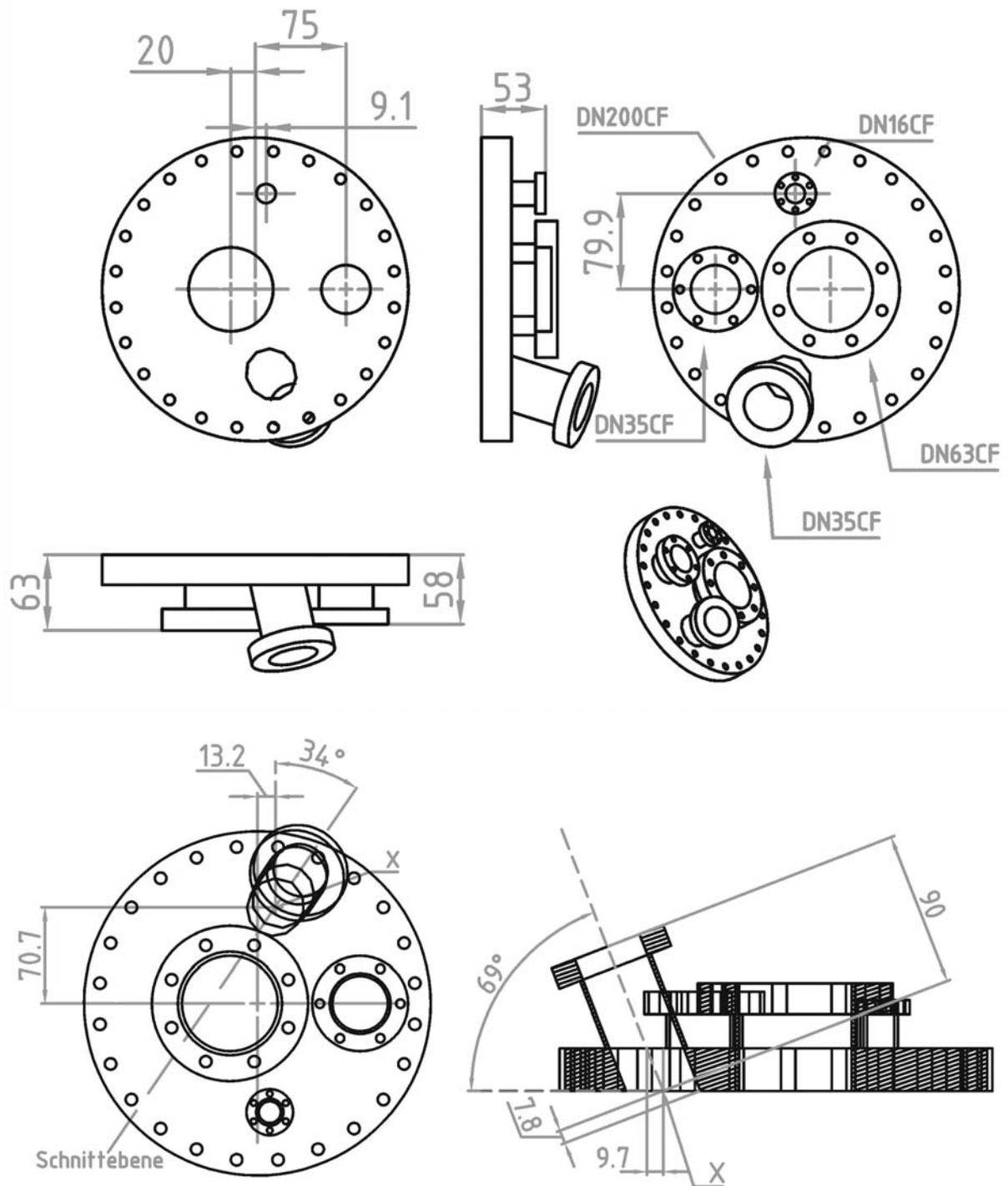
A.1 XPS/UPS-Kammer



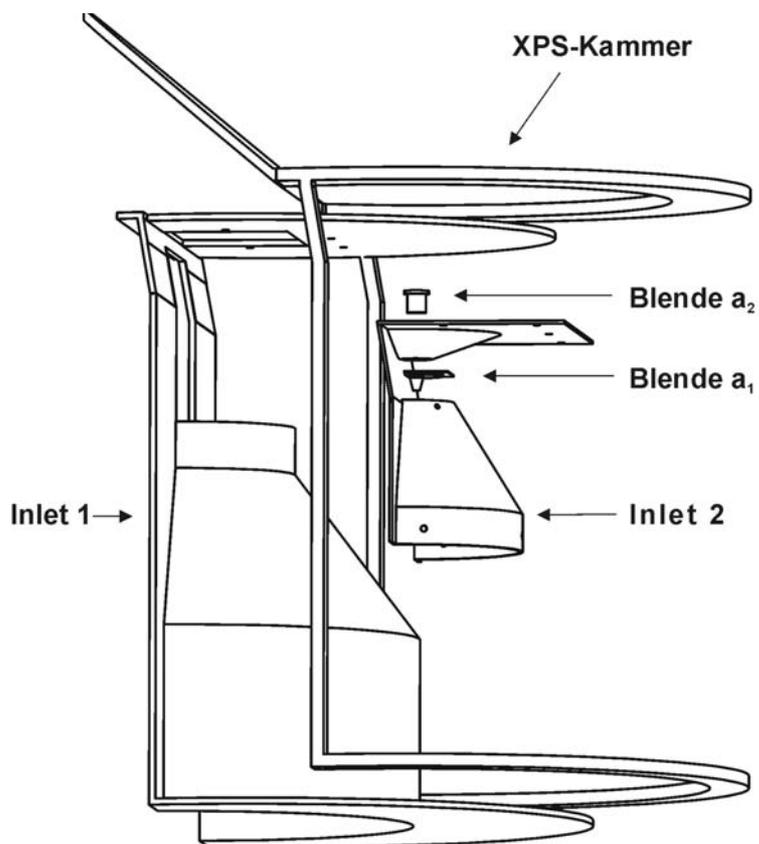
[DN200CF, Gesamthöhe C 371mm]: Flansch-Nr.: s. Abbildung 3-3, Seite 14

Nr.	Größe	Flanschlänge [mm]	B	A	C	α [°]	β [°]	Lochbild Achse C
1	DN160CF, drehbar	165.54	0	0	120.40	0	40	
2	DN16CF, fest	145.42	0	-20	211.17	0	65	
3	DN160CF, drehbar	156.36	0	0	127.05	0	155	
4	DN63CF, drehbar	291.27	0	0	89.62	0	180	
5	DN63CF, drehbar	159.5	0	-20	195	25	180	
6	DN40CF, fest	160	0	-20	185	0	-155.16	Loch
7	DN40CF, fest	160	0	-20	185	0	-124.96	Lochfrei
8	DN40CF, fest	145	0	-20	89.62	0	-145	Loch
9	DN40CF, fest	145	0	-20	89.62	0	-112	Lochfrei
10	DN16CF, fest	160	0	-20	195	30	-146	Loch
11	DN16CF, fest	160	0	-20	195	17	-138	Loch
12	DN16CF, fest	175	0	-20	195	25	-125	Loch
13	DN40CF, fest	166.82	0	-20	230.92	20	-75	Lochfrei
14	DN40CF, fest	166.82	0	-20	230.92	20	-45	Loch
15	DN40CF, drehbar	149.60	0	6.68	201.17	0	-90	
16	DN40CF, fest	154.80	0	-20	200.40	0	-34	
17	DN16CF, fest	155.42	0	-20	211.17	0	-58	Loch
18	DN100CF, fest	152.35	0	-5.18	100.4	0	-63	
19	DN40CF, fest	183.21	0	-30.38	130.51	0	-16	Loch
20	DN100CF, drehbar	164.95	0	0	285	0	-8	

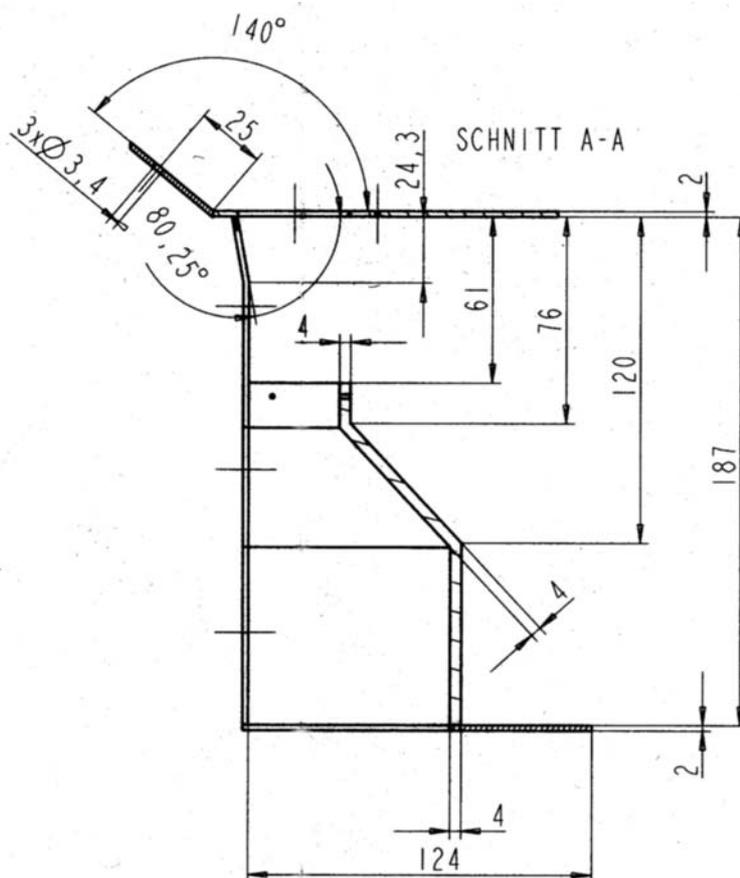
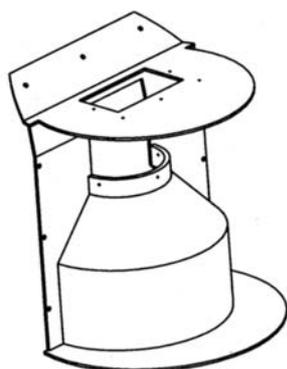
A.2 XPS/UPS-Kammer – Bodenflansch



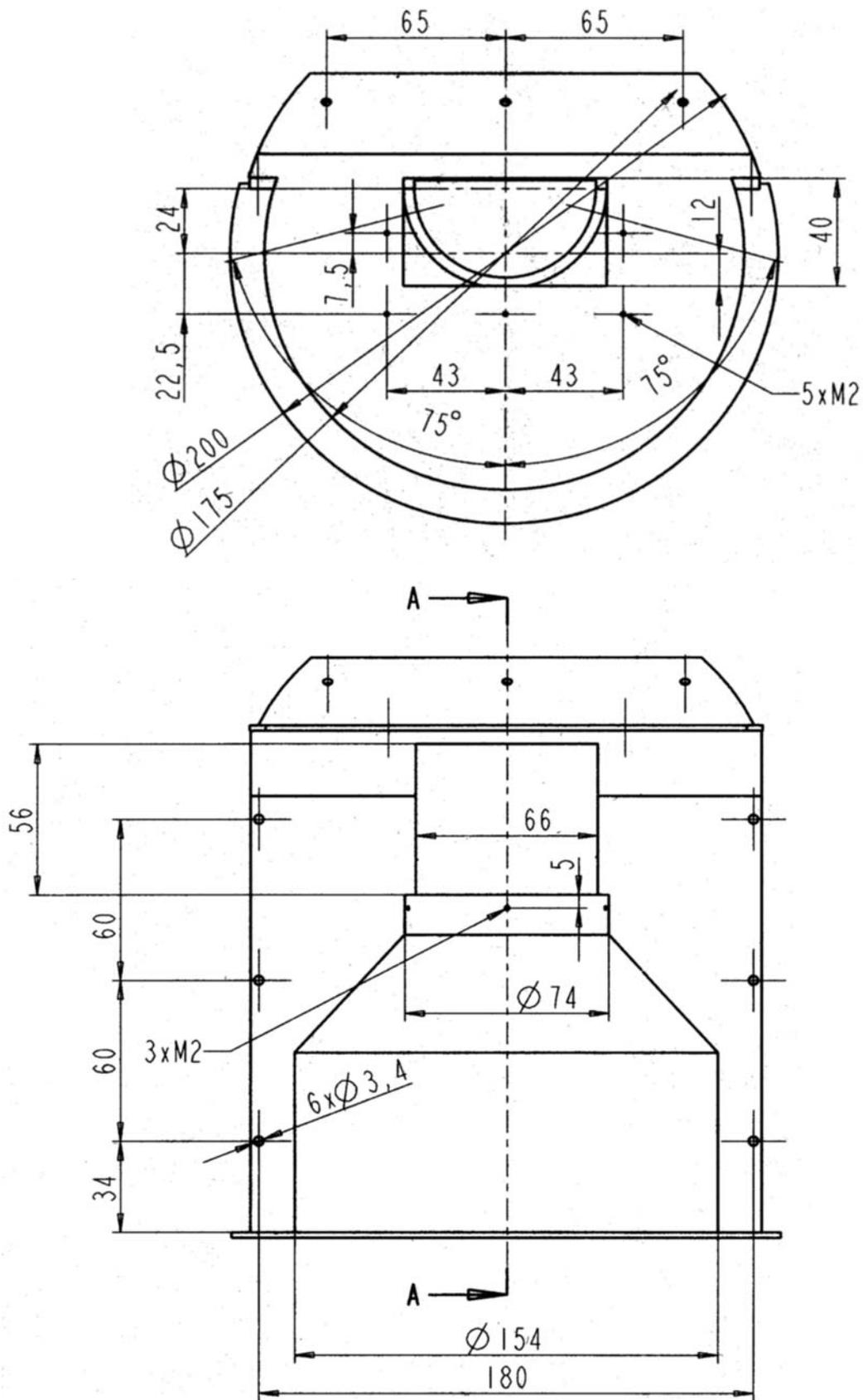
A.3 XPS/UPS-Kammer – Trennwände und Blenden

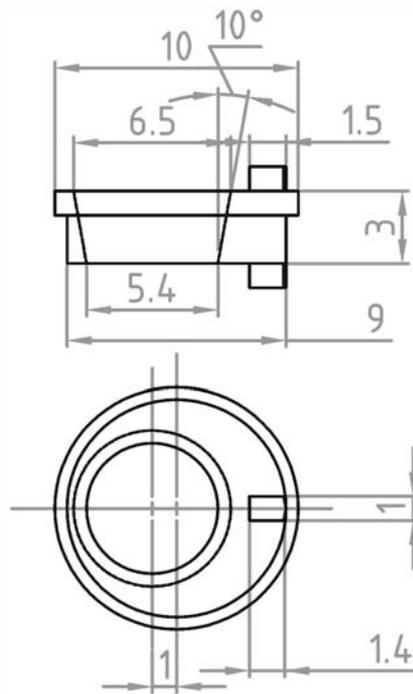
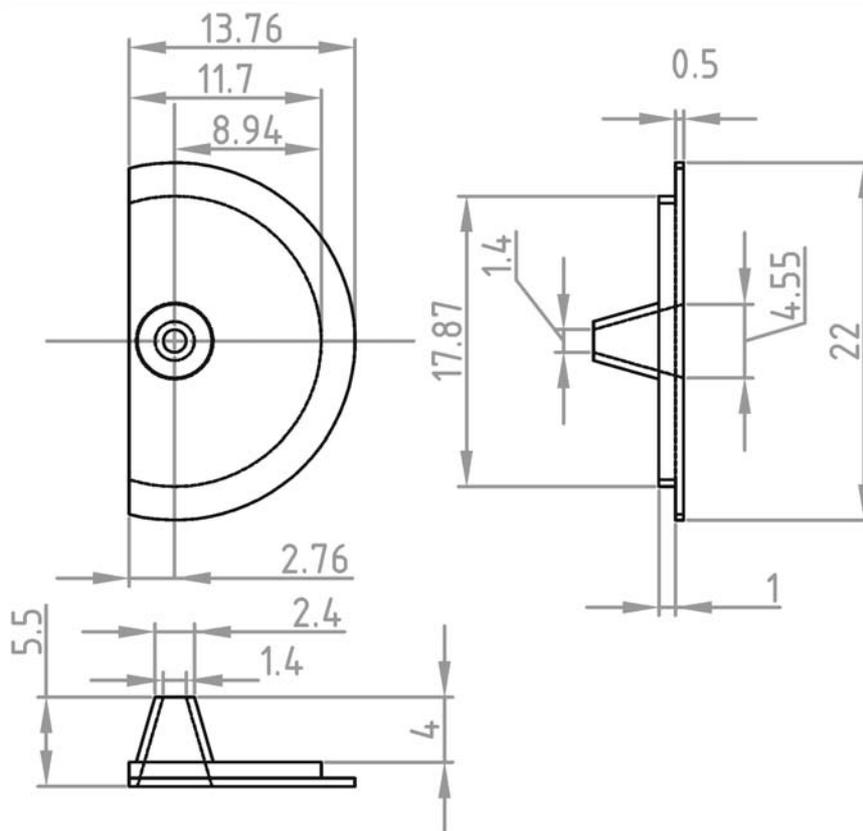


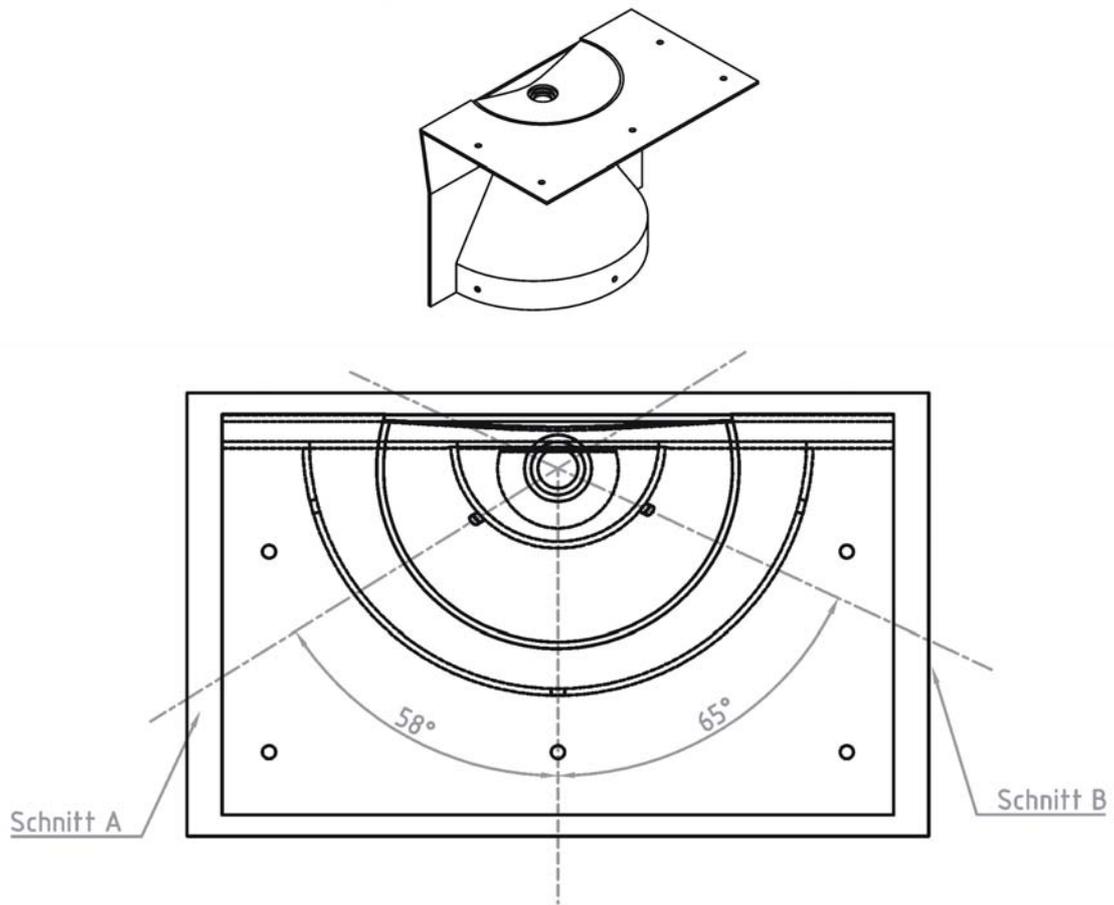
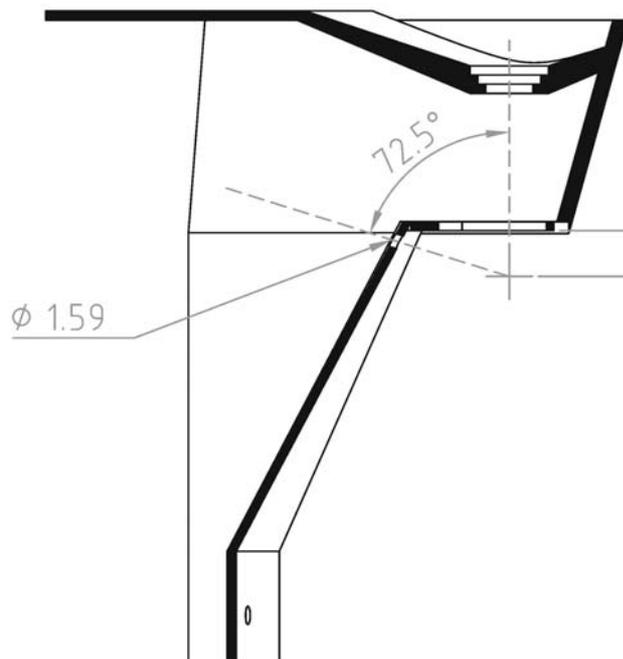
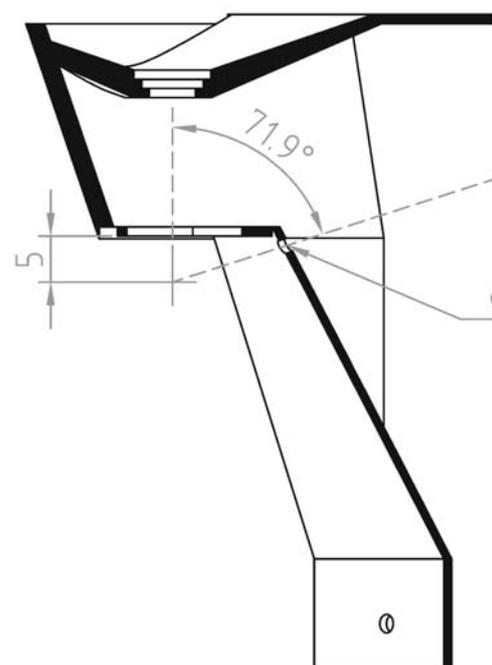
Inlet 1:



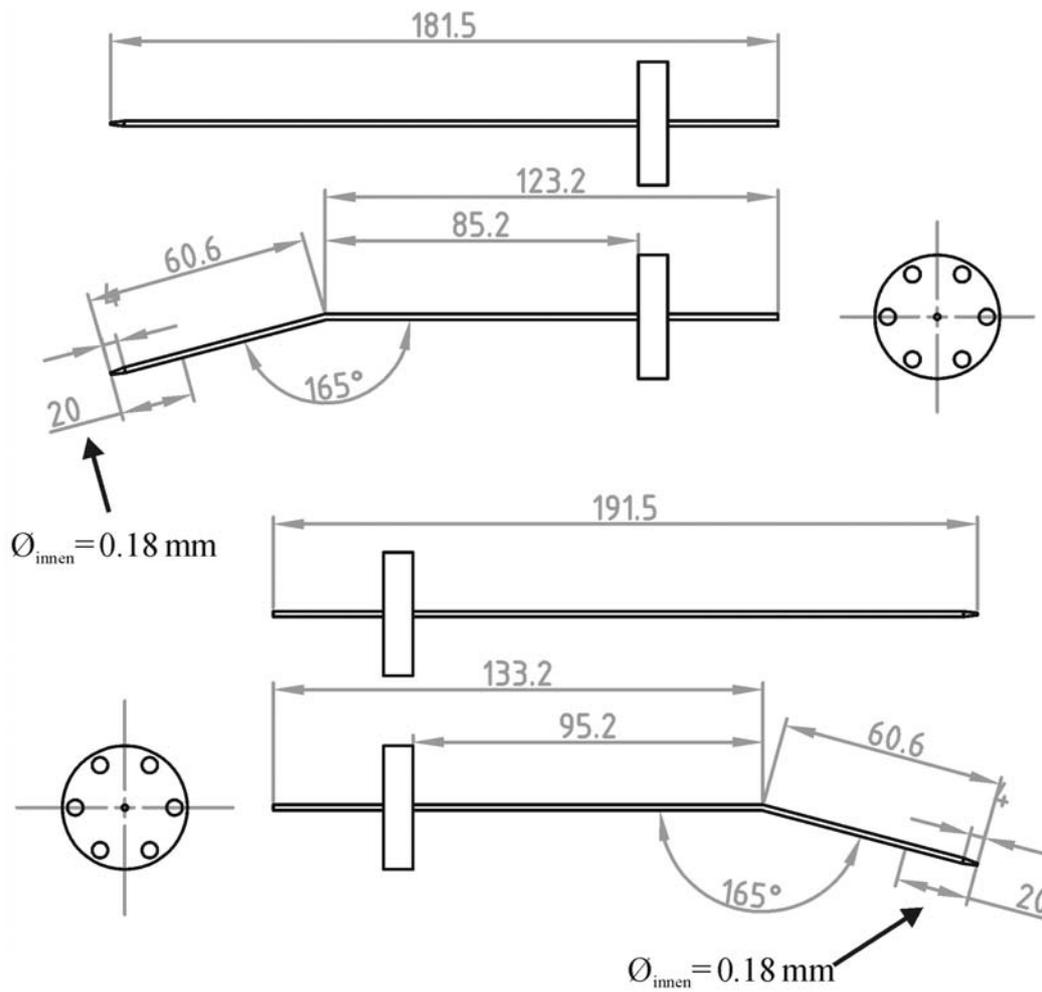
Inlet 1:



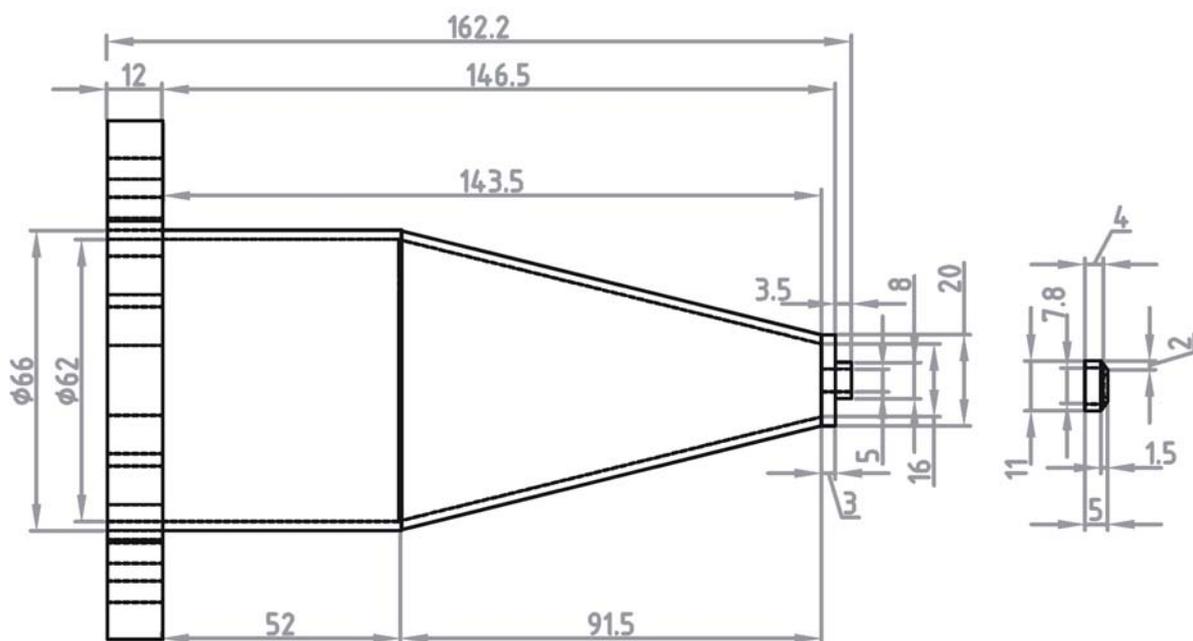
Blende a₂:**Blende a₁:**

Inlet 2:**Schnitt A:****Schnitt B:**

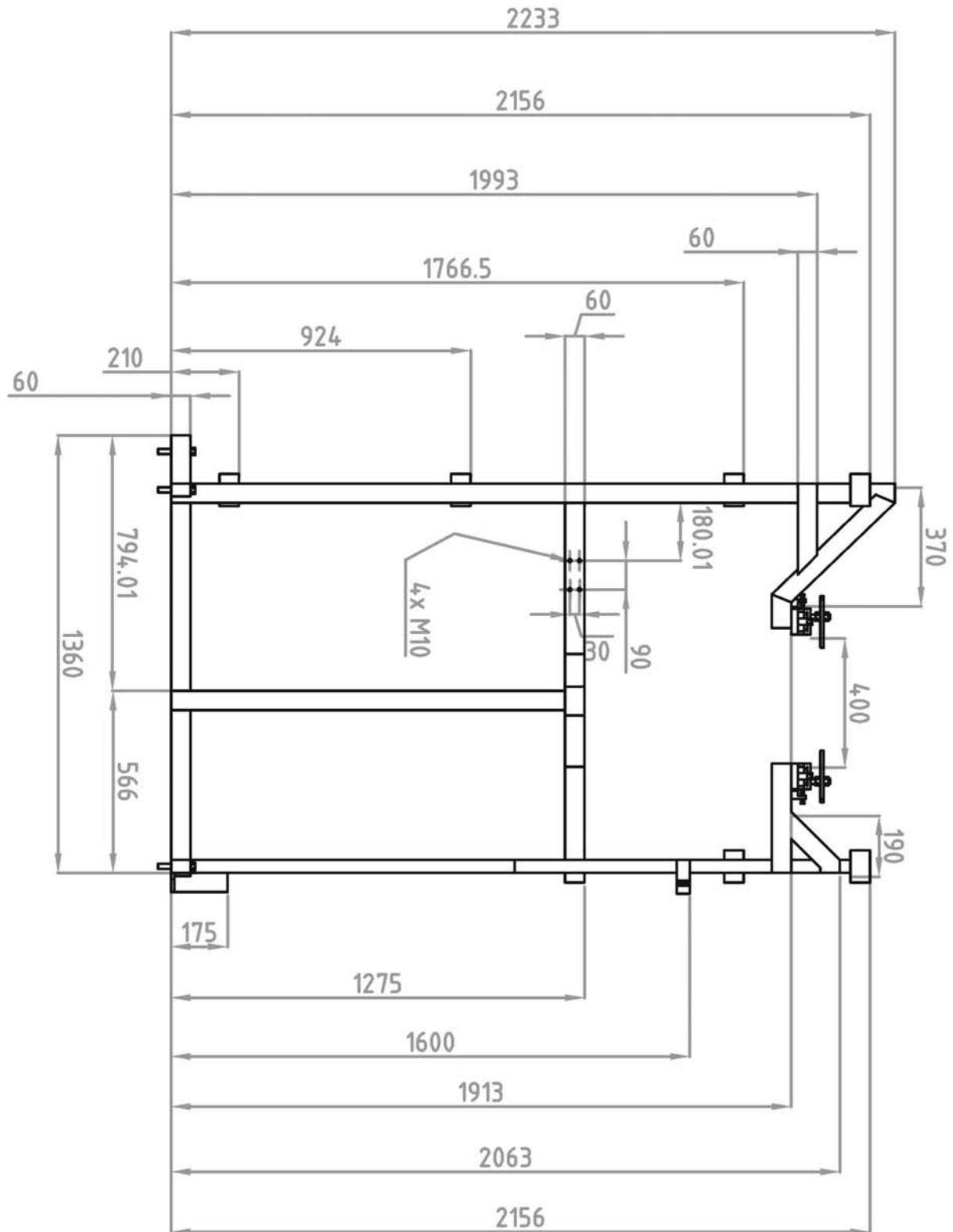
A.4 XPS/UPS-Kammer – Dosierzuleitungen (Strahldosierung)

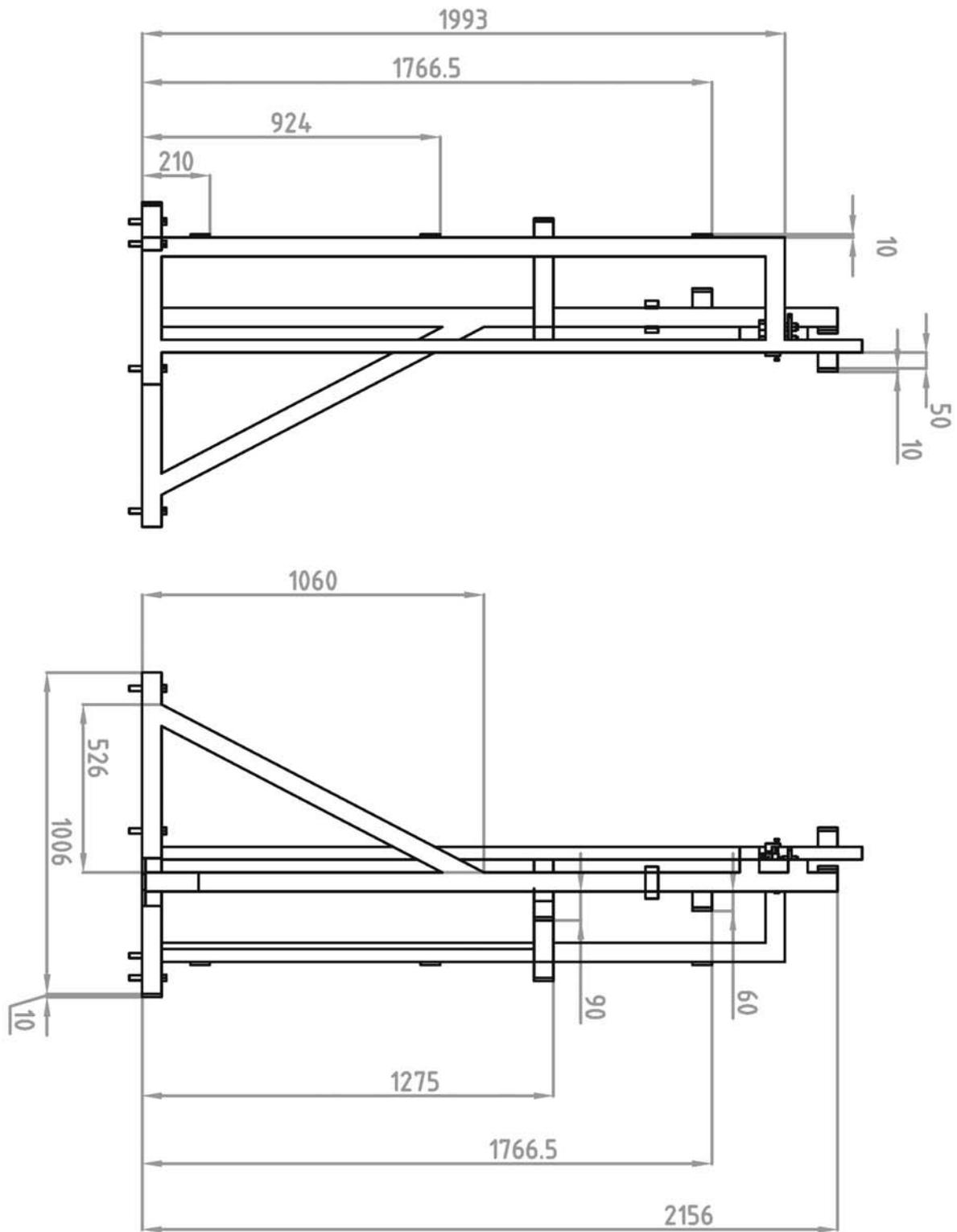


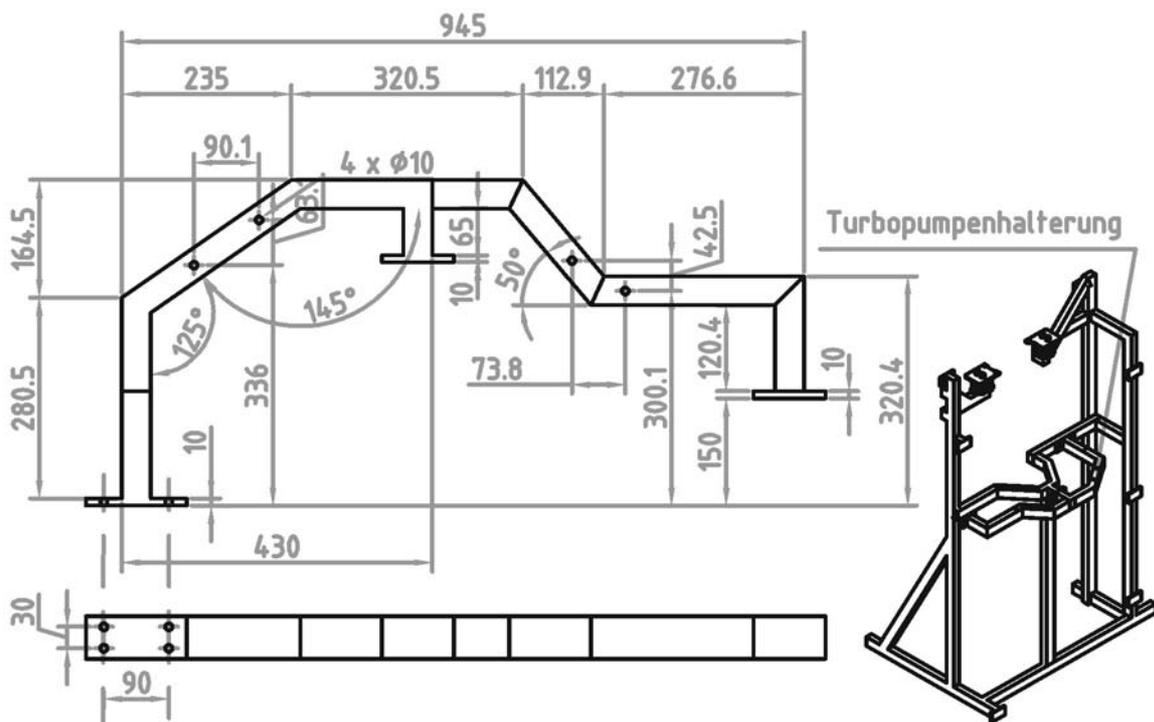
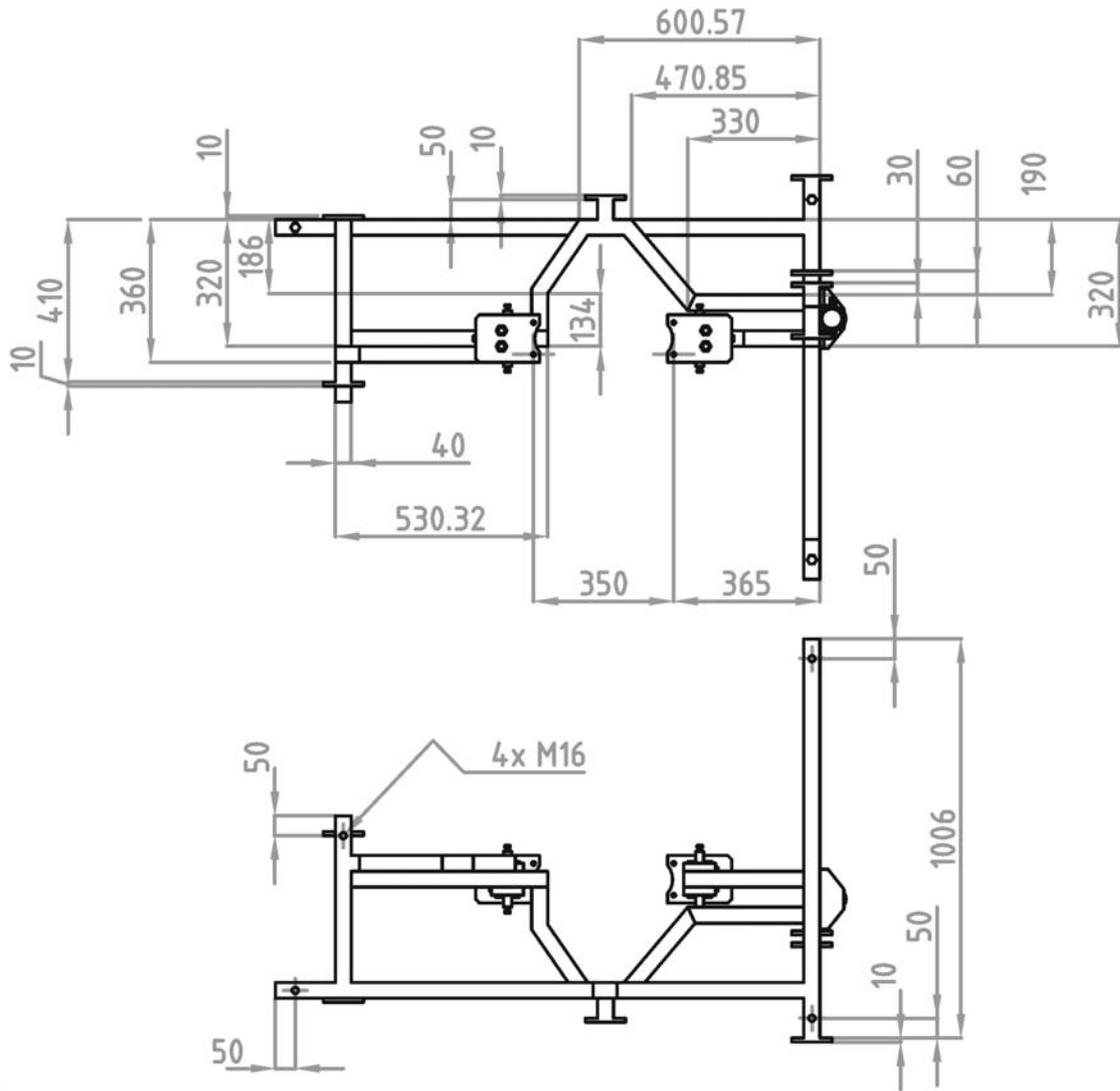
A.5 Monochromator-„Rüssel“



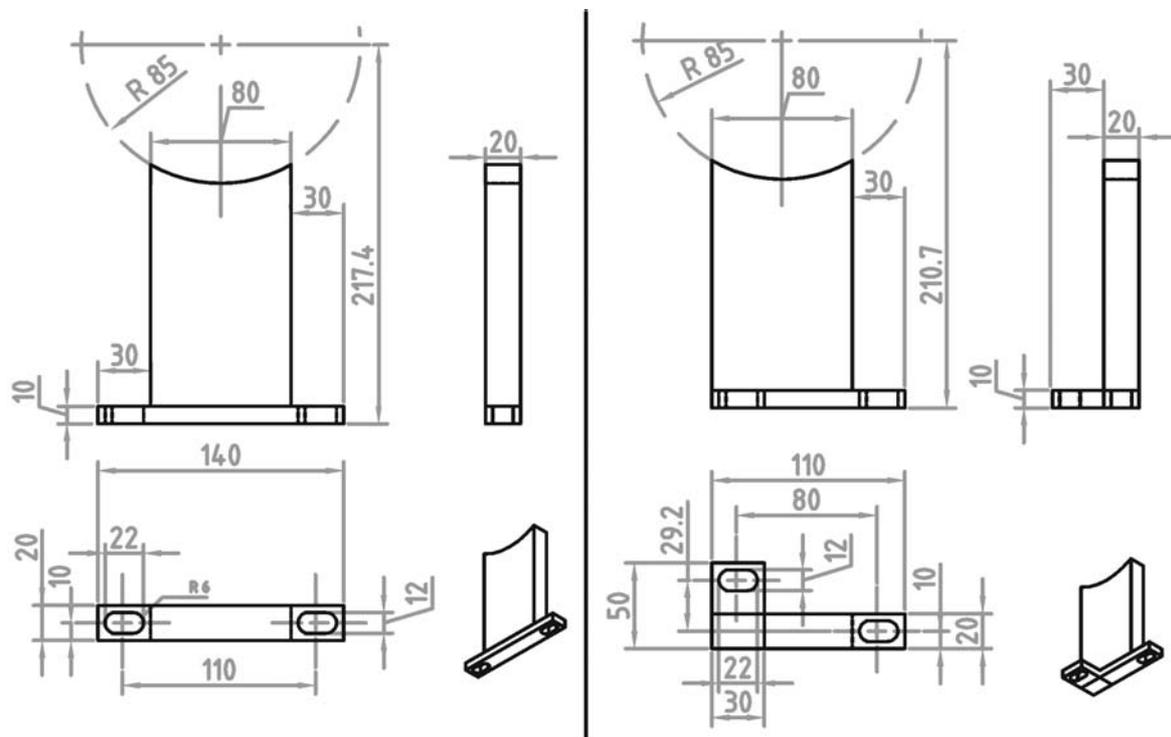
A.6 XPS/UPS-Kammer – Rahmen



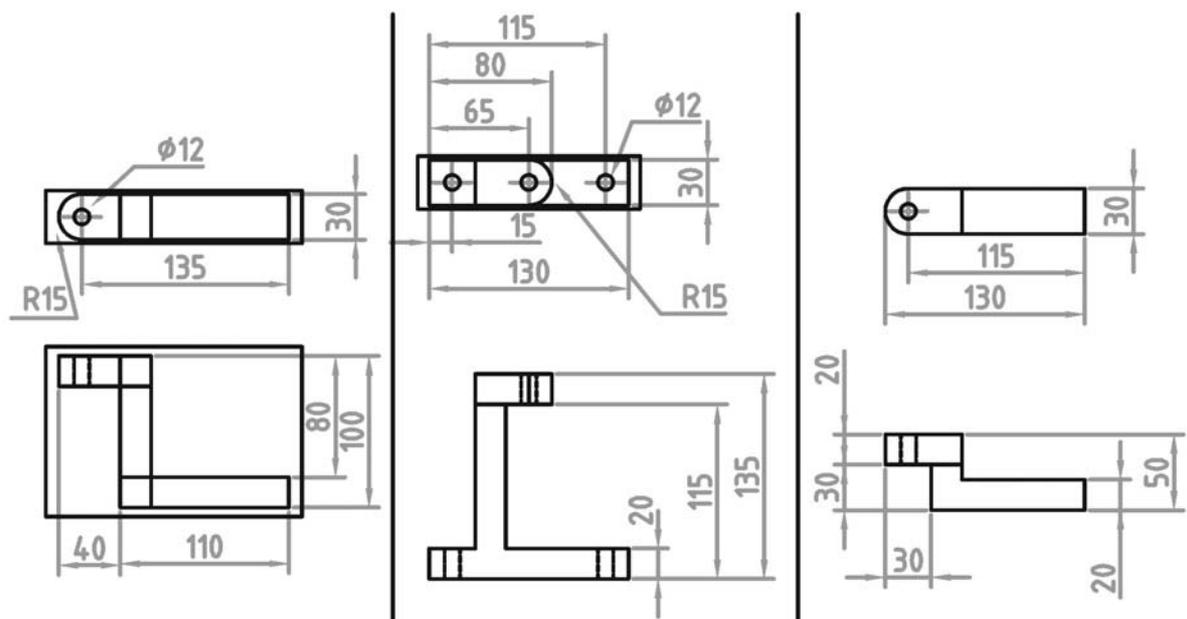


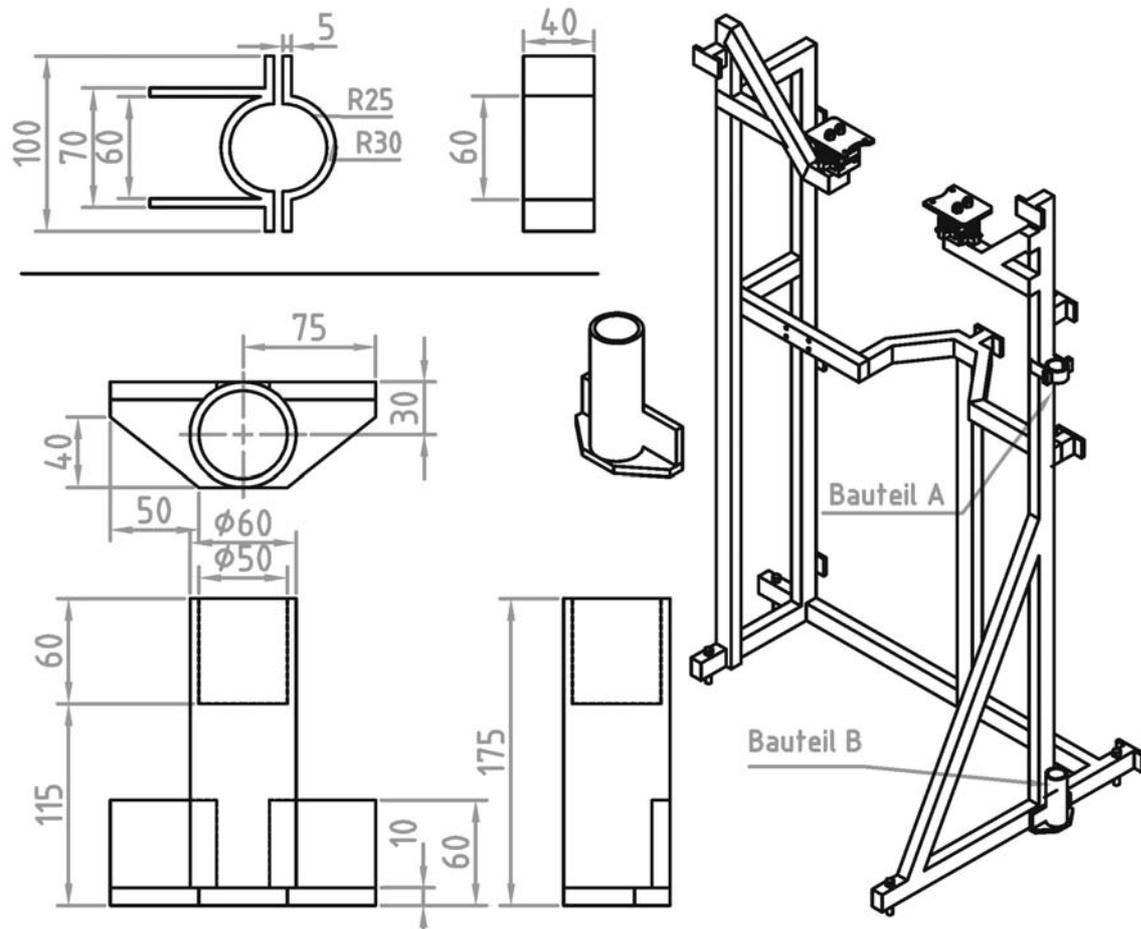
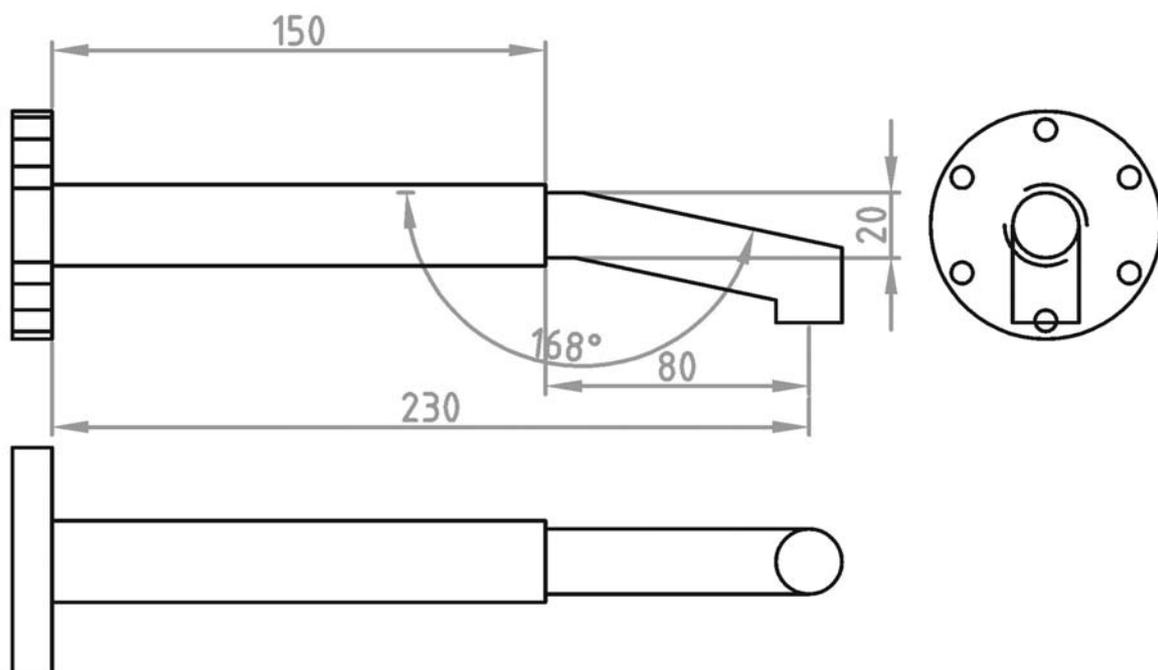


Halterungen für die Turbopumpen TP1 und TP2:

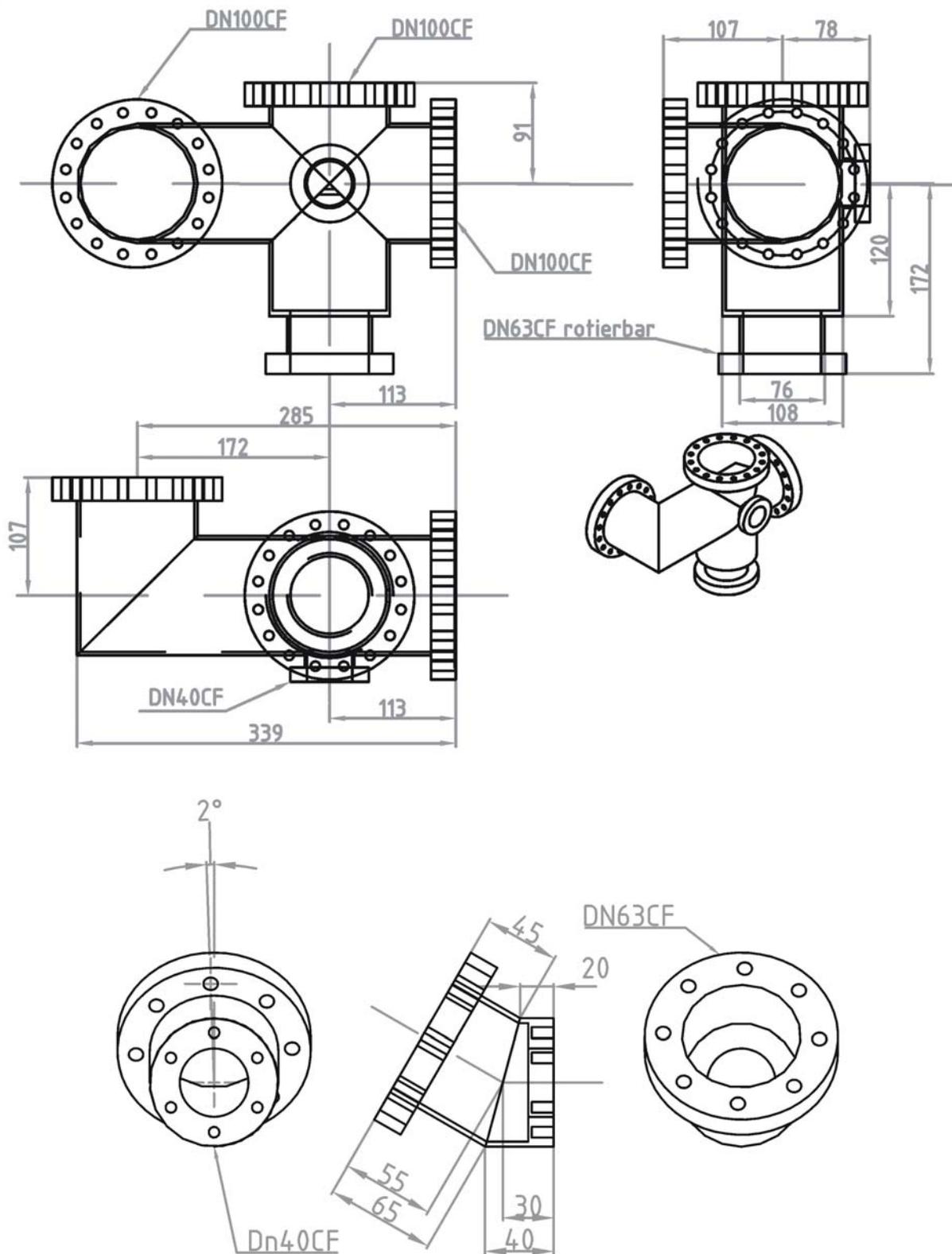


Halterungen – XPS/UPS-Kammer:

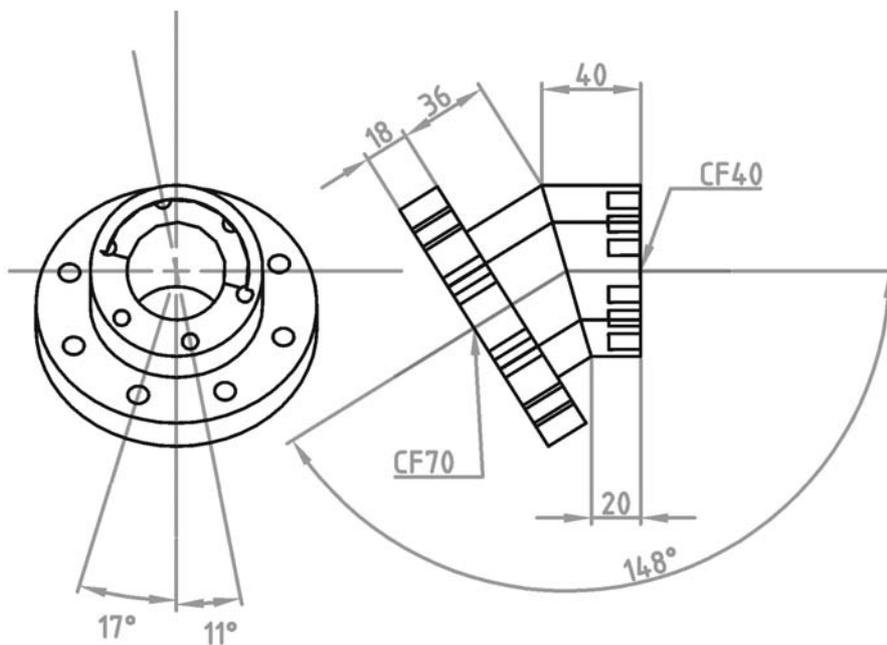
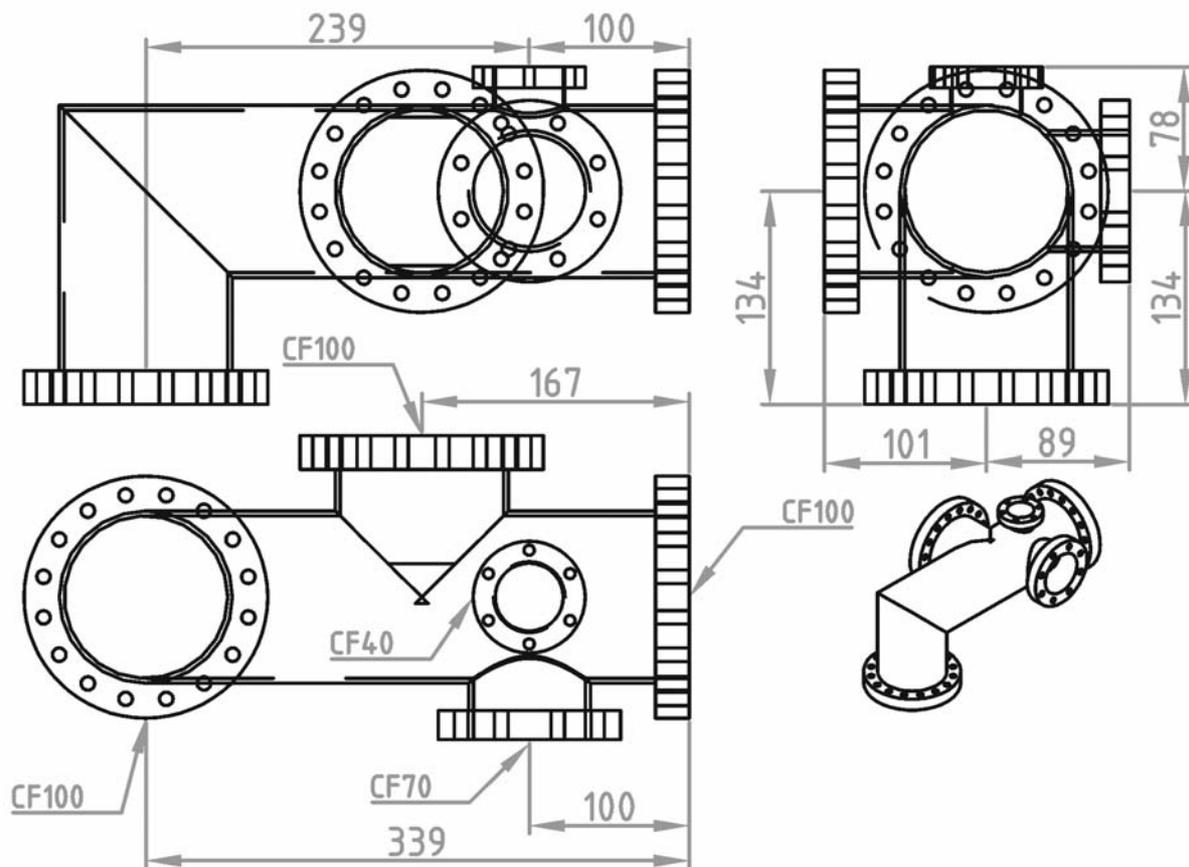


Halterungen für die Analysatormontage mit einem Kran:**A.7 XPS/UPS-Kammer – TPD-, „Rüssel“**

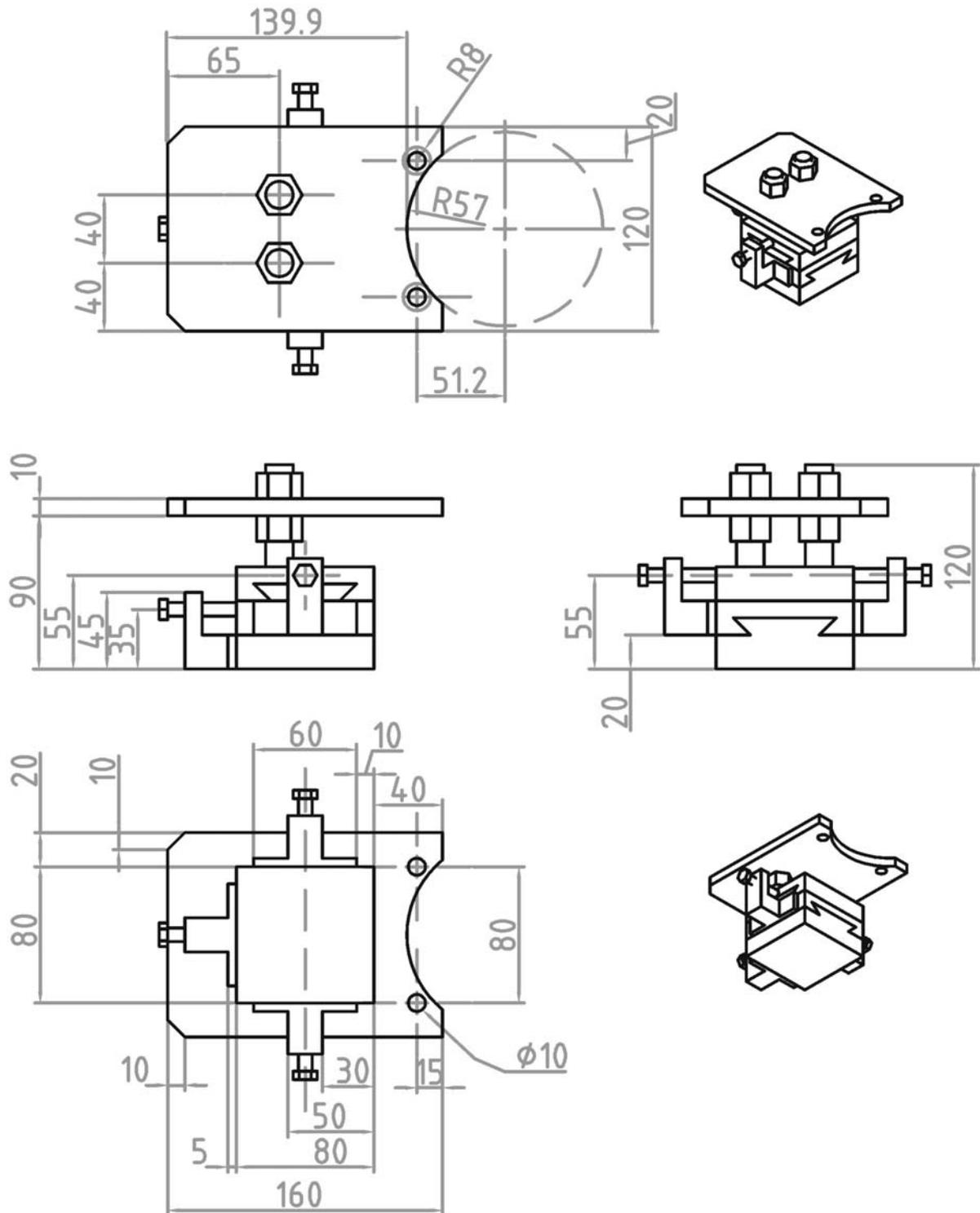
A.8 Röntgenquelle – SPECS XR50 – Verbindungsstücke



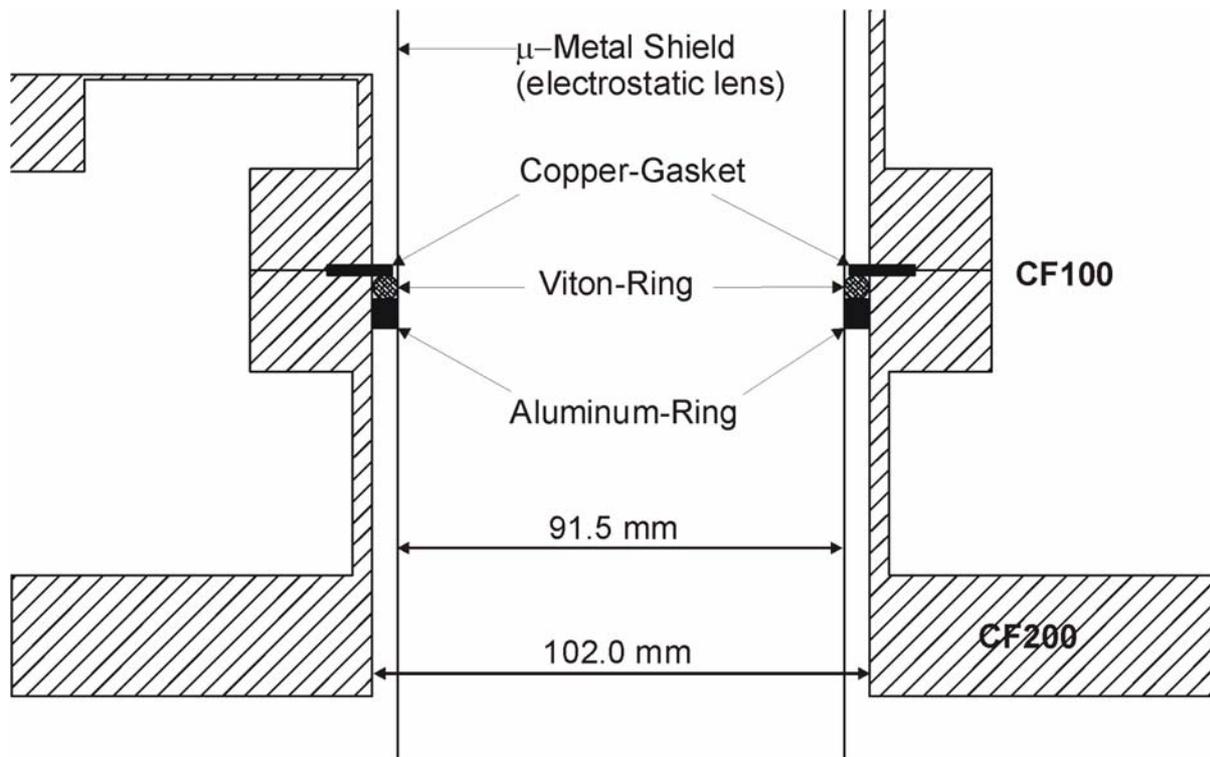
A.9 Röntgenquelle – Monochromator – Verbindungsstücke



A.10 Analysator – XY-Aufhängung



A.11 Analysator – Abdichtung: Spektrometerkammer

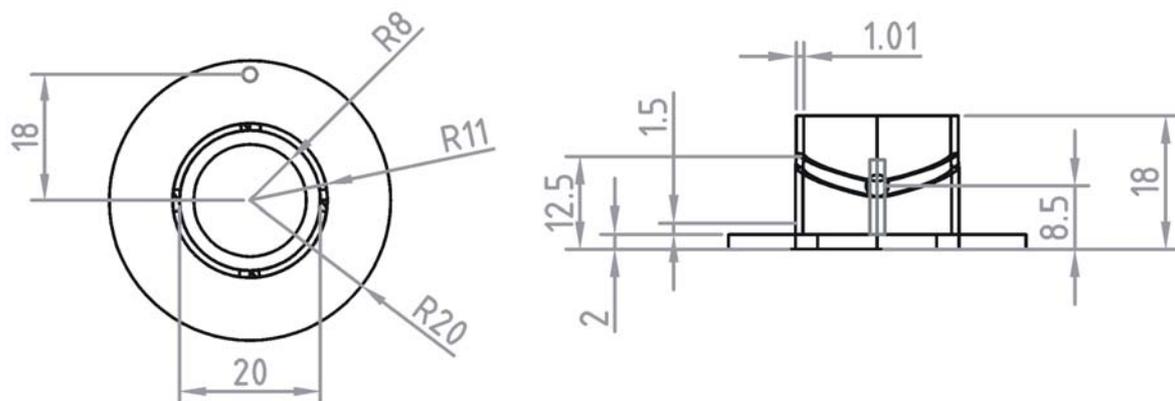


Kupferring: $\varnothing_{\text{innen}} = 93.8 \text{ mm}$, $\varnothing_{\text{ausen}} = 120.5 \text{ mm}$, $h = 2 \text{ mm}$

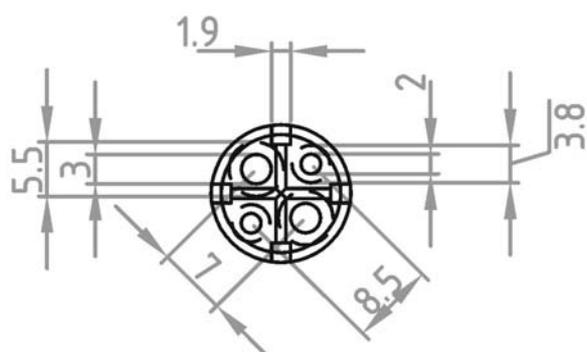
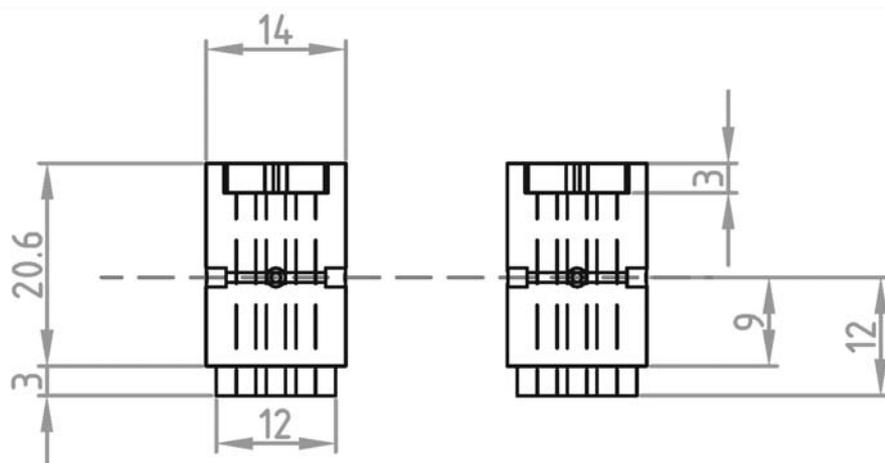
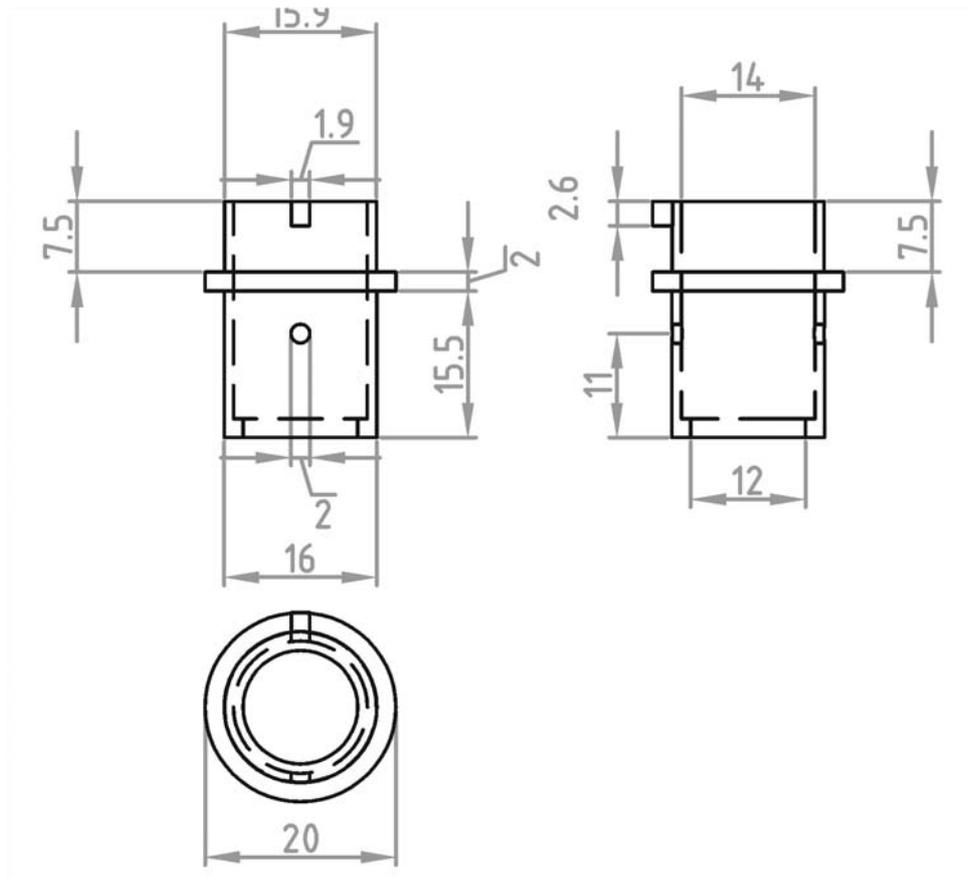
Vitonring: $\varnothing_{\text{innen}} = 90 \text{ mm}$, $d = 5 \text{ mm}$

Aluminiumring (optional): $\varnothing_{\text{innen}} = 91.5 \text{ mm}$, $\varnothing_{\text{ausen}} = 101.3 \text{ mm}$, $h = 6 \text{ mm}$

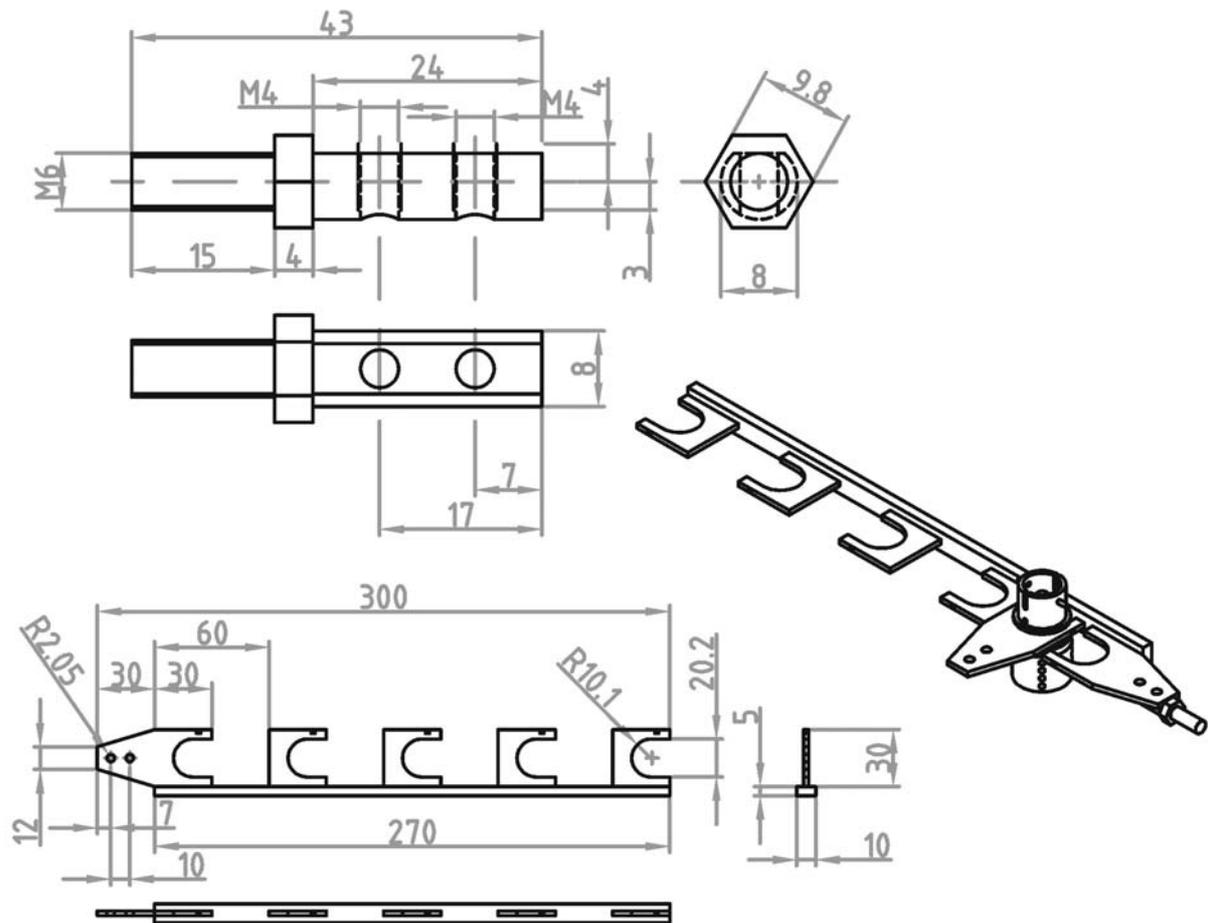
A.12 Probenhalter – Drehteller



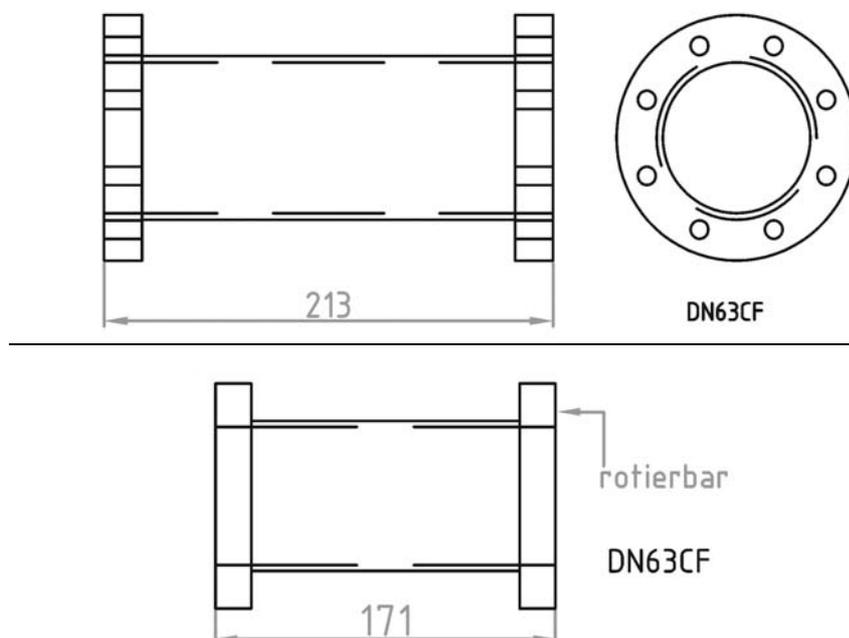
A.13 Probenhalterung - Unten

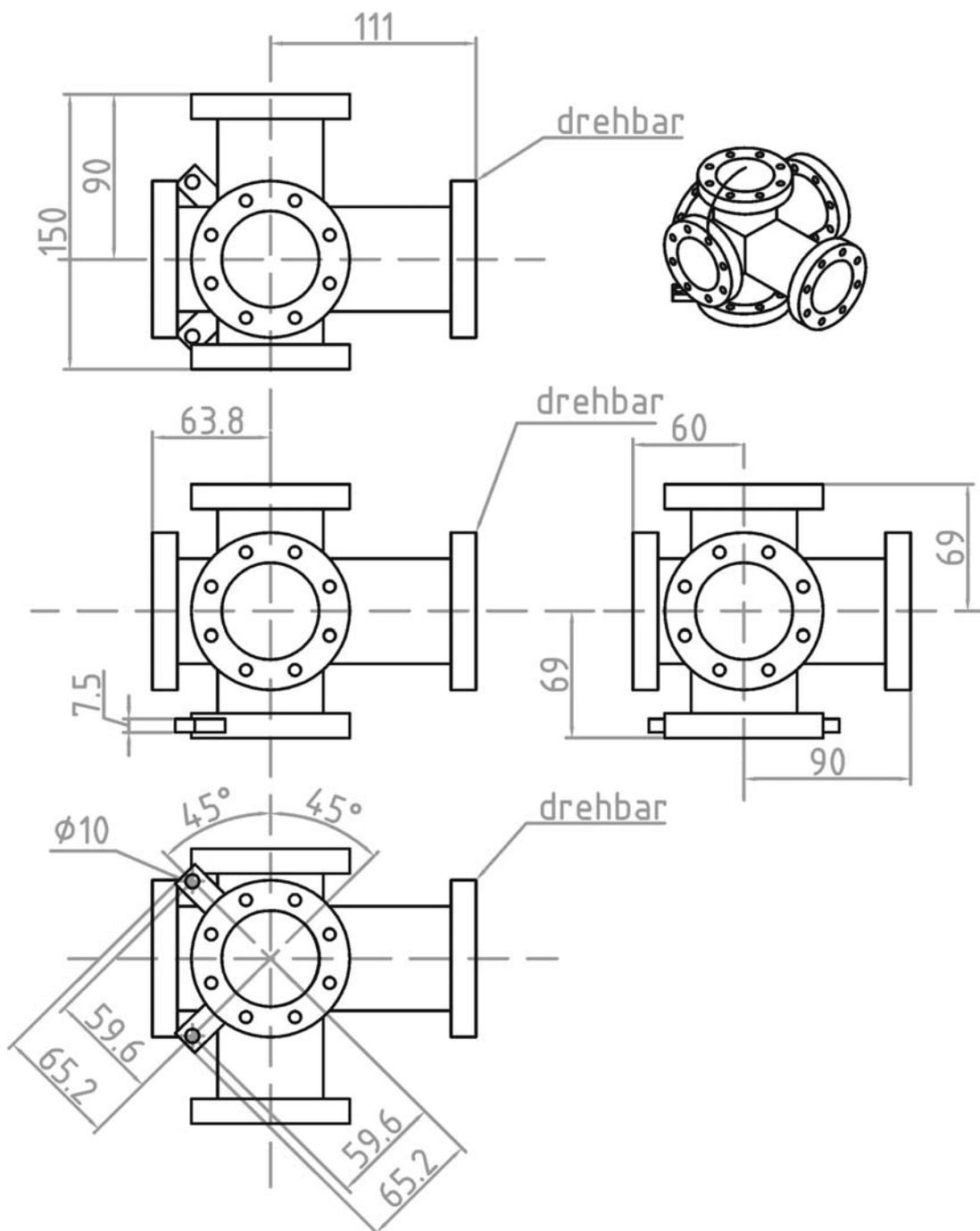


A.15 Probenlager – Gabelhalterung

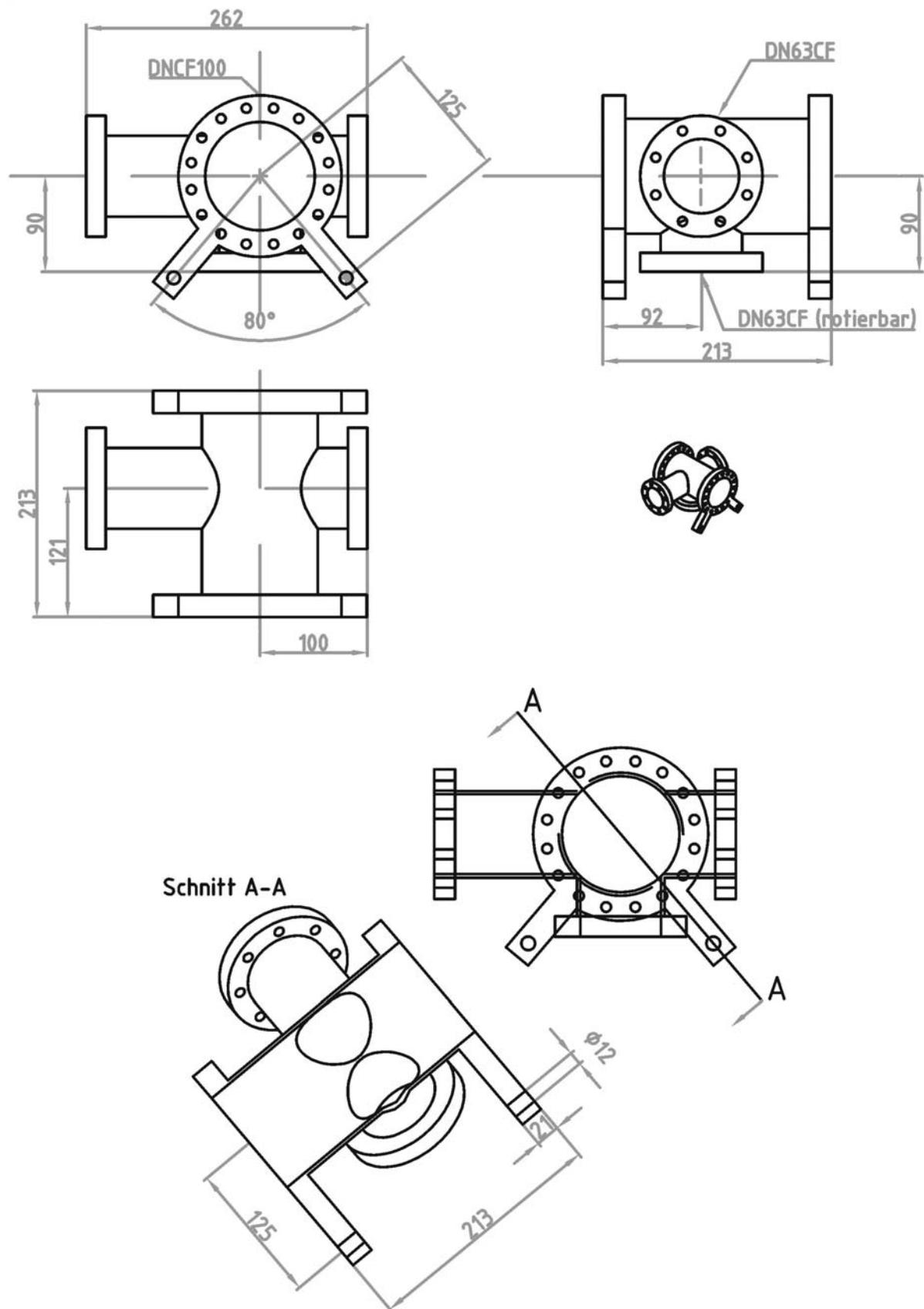


A.16 Transfersystem – Verbindungsstücke

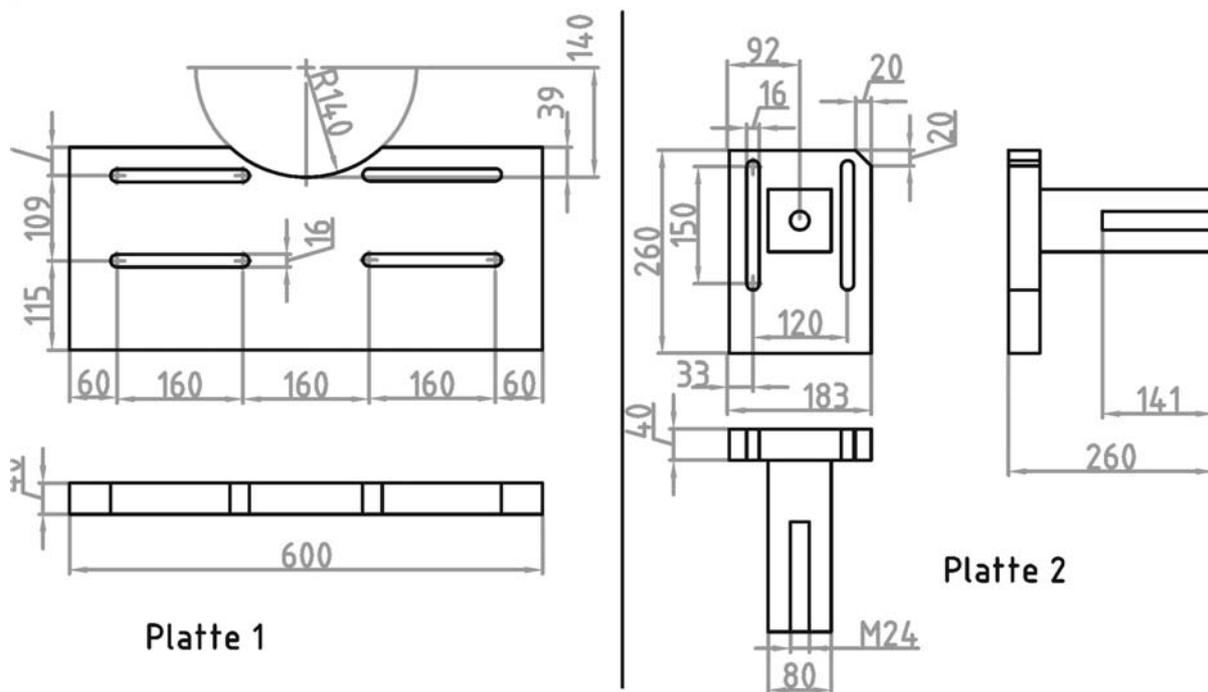
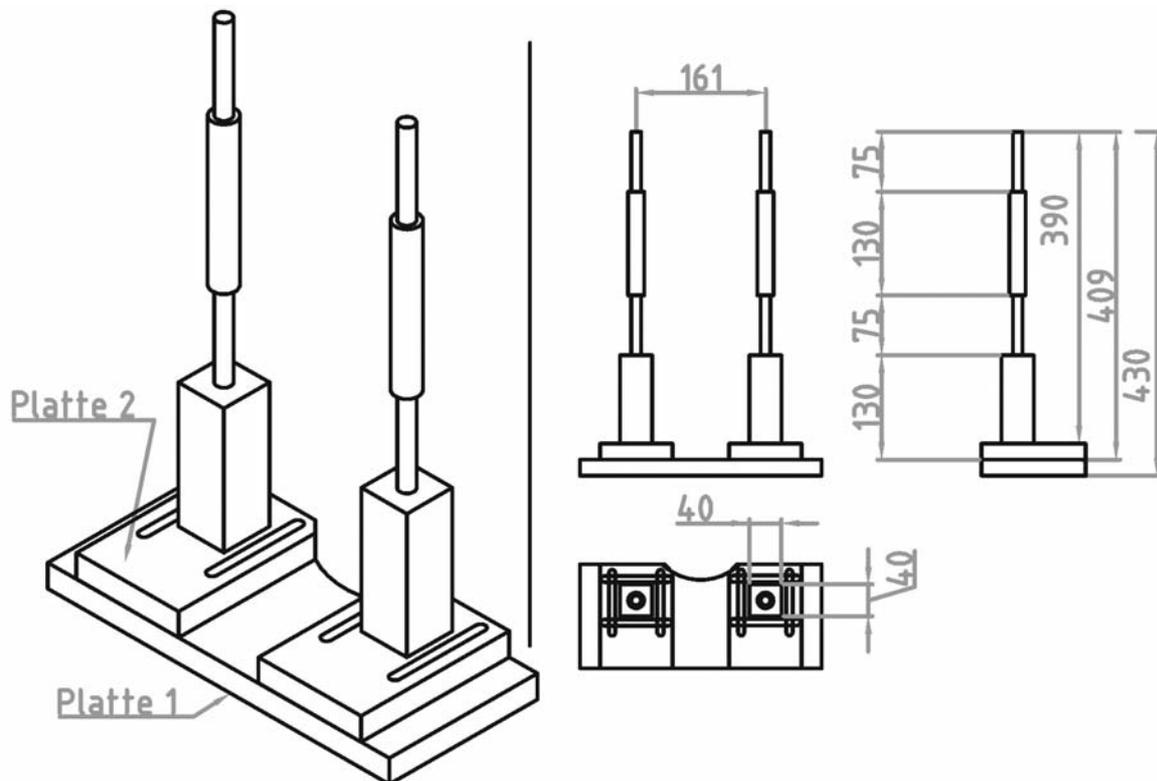


A.17 Transfersystem – (Kreuzstück – XPS/UPS-Kammer)

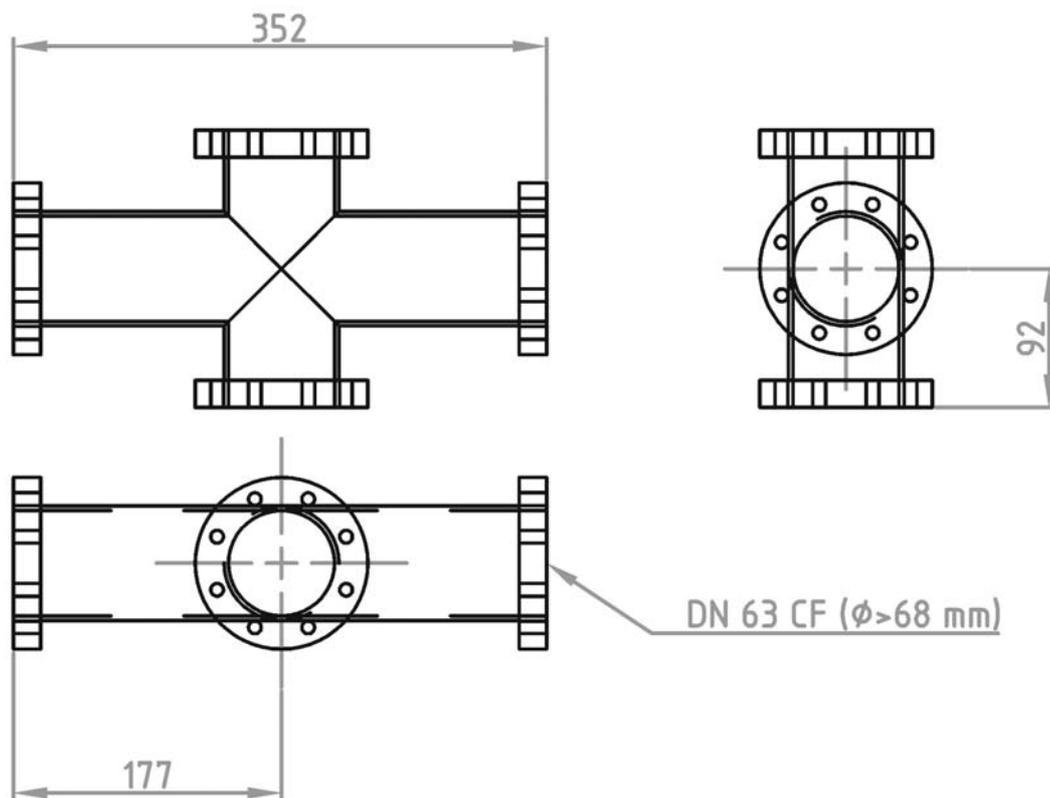
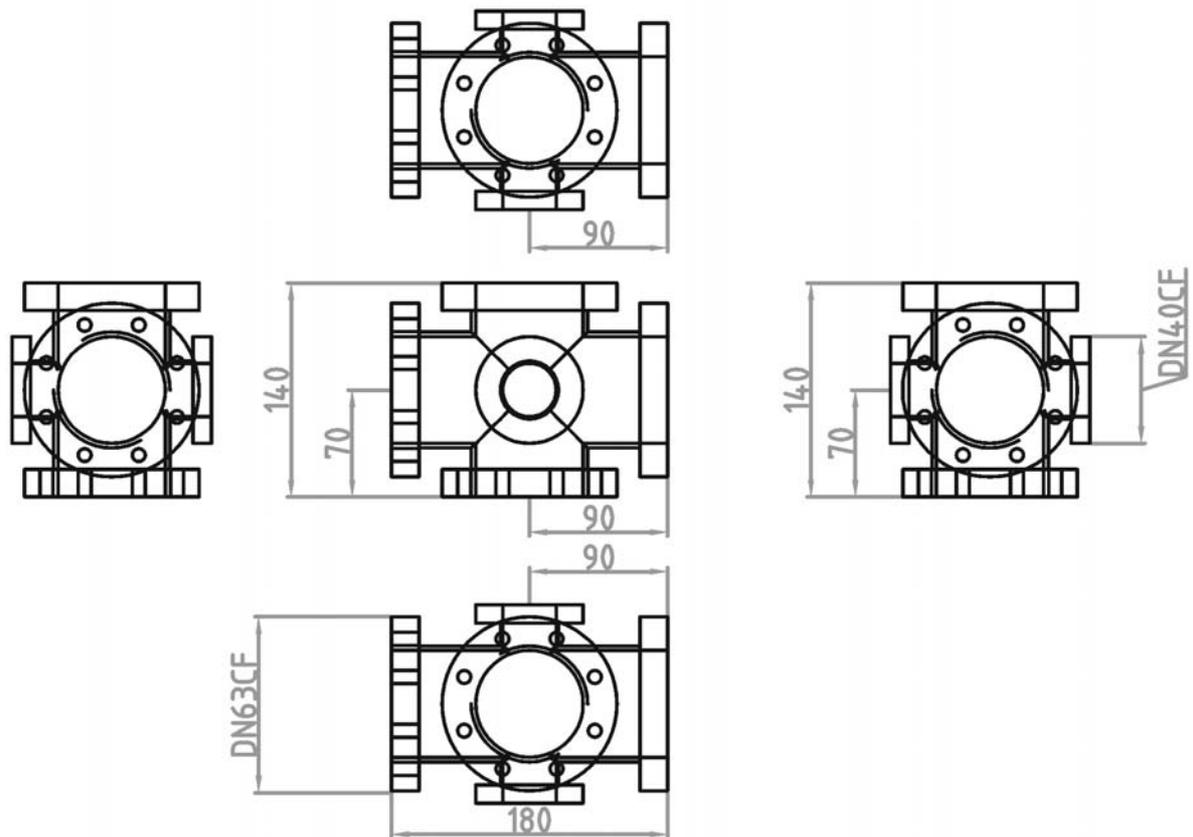
A.18 Transfersystem – (Kreuzstück – Turbopumpe)



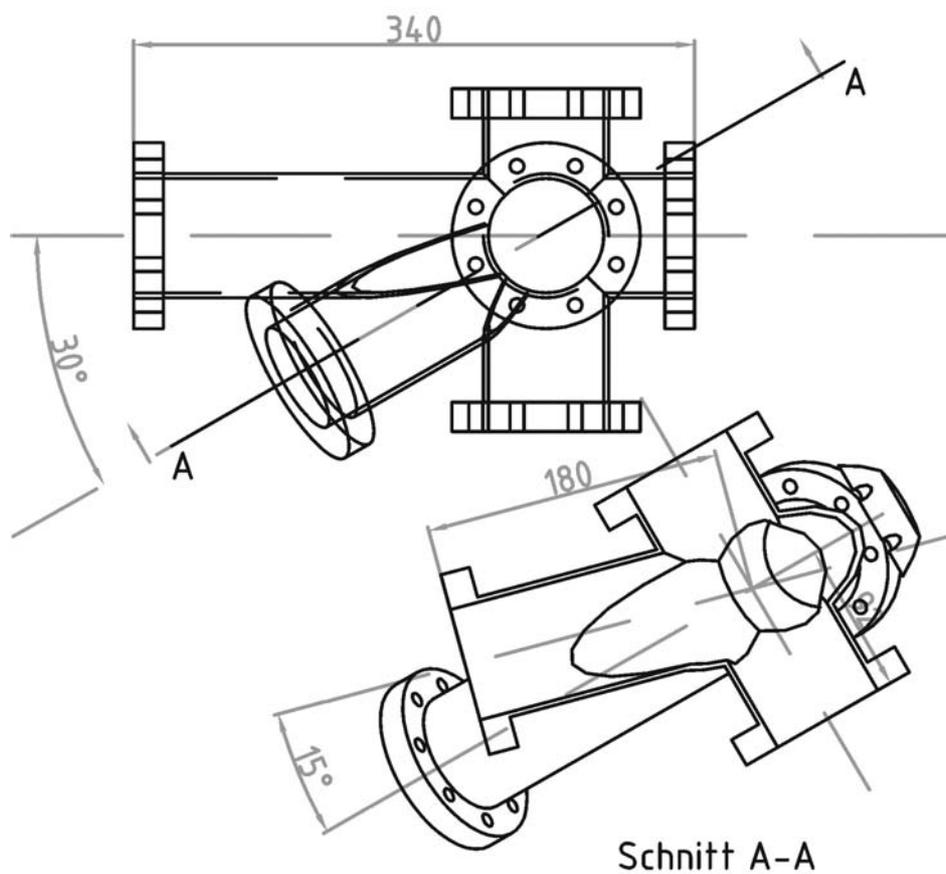
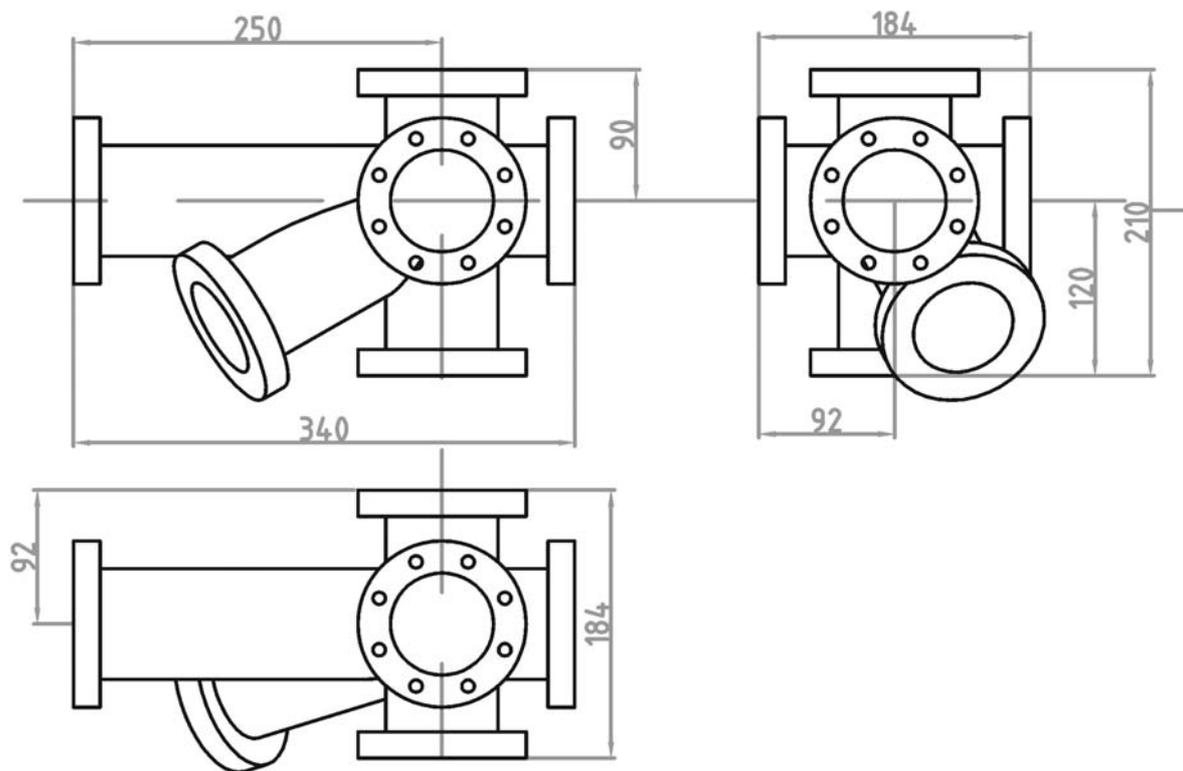
A.19 Transfersystem – (Halierung: Kreuzstück – Turbopumpe)



A.20 Transfersystem – (Loadlock – Verbindungsstück)

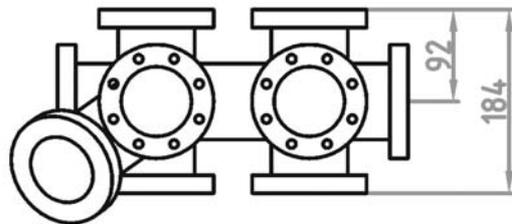
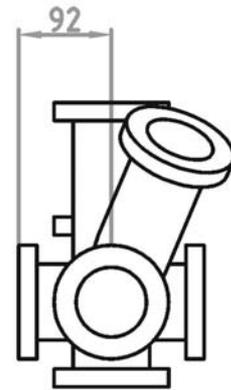
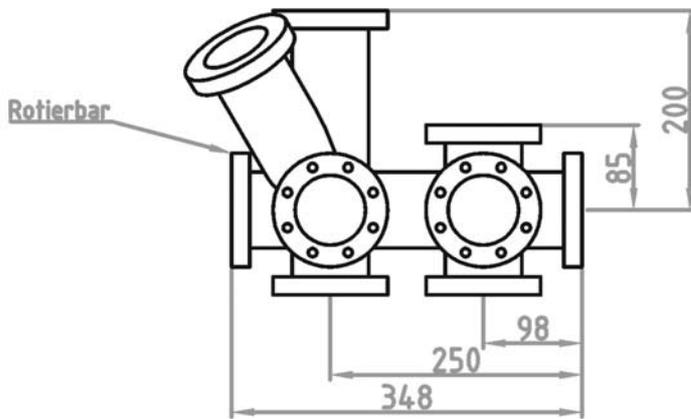


A.21 Transfersystem – (Kreuzstück – Probenlager)

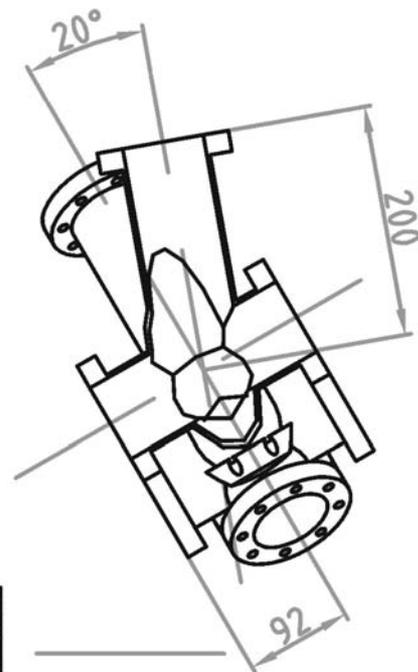
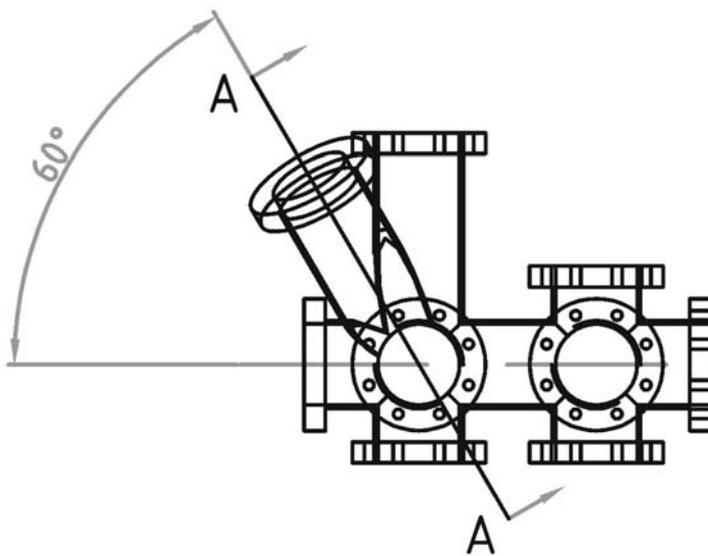


A.22 Transfersystem – (Kreuzstück – Präparationskammer)

Alle Flansche DN63CF

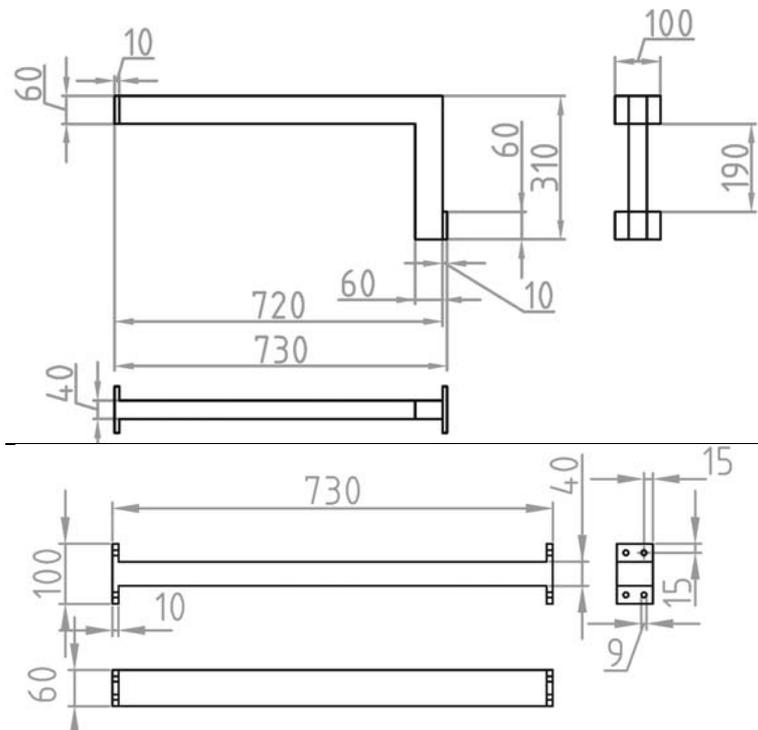


Alle Flansche DN63CF

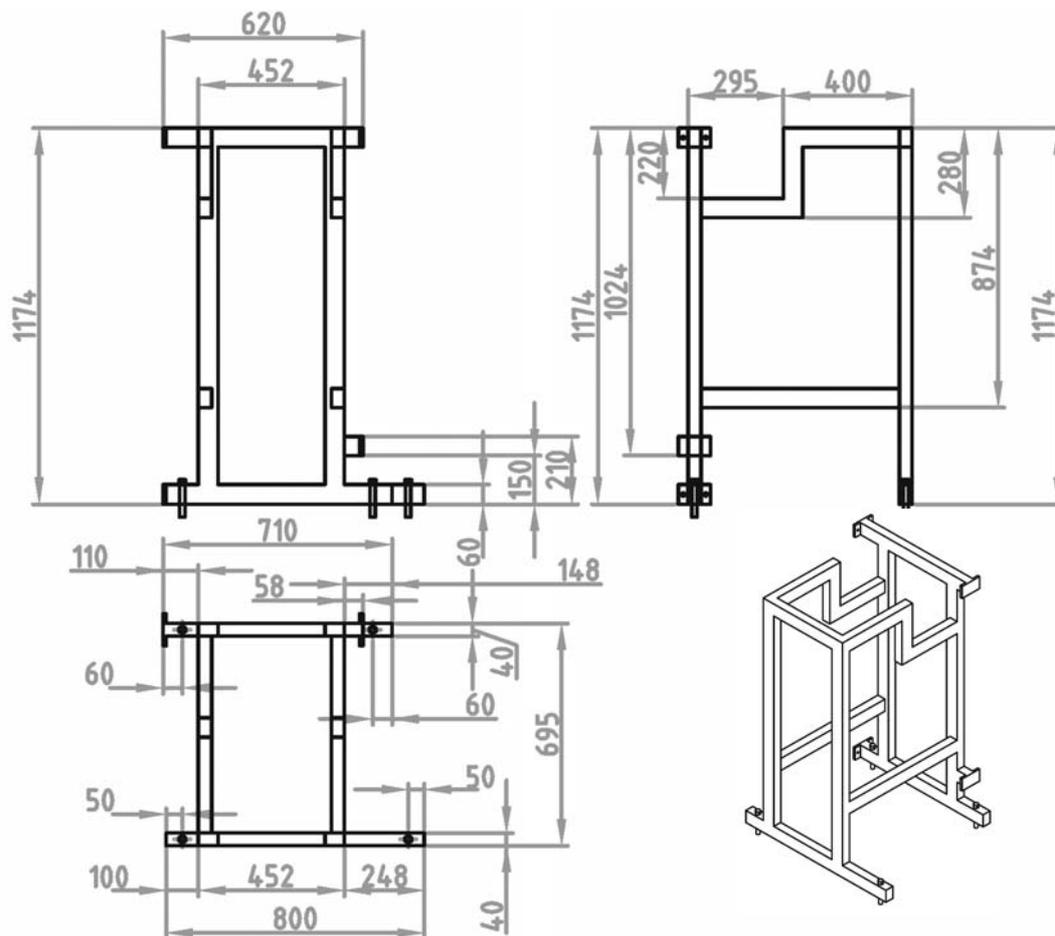


Schnitt A-A

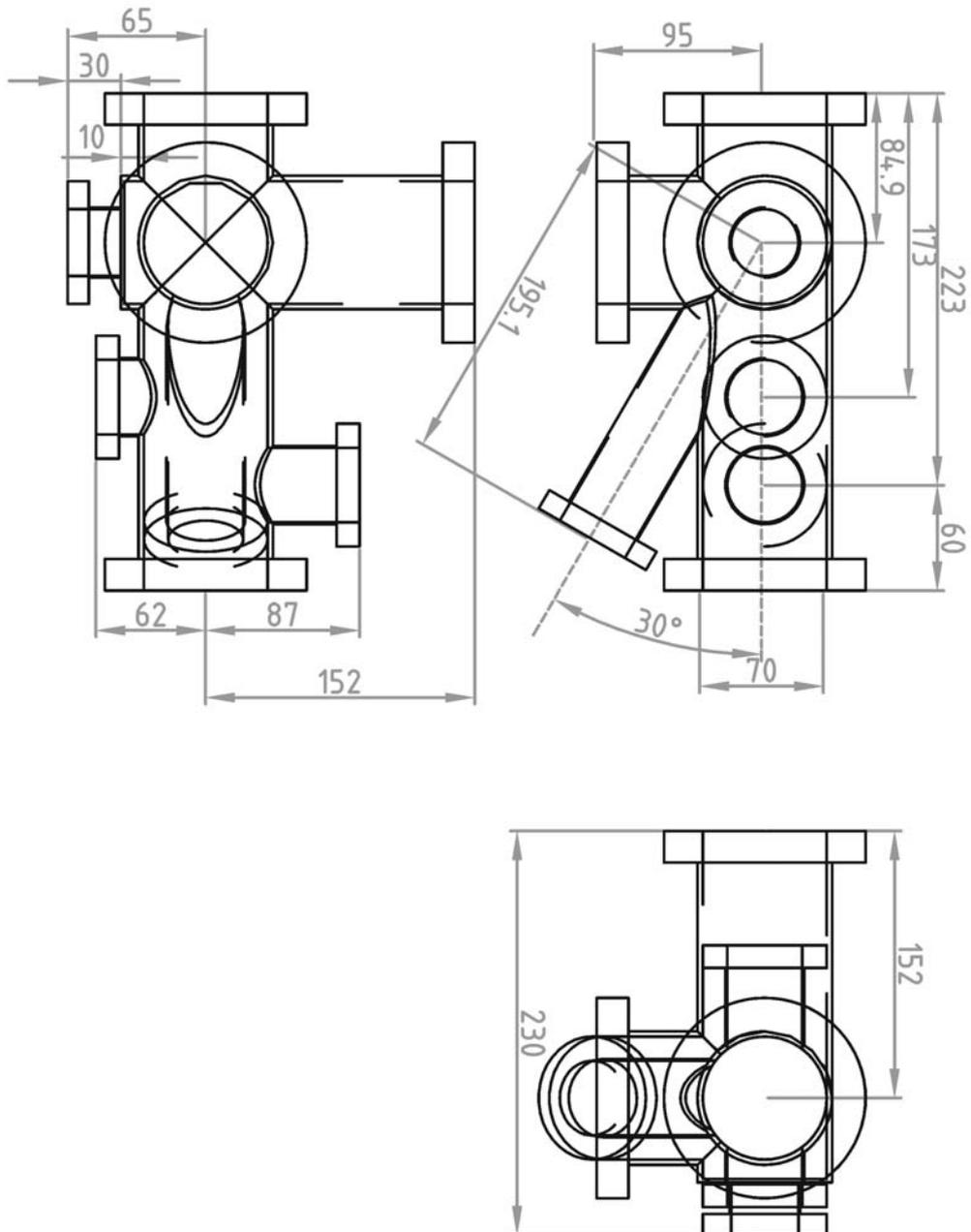
A.23 Transfersystem – Rahmen



A.24 Präparationskammer – Rahmen



A.25 Reaktorkammer



Anhang B Programmfunktionen zur Datenauswertung

In der folgenden Tabelle werden die in Igor-Pro programmierten Funktionen zur Datenanalyse erläutert.



SetPath	Setzt den Verzeichnispfad der einzulesenden Daten fest.
LoadDat	Lädt dat125-Format (Eis-Version 2.2.2), wenn „Scienta“ nicht markiert ist.
Filename	Lädt Daten mit Datennamen, ansonsten: wave0 – wave(n).
OldEis	Lädt alte dat125-Eis – Daten.
Scienta	Lädt Spektren im XY-Format.
UseWin	Die Spektren werden im ausgewählten Fenster in der Auflistungsreihenfolge des Graphen bei allen weiteren Funktionen verwendet. Spektren werden in den String „S_WaveNames“ eingelesen (S_WaveNames = “wave1; wave2; ...“). Funktioniert nur bei Spektren mit gleichlangen Dateinamen; ansonsten muss vorher Funktion „WaveList“ verwendet werden.
Using→	Alle Spektren werden für weitere Funktionen verwendet, die das rechts stehende Element beinhalten. Fenster werden in String „S_WaveNames“ eingelesen. (S_WaveNames = “wave1; wave2; ...“).
←Ref	Alle Spektren werden als Referenz verwendet, die das links stehende Element beinhalten. Spektren werden in String „Ref_WaveNames“ eingelesen
RefWin	Die Spektren im angewählten Fenster wird als Referenzspektren festgelegt und in den String „Ref_WaveNames“ eingelesen.
Plot all Spec:	Erstellt einen neuen Graph mit allen in „S_WaveNames“ aufgelisteten Spektren.
Waterfall:	Setzt die Differenz der Höhen der Graphen im <i>Waterfall</i> – Diagramm fest. Anwendung bei: „Plot all Spec“, „Append all“, „Plot nSpec“ und „App-nSpec“.
← Append all	Fügt in einem ausgewählten Fenster alle neu geladenen bzw. durch „UseWin“ aktivierten Spektren hinzu.
Plot nSpec	Erstellt neues Fenster mit den in ‘nSpec__to__’ angegebenen Spektren.
Offset	Setzt die ‘Höhe’ des Untergrundes fest. Anwendung bei: „Plot all Spec“, „Append all“, „Plot nSpec“ und „App-nSpec“.
← App-nSpec	Fügt in einem ausgewähltes Fenster die in ‘nSpec__to__’ angegebenen Spektren hinzu.
Plot	Fügt Spektrum in ein neuen Graph ein.

Add	Fügt Spektrum in dem aktiven, bereits bestehenden Fenster hinzu.
ShiftToRef	Gleicht durch Addition oder Subtraktion die Untergründe der aktivierten Spektren (String: „S_WaveNames“) an die Untergründe des Referenzspektren (String: „Ref_WaveNames“) an.
ShiftToSS	Gleicht durch Addition oder Subtraktion die Untergründe der aktivierten Spektren (String: „S_WaveNames“) an den Untergrund des Spektrums im aktiven Fenster an
at Region from to	Verwendet bei der Funktion „ShiftToSS“ den mittleren Untergrundwert im Bindungsenergiebereich „Region from __to__“.
SetFromTo	Setzt Bindungsenergiebereich (Region from __to__) auf den Bereich zwischen Cursor A und B.
Rescale	Normiert Spektren auf den mittleren Untergrund der aktivierten Spektren (String: S_WaveNames). Die jeweiligen Untergründe werden aus dem Mittelwert der ersten zehn Datenpunkte im niederenergetischen Spektrenbereich berechnet.
to SS	Normiert aktivierte Spektren (String: S_WaveNames) auf den Untergrund eines Einzelspektrums im aktiven Fenster.
Cursor	Bei Kombination von „Cursor“ und den „Shirley“-Funktionen wird der Shirley-Untergrund auf den Intensitätsbereich zwischen dem Cursor A und B normiert.
Single	Die Funktionen „Fit“, „Shirley“ und „Cut“ werden an einem Einzelspektrum im aktiven Fenster ausgeführt.
Shirly	Subtrahiert den Shirley-Untergrund von den Spektren „nSpec__to__“.
RS	Subtrahiert den letzten berechneten Shirley-Untergrund von den in ‘nSpec_to_’ ausgewählten Spektren.
SRS	Subtrahiert den mit der Funktionskombination „Shirley“+„Single“ (s. Erklärung „Single“) abgezogenen Shirley-Untergrund von den Spektren „nSpec__to__“.
RL	Ein durch die beiden Cursor A und B im aktiven Fenster bestimmter linearer Untergrund wird von den Spektren „nSpec__to__“ abgezogen.
Fit	Fittet das ausgewählte Spektrum nach den durch „SetValues“ festgelegten Richtwerten.
Number of peaks	Setzt für „Set Values“ die Anzahl der Peaks fest, welche beim Fitten verwendet werden sollen.

Residual	Beim Fitten wird im Fenster die Abweichung der gefitteten Funktion von dem angefitteten Spektrum mit abgebildet.
KillFits	Löscht alle gefitteten Spektren und zugehörigen Graphen.
nSpec__to__	Wählt die zu bearbeitenden Spektren aus der Stringsliste „S_WaveNames“ aus.
Pseudo	Verwendet die Pseudo – Voigt – Funktion, ansonsten wird Doniach – Sunjic – Funktion verwendet.
KillFitPlots	Löscht alle beim Fitten erstellten Graphen.
fixed start values	Die Fitprozedur nimmt für alle Spektren die gleichen Startparameter.
Set Values	Öffnet ein Fenster, in dem die Richtwerte für das Fitten eingestellt werden können.
FitFermi	Fittet die Fermikante (Faltung von Gauss- und Kantenfunktion)
fixed background	Hält den Untergrund für alle zu fittenden Peaks konstant.
Get Values	Übernimmt die gefitteten Parameter vom letzten Fit als Richtwerte in das Set Values Fenster.
Kill/A/Z	Löscht alle Spektren, die nicht in einem Fenster verwendet werden.
PlotPara	Erstellt einen Graph mit den Fitparametern der Spektren „nSpec__to__“.
PlotPos	Erstellt Graph mit den Peakpositionen der gefitteten Spektren „nSpec__to__“.
EditPara.	Erstellt eine Tabelle mit den Fitparametern der Spektren „nSpec__to__“.
PlotAreas	Erstellt einen Graph mit den Peakflächen der gefitteten Spektren „nSpec__to__“.
ImportPara	Importiert die Parameter in das “Set values”-Fenster.
ExportPara	Exportiert die Parameter aus dem “Set values”-Fenster.
DensityPlot	Erstellt aus den ausgewählten Spektren ein „Density-Plot“ → x-Achse: Bindungsenergie; y-Achse: Anzahl der Spektren; z-Achse: Intensität als Farbskalierung.
PlotFitSpec	Erstellt Graph mit den gefitteten Spektren (S_WaveNames) und den entsprechenden Fits als „Waterfall“-Auftragung. Eine Auswahl der Spektren erfolgt durch die Funktion „nSpec__to__“.
Calc.Mean	Berechnet die Mittelwerte der Parameter aus den Fits „nSpec__to__“.

GetMean	Setzt die Parameter aus dem letzten Fit in das Fenster "Set-Values" ein.	
Cut	Schneidet bei allen Spektren die Bereiche heraus, die außerhalb der gekennzeichneten Region „Region from __ to __“ liegen.	
PrintPara	Schreibt die Fitparameter in das Befehl-Fenster ("command window").	
Region from __ to __	Legt einen Bindungsenergiebereich fest.	
ShiftScale	Verschiebt die Bindungsenergieachse aller Spektren im aktivierten Fenster um den in Offset (eV) angegebenen Wert.	
ToRef	Verschiebt die Bindungsenergieachse aller Spektren bezüglich des/der durch ← Ref oder RefWin festgesetzten Spektrums/Spektren.	
Offset (eV)	Setzt eine Bindungsenergieschiebung in eV fest.	
ShiftFitPos	Ändert die Bindungsenergieposition aller Peaks im Fenster "Set-Values" um den im [Offset (eV)] vorgegebenen Wert.	
Set name of wave	Legt den Name neu zu erstellender Spektren fest; z.B. bei Verwendung der Funktionen: „Average“.	
Average	Mittelt die ausgewählten Spektren. Das neue Spektrum hat den in „Set name of wave“ gesetzten Namen. Das gemittelte Spektrum kann mit 'Graph/Append Traces to Graph ...' in der Menüleiste in einen Graph eingefügt werden.	
DuplicateSpec	Dupliziert ein komplettes Fenster und wendet, falls eingestellt, die Waterfall – Funktion darauf an.	
Duplicate	Dupliziert ein Spektrum und erstellt einen neuen Graph.	
SmartWindow	Öffnet ein kleines Fenster „SmartWindow“ mit geringerer Funktionsauswahl als im „MainPanel“.	
	WaveList	Alle Spektren eines Fensters werden in der Reihe ausgewählt in der sie eingeladen bzw. erstellt wurden.
	KillWindow	Schließt das Fenster „SmartWindow“.
ToolWindow	Öffnet ein kleines Fenster „ToolWindow“ mit folgenden Funktionen:	
	Change Scale to E(kin):	Dupliziert aktivierte Spektren (Spektrennamen enden mit „_Kin“) und öffnet diese in einem neuen Graphen.
	Plot Spec E(kin) Format:	Erstellt neue Graphen mit den aktivierten Spektren im jeweiligen Format.
	Plot Spec E(B) Format:	

	Change Statistic:	Ändert die Statistik der Spektren. Mittelt alle n Datenpunkte. Die Anzahl der Datenpunkte wird in „Offset“ festgelegt.
CalcArea		Berechnet die Signalfächen der mit “UseWin” (S_waveNames) und “RefWin” (Ref_waveNames) aktivierten Spektren. Die Ergebnisse werden in die Waves “s_area” und “ref_area” geschrieben.
NormArea		Normiert die mit “UseWin” aktivierten Spektren anhand des bei “CalcArea” berechneten Flächenverhältnisses.
RelArea		Das Flächenverhältnis des bei “CalcArea” ersten Spektrenpaars wird in die Funktion „BE/ds“ geschrieben.
FitDamp		Fitted die Intensitätsabnahme als Funktion des Drucks. Ist „beam“ markiert, wird die Intensitätsabnahme als Funktion des Einlassdrucks $p_{\text{beam}}(\text{inlet})$ gefittet.
NormDamp		Normiert Spektren entsprechend der angewählten Funktion: 1: (N_2 , CO und Ar) wird entsprechenden den exponentiellen Dämpfungsparametern (Bindungsenergie „BE/ds“, Strahldosierung „BEAM“ → Skalierungsfaktor „Dsf“); 2. Multipliziert oder dividiert Spektren mit dem Faktor in „BE/ds“.
DO		NormDamp wird nur ausgeführt, wenn “DO” markiert ist. Ansonsten werden zur Kontrolle die Parameter nur in das aktive Fenster geschrieben.
BE/ds		Bindungsenergie bzw. Skalierungsfaktor (s. „NormDamp“)
BEAM		„Normdamp“ wird auf die Strahldosierung angewendet.
Dsf		Skalierungsfaktor zur Dämpfungsnormierung bei Strahldosierung
Reset		Löscht alle Spektren, Fenster, Strings und Variablen.

Literaturverzeichnis

- [1] J. M. Thomas and W. J. Thomas, *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, VCH, Weinheim (1997).
- [2] C. R. Henry, Surf. Sci. Rep. **31** (1998) 235.
- [3] D. W. Goodman, Catal. Today **12** (1992) 189.
- [4] D. W. Goodman, Surf. Sci. **299/300** (1994) 837.
- [5] D. A. King, Stud. Surf. Sci. Catal. **109** (1997) 79.
- [6] R. Schlögl, in Handbook of Heterogeneous Catalysis **4** (p.1697), VCH, Weinheim (1997).
- [7] G. Ertl, Cat. Rev. Sci. Eng. **21** (1980) 201.
- [8] G. Ertl, CRC Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. **3** (1982) 249.
- [9] G. Ertl, J. Vac. Sci. Technol. A **1** (1983) 1247.
- [10] P. Stoltze and J. K. Norskov, Phys. Rev. Lett. **55** (1985) 2502.
- [11] P. Stoltze, Phys. Scripta **36** (1987) 824.
- [12] R. D. Kelly and D. W. Goodman, Surf. Sci. **123** (1982) L743.
- [13] D. J. Dwyer and F. M. Hoffmann, *Surface Science of Catalysis*, in Symposium Series **482**, American Chemical Society, Washington (1992).
- [14] V. Yeo and D. A. King, Catal. Lett. **41** (1996) 119.
- [15] J. H. Larsen and I. Chorkendorff, Surf. Sci. Rep. **35** (1999) 165.
- [16] G. A. Somorjai, Surf. Sci. **299/300** (1994) 849.
- [17] H. Schubert, U. Tegtmeier, D. Herein, X. Bao, M. Muhler, and R. Schlögl, Catal. **33** (1995) 305.
- [18] R. Imbihl, Modern Physics Letters B **6** (1992) 493.

- [19] R. Imbihl and G. Ertl, *Chem. Rev.* **95** (1995) 697.
- [20] X. Su, P. S. Cremer, Y. R. Shen, and G. A. Somorjai, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 3858.
- [21] J. L. Gland, T. Rufuel, and D. A. Fisher, in ref. 13 p. 183.
- [22] H. H. Rotermund, G. Haas, R. V. Franz, R. M. Tromp, and G. Ertl, *Science* **270** (1995) 608.
- [23] G. Millar, M. Nelson, and P. Unwins, *Catal. Lett.* **43** (1997) 215.
- [24] M. A. Kelly, M. L. Shek, P. Pianetta, T. M. Gur, and M. R. Beasley, *J. Vac. Sci. Technol. A-Vac. Surf. Films* **19** (2001) 2127.
- [25] H. J. Ruppender, M. Grunze, C. W. Kong, and M. Wilmers, *Surf. Interface Anal.* **15** (1990) 245.
- [26] D. F. Ogletree, H. Bluhm, G. Lebedev, C. S. Fadley, Z. Hussain, and M. Salmeron, *Rev. Sci. Instrum.* **73** (2002) 3872.
- [27] K. Siegbahn, C. Nordling, G. Johansson, J. Hedman, P. F. Heden, K. Hamrin, U. Gelius, T. Bergmark, L. O. Werne, R. Manne, and Y. Baer, *Esca Applied to Free Molecules*, North-Holland, Amsterdam (1969).
- [28] V. V. Kaichev, I. P. Prosvirin, V. I. Bukhtiyarov, H. Unterhalt, G. Rupprechter, and H. J. Freund, *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 3522.
- [29] R. W. Joyner, M. W. Roberts, and K. Yates, *Surf. Sci.* **87** (1979) 501.
- [30] H. Bubert and H. Jenett, *Surface and Thin Film Analysis*, Wiley-VCH, Weinheim (2002).
- [31] M. Prutton, *Surface Physics*, Clarendon Press, Oxford (1983).
- [32] S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications*, Springer Series in Solid-State Science, (1996).
- [33] M. Henzler and W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, B. G. Teubner, Stuttgart (1994).

-
- [34] D. Briggs and M. P. Seah, *Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Vol. 1, Wiley, Chichester (1996).
- [35] J. Westermann, OMICRON NanoTechnology, private communication (2002).
- [36] M. Wutz, H. Adam, and W. Walcher, *Theorie und Praxis der Vakuumtechnik*, Vieweg, Braunschweig (1986).
- [37] W. Jitschin, *Vakuum-Lexikon in Forschung und Praxis*, Wiley-VCH, Gießen (1999).
- [38] G. Scoles, *Atomic and Molecular Beam Methods*, Vol. 1, Oxford University Press, (1988).
- [39] D. Rist, *Dynamik realer Gase*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1996).
- [40] A. Kölbl, Dissertation, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, (2004).
- [41] M. Kinne, Dissertation, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, (2004).
- [42] D. Shirley, Phys. Rev. B **5** (1972) 4709.
- [43] G. Garcia, A. Perez, and J. Campos, Phys. Rev. B **38** (1988) 654.
- [44] G. Garcia, F. Argqueros, and J. Campos, J. Phys. B **19** (1986) 3777.
- [45] G. Garcia, M. Roteta, and F. Manero, Chem. Phys. Lett. **264** (1997) 589.
- [46] G. Garcia and F. Blanco, Phys. Lett. A **279** (2001) 61.
- [47] J. Hölzl, F. K. Schulte, and H. Wagner, *Solid Surface Physics*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York (1979).
- [48] K. L. Barbalace, www.environmentalchemistry.com, (KLBProductions.com) (2004).
- [49] A. L. Hanson, P. Thieberger, D. B. Steske, V. Zajic, S. Y. Zhang, and H. Ludewig, J. Vac. Sci. Technol. A **19**(2) (2001) 2116.
- [50] H. Römpp, J. Falbe, and M. Regitz, *Römpp Chemie Lexikon*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart/New York (1995).

- [51] A. F. Holleman and E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Vol. 91.-100., Walter de Gruyter, New York (1985).
- [52] P. Villars and L. D. Calvert, *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, Vol. 2, American Society for Metals, Ohio 44073 (1985).
- [53] EIS Software for Electron and Ion Spectroscopy, *Version 2.2.2*, OMICRON NanoTechnology (2002).
- [54] J. C. Fuggle and N. Martensson, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **21** (1980) 275.
- [55] I. Chorkendorff and J. W. Niemantsverdriet, *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*, Wiley-VCH, Weinheim (2003).
- [56] A. M. Bradshaw and F. M. Hoffmann, *Surf. Sci.* **72** (1978) 513.
- [57] F. M. Hoffmann, *Surf. Sci. Rep.* **3** (1983) 107.
- [58] W. K. Kuhn, J. Szanyi, and D. W. Goodman, *Surf. Sci.* **51** (1992) L611.
- [59] M. Tüshaus, W. Berndt, H. Conrad, A. M. Bradshaw, and B. Persson, *Appl. Phys. A* **51** (1990) 91.
- [60] H. Conrad, G. Ertl, J. Koch, and E. E. Latta, *Surf. Sci.* **43** (1974) 462.
- [61] H. Conrad, G. Ertl, and J. Küppers, **76** (1978) 323.
- [62] X. Guo and J. T. Yates, *J. Chem. Phys.* **90** (1989) 6761.
- [63] D. Loffreda, D. Simon, and P. Sautet, **425** (1999) 68.
- [64] S. Surnev, M. Sock, M. G. Ramsey, F. P. Netzer, M. Wiklund, M. Borg, and J. N. Andersen, *Surf. Sci.* **470** (2000) 171.
- [65] G. Rupprechter, H. Unterhalt, M. Morkel, P. Galletto, L. J. Hu, and H. J. Freund, *Surf. Sci.* **502** (2002) 109.
- [66] G. Rupprechter, H. Unterhalt, M. Morkel, P. Galletto, T. Dellwig, and H. J. Freund, *Vacuum* **71** (2003) 83.

-
- [67] M. Morkel, H. Unterhalt, M. Salmeron, G. Rupprechter, and H. J. Freund, *Surf. Sci.* **532** (2003) 103.
- [68] M. K. Rose, T. Mitsui, J. Dunphy, A. Borg, D. F. Ogletree, M. Salmeron, and P. Sautet, *Surf. Sci.* **512** (2002) 48.
- [69] M. Rebholz and N. Kruse, *J. Chem. Phys.* **95** (1991) 7745.
- [70] R. J. Levis, J. Zhicheng, and N. Winograd, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 4605.
- [71] A. F. Lee, R. M. Ormerod, K. Wilson, R. M. Lambert, A. Goldoni, and A. Baraldi, *Surf. Sci.* **501** (2002) L165.
- [72] G. Rupprechter, M. Morkel, H. J. Freund, and R. Hirschl, *Surf. Sci.* **554** (2004) 43.
- [73] M. Morkel, G. Rupprechter, and H. J. Freund, *J. Chem. Phys.* **119** (2003) 10853.
- [74] T. Engel, *J. Chem. Phys.* **69** (1978) 373.
- [75] H. Conrad, G. Ertl, J. Küppers, and E. E. Latta, *Surf. Sci.* **65** (1977) 245.
- [76] M. Brun, A. Berthet, and J. C. Bertolini, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **104** (1999) 55.
- [77] T. L. Barr, *J. Phys. Chem.* **82** (1978) 1801.
- [78] F. P. Leisenberger, G. Koller, M. Sock, S. Surnev, M. G. Ramsey, F. P. Netzer, B. Klotzer, and K. Hayek, *Surf. Sci.* **445** (2000) 380.
- [79] G. Zheng and E. I. Altman, *Surf. Sci.* **462** (2000) 151.
- [80] E. Lundgren, G. Kresse, C. Klein, M. Borg, J. N. Anderson, M. De Santis, Y. Gauthier, C. Konvicka, M. Schmidt, and P. Varga, *Phys. Rev. Lett.* **88** (2002) 246103.
- [81] E. H. Voogt, A. J. M. Mens, O. L. J. Gijzeman, and J. W. Geus, *Surf. Sci.* **350** (1996) 21.
- [82] D. L. Weismann-Wenocur, M. L. Shek, P. M. Stefan, I. Lindau, and W. E. Spicer, *Surf. Sci.* **127** (1982) 513.

-
- [83] A. Bayer, *Doktorarbeit (in Vorbereitung)*, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (August 2004).
- [84] G. Held, J. Schuler, W. Sklarek, and H. P. Steinrück, *Surf. Sci.* **398** (1998) 154.
- [85] L. Pedocchi, M. R. Ji, S. Lizzit, G. Comelli, and G. Roviida, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **76** (1995) 383.
- [86] S. Kneitz, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität, Würzburg (1998).
- [87] P. Pfeifer, Dissertation, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, (2003).
- [88] P. J. A. Tijm, F. Waller, and D. M. Brown, *Appl. Catal., A* **221** (2001) 275.
- [89] N. Iwasa, N. Kudo, T. H., S. Masuda, and N. Takezawa, *Catal. Lett.* **19** (1993) 211.
- [90] P. S. Wehner and B. L. Gustafson, *J. Catal.* **135** (1992) 420.
- [91] P. S. Wehner, G. C. Tustin, and B. L. Gustafson, *J. Catal.* **88** (1984) 235.
- [92] Z. Zsoldos, A. Sarkany, and L. Gucci, *J. Catal.* **145** (1994) 235.
- [93] V. Pour, J. Barton, and A. Benda, *Coll. Czech. Chem. Comm.* **40** (1975) 2923.
- [94] H. Barton and V. Pour, *Coll. Czech. Chem. Comm.* **45** (1980) 3402.
- [95] E. Santacesaria and S. Carra, *Appl. Catal.* **5** (1983) 345.
- [96] K. Takahashi, N. Tazawa, and H. Kobayashi, *Appl. Catal.* **2** (1982) 363.
- [97] K. Takahashi, N. Takezawa, and H. Kobayashi, *Chem. Lett.* (1983) 1061.
- [98] N. Takezawa and N. Iwasa, *Catal. Today* **36** (1997) 45.
- [99] P. Villars and L. D. Calvert, *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, Vol. 3, American Society for Metals, Ohio 44073 (1985).
- [100] K. Takahashi, H. Kobayashi, and N. Takezawa, *Chem. Lett.* (1985) 759.
- [101] Z.-X. Chen, K. M. Neyman, K. H. Lim, and N. Rösch, *CH₃O Decomposition on PdZn(111), Pd(111), and Cu(111). A Theoretical Study*, submitted to *Langmuir*, manuscript under revision (2004).

-
- [102] J. A. Rodriguez, *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 5758.
- [103] B. A. Peppley, J. C. Amphlett, L. M. Kearns, and R. F. Mann, *Appl. Catal., A* **179** (1999) 31.
- [104] B. A. Peppley, J. C. Amphlett, L. M. Kearns, and R. F. Mann, *Appl. Catal., A* **179** (1999) 21.
- [105] N. E. Vanderborgh, B. E. Goodby, and T. E. Springer, *Oxygen exchange reactions during methanol steam reforming*, Proceedings of the 32nd International Power Sources Symposium, Pennington, USA (1986).
- [106] K. C. Waugh, *Catal. Today* **15** (1992) 51.
- [107] A. Kölbl, Forschungszentrum Karlsruhe, Private Communication (2003).
- [108] P. J. Cumpson and M. P. Seah, *Surf. Interface Anal.* **25** (1997) 430.
- [109] N. Iwasa, S. Masuda, N. Ogawa, and N. Takezawa, *Appl. Catal., A* **125** (1995) 146.
- [110] M. L. Cubeiro and J. L. G. Fierro, *Appl. Catal., A* **168** (1998) 307.
- [111] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, and J. F. Moulder, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, Perking-Elmer Corporation, Physical Electronics Division,
- [112] W. Hirschwald and D. Hofmann, *Surf. Sci.* **140** (1994) 415.
- [113] A. M. Beccaria, G. Poggi, and G. Castello, *Br. Corros. J.* **30** (1995) 283.
- [114] V. I. Nefedov, D. Gati, B. F. Dzhurinskii, N. P. Sergushin, and Y. V. Salyn, *Russ. J. Inorg. Chem.* **20** (1975) 2307.
- [115] K. Ogata, T. Komuro, K. Hama, K. Koike, S. Sasa, M. Inoue, and M. Yano, *Phys. Stat. Sol. (B)* **241** (2003) 616.
- [116] F. Raimondi, K. Geissler, J. Wambach, and A. Wokaun, *Applied Surface Science* **189** (2002) 59.
- [117] R. Schennach, A. Eichler, and K. D. Rendulic, *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 2552.

- [118] K. Christmann and J. E. Demuth, *J.Chem. Phys.* **76** (1982) 6308.
- [119] K. W. Kolasinski, F. Cemic, A. d. Meijere, and E. Hasselbrink, *Surf. Sci.* **334** (1995) 19.
- [120] P. Salo, K. Honkala, M. Alatalo, and K. Laasonen, *Surf. Sci.* **516** (2002) 247.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

- Zunächst danke ich Herrn Prof. H.-P. Steinrück für die Möglichkeit, dass ich in seiner Arbeitsgruppe die Entwicklung und den Aufbau, der in dieser Arbeit vorgestellten Apparatur, durchführen konnte. Weiterhin danke ich ihm für die Anregungen bei vielen Diskussionen.
- Bei Herrn Prof. G. Emig möchte ich mich für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens bedanken.
- Herrn Dr. R. Denecke gilt mein besonderer Dank für die intensive Betreuung und der außerordentlich guten Zusammenarbeit.
- Herrn Dr. D. Borgmann, der mir durch die Erledigung vieler administrativer Arbeiten das Leben deutlich erleichtert hat, danke ich für die Unterstützung und die vielen konstruktiven Ratschläge.
- Herrn Wallner und Herrn Wölfel möchte ich für die kreative Zusammenarbeit bei der Planung der Apparatur danken. Ohne die gute Arbeit und Unterstützung durch die Herren der mechanischen Werkstatt wäre die erfolgreiche Durchführung des Projekts nicht möglich gewesen. Dies gilt insbesondere auch für Herrn H.-P. Bäumler, der alle elektronischen Arbeiten mit geplant und durchgeführt hat. Für seine stete Hilfsbereitschaft danke ich Herrn Suda aus der Glasbläserei.
- Insbesondere haben mich Andreas Bayer und Christian Ammon während der Aufbauphase durch viele hilfreiche Handgriffe tatkräftig unterstützt. Martin Kinne danke ich für die Zeit, die er sich für meine Fragen während der Einarbeitung in die IGOR-Skript-Programmierung, genommen hat.
- Silke, für die Zusammenarbeit beim Aufbau der Apparatur, für die Unterstützung bei den Messungen und für eine schöne, wenn auch turbulente, Zeit.
- Dr. Florian Maier danke ich für die Zeit, die er sich bei vielen hilfreichen Diskussionen genommen hat.
- Zum Ende meiner Messungen haben mich Ken Flechtner und später auch Heiko Wustmann durch ihre Mitarbeit an der GAP-Apparatur entlastet. Vielen Dank.
- Allen Kollegen am Lehrstuhl der Physikalischen Chemie II an der Universität Erlangen danke ich für eine freundschaftliche und angenehme Arbeitsatmosphäre.
- Dorothee, für wahre tiefe Freundschaft und für vieles mehr.

Lebenslauf

Persönliches

Jörg Pantförder
geboren am 14.12.1969 in Recklinghausen
ledig

Schulausbildung

1976 – 1980 Grundschule Ortlohstraße, Recklinghausen
1980 – 1986 Realschule II, Recklinghausen
1986 – 1989 Kollegschule Kemnastraße, Recklinghausen

Berufsausbildung

1989 – 1992 Facharbeiterausbildung zum Ver- und Entsorger
beim Ruhrverband, Essen

Zivildienst

Juli 1993 – August 1993 Wohnheimbetreuer
bei der Lebenshilfe e.V. Schwabach-Roth, Schwabach

Hochschulausbildung

Oktober 1993 – März 2000 Studium der Chemie an der Friedrich-Alexander-Universität in
Erlangen

Auslandsaufenthalte

März 1997 – Juli 1997 Forschungssemester am »Department of Interfacial and
Analytical Science« des Imperial College in London, England
Februar 2002 – März 2002 Forschungsaufenthalt an der »Advanced Light Source« des
»Lawrence Berkeley National Laboratory« in Berkeley, USA

Promotion

seit März 2000 .
Wissenschaftlicher Mitarbeiter
Lehrstuhl für Physikalische Chemie II
Universität-Erlangen-Nürnberg

Erlangen, den 15.12.2004