

In-situ Untersuchungen zur chemischen Reaktivität von
gezielt veränderten Metalloberflächen

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

vorgelegt von
Barbara Tränkenschuh
aus Erlangen

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

Tag der mündlichen Prüfung: 8. September 2006

Vorsitzender der Promotionskommission: Prof. Dr. Häder

Erstberichterstatte: Prof. Dr. Steinrück

Zweitberichterstatte: Prof. Dr. Libuda

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
2 Grundlagen	4
2.1 Molekularstrahltechnik.....	4
2.2 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie.....	5
2.2.1 Allgemein	5
2.2.2 Chemische Verschiebung.....	6
2.2.3 Quantifizierbarkeit der XP-Spektroskopie	6
2.2.4 Linienprofile.....	7
2.2.5 Synchrotronstrahlung	8
2.3 Thermische Desorptionsspektroskopie und TPXPS	8
2.4 Elektronenbeugung.....	10
2.4.1 Einführung.....	10
2.4.2 Berechnung der Terrassenbreite anhand des LEED-Bildes	12
2.5 Beschreibung von Wachstumsprozessen	14
2.5.1 Grundlegende Wachstums-Modi.....	14
2.5.2 Pseudomorphes Wachstum	16
2.6 d-Band-Modell	17
3 Experimentelles	20
3.1 Messapparaturen.....	20
3.1.1 Molekularstrahl-Apparatur.....	20
3.1.2 Synchrotron-Apparatur.....	21
3.2 Datenauswertung.....	24
3.3 Hintergrundinformationen zur CO-Adsorption.....	27
4 Die untersuchten Platinoberflächen	33
4.1 Allgemeines.....	33
4.2 Die Pt(355)-Oberfläche	34
4.3 Die Pt(322)-Oberfläche	38
4.4 Stabilität gestufter Oberflächen.....	41
4.4.1 Allgemein	41
4.4.2 Die Pt(355)-Oberfläche	42
5 Adsorption von CO auf gestuften Platinoberflächen	45

5.1 Einleitung	45
5.2 CO-Adsorption auf Pt(355).....	46
5.2.1 Spektroskopie zur CO-Adsorption auf Pt(355).....	46
5.2.1.1 Zuordnung der CO-Adsorptionsplätze auf Pt(355).....	49
5.2.1.2 Quantitative Auswertung der O 1s-Spektren	55
5.2.1.3 Bedeckungsseichung von CO auf Pt(355) mittels C 1s-XPS-Messungen.....	59
5.2.1.4 Photoelektronenbeugung und ihr Einfluss auf die Bedeckungsangabe	60
5.2.2 Adsorptionsverhalten von CO auf Pt(355) bei niedrigen Temperaturen	64
5.2.2.1 Grundlagen zu den XPS-Ergebnissen	64
5.2.2.2 Druckabhängigkeit der CO-Adsorption bei niedrigen Temperaturen.....	66
5.2.2.3 Druckabhängigkeit anhand von Haftfaktor- und TPD-Untersuchungen.....	68
5.2.2.4 Verteilung des CO auf Stufen und Terrassen bei niedrigen Temperaturen	70
5.2.2.5 Druckabhängigkeit der CO-Adsorption bei 200 K	73
5.2.2.6 Temperaturabhängigkeit der CO-Adsorption.....	76
5.2.2.7 Modelle zur Molekülverteilung auf Pt(355).....	79
5.2.3 Desorption der CO-Moleküle von Pt(355).....	80
5.3 CO-Adsorption auf Pt(322).....	82
5.3.1 Spektroskopie zur CO-Adsorption auf Pt(322).....	82
5.3.1.1 Zuordnung der CO-Adsorptionsplätze auf Pt(322).....	84
5.3.2 Adsorptionsverhalten von CO auf der Pt(322)-Oberfläche.....	92
5.3.2.1 Grundlagen zu den XPS-Ergebnissen	92
5.3.2.2 Temperaturabhängigkeit der CO-Gesamtbedeckung auf Pt(322).....	93
5.3.2.4 Temperaturabhängiges Besetzungsverhalten	94
5.3.2.5 Bedeckungsverhältnis zwischen Terrassen und Stufen auf Pt(322) und Pt(355)	99
5.3.2.6 Geordnete Adsorbatstrukturen auf der Pt(322)-Oberfläche	104
5.3.2.7 Besetzungsverhalten auf den (111)-Terrassen	109
5.3.2.8 Druckabhängigkeit des CO-Adsorptionsverhaltens	110
5.3.2.9 Desorption der CO-Moleküle von Pt(322).....	114
6 Oxidation von Kohlenmonoxid.....	121
6.1 Einleitung	121
6.2 Charakterisierung der Sauerstoff-Schicht	122
6.2.1 TPD-Untersuchungen.....	122
6.2.2 LEED-Untersuchungen	124

6.2.3	Adsorptionsplätze des Sauerstoffs auf gestuften Oberflächen.....	125
6.2.3.1	O 1s-XP-Spektren	127
6.2.3.2	Quantitative Analyse der O 1s-XP-Spektren	128
6.2.3.3	Indirekte Bestimmung der Adsorptionsplätze des Sauerstoffs	135
6.2.4	Adsorptionsmodell des Sauerstoffs auf Pt(355) und Pt(322).....	140
6.3	Reaktion von CO mit O.....	142
6.3.1	Temperatur-programmierte Reaktion.....	142
6.3.2	Isotherme Reaktion	145
6.3.2.1	Druckabhängigkeit der CO-Oxidation	147
6.3.2.2	Vergleich der CO-Oxidation auf Pt(355), Pt(322) und Pt(111).....	154
6.3.2.3	Temperaturabhängigkeit der CO-Oxidation.....	156
6.3.2.4	Quantitative Analyse der CO-Oxidation auf Pt(355) und Pt(322).....	160
6.3.2.4.a	Kinetik der CO-Oxidation auf Pt(355).....	162
6.3.2.4.b	Kinetik der CO-Oxidation auf Pt(322).....	167
7	Dekoration der gestuften Platinoberflächen mit Silber	172
7.1	Allgemeines.....	172
7.1.1	Das Wachstum von Silber auf glatten Platinoberflächen.....	173
7.1.2	Wachstum von Silber auf Pt(355) in der Literatur	174
7.2	Wachstum von Silber auf Pt(355) und Pt(322)	175
7.2.1	Schichtpräparation.....	175
7.2.2	Silberwachstum auf Pt(355) und Pt(322)	175
7.2.2.1	CO-Titrationsexperimente auf Ag/Pt(355) und Ag/Pt(322) mit XPS	178
7.2.2.2	Auswertung der Ag-XPS-Daten.....	180
7.2.2.3	Bedeckungsrechnung für Silber auf Pt(355) und Pt(322)	183
7.2.2.4	Silberwachstum bei unterschiedlichen Temperaturen.....	184
7.3	Adsorption von CO auf den beiden mit Silber beschichteten Platinoberflächen.....	186
7.3.1	CO-Adsorption auf dem abgeschiedenen Silber	186
7.3.2	CO-Adsorption auf den silberfreien Stellen der gestuften Platinoberflächen.....	191
7.3.2.1	CO-Adsorption auf den Stufenplätzen der beiden Platinoberflächen	192
7.3.2.2	CO-Adsorption auf den Terrassenplätzen der beiden Platinoberflächen	195
7.3.3	Vergleich der CO-Besetzungsverhältnisse für kleine CO-Mengen	198
7.3.3.1	Verhalten auf Pt(355)	198
7.3.3.2	Verhalten auf Pt(322)	200
7.3.4	Vergleich der CO-Besetzungsverhältnisse für Sättigungsbedeckung	202

7.3.5 Einfluss des Kohlenmonoxids auf das Silber	206
7.4 Einfluß von Ag auf die Desorption von CO.....	211
7.4.1 CO-Gesamtbedeckung	211
7.4.2 Desorption aus Stufenadsorptionsplätzen	212
7.4.3 Desorption aus Terrassenadsorptionsplätzen	214
7.4.4 TPD-Untersuchungen zur CO-Desorption	215
8 Zusammenfassung	219
9 Anhang	223
10 Literaturverzeichnis.....	224

1 Einleitung

Man kann sich fragen, warum es nach über 30 jähriger Forschung immer noch Leute gibt, die sich mit dem Thema „CO auf Platin“ beschäftigen. Dies ist prinzipiell eine berechtigte Frage. Wenn sie aber von jemandem gestellt wird, der von diesem Thema nur vom „Hörensagen“ Bescheid weiß, ist dies vergleichbar, als würde ein Atheist einen katholischen Priester fragen, warum er denn immer noch die Bibel liest, wo sie doch schon mindestens 1800 Jahre alt ist.

Als potentielle Antworten kommen zwei Möglichkeiten in Frage: Weil es „wichtig für die Katalyse ist“ oder weil es immer noch nicht verstanden ist. Der zweite Punkt gilt vor allem für die Fragestellung der CO-Adsorption auf „reelleren“ Oberflächen. So werden zwar regelmäßig gestufte Platinoberflächen auch schon sehr lange und ausführlich in der CO-Forschung bedacht, es gibt aber gerade dort noch einige Ungereimtheiten: Es herrscht teilweise Uneinigkeit darüber, welche Adsorptionsplätze die CO-Moleküle auf stark gestuften Oberflächen einnehmen [1,2] und ob und in welcher Form sich die Moleküle geordnet auf der Oberfläche verteilen [1,3].

In dieser Arbeit wurde die CO-Adsorption auf zwei regelmäßig gestuften Platinoberflächen untersucht. Es wurden zwei „verwandte“ Oberflächen gewählt, die sich durch nominell gleichbreite Terrassen auszeichnen und nur in der Orientierung ihrer monoatomar hohen Stufen unterscheiden. In der von Van Hove und Somorjai [4] eingeführten Nomenklatur lassen sich diese beiden Flächen folgendermaßen schreiben: $Pt(355) = Pt(S)-[5(111)\times(111)]$ und $Pt(322) = Pt(S)-[5(111)\times(100)]$. Die Terrassen auf beiden Oberflächen sind fünf Atomreihen breit; auf der Pt(355)-Oberfläche haben die Stufen eine (111)-Orientierung, auf Pt(322) eine (100)-Orientierung. In der Literatur wurde bis jetzt nur der Einfluss der Terrassenbreite auf das CO-Adsorptionsverhalten untersucht [5], die Auswirkungen von verschiedenen Stufenorientierungen noch nicht.

Die verwendeten Techniken waren die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie („x-ray photoelectron spectroscopy“, XPS), Haftfaktormessungen nach der King & Wells-Methode [6,7], Beugung niederenergetischer Elektronen („low energy electron diffraction“, LEED) und Thermische Desorptionsspektroskopie („temperature-programmed desorption“, TPD). Diese Methoden wurden meist in Kombination mit einem Überschalldüsenmolekularstrahl zur Gasdosierung verwendet. Die Grundlagen dieser Techniken werden sehr kurz in Kapitel 2 abgehandelt. Die verwendeten apparativen Aufbauten, die in diesem Fall aus zwei Ultrahochvakuum (UHV)-Kammern bestanden, sind das Thema des Kapitels 3; beide Platinoberflächen werden in Kapitel 4 vorgestellt.

Die CO-Adsorption wird auf beiden Oberflächen in Abhängigkeit des CO-Drucks und der Substrattemperatur untersucht (Kapitel 5). Dort liegt das Hauptaugenmerk auf den Adsorptionsplätzen, die auf beiden Oberflächen teilweise unterschiedlich sind und auf der Verteilung der Moleküle auf die einzelnen Bindungsplätze. Vorrangig interessiert dabei diejenige zwischen den Stufenreihen und den Terrassenreihen, aber natürlich auch die Verteilung auf den nominell gleichen Terrassen. Das Adsorptionsverhalten auf den (111)-orientierten Terrassen wird auch mit demjenigen auf Pt(111), das ausführlich von Martin Kinne [8,9] untersucht wurde, verglichen. Es wurden sowohl in der Verteilung der CO-Moleküle zwischen Stufen und Terrassen, als auch auf den Terrassen selbst sehr große Unterschiede zwischen den beiden gestuften Oberflächen gefunden.

Da sich bei der CO-Adsorption derart große Verschiedenheiten ergeben haben, wurde als weiterer Schritt die Oxidation der CO-Moleküle zu Kohlenstoffdioxid untersucht. Für diese Reaktion wird in der Literatur der Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus [10-14] propagiert; bei diesem müssen beide Reaktanden ($\text{CO} + \text{O}$) auf der Oberfläche adsorbiert sein, damit die Reaktion stattfinden kann. Um den für die Oxidation wichtigen atomaren Sauerstoff zu erhalten, muss der molekulare Sauerstoff erst auf der Oberfläche dissoziieren. Deswegen wurde zuerst die Adsorption von Sauerstoff auf beiden Oberflächen näher betrachtet, bevor die eigentliche Reaktion ($\text{CO} + \text{O}$) analysiert wurde (Kapitel 6). Vor allem bei der Verteilung der Sauerstoffatome auf den beiden Oberflächen zeigten sich sehr große Abweichungen voneinander. Außerdem war es möglich, wesentlich mehr Sauerstoff auf den gestuften Oberflächen zu binden, als auf der Pt(111)-Oberfläche. Die Reaktion selber wurde folgendermaßen durchgeführt: auf eine zuvor präparierte Sauerstoffschicht wurde CO bei unterschiedlichen CO-Drücken und unterschiedlichen Reaktionstemperaturen angeboten. Durch die Variation des CO-Drucks konnten Reaktionsbedingungen gefunden werden, bei denen die CO-Adsorption nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Gesamtreaktion ist, sondern die tatsächliche Oxidation. Bei gleicher Reaktionstemperatur hat sich herausgestellt, dass man eine schnellere Reaktionsgeschwindigkeit auf beiden gestuften Oberflächen, verglichen mit Pt(111), vorliegen hat. Ein Vergleich der beiden gestuften Oberflächen untereinander ergibt eine höhere Reaktivität auf Pt(355). Es wurde auch versucht, die Reaktionsordnung und Aktivierungsenergie für die Reaktion auf beiden gestuften Oberflächen zu bestimmen.

Durch gezielte Metallabscheidung auf Pt(355) und Pt(322) wurde der Einfluss der Stufenorientierung auf die CO-Adsorption indirekt untersucht. In Kapitel 7 wird zuerst das Wachstum von Silber auf den Platinoberflächen charakterisiert, um anschließend die CO-

Adsorption auf den derart veränderten Oberflächen zu untersuchen. Durch das pseudomorphe und für kleinere Silbermengen auch eindimensionale Reihewachstum ergab sich die Möglichkeit, gezielt eine „Monoreihe“ Silber abzuscheiden, um die Platinstufen zu bedecken. Durch diese Veränderung der Oberflächen hat sich das CO-Adsorptionsverhalten, das auf den reinen Oberflächen sehr verschieden ist, stark angeglichen. Somit ist es möglich, durch gezielte Präparation der Oberflächen direkt die Reaktivität bezüglich CO zu steuern. Diese Möglichkeit ist viel versprechend auch in Bezug auf Oberflächenreaktionen wie die CO-Oxidation.

2 Grundlagen

In diesem Kapitel sollen kurz die Grundlagen der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Methoden beschrieben werden. Des Weiteren werden hier allgemeine Prinzipien zum Wachstum von Metallen auf Metallen, anhand des Beispiels „Silber auf Platin“, und das „d-Band-Modell“, welches sich mit der Bindung von Molekülen an Übergangsmetalloberflächen beschäftigt, vorgestellt.

2.1 Molekularstrahltechnik

Die Gase, deren Wechselwirkung mit den verschiedenen Oberflächen untersucht werden sollte, wurden den Oberflächen in der vorliegenden Arbeit oft mittels eines Überschalldüsenmolekularstrahls angeboten. Ein solcher gerichteter Molekülstrahl entsteht durch die Expansion eines Gases aus einer Düse in eine Hochvakuumkammer.

Ausführliche Beschreibungen zur Theorie des Molekularstrahls finden sich in mehreren Arbeiten, die an diesem Lehrstuhl durchgeführt wurden [8,15-17]. Deswegen werden hier nur kurz die wichtigen Punkte genannt, die auch in dieser Arbeit eine Rolle gespielt haben.

Durch die große Zahl an Stößen der Gasteilchen untereinander während der Expansion aus der Düse wird die ungerichtete Translations- und Rotationsenergie zum großen Teil in gerichtete Translationsenergie umgewandelt. Im theoretischen Idealfall besitzen alle Teilchen dann die gleiche Geschwindigkeit. In der Realität liegt jedoch eine endlich breite Energieverteilung vor, die aber bei einem Überschalldüsen-Molekularstrahl sehr schmal (deutlich schmäler als eine Maxwellverteilung mit der gleichen mittleren Energie) ist. Die Energie setzt sich bei einem zweiatomigem Gas (wie CO) aus drei Translations- ($3/2 kT$) und zwei angeregten Rotationsfreiheitsgraden (kT) zusammen. Hierbei ist k die Boltzmannkonstante und T die Düsentemperatur. Der eine Schwingungsfreiheitsgrad wird bei CO erst ab einer Temperatur von 1000 K angeregt [17]; in der vorliegenden Arbeit wurde allerdings immer einer Düsentemperatur von 300 K (Raumtemperatur) gearbeitet. Bei der Energiebilanz muss allerdings noch die Volumenarbeit $pV = kT$ berücksichtigt werden [18]. In der Summe ergibt dies dann eine kinetische Energie von $7/2 kT$ ($=90,6$ meV bei Raumtemperatur). Dieser theoretische Wert konnte auch durch Flugzeitmessungen sehr genau bestätigt werden [15,17,19].

Als weiterer Vorteil ist die Möglichkeit zu nennen, den Druck p , den die Teilchen auf die Probe ausüben, variieren zu können. In allgemeiner Form ist der Druck als Impulsübertrag

pro Zeit auf eine Einheitsfläche definiert. Wenn man von einem monoenergetischen Strahl, der senkrecht auf die Oberfläche trifft, ausgeht, ergibt sich folgende Gleichung [20]:

$$p = 2nmv^2 \quad \text{Gl. (2.1)}$$

Hier ist n die Teilchendichte, m die Masse der Gasteilchen und v die Geschwindigkeit. Die Geschwindigkeit v lässt sich über $E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} mv^2$ ersetzen. Die Teilchendichte n lässt sich durch die Teilchenflussdichte $j = nv = n\sqrt{\frac{2E_{\text{kin}}}{m}}$ ausdrücken. Für einen CO-Strahl mit $E_{\text{kin}} = 7/2 \text{ kT}$ lässt sich letztendlich schreiben:

$$p = j\sqrt{8mE_{\text{kin}}} \quad \text{oder} \quad p = j\sqrt{28mkT} \quad \text{Gl. (2.2)}$$

Als anderer wichtiger Punkt ist noch das Blendensystem zu nennen, das in der Molekularstrahleinheit eingebaut ist. Über den Strahlensatz lässt sich der Strahldurchmesser am Ort der Probe über den jeweiligen Blendendurchmesser ausrechnen. Je nachdem, welche Art der Messung (Haftfaktormessung oder TPD-Untersuchung (siehe Kapitel 2.3)) durchgeführt wird, ist es entscheidend, welcher Flächenanteil der Probe vom Molekularstrahl getroffen wird. Für eine Haftfaktormessung ist es wichtig, dass ausschließlich die Probe getroffen wird; der Strahldurchmesser also kleiner ist als der Probendurchmesser. Im Fall einer TPD-Untersuchung sollte die Oberfläche komplett mit den Adsorbat-Teilchen bedeckt sein, um Diffusionsprozesse von bedeckter zu unbedeckter Fläche zu vermeiden.

2.2 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

2.2.1 Allgemein

Die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie, auch XPS („X-ray Photoelectron Spectroscopy“) oder ESCA („Electron Spectroscopy for Chemical Analysis“) genannt, beschäftigt sich mit Rumpfelektronen. Dies ist auch der Unterschied zur verwandten Methode UPS („Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy“), bei der Valenzelektronen emittiert werden. Eine allgemeine und ausführliche Beschreibung der XP-Spektroskopie findet sich in den Referenzen [21-23].

Die zu untersuchende Oberfläche wird mit Röntgenphotonen der Energie $h\nu$ bestrahlt. Durch Wechselwirkung des Photons mit einem Elektron eines bestimmten Niveaus X mit einer bestimmten Bindungsenergie E_B , wird die Photonenenergie auf dieses Elektron übertragen, was dazu führt, dass ein so genanntes Photoelektron mit folgender kinetischer Energie E_{kin} emittiert wird [24]:

$$E_{kin}(h\nu, X) = h\nu - E_B - \Phi, \quad (\text{Gl. 2.3})$$

wobei Φ die Austrittsarbeit des Analysators ist.

Durch Gleichung 2.3 ist auch gleichzeitig der Bezugspunkt (Nullpunkt) der Energieskala, nämlich das Fermi-niveau, festgelegt. Dieses unterscheidet sich vom Vakuumniveau gerade um den Betrag der Austrittsarbeit. Das Vakuumniveau würde man als Bezugspunkt für freie Atome verwenden. Durch die Erdung von sowohl Analysator als auch Probe sind beide auf demselben Potential, sind elektrisch leitend verbunden und besitzen daher das gleiche Fermi-niveau. Bei Metallen kann die Energie des Fermi-niveaus, also die höchste kinetische Energie über Gleichung 2.4 bestimmt werden.

$$E_{kin,max} = h\nu - \Phi \quad (\text{Gl. 2.4})$$

Durch Vergleich der experimentell beobachteten Rumpfniveaulinien mit tabellierten Werten für die Bindungsenergien von Elektronen in verschiedenen chemischen Elementen ist ein Aufschluss über die chemische Zusammensetzung der untersuchten Probe möglich.

2.2.2 Chemische Verschiebung

Mit Hilfe der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie ist aber nicht nur die Identifizierung chemischer Elemente, sondern auch ihrer chemischen Umgebung möglich. Durch das Eingehen von chemischen Bindungen verändert sich die Ladungsverteilung in den Valenzorbitalen; diese Veränderung ist entweder positiv oder negativ, je nachdem ob der Ladungsübertrag vom betrachteten Element weg- oder hingeht. Durch diesen Ladungsübertrag werden auch die Rumpfniveaus beeinflusst, da das Gesamtsystem einem Gesamtenergieminimum entgegenstrebt. Die Bindungsenergien der Rumpfelektronen ändern sich dadurch, was man gemäß Gleichung 2.3 direkt an den entsprechenden Peaks im XP-Spektrum ablesen kann. Diese so genannten chemischen Verschiebungen liegen im Bereich von 0 – 3 eV. Anhand dieser ist es somit möglich, im XP-Spektrum zwischen Atomen verschiedener chemischer Umgebung in größeren Molekülen oder zwischen unterschiedlichen Oxidationszuständen oder zwischen verschiedenen Adsorptionsplätzen zu unterscheiden.

2.2.3 Quantifizierbarkeit der XP-Spektroskopie

Im Prinzip ist die Signalintensität im XP-Spektrum proportional zur Bedeckung der Spezies auf der Oberfläche, da die Elektronenemissionswahrscheinlichkeit in der Regel nicht von der Umgebung des Atoms beeinflusst wird [25]. Wie bei jeder Regel gibt es auch hier

Ausnahmen: So kann die Gesamtbedeckung nicht direkt aus der Signalintensität bestimmt werden, da es beim Vorliegen dickerer Schichten („Multilagen“) zu Dämpfungseffekten kommt. Dies führt zu einem geringeren Beitrag der tiefer liegenden Schichten, verglichen mit der obersten Adsorbatschicht.

Ein weiteres Problem ist die Photoelektronenbeugung („photoelectron diffraction“, PED) [25,26], die von der geometrischen Umgebung des emittierenden Atoms, der kinetischen Energie der Photoelektronen und dem Detektionswinkel abhängt. Die Photoelektronenwelle, die direkt in Richtung des Energieanalysators emittiert wird, interferiert mit Wellen, die an benachbarten Atomen gestreut wurden. Dies kann zu konstruktiver oder destruktiver Interferenz führen. Dies wiederum führt zu Intensitätsschwankungen, die eine Funktion des Winkels und der kinetischen Energie sind. Somit kann es dazu kommen, dass Atome oder Moleküle, die auf der Oberfläche in gleicher Menge vorkommen, sich aber in unterschiedlicher geometrischer Umgebung befinden, im XP-Spektrum verschiedene Intensitäten der Photoemissionslinien aufweisen. Dieses Problem kann aber, wie später in Kapitel 3.3 noch erläutert wird, durch so genannte Skalierungsfaktoren gelöst werden.

2.2.4 Linienprofile

Die Linienform einer Photoemissionslinie wird durch folgende Faktoren beeinflusst: die apparative Auflösung, die Lebensdauer des Lochzustandes, die inelastische Streuung der Photoelektronen, elektronische *shake-up*- und *shake-off*-Prozesse sowie angeregte Schwingungen im Endzustand [21-23]. Die Verbreiterung einer Photoemissionslinie („Peak“) beruht auf der apparativen Auflösung und der Lebensdauer des Lochzustandes und wird durch die so genannte Halbwertsbreite („full width at half maximum“, FWHM) charakterisiert. Hierbei kann man die apparative Auflösung mit einer Gauß-Funktion und die Lebensdauer mit einer Lorentz-Funktion beschreiben. Diese beiden Funktionen sind symmetrisch. Gerade die inelastisch gestreuten Photoelektronen und angeregte Schwingungen (wenn sie nicht ausreichend auflösbar sind) führen aber dazu, dass der Peak im Spektrum eine asymmetrische Form erhält. Aus diesem Grund wurde in der vorliegenden Arbeit eine Faltung einer Doniach-Šunjić- [27] mit einer Gauß-Funktion zur quantitativen Analyse herangezogen. Die Doniach-Šunjić-Funktion hat eine asymmetrische Form. Eigentlich ist diese Funktion nur auf Rumpfniveaus von Metallen anzuwenden, dennoch ist es durchaus üblich, auch asymmetrische Linien von Adsorbatmolekülen damit zu beschreiben [8,28].

2.2.5 Synchrotronstrahlung

So gut wie alle in dieser Arbeit gezeigten XP-Spektren sind bei Messungen an der Synchrotronstrahlungsquelle BESSY II („Berliner Elektronen-Speicherringgesellschaft für Synchrotronstrahlung“) in Berlin-Adlershof entstanden. Zur Erzeugung von Synchrotronstrahlung nutzt man das Hertz'sche Grundprinzip der klassischen Elektrodynamik. Dieses besagt, dass geladene Partikel bei Beschleunigung Strahlung emittieren; nahezu relativistische (bei BESSY II mit einer kinetischen Energie von 1,7 GeV) Elektronen senden, auf eine Kreisbahn gezwungen, ein breites Spektrum elektromagnetischer Wellen vom Infraroten bis in den harten Röntgenbereich aus.

Die aus einer Elektronenkanone emittierten Elektronen werden in einem Microtron vorbeschleunigt und anschließend im eigentlichen Synchrotron auf die gewünschte (erreichbare) kinetische Energie gebracht. Im Speicherring haben diese Elektronen bei BESSY eine Lebensdauer von einigen Stunden.

Besonders intensive Strahlung kann man durch einen Undulator (periodische Anordnung von abwechselnd antiparallel gepolten Magneten), bei dem die Elektronen auf eine wellenförmige Bahn gebracht werden, erhalten. Durch konstruktive Interferenz der an den einzelnen Magneten abgegebenen Strahlung wird eine hohe Intensität erreicht. Bei den so erhaltenen diskreten Emissionslinien kann man die Energie durch Variation des Magnetpolabstands („Undulatorspalt“) variieren. Durch einen nachgeschalteten Gittermonochromator erhält man die nötige Energieauflösung.

Die Einstellbarkeit der Energie ist neben der hohen Intensität der große Vorteil von Synchrotronstrahlung im Gegensatz zu Laborröntgenquellen: Da der Anregungsquerschnitt energieabhängig ist, lässt sich durch die Anpassung der Photonenenergie die Elektronenausbeute erhöhen. Durch die verhältnismäßig niedrige Anregungsenergie ($h\nu = 380$ eV im Fall der C 1s-Region) verglichen mit Al K_{α} -Strahlung (1486,6 eV) erhöht sich die Oberflächenempfindlichkeit, da dadurch die freie Weglänge der Elektronen in der Probe kleiner ist. Damit lässt sich ein relativ gutes Signal-zu-Untergrund-Verhältnis im Spektrum erhalten.

2.3 Thermische Desorptionsspektroskopie und TPXPS

Als weitere verwendete Methode soll nun die thermische Desorptionsspektroskopie, kurz TDS oder TPD (von „Temperaturprogrammierte Desorption“), vorgestellt werden. Im Folgenden wird die Abkürzung TPD verwendet. Diese Methode dient zur Untersuchung der

Kinetik einfacher Oberflächenreaktionen. Dabei werden Atome/Moleküle einer Art oder verschiedener Art bei tiefen Temperaturen adsorbiert, anschließendes Heizen des Substrats führt dann zur Desorption/Reaktion der Teilchen. Desorbierte oder durch Reaktion entstandene und anschließend desorbierte Teilchen werden mittels eines Quadrupolmassenspektrometers detektiert. Bei einer linearen Heizrampe können durch die Polanyi-Wigner-Gleichung [29]

$$\frac{d\theta}{dt} = -v\theta^n \exp\left(-\frac{E_d}{k_B T}\right) \quad (\text{Gl. 2.4})$$

die kinetischen und thermodynamischen Parameter des Desorptionsprozesses bestimmt werden. v ist der präexponentielle Faktor, oft auch Frequenzfaktor genannt; θ stellt die Zahl der adsorbierten Teilchen pro Substratoberflächenatom dar (Bedeckung), n ist die Desorptionsordnung, k_B die Boltzmannkonstante und E_d die Desorptionsenergie. Es sei hier noch erwähnt, dass v und E_d im allgemeinen bedeckungsabhängig sein können, z.B. wenn laterale Wechselwirkungen zwischen den Adsorbatmolekülen existieren.

Die Desorptionsordnung ist vom Desorptionsmechanismus abhängig. Bei Desorption nullter Ordnung ist die Desorptionsrate unabhängig von der Bedeckung, wie dies der Fall bei der Desorption von dickeren Schichten („Multilagen“) eines Adsorbats ist. Von Desorption erster Ordnung spricht man im Fall eines wechselwirkungsfreien Adsorbats, das in einer monomolekularen Schicht adsorbiert ist. Die Desorptionsrate ist in diesem Fall proportional zur Bedeckung. Desorption zweiter Ordnung tritt bei rekombinativen Prozessen auf, wenn sich zwei Atome auf der Oberfläche erst zu einem Molekül verbinden müssen, bevor die Desorption erfolgt.

Das Verhalten auf der Oberfläche während oder kurz vor der Desorption kann durch eine zur Thermischen Desorptionsspektroskopie komplementären Methode untersucht werden. Dies ist die temperaturprogrammierte Röntgen-Photoelektronenspektroskopie, kurz TPXPS [8,30]. Mit Hilfe dieser Methode können Informationen sowohl zur Gesamtbedeckung als auch zur Besetzung verschiedener Bindungsplätze während des Heizens erhalten werden.

Bei den, auch in dieser Arbeit, sehr häufig eingesetzten TPD-Messungen wird der Partialdruck der desorbierenden Moleküle mit einem Massenspektrometer detektiert. Dieser Partialdruck hängt neben der Desorptionsrate noch von der Saugleistung der Pumpen und dem Kammervolumen ab [31]. Dabei wird die Saugleistung der Pumpen als sehr hoch angenommen und damit ist die im Massenspektrometer gemessene Druckänderung proportional der Bedeckungsänderung auf der Kristalloberfläche. Führt man Experimente, die

man miteinander vergleichen möchte, in derselben Kammer durch, sorgt also für gleichbleibende Bedingungen, kann man durch Vergleich die Mengen der desorbierenden Moleküle bestimmen. Da man ausschließlich an der Bedeckung auf der Kristallvorderseite (=Oberfläche) interessiert ist, muss Desorption von anderen Stellen der Kammer oder Probe ausgeschlossen werden. In der vorliegenden Arbeit geschah dies entweder durch gezielte Adsorption ausschließlich auf der gewünschten Seite mit Hilfe des Molekularstrahls oder durch den Nachweis, dass anderswo auf dem Kristall keine Adsorption möglich ist, wie in Kapitel 7 noch genauer erläutert wird.

Des Weiteren ist es erforderlich, vor jeder durchgeführten Messung mit dem Quadrupolmassenspektrometer (dies gilt selbstverständlich auch für Haftfaktormessungen) dieses auf die zu messende Masse (m/z ; Masse-zu-Ladungs-Verhältnis) einzustellen.

2.4 Elektronenbeugung

Eine der meist genutzten Techniken in der Oberflächenforschung ist die Beugung niederenergetischer (50 – 500 eV) Elektronen, kurz LEED („Low Energy Electron Diffraction“). Da im Rahmen dieser Arbeit einige LEED-Bilder angefertigt wurden und diese für uns die einzige Möglichkeit darstellten, die langreichweitige Ordnung unserer Oberflächen zu untersuchen, soll hier kurz auf die hierfür wichtigen Aspekte dieser Methode eingegangen werden.

2.4.1 Einführung

Die Basis dieser Methode stellt die Interferenz von Elektronen an geordneten Kristalloberflächen dar. Voraussetzung der Beugung von Elektronen ist ihre Wellennatur, die de Broglie schon 1924 postulierte [32]. Einem Teilchen der Masse m und der Geschwindigkeit v kann durch Gleichung 2.5 folgende Wellenlänge λ zugeordnet werden:

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (\text{Gl. 2.5})$$

Wenn mehrere solcher Wellen an einem periodisch angeordneten Gitter gestreut werden, tritt dann konstruktive Interferenz auf, wenn ihr Gangunterschied dem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge entspricht. Diese Beugungsbedingung wird durch Gleichung 2.6 gegeben:

$$a \cdot (\sin \vartheta - \sin \vartheta_0) = n\lambda \quad (\text{Gl. 2.6})$$

In Abbildung 2.1 ist dies für einen Einfallswinkel ϑ_0 von 0° dargestellt.

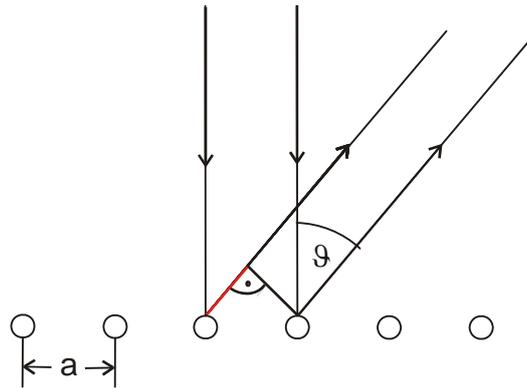


Abb. 2.1: Beugung an einem periodisch angeordneten Gitter. Mit a ist der Atomabstand und mit ϑ der Ausfallswinkel der gebeugten Elektronen bezeichnet. Die rote Linie markiert den Gangunterschied.

Die Beugung der Elektronen an periodisch angeordneten Defektstellen wie z. B. Stufen, führt zu einer Aufspaltung der LEED-Reflexe [33]. Bei den in dieser Arbeit behandelten makroskopischen Oberflächen (also Pt(355) bzw. Pt(322)), die um $12,28^\circ$ gegenüber der (111)-Gitterebene der Terrassen verkippt sind, werden im Modell zwei Ewald-Konstruktionen überlagert, deren Stäbe um denselben Winkel gegeneinander verkippt werden [33]. Dies ist in Abbildung 2.2 gezeigt. Der Abstand der Stäbe entspricht im Fall der (111)-Terrassenebene dem reziproken Gittervektor G_{11} , im Fall der makroskopischen Oberfläche (355) einem Wert

$$Q = \frac{2\pi}{N \cdot a},$$

wobei N die Anzahl der Terrassenreihen und a die Gitterkonstante darstellt.

Reflexe sind immer dann beobachtbar, wenn die reziproken Gitterstäbe den Ewald-Kreis schneiden. Gleichzeitig können sich auch die beiden Stabsysteme schneiden, wodurch ein einzelner Reflex (in der Abb. 2.2 bei A) entsteht. Schneidet der Ewald-Kreis die Stäbe des reziproken Gitters der Terrassenebene an einer Stelle, die dicht neben dem Schnittpunkt mit den Stäben der Stufenperiodizität liegt, kommt es aufgrund der endlichen Zahl an Terrassenatomen zu Ausbildung zweier Intensitätsmaxima (Bereich B) [33,34].

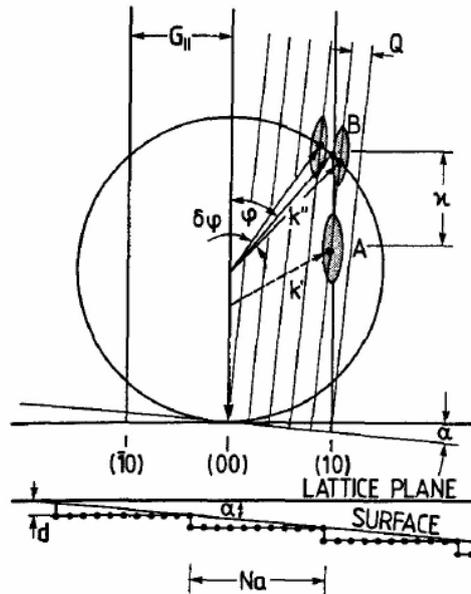


Abb. 2.2: Ewald-Konstruktion für eine regelmäßig gestufte Oberfläche aus [33].

2.4.2 Berechnung der Terrassenbreite anhand des LEED-Bildes

Hier soll gezeigt werden, wie man aus dem LEED-Bild einer gestuften Oberfläche die Breite der Terrassen bestimmen kann. Dazu ist in Abbildung 2.3 die Draufsicht auf die Pt(355)-Oberfläche gezeigt. Die Einheitszelle der (355)-Fläche ist mit den Vektoren a und b mit dem Zwischenwinkel γ eingezeichnet; die Einheitszelle der (111)-Terrassen ist mit den Vektoren c und d (Zwischenwinkel ν) dargestellt.

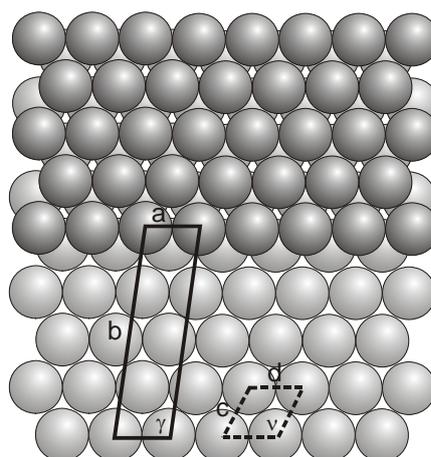


Abb. 2.3: Draufsicht auf die Pt(355)-Oberfläche. Mit a , b und dem Zwischenwinkel γ ist die Einheitszelle der makroskopischen Oberfläche und mit c , d und dem Zwischenwinkel ν ist die Einheitszelle der (111)-Terrassen dargestellt.

Es gelten folgende Zusammenhänge zwischen den Vektoren im Realraum und im Reziproken Raum [34]: Die reziproken Vektoren sind mit einem Stern markiert.

$$\begin{aligned} a^* \perp b \quad \text{und} \quad b^* \perp a \\ c^* \perp d \quad \text{und} \quad d^* \perp c \end{aligned} \quad \text{Gl. (2.7)}$$

Die Vektoren im Realraum sind durch unten aufgeführte Zusammenhänge charakterisiert:

$$|a|=|c|=|d|=|d_{NN}| \quad \text{und} \quad |b|=|d_{NN}| \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot z \cdot \frac{1}{\sin \eta} \quad \text{Gl. (2.8)}$$

Hier ist d_{NN} der Nächste-Nachbaratom-Abstand; z ist die Anzahl der Atomreihen aus der sich eine Terrasse zusammensetzt; der Term $\frac{\sqrt{3}}{2} \cdot |d_{NN}|$ gibt den Atomreihenabstand wieder (die Ermittlung dieses Terms ist in Kapitel 4.2 gezeigt). Die Winkelkorrektur ergibt sich aus der Tatsache, dass der Vektor b nicht in der Papierebene liegt, sondern in der (355)-Ebene, die durch den Schnittwinkel charakterisiert ist. η errechnet sich nach: 90° minus Schnittwinkel.

Die reziproken Gittervektoren ergeben sich zu:

$$a^* = \frac{2\pi}{a \cdot \sin \gamma}; \quad b^* = \frac{2\pi}{b \cdot \sin \gamma}; \quad c^* = \frac{2\pi}{c \cdot \sin \nu}; \quad \text{und} \quad d^* = \frac{2\pi}{d \cdot \sin \nu} \quad \text{Gl. (2.9)}$$

Einsetzen der obigen Beziehungen zwischen den Vektoren und Einheiten in Atomabstandsangaben ergibt:

$$\begin{aligned} a^* &= \frac{2\pi}{d_{NN} \cdot \sin \gamma}; \quad b^* = \frac{2\pi \cdot \sin \eta}{\frac{\sqrt{3}}{2} \cdot z \cdot d_{NN} \cdot \sin \gamma}; \\ c^* &= \frac{2\pi}{d_{NN} \cdot \sin \nu}; \quad \text{und} \quad d^* = \frac{2\pi}{d_{NN} \cdot \sin \nu} \end{aligned} \quad \text{Gl. (2.10)}$$

Um nun anhand des LEED-Bildes die Breite der Terrassen (angegeben in Atomreihen) zu erhalten, muss man a^* und b^* miteinander ins Verhältnis setzen. Dies führt zu:

$$\frac{a^*}{b^*} = \frac{\frac{\sqrt{3}}{2} \cdot z}{\sin \eta} \quad \text{Gl. (2.11)}$$

Folglich kann z nun berechnet werden:

$$z = \frac{a^*}{b^*} \cdot \frac{2}{\sqrt{3}} \cdot \sin \eta \quad \text{Gl. (2.12)}$$

2.5 Beschreibung von Wachstumsprozessen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Wachstum von Silber auf Platin untersucht. Deswegen sollen hier kurz einige Grundlagen zu Wachstumsprozessen beschrieben werden.

2.5.1 Grundlegende Wachstums-Modi

In Abbildung 2.4 sind die bekannten Wachstumsmodi für Metalle auf Einkristalloberflächen gezeigt [15]. Hierbei ist allerdings zu beachten, dass die ersten drei Wachstums-Modi streng genommen nur im thermodynamischen Gleichgewicht gelten; sie werden hier aber näherungsweise auch für Nicht-Gleichgewichtsformen verwendet [35]. Beim Frank-van-der-Merve-Modus werden die einzelnen Schichten jeweils komplett ausgebildet, bevor eine weitere Schicht darauf wächst. Das Wachstum nach Volmer-Weber zeichnet sich dadurch aus, dass von Beginn an dreidimensionale Inseln auf der Oberfläche gebildet werden. Das Vorhandensein von geschlossenen Schichten tritt somit nicht auf. Als Mischung der beiden Modi kann man das Stranski-Krastanov-Wachstum verstehen. Hier wird meist eine (theoretisch auch mehrere) Schicht (Monolage) vollständig ausgebildet und im Anschluss daran beginnt dreidimensionales Inselwachstum. Als Mischung der beiden Modi kann man das Stranski-Krastanov-Wachstum verstehen. Hier wird meist eine (theoretisch auch mehrere) Schicht (Monolage) vollständig ausgebildet und im Anschluss daran beginnt dreidimensionales Inselwachstum.

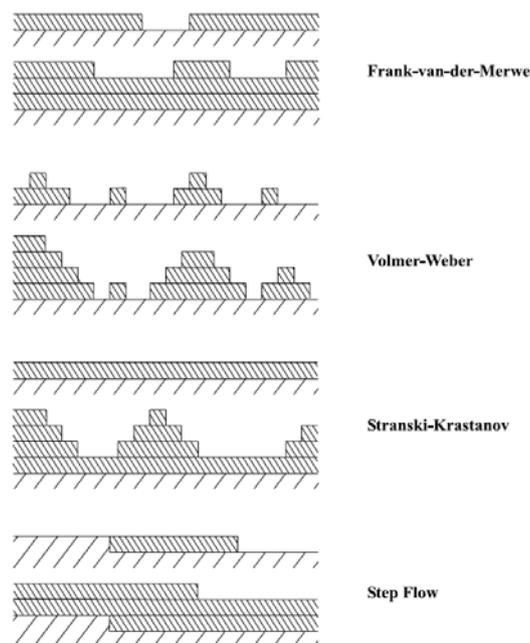


Abb. 2.4: Schematische Darstellung der verschiedenen Wachstumsmodi [15]. Für jeden Modus sind jeweils übereinander zwei Fälle (für geringe und größere Bedeckung) dargestellt.

Der Step-flow-Modus, der in Abbildung 2.4 nur für schon fast vollständig ausgebildete Schichten gezeigt ist, soll anhand Abbildung 2.5 [36] im Detail besprochen werden.

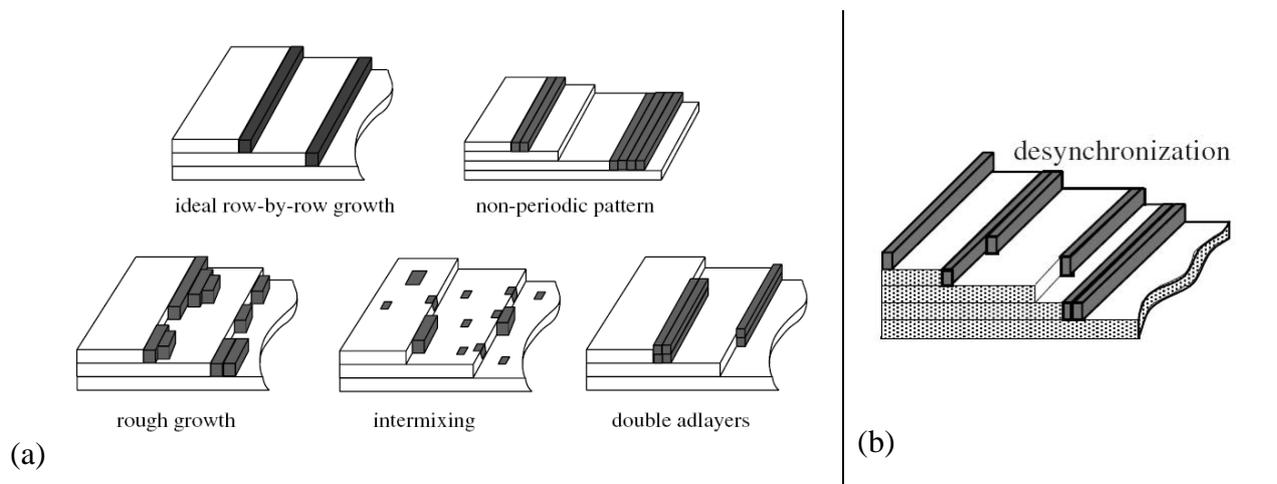


Abb. 2.5: (a): Darstellung der möglichen Unterteilungen des step-flow-Wachstums. (b): Modus für nicht perfekt angeordnete Substratoberflächen [36].

Gerade für kleine Mengen des abzuscheidenden Metalls muss man hier verschiedene Möglichkeiten der Anordnung in Betracht ziehen. In a) sind Möglichkeiten dargestellt, wie sie auf nahezu perfekt geordneten gestuften Oberflächen zu erwarten sind.

- ideal row-by-row growth: Gleichmäßige Verteilung des aufgedampften Metalls auf die einzelnen Substratterassen. Ausbildung von eindimensionalen „Nanodrähten“ (Monoreihen).
- non-periodic pattern: Das Wachstum startet hier ebenfalls durch die Ausbildung von Monoreihen, die Verteilung auf die einzelnen Terrassen ist allerdings nicht gleichmäßig.
- rough growth: Einige Adatome lagern sich zwar an die Substratstufen an, es bleibt aber die Bildung von Monoreihen aus. Die weiteren Adsorbatatome lagern sich in Halbinseln an.
- intermixing: Hier kann es zumindest teilweise zur Ausbildung einer Oberflächenlegierung, die sich sowohl an Substratstufen als auch auf –terrassen ausbildet, kommen.
- Double layers: Auch hier lagert sich das Material in Reihen an den Substratstufen an; allerdings kommt es zur Ausbildung von diatomar hohen Reihen.

In b) ist ein weiterer auch vorkommender Wachstumsmodus gezeigt. Wenn nämlich die Terrassenbreite leicht variiert (0,5 - 1 Atomreihen), kann es zu unterschiedlich großen Silbermengen auf den einzelnen Terrassen kommen. Dieser als „Desynchronisation“

bezeichnete Modus wurde von Gambardella [36] für Ag auf der Pt(779)-Oberfläche durch TEAS („thermal energy atom scattering“)- Messungen ermittelt.

2.5.2 Pseudomorphes Wachstum

Unter pseudomorphem Wachstum versteht man das Aufwachsen eines Materials („Schicht“) auf einem anderen („Substrat“) in der gleichen Kristallstruktur und im Idealfall mit der gleichen Gitterkonstante. Unter der Gitterfehlanpassung f versteht man den nach Gleichung 2.13 gegebenen Zusammenhang der beiden Gitterkonstanten.

$$f = \frac{a_l - a_s}{a_s} \quad \text{Gl. (2.13)}$$

Wobei a_l die Gitterkonstante der aufgetragenen Schicht („layer“) und a_s die des Substrats ist. Für Gitterfehlanpassungen kleiner 5 % ist pseudomorphes Wachstum zu erwarten [37]. Aus den für Silber ($d = 4,0857 \text{ \AA}$ [38]) und Platin ($d = 3,9239 \text{ \AA}$ [38]) gegebenen Gitterkonstanten (beide kristallisieren in einer kubisch-dichtesten Kugelpackung, fcc [38]) lässt sich eine Gitterfehlanpassung f von 4 % errechnen. Dadurch ist für diese Metallkombination pseudomorphes Wachstum zu erwarten. Als Folge dieser lateralen Gitterfehlanpassung gibt es auch die vertikale Gitterfehlanpassung [39]. Damit kann es zu anisotropen Verzerrungen der Einheitszelle in der aufgewachsenen Schicht kommen, wie dies in Abbildung 2.6 für den Fall einer senkrechten Gitterfehlanpassung gezeigt ist.

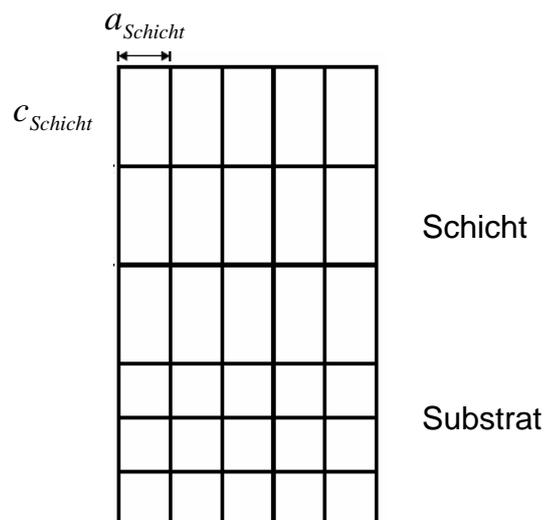


Abb. 2.6: Bildhafte Darstellung einer anisotropen Verspannung in der aufgewachsenen Schicht. Es ist hier die senkrechte Gitterfehlanpassung (mit $c_{Schicht} > a_{Schicht}$) gezeigt.

Durch diese Möglichkeit kann man also nicht unmittelbar die Schichtdicke einer Monolage Silber auf Platin errechnen. Als theoretische Schichtdicken mit der Gitterkonstanten des Platin lassen sich $2,27 \text{ \AA}$ (siehe Kapitel 4) und mit der Gitterkonstanten des Silbers $2,36 \text{ \AA}$ ausrechnen. Wenn das Volumen der Einheitszelle konstant ist, dann ergibt sich durch die vertikale Verzerrung eine Schichtdicke für die Silberschicht von $2,45 \text{ \AA}$.

2.6 d-Band-Modell

In Anlehnung an die LCAO-Methode („Linear Combination of Atomic Orbitals“) (auch MO-Methode für Molekülorbital genannt) [40], mit der sehr gut die Bindung in einem zweiatomigen Molekül beschrieben werden kann, kann die Bindung solcher Moleküle an Übergangsmetalloberflächen im Bild des so genannten „d-Band-Modells“ [41] erklärt werden. Der Name dieses Modells kommt von der, im typischen Fall einer starken Chemisorption der Moleküle auf einem Übergangsmetall, Einbeziehung der d-Bänder in diese Bindung

Für die Bindung an ein Übergangsmetall spielen prinzipiell zwei Beiträge eine Rolle [41]. Einerseits interagieren die Adsorbat-Valenzzustände mit sp-Bändern des Metalls, andererseits kommen noch die d-Bänder des Metalls hinzu. Diese Wechselwirkungen sind in Abbildung 2.7 einzeln (in a) und b)) und zusammengefasst in c) gezeigt.

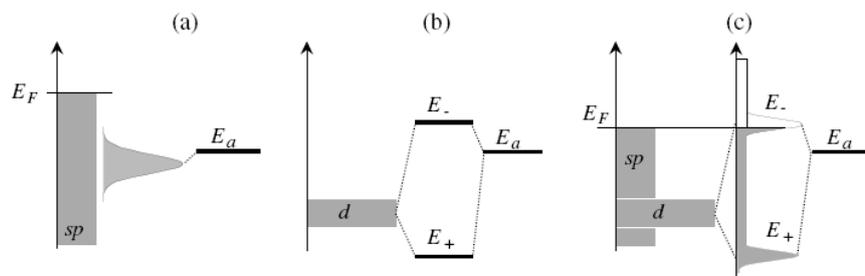


Abb. 2.7: Zwei Beiträge zur Bindung eines Moleküls an ein Übergangsmetall: In (a) ist die Wechselwirkung eines sp-Bandes und in (b) die eines d-Bandes mit einem Molekülorbital abgebildet. In (c) ist dies zusammengefasst gezeigt [36].

Die Wechselwirkung des Adsorbates mit dem d-Band des Metalls führt zur Aufspaltung in zwei Energieniveaus, von denen eines bindend (E_+) und das andere antibindend (E_-) ist. Will man die Bindung eines CO-Moleküls an eine Metalloberfläche beschreiben, muss man von Seiten des Kohlenmonoxids das bindende $5 \sigma^-$ und das antibindende $2 \pi^*$ -Orbital betrachten. Durch die unterschiedliche Symmetrie dieser beiden Zustände kann man die Wechselwirkungen mit den sp- und den d-Bändern des Metalls einzeln betrachten. Dies ist bildlich in Abbildung 2.8 gezeigt.

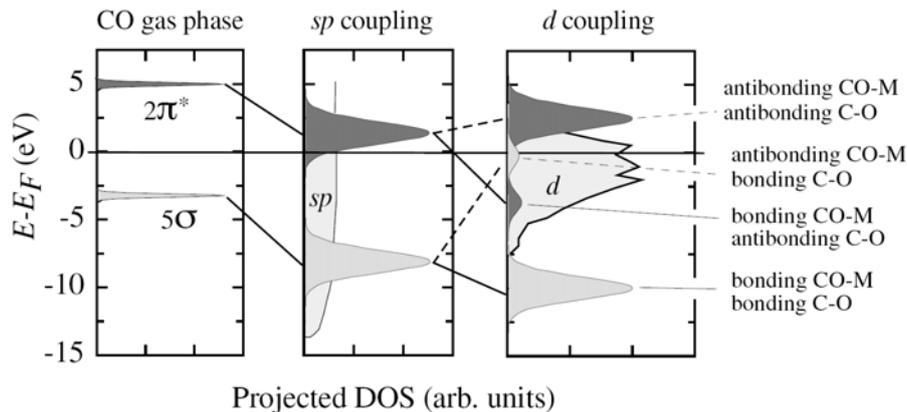


Abb. 2.8: Zustandsdichte („density of states“, DOS) der koppelnden Orbitale unter Ausbildung von bindenden und antibindenden Orbitalen [36].

Der Einfluss der Kopplung mit den sp-Bändern der Übergangsmetalle zeigt aufgrund der energetischen Lage (ungünstig für die Wechselwirkung mit den Molekülorbitalen des CO) sehr wenig Unterschied für die verschiedenen Metalle [41]. Den größten Unterschied in der Bindung von CO zu verschiedenen Übergangsmetallen macht die Wechselwirkung mit den d-Bändern aus. Die Bindungsstärke eines Moleküls wird gemäß des d-Band-Modells im Prinzip hauptsächlich von folgenden Faktoren bestimmt:

- Anzahl der Elektronen im d-Band
- Stärke der Adsorbat-d-Band-Wechselwirkung (gegeben durch das Kopplungs-Matrix-Element)
- Position des d-Bandes (d-Bandmitte) relativ zum Fermi-Niveau

Durch Anzahl der Elektronen im d-Band ist leicht erklärbar, warum die frühen Übergangsmetalle stärkere Bindungen z.B. zu CO ausbilden. Bei späten Übergangsmetallen sind die d-Bänder stark gefüllt, daraus folgt eine größere Besetzung der nicht- oder antibindenden Zustände, was eine Bindung von CO zum Metall logischerweise schwächt. Dies wurde durch Messung von Adsorptionswärmern von CO und Sauerstoff auf Metallen der Nebengruppenelementreihen 2-9 von Toyoshima und Somorjai [42] nachgewiesen.

Die Stärke der Adsorbat-d-Band-Wechselwirkung nimmt innerhalb einer Nebengruppenelementreihe von oben nach unten hin ab. Die in dieser Reihenfolge besetzten Bänder (3d, 4d, 5d) sind energetisch gesehen immer ausgedehnter, was die Überlappung mit den Adsorbat-Niveaus vermindert.

Die Position des d-Bandes (genauer die Mitte des d-Bandes) schließlich bestimmt die energetische Aufspaltung in antibindende und bindende Niveaus. Betrachtet man dies für CO, so ist es günstig, wenn das d-Band näher (bedeutet: ähnlichere Energie) zum Fermi-Niveau liegt, da somit eine effektivere Hybridisierung der d-Niveaus mit dem $2\pi^*$ -Niveau möglich

ist. Hierbei kann man annehmen, dass das aus der Kopplung mit dem $2\pi^*$ -Niveau entstandene antibindende CO-Metall- π^* -Niveau unbesetzt bleibt, da es üblicherweise über dem Fermi-Niveau liegt, wie es auch aus Abbildung 2.8 ersichtlich ist. Die Lage des d-Bandes hängt von der chemischen und geometrischen Umgebung ab: Wenn die Anzahl der Atome, deren Atomorbitale das d-Band ausbilden abnimmt, resultiert daraus eine energetische Verschmälerung des d-Bandes. Dies ist im linken unteren Teil der Abbildung 2.9 gezeigt.

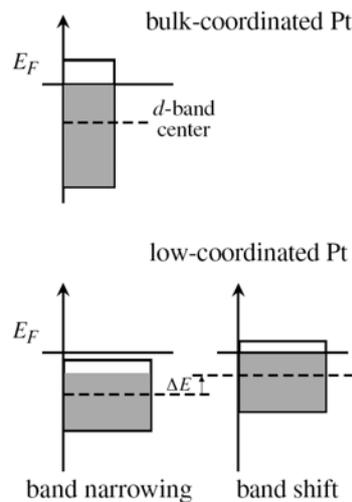


Abb. 2.9: Verschiebung der Lage des d-Bandes aufgrund niedriger Koordination an Stufen (unterer Bildabschnitt), verglichen zur Koordinationszahl im Volumen (oben) [36].

Für Metalle, deren d-Bänder mehr als halbvoll sind, resultiert aus dieser Bandverschmälerung eine Bandverschiebung um ΔE hin zu höheren Energien (rechts unten in Abbildung 2.9). Dies ist notwendig, damit die Ladungsneutralität des d-Bandes (die Lage des Fermi-Niveaus) erhalten bleibt.

Hat nun ein Platinatom wenig Nachbaratome mit denen es gemeinsam ein d-Band ausbilden kann, weil es z.B. an einer Stufe einer gestuften Oberfläche sitzt, so ist die Bindung eines CO-Moleküls zu solch einem Platinatom aufgrund der besseren Wechselwirkung des d-Bandes mit dem $2\pi^*$ -Niveau stärker als zu einem Platinatom, welches mehr Nachbaratome hat (wie es auf einer Terrasse einer gestuften Oberfläche der Fall ist).

3 Experimentelles

3.1 Messapparaturen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde an zwei verschiedenen Apparaturen gearbeitet. Beiden gemeinsam ist die angebaute Molekularstrahleinheit und jeweils eine LEED-Optik. An der sich stationär im Labor in Erlangen befindlichen „Molekularstrahl-Apparatur“ [17] wurden die Haftfaktormessungen und TPD-Untersuchungen durchgeführt. Die transportable „Synchrotron-Apparatur“ [8,43] wurde vorrangig für XPS-Messungen an der Synchrotronstrahlungsquelle (BESSY II) genutzt. Es konnten aber auch Messungen im Labor durch die vorhandenen Röntgenröhren (monochromatisiert und eine einfache unmonochromatisierte Quelle) mit geringerer Auflösung und Oberflächenempfindlichkeit durchgeführt werden. Beide Anlagen wurden bereits des Öfteren in Arbeiten dieser Arbeitsgruppe [8,15-17,44,45] beschrieben, weshalb hier nur sehr kurz darauf eingegangen wird.

Die beiden Kammern sind so konzipiert, dass man im Grunde eine Fragestellung mit mehreren Methoden gezielt untersuchen kann. Deswegen ist es wichtig, vergleichbare apparative Bedingungen vorzufinden. Nun ist es aber so, dass natürlich keine absolute Gleichheit zwischen beiden Aufbauten herrscht. Hier soll deswegen kurz auf kleine Unterschiede eingegangen werden, die man beachten muss, will man die Ergebnisse miteinander vergleichen.

3.1.1 Molekularstrahl-Apparatur

Eine schematische Zeichnung dieser Anlage ist in Abbildung 3.1 gezeigt. Bei den Haftfaktormessungen, die mit dieser Anordnung durchgeführt wurden, trifft der Molekularstrahl die Probe senkrecht zur Probenoberfläche; das rotierbare Quadrupolmassenspektrometer (QMS) steht in einem 90°-Winkel zum Molekularstrahl. Sämtliche Winkelangaben, die hier gemacht werden, beziehen sich auf die makroskopische Probenoberfläche. Wie weiter unten noch erläutert wird, muss man bei gestuften Oberflächen zwischen der makroskopischen (hier (355) und (322)) und den mikroskopischen Flächen ((111)-Terrassen und Stufen bzw. (100)-Stufen) unterscheiden. Der Abstand R von der Molekularstrahldüse zur Probe beträgt 898,4 mm.

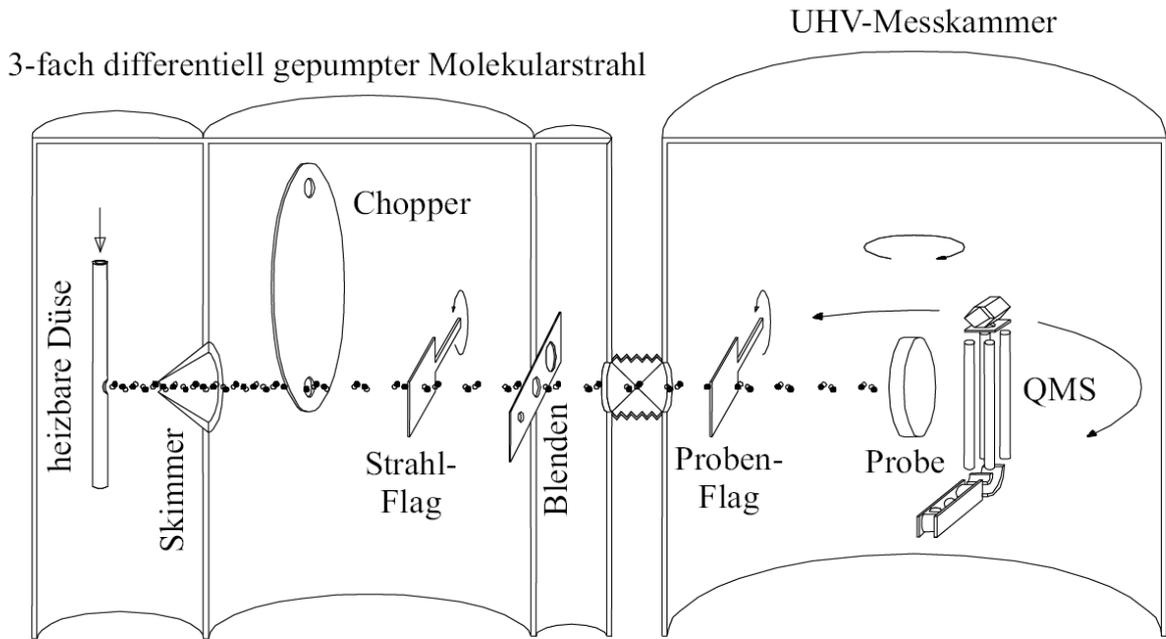


Abb. 3.1: Schematischer Aufbau der Molekularstrahlkammer [17,45].

3.1.2 Synchrotron-Apparatur

Die Anordnung von Probe und Molekularstrahl hat in der Synchrotron-Anlage eine andere Geometrie, wie in Abbildung 3.2 dargestellt.

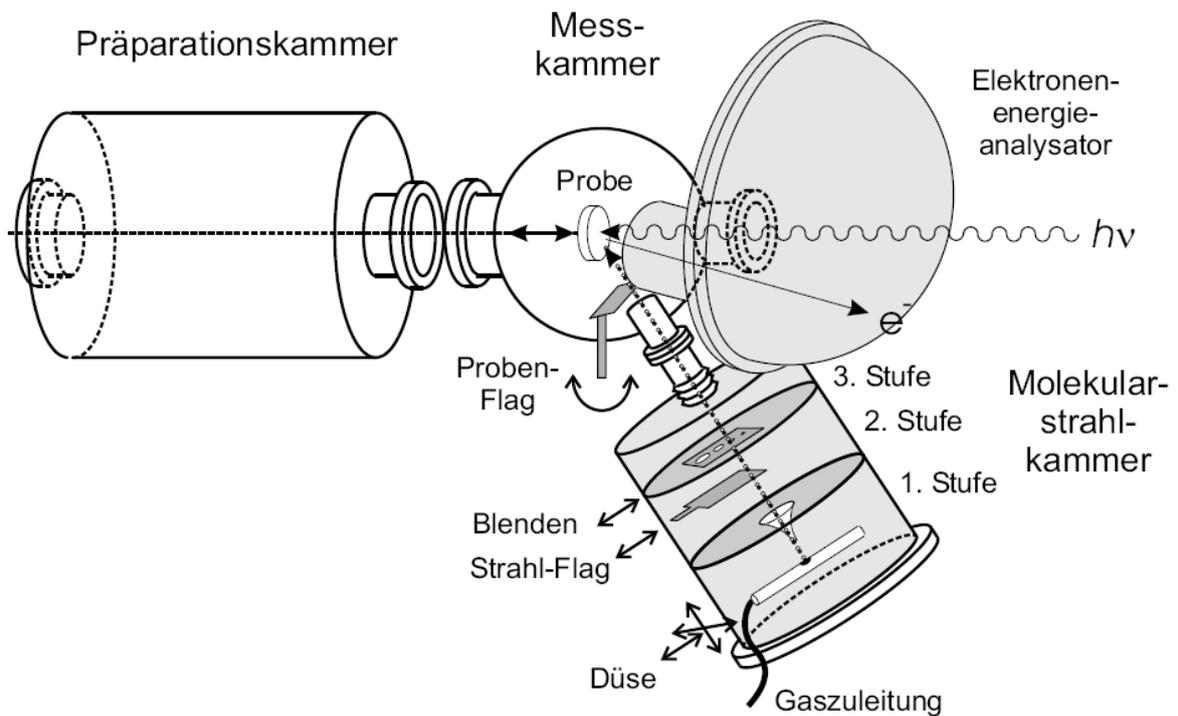


Abb. 3.2: Schematischer Aufbau der Synchrotron-Apparatur [8].

Die Probe befand sich bei allen gezeigten Messungen (es sei denn, es ist explizit angegeben) in einer Stellung senkrecht zum Elektronenenergieanalysator (also mit ihrer Oberfläche senkrecht zum Analysator). Dieser befindet sich in einer Ebene, aber 50° versetzt, zur Photonenquelle. Der Molekularstrahl trifft in diesem Aufbau die makroskopische Probenoberfläche unter einem 45° Winkel relativ zur Ebene, die von der Photonenquelle und dem Analysator aufgespannt wird. Der Abstand R der Molekularstrahldüse zur Probe beträgt in diesem Aufbau ca. 499 mm. Will man nun Messungen durchführen, bei denen die Abhängigkeit des Drucks, der vom Molekularstrahl auf der Probe erzeugt wird, untersucht werden soll, so muss sichergestellt sein, dass man in den unterschiedlichen Aufbauten den gleichen Druck auf der Probe eingestellt hat. Aufgrund der verschiedenen Abstände von Düse zu Probe in den beiden Kammern muss ein anderer Fluss am Flussregler eingestellt werden, damit entsprechend des Abstandes der gleiche Druck an der Probenoberfläche resultiert. Im Fall der Molekularstrahl-Apparatur musste etwa der vierfache Fluss (gegeben durch die $1/R^2$ Abhängigkeit und $R_{\text{Molekularstrahl-Apparatur}} \approx 2 \cdot R_{\text{Synchrotron-Apparatur}}$), verglichen mit der Synchrotron-Apparatur, eingestellt werden. Dieser Faktor zwischen den einzustellenden Flüssen gibt aber nur die verschiedenen Abstände Düse – Probe wieder. Zwischen dem eingestellten Fluss und dem Druck auf der Probe besteht aber gerade für große Flüsse kein linearer Zusammenhang [8,17]. Der tatsächlich auf der Probenoberfläche herrschende Druck wurde folgendermaßen bestimmt: Bei der Adsorption aus dem Hintergrund, was bedeutet, dass die „Probenflag“ geschlossen ist und somit die Gasteilchen nur indirekt, als gestreute Teilchen auf die Probe treffen (hier ist der gemessene Druck in der Kammer gleich demjenigen auf der Probe), wird die Zeit gemessen, die es braucht, bis die Oberfläche unter diesen Bedingungen gesättigt ist. Von dieser Zeit ausgehend, kann dann wiederum über die Dauer zum Erreichen der Sättigung jeder andere Druck errechnet werden. In Abbildung 3.3 sind die so ermittelten Drücke für beide Kammern als Funktion des jeweils eingestellten Flusses aufgetragen. Auf der rechten y-Achse ist das Verhältnis der Drücke für die Synchrotron-Apparatur und die Molekularstrahl-Apparatur gezeigt. Dafür wurden für die Synchrotron-Apparatur teilweise durch Mittelwertbildung ermittelte Werte verwendet.

Generell ist so eine Druckermittlung mit großem Fehler behaftet. Zum einen ist die Druckmessung bei der Hintergrundadsorptionsmessung durch das Messgerät selber schon um einen Faktor zwei ungenau. Dazu kommt hier noch, dass dabei nicht der Partialdruck von CO, sondern der Hintergrunddruck in der Messkammer gemessen wird. Der effektive CO-Druck in der Kammer hängt vom Kammerzustand ab.

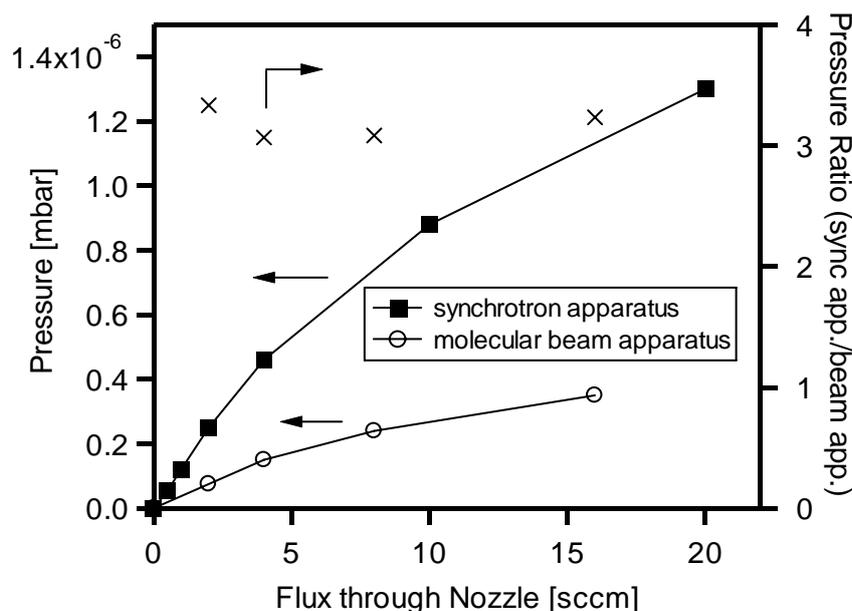


Abb. 3.3: Drücke auf der Probe in der Synchrotron- und der Molekularstrahl-Apparatur als Funktion des eingestellten Flusses. Auf der rechten y-Achse ist das Verhältnis der beiden Drücke als Funktion des eingestellten Flusses gezeigt. Für die Synchrotron-Apparatur wurde der Druck auf Pt(111) ermittelt, für die Molekularstrahl-Apparatur auf Pt(355).

Es konnte in der Diplomarbeit von Nicole Fritsche [44] anhand von Haftfaktormessungen und TPD-Untersuchungen auf Pt(355) gezeigt werden, dass die „Vorgeschichte“ der Messung (wurden vor der betrachteten Messung schon andere Adsorptionsexperimente durchgeführt, oder ist es die erste Messung eines Messtages) den Anstieg des Hintergrunddruckes in der Kammer beeinflusst. Ein weiteres Problem bei diesen Hintergrundadsorptionsmessungen ist, dass laut Herstelleraussage erst ab 2 % des Maximalflusses eine Konstanz des Fluss-Reglers zu erwarten ist. Bei dem hier verwendeten Fluss von 1 sccm (Standardkubikzentimeter pro Minute [cm^3/min]) liegt man genau an der vom Hersteller zugesicherten Regelungskonstanz für einen Regler mit einem Maximalfluss von 50 sccm. Dies bedeutet, dass schon der Ausgangspunkt zur Errechnung der Drücke auf der Probe bei direkter Adsorption (also direktes Auftreffen des Molekularstrahls auf die Oberfläche) sehr ungenau ist. Bei den direkten Adsorptionsmessungen liegen die größten Fehlerquellen in der Justierung. Dabei ist sowohl die Justierung der Düse zum Skimmer und weiter zum Blendensystem gemeint, als auch die Justierung der Probe zum Molekularstrahl. Um diesen Fehler klein zu halten, wäre es notwendig, aus einer Vielzahl an Messungen die Dauer zum Erreichen der Sättigungsbedeckung zu bestimmen. Die in Abbildung 3.3 aufgetragenen Drücke wurden aber jeweils nur anhand einer Messung bestimmt.

Aus den oben genannten Gründen sind sämtliche Druckangaben sehr ungenau. Dies ist aber nur bei Aussagen, bei denen die Messdaten als Funktion der Adsorptionsdauer oder der

CO-Dosis angegeben sind, ein Problem. Deswegen wird bei den entsprechenden Abbildungen jeweils kurz auf dieses Problem eingegangen, um eventuell auftretende physikalische Effekte von solchen zu unterscheiden, die nur durch die ungenaue Druckbestimmung zustande kommen.

3.2 Datenauswertung

Da es bei XP-Spektren meist zu einer Überlappung verschiedener Photoemissionslinien („Peaks“) aufgrund geringer Bindungsenergieunterschiede oder relativ breiter (große Halbwertsbreite) Peaks kommt, ist es nötig, diese durch mathematische Modellfunktionen zu beschreiben, um die Intensitäten dieser sich überlappenden Beiträge durch Anpassen („Fit“) zu bestimmen. Wie bereits ausführlich in der Dissertation von Martin Kinne [8] beschrieben, wurde in seiner Arbeit für das System CO/Pt(111) auf der Basis des Programms Igor Pro ein Skript entwickelt, das auch hier Anwendung fand.

Als Modellfunktion wurde die Doniach-Šunjić-Funktion [27], gefaltet mit einer Gauß-Funktion verwendet. Die Gaußbreite wurde nach der so genannten „12%/88%“ Methode nach [46] aus der Verbreiterung der Fermi-Kante bestimmt. Es wird die Breite zwischen 88 % der Intensität und 12 % der Intensität bestimmt. Ein Beispiel für eine solche Bestimmung ist in Abbildung 3.4 mit einer Auflösung von 194 meV gezeigt.

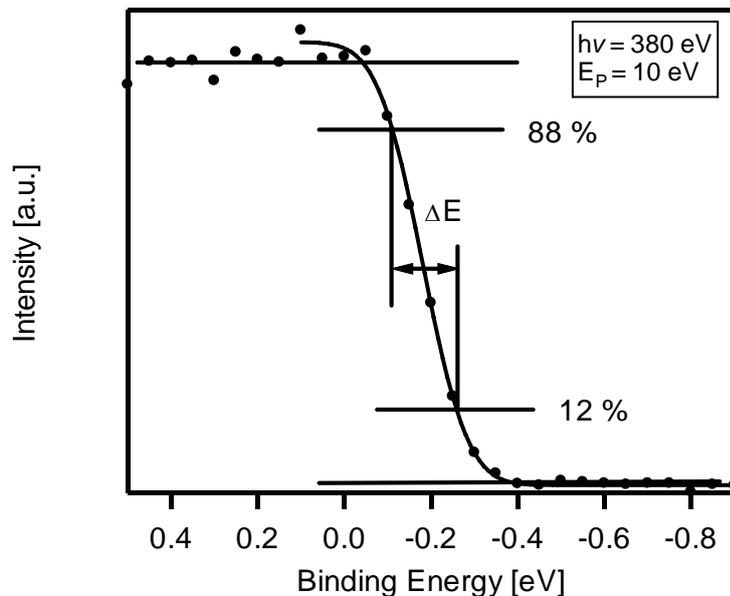


Abb. 3.4: Beispiel eines Fits der Fermi-Kante nach der „12%/88%“ Methode.

Hier soll nur auf die quantitative Analyse der C 1s-Daten ($h\nu = 380$ eV) eingegangen werden. Die O 1s-Daten werden in Kapitel 5.1.1.2 besprochen. Die Auswertung erfolgte nach einem gleich bleibenden Schema. Zuerst wurden sämtliche Spektren eines Experiments auf den

Untergrundwert des ersten Spektrums skaliert. Bei vorhandenen Adsorbaten folgte das Abziehen des Beitrages der sauberen Probe. Die Beiträge der einzelnen Spezies im XP-Spektrum wurden wie bereits erwähnt mit einer Modellfunktion angefitet; somit erhält man die Einzelintensitäten (=Peakflächen). Die dafür benötigten Parameter (Gauß- und Lorentzbreite, sowie ein Asymmetriewert) sollen hier kurz besprochen werden. Die Gaußbreite wurde mittels der oben beschriebenen Prozedur für jede Messzeit separat bestimmt. Es ergaben sich Werte zwischen 160 und 200 meV für die C 1s-Spektren bei den verschiedenen Messzeiten. Für die anderen beiden Parameter, Lorentzbreite und Asymmetriewert, wurden einmal festgesetzte Werte für jedes Experiment verwendet (weiteres hierzu in Kapitel 5).

Die Umrechnung der durch den Fit erhaltenen Peakflächen in eine absolute Bedeckungsangabe für die jeweiligen Adsorbate und Adsorptionsplätze auf der Oberfläche wird in den entsprechenden Kapiteln erläutert. Denn diese gestaltet sich kompliziert, da die Photoelektronenspektroskopie nicht in jedem Fall direkt quantitativ ist und unterschiedliche Adsorbatspezies aufgrund von Photoelektronenbeugung eine verschiedene Gewichtung im Spektrum erhalten können. Dieses Problem wurde in der Dissertation von Martin Kinne [8] durch Bestimmung von so genannten Skalierungsfaktoren für die jeweiligen Spezies mit Hilfe von geordneten Adsorbatstrukturen, die LEED-Überstrukturen erzeugen, gelöst. Aufgrund des Fehlens solcher, vom Adsorbat stammenden LEED-Bilder im Fall der gestuften Pt(355)-Fläche, wurde die Bedeckungseichung vergleichend mit Pt(111)-Experimenten durchgeführt. Durch das Verwenden von gleichen Auswerteprozeduren und das Vergleichen der so erhaltenen Peakflächen für die verschiedenen Oberflächen konnten Bedeckungswerte für die Adsorbate auf den gestuften Oberflächen erhalten werden. Dies wird in den folgenden Kapiteln anhand der verschiedenen Systeme noch genauer erklärt. Hier hingegen soll nur ein Vergleich einzelner CO-Adsorptionsexperimente auf Pt(111) und auf beiden gestuften Oberflächen von verschiedenen Messzeiten angestellt werden. Dieser Vergleich soll, unabhängig von der Auswerteprozedur, die nötige Reproduzierbarkeit der gemachten Experimente vor Augen führen. Dazu wurden jeweils die Intensitäten der C 1s- und O 1s-Spektren integriert und auf den jeweiligen Spektrenuntergrund normiert. Als Vergleichsexperiment wurde jeweils ein CO-Adsorptionsexperiment bei einem CO-Druck von $1,8 \cdot 10^{-9}$ mbar und einer Proben temperatur von 200 K (Pt(111)) bzw. 120 K (Pt(355)) und 130 K (Pt(322)) gewählt. Die Adsorption erfolgte immer aus dem Hintergrund. Durch die Normierung auf den Spektrenuntergrund sollten sich Einflüsse der Intensität des eingestrahlten Synchrotronlichts herausmitteln. Man kann jedoch den Einfluss der jeweiligen

Neu-Montage der Probe und der Reproduzierbarkeit bei der Justierung der Messapparatur zur Röntgenstrahlung erkennen. In Tabelle 3.1 sind die Werte der normierten Integrale von C 1s-Spektren für die CO-Sättigungsbedeckung für verschiedene Messzeiten aufgetragen.

Messzeit	C 1s-Gesamtfläche
12/2001	1,187
05/2002	0,981
11/2002	1,141

Tab. 3.1: Gesamtfläche der C 1s-Spektren mehrerer CO-Adsorptionsexperimente für Sättigungsbedeckung auf Pt(111) (auf den jeweiligen Untergrund normiert) für verschiedene Messzeiten. Die Adsorptionstemperatur betrug 200 K.

Für die CO-Sättigungsbedeckung kann ein Mittelwert von 1,103 für die Gesamtfläche angegeben werden. Die maximale Abweichung vom Mittelwert ist 11 %. Diese Abweichung muss als Mindestfehler bei einer vergleichenden Bedeckungseichung angegeben werden. Im Fall der Pt(111)-Oberfläche war diese Schwankung kein Problem, da eine absolute Bedeckungseichung möglich war, wie später noch erläutert wird. Bei den gestuften Oberflächen hingegen ist keine absolute Eichung möglich, deswegen ist man hier in viel größerem Maße von reproduzierbaren Messungen abhängig. In Tabelle 3.2 ist die Gesamtfläche der C 1s-Spektren ebenfalls für CO-Hintergrundadsorptionsmessungen auf Pt(355) bei einer Proben temperatur von 130 K für verschiedene Messzeiten verglichen.

Messzeit	C 1s-Gesamtfläche
06/2003	0,798
10/2003	0,908
05/2004	0,922
10/2004	0,918
03/2005	0,924
08/2005	0,935

Tab. 3.2: Gesamtfläche der C 1s-Spektren mehrerer CO-Adsorptionsexperimente für Sättigungsbedeckung auf Pt(355) (auf den jeweiligen Untergrund normiert) für verschiedene Messzeiten. Die Adsorptionstemperatur betrug 120 K.

Die Messzeit 06/2003 nimmt eine Sonderrolle ein und wurde deswegen bei der Mittelwertbildung nicht mitberücksichtigt. Dies war die erste Messzeit, in der auf der Pt(355)-Oberfläche gemessen wurde. Da war, wie in Abschnitt 4.4.2 noch erwähnt wird, die Oberfläche nicht wie gewünscht gestuft; es kam wahrscheinlich zur Ausbildung von Doppelstufen (siehe Abbildung 4.10). Dafür war vermutlich eine relativ große Menge an Calcium als Verunreinigung an der Oberfläche verantwortlich; dies würde auch die

wesentlich geringere Gesamtintensität in den C 1s-Spektren erklären. Der Mittelwert der Gesamtflächen beträgt 0,921 mit einer maximalen prozentualen Abweichung von 2 %.

In Tabelle 3.3 sind die normierten Gesamtflächen für Pt(322) bei einer Adsorptionstemperatur von etwa 130 K für verschiedene Messzeiten aufgeführt.

Messzeit	C 1s-Gesamtfläche
10/2004	0,968
08/2005	0,986

Tab. 3.3: Gesamtfläche der C 1s-Spektren mehrerer CO-Adsorptionsexperimente für Sättigungsbedeckung auf Pt(322) (auf den jeweiligen Untergrund normiert) für verschiedene Messzeiten. Die Adsorptionstemperatur betrug 130 K.

Der Maximalwert der C 1s-Signalintensität für die Pt(322)-Oberfläche beträgt 0,977 mit einer prozentualen Abweichung von nur einem Prozent, wobei natürlich die Tatsache, dass auf dieser Oberfläche wesentlich seltener gemessen wurde, berücksichtigt werden muss.

Einige Adsorptionsexperimente wurden auch mittels Messung anderer Bindungsenergiebereiche verfolgt. So sollen in Tabelle 3.4 stellvertretend noch O 1s-Spektren für die CO-Adsorption auf Pt(111), Pt(355) und Pt(322) aufgeführt werden.

Pt(111)		Pt(355)			Pt(322)
05/2002	11/2002	06/2003	10/2003	05/2004	10/2004
0,378	0,262	0,590	0,513	0,595	0,697

Tab. 3.4: Gesamtfläche der O 1s-Spektren mehrerer CO-Adsorptionsexperimente für die jeweilige Endbedeckung auf Pt(111), Pt(355) und Pt(322) für verschiedene Messzeiten.

Bei den Adsorptionsexperimenten auf Pt(111) wurde in beiden Fällen keine Sättigung erreicht. Für Pt(355) kann ein Mittelwert von 0,566 angegeben werden. Demnach wäre für die C 1s- und O 1s-Daten übereinstimmend mehr CO auf Pt(322) als auf Pt(355) gebunden. Um Aussagen über die CO-Adsorption auf den gestuften Oberflächen zu treffen wurden hauptsächlich C 1s-Daten verwendet. Die Gründe dafür werden in Kapitel 5 erläutert. An den C 1s-Daten kann man sehen, dass die Reproduzierbarkeit der Experimente für verschiedene Messzeiten sehr gut ist.

3.3 Hintergrundinformationen zur CO-Adsorption

Da sich die Auswertung und Interpretation der im Rahmen dieser Arbeit angefertigten Daten sehr stark auf die Arbeit von Martin Kinne [8] zum Thema CO/Pt(111) stützt, sollen hier kurz die wichtigsten Punkte noch einmal zusammengefasst werden.

Wie durch Kombination von LEED- und HREELS- („High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy“) Untersuchungen [47] und neueren Arbeiten mit LEED-I-V-Analyse [48] oder Photoelektronenbeugung [28] herausgefunden wurde, adsorbiert CO auf Pt(111) bis zu Bedeckungen von 0,5 ML in zwei verschiedenen Bindungskonfigurationen, nämlich der linear (*on-top*) und der zweifach koordinierten (*bridge*). Diese beiden Adsorptionsplätze werden im Folgenden im Text *on-top*-Platz und *bridge*-Platz genannt, wenn von der Pt(111)-Oberfläche gesprochen wird. In Abbildungen wird die rein englische Bezeichnung *on-top* und *bridge* verwendet. In Abbildung 3.5 sind die Plätze bildhaft dargestellt [8]. Die in b) gezeigte, geordnete $c(4 \times 2)$ -Adsorbatstruktur bildet sich bei einer gesättigte CO-Schicht auf Pt(111) aus, wenn das CO bei einer Temperatur von 200 K und einem CO-Druck von $1,8 \cdot 10^{-9}$ mbar angeboten wird. Bei dieser Struktur liegt eine Gesamtbedeckung von 0,5 ML (wobei ein ML hier folgendermaßen definiert ist: 1 ML = 1 Adsorbatteilchen pro Substratatom) vor, wobei gleich viele *on-top*- wie *bridge*-Plätze besetzt sind (jeweils 0,25 ML) [8,9,28,48,49].

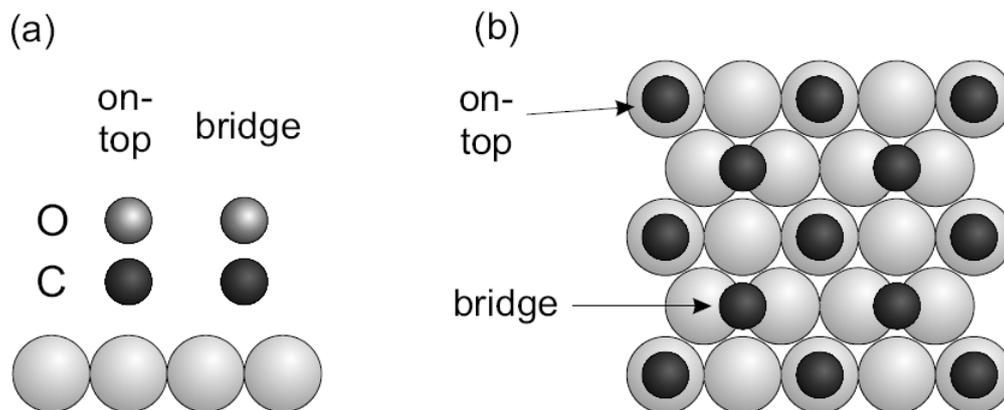


Abb. 3.5: (a) Seitenansicht des *on-top*- und des *bridge*-Platzes. (b) $c(4 \times 2)$ -Struktur auf Pt(111) in der Draufsicht. Die Größenverhältnisse sind willkürlich gewählt. (Nach [8]).

In Abbildung 3.6 sind die während eines CO-Adsorptionsexperimentes („uptake“) bei 200 K und einem CO-Druck von $1,8 \cdot 10^{-9}$ mbar aufgenommenen C 1s-XP-Spektren gezeigt. Die CO-Dosierung erfolgte zwar mittels Molekularstrahl, jedoch war die Probenflag geschlossen, so dass die Teilchen die Probe nur indirekt (als gestreute Teilchen) erreichen konnten und der in der Kammer gemessene Hintergrunddruck gleich dem auf der Probe war. Man kann also von einer Maxwellverteilung der Teilchenenergie ausgehen.

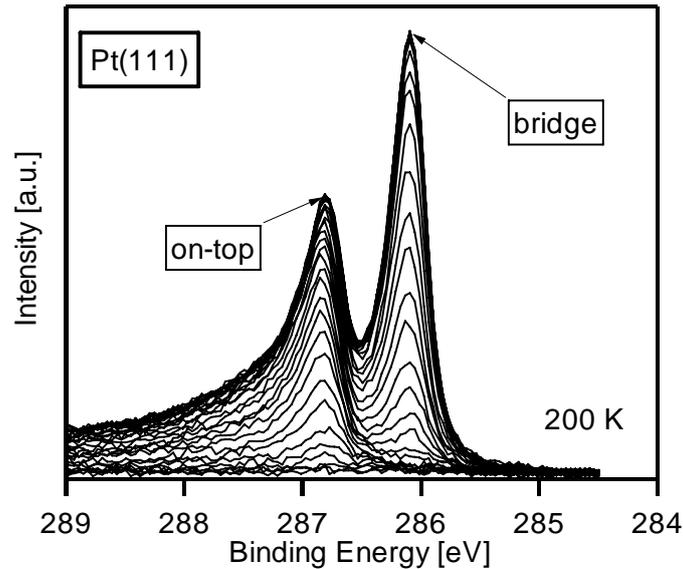


Abb. 3.6: C 1s-Spektren während der CO-Adsorption aus dem Hintergrund (Normalemission; $h\nu = 380 \text{ eV}$; $p = 1,8 \cdot 10^{-9} \text{ mbar}$; $T = 200 \text{ K}$). Die Gesamtdosis bei diesem Experiment betrug $1,9 \text{ L}$.

Laut Literatur [28,30,50] wird zuerst der *on-top*-Platz besetzt, gefolgt vom *bridge*-Platz. Bei den in Abbildung 3.6 gezeigten C 1s-Spektren gewinnt zuerst der Beitrag bei $286,80 \text{ eV}$ an Intensität, dann der bei $286,09 \text{ eV}$. Deswegen wurde von M. Kinne folgende Zuordnung getroffen: Der Peak bei $286,80 \text{ eV}$ steht für den *on-top*-Platz, der Beitrag bei $286,09 \text{ eV}$ entspricht *bridge*-Plätzen [8,9].

Wie in Kapitel 5 noch erwähnt wird, werden zur quantitativen Analyse die C 1s-XP-Spektren ausgewertet. Im Vorgriff auf Abbildung 5.2 sei hier jedoch schon erwähnt, dass die Bindungsenergie von zwei der beobachtbaren Peaks im C 1s-Spektrum für die CO-Adsorption sowohl auf Pt(355) als auch auf Pt(322) gleich der beiden Photoemissionslinien für die Pt(111)-Oberfläche ist. Diese werden deswegen CO-Molekülen, die ebenfalls auf *on-top*- bzw. *bridge*-Plätzen auf den (111)-orientierten Terrassen adsorbiert sind, zugeordnet.

Obwohl es die gleichen Adsorptionsplätze auf den Terrassen der Pt(355)-Fläche wie auf der Pt(111)-Fläche sind, wurde trotzdem zuerst versucht, die Variationsmöglichkeit bei den Fitparametern noch einmal neu auszuprobieren, anstatt einfach die von Martin Kinne für Pt(111) verwendeten Parameter zu nutzen. In Tabelle 3.5 sind die Fitparameter, die von Martin Kinne für die Pt(111)-Daten verwendet wurden, gezeigt („original“ Parameter).

	<i>on-top</i> -Platz	<i>bridge</i> -Platz
Lorentzbreite [eV]	0,12	0,07
Asymmetrie α	0,27	0,17

Tab. 3.5: Fitparameter für die Pt(111)-Oberfläche von Martin Kinne [8].

Die Bindungsenergiepositionen der beiden Adsorptionsplätze sind hier nicht mit angegeben, da die meisten Experimente zur CO-Adsorption auf Pt(111) nicht auf das Fermi-niveau normiert wurden und die Positionen somit schwanken.

In Tabelle 3.6 sind die Fitparameter gezeigt, die anfänglich für die C 1s-Daten (der beiden Terrassenplätze) zur CO-Adsorption auf Pt(355) neu optimiert und verwendet wurden („gestufte“ Parameter).

	<i>Terrasse-on-top</i>	<i>Terrasse-bridge</i>
Lorentzbreite [eV]	0,14	0,14
Asymmetrie	0,30	0,01

Tab. 3.6: Fitparameter für die Terrassenbeiträge der CO-Moleküle auf der Pt(355)-Oberfläche; im Weiteren auch „gestufte Parameter“ genannt.

Da die Bedeckungseichung auf den gestuften Oberflächen vergleichend mit der Pt(111)-Fläche gemacht wurde, war es natürlich wichtig, diese Daten ebenfalls mit den „gestuften Parametern“ anpassen zu können. In Abbildung 3.7 ist jeweils ein bei Sättigung gemessenes Spektrum nach CO-Adsorption bei 200 K und einem CO-Druck von $1,8 \cdot 10^{-9}$ mbar auf

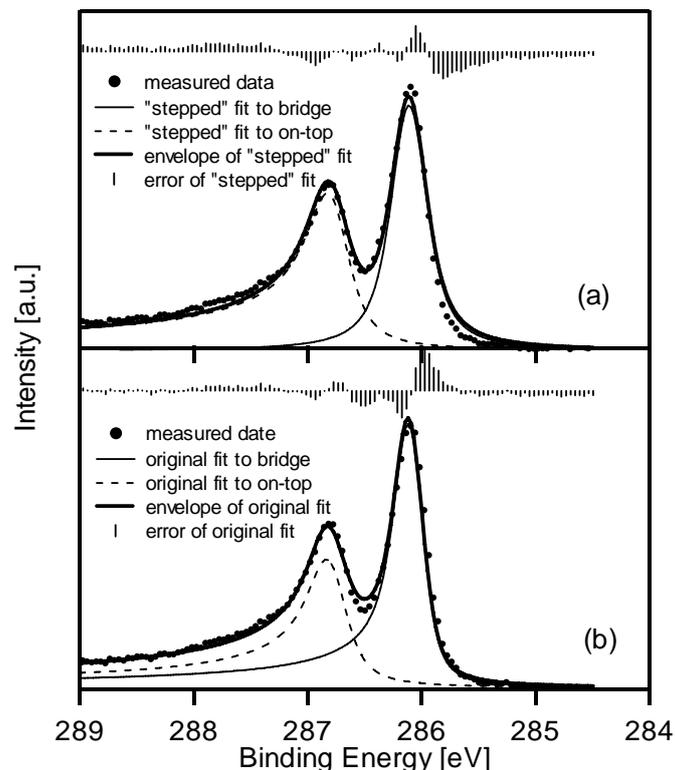


Abb. 3.7: (a) C 1s-Spektrum bei CO-Sättigung auf Pt(111) nach Adsorption bei 200 K inklusive Fit mit den Parametern, die für die Pt(355)-Oberfläche optimiert wurden („stepped“ fit). (b) Gleiches Spektrum mit Fit mit den Parametern, die für die Pt(111)-Oberfläche optimiert wurden (original fit). Jeweils über dem Spektrum ist die Abweichung der Umhüllenden von den Messpunkten dargestellt.

Pt(111) und die dazugehörigen angepassten Linienprofile mit Umhüllender gezeigt. In a) wurde die Auswertung mit den „gestuften“-Parametern durchgeführt, in b) sind die Ergebnisse der „original“-Fitparameter nach Martin Kinne gezeigt [8,9].

Wie aus obiger Abbildung deutlich wird, ist die Gesamtübereinstimmung mit den gemessenen Daten in beiden Fällen annähernd gleich. Lediglich die Position der größten Abweichung ist für die unterschiedlichen Auswertungen verschieden; bei der „gestuften“ Auswertung ist die Abweichung auf der Niederenergieseite des *bridge*-Platz-Beitrages aufgrund der geringen Asymmetrie am größten, bei der „original“-Auswertung wird dies besser beschrieben, dafür ist hier die „Ausparung“ zwischen den beiden Photoemissionslinien weniger exakt beschrieben. Der einfache Vergleich der jeweiligen Peakflächen zeigt, dass die beiden Peaks für die verschiedenen Auswertungen unterschiedlich gewichtet sind. Der Beitrag, der dem *bridge*-Platz zugeordnet wird, erhält bei der Auswertung mit den für die Pt(355) optimierten Parametern wesentlich weniger Intensität als nach der „original“-Auswertung. Wie oben schon ausgeführt, wird bei Sättigung unter diesen Adsorptionsbedingungen eine $c(4\times 2)$ -Überstruktur im LEED beobachtet. In Abbildung 3.7 ist zu erkennen, dass die beiden Beiträge unterschiedliche Intensität haben, was der Gleichverteilung von CO in die beiden Adsorptionsplätze widerspricht. Dies kann aber, wie Bondino et al. [28] erstmals beobachtet haben, mit Photoelektronenbeugung erklärt werden. Das durch den Fit erhaltene Verhältnis der Intensität der Beiträge von *bridge/on-top* ergibt sich jeweils zu 1,4 („gestufte“-Auswertung) bzw. 1,29 („original“-Auswertung) und ist somit in beiden Fällen von dem realen Verhältnis von eins entfernt.

Diese Abweichung kann aber durch so genannte Skalierungsfaktoren korrigiert werden. Diese stellen sicher, dass man für die gesättigte CO-Schicht in der $c(4\times 2)$ -Struktur die passende Bedeckung von 0,5 ML erhält. Dadurch ist jedoch nicht sichergestellt, dass das jeweilige Verhältnis der beiden Plätze zu jedem beliebigen Bedeckungswert, der kleiner als die Sättigungsbdeckung ist, durch unterschiedliche Parameter- und damit Skalierungsfaktorwahl gleich bleibt.

In Abbildung 3.8 ist die Auswirkung der hier vorgestellten quantitativen Auswertungen auf das bedeckungsabhängige Adsorptionsverhalten von CO auf der Pt(111)-Oberfläche gezeigt. Die Abweichungen für alle Werte der Bedeckung, ausgenommen 0 ML und Sättigung für die verschiedenen AuswerteprozEDUREN sind sehr groß. Dies ist die gleiche Größenordnung in der Änderung, die als Funktion der Temperatur (von 109 – 300 K gemessen) für das Adsorptionsverhalten von CO auf Pt(111) beobachtet wurde [9].

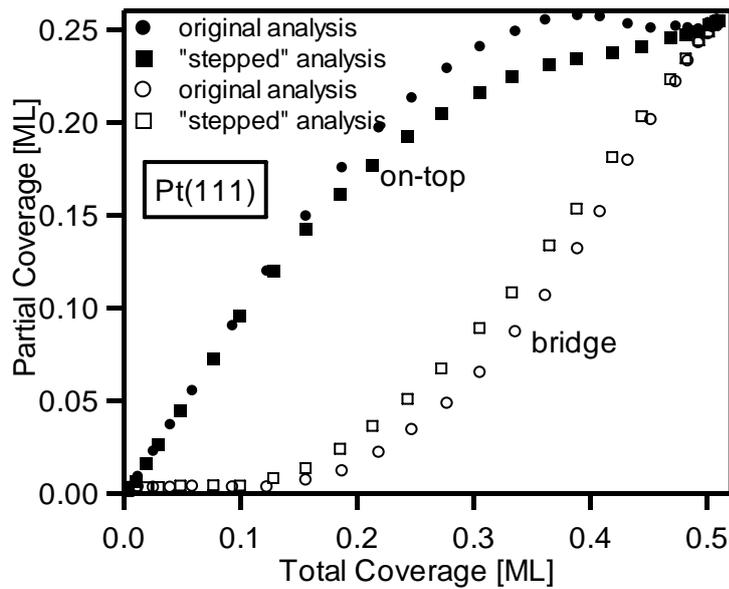


Abb. 3.8: Vergleich der „Original“-Analyse mit der „gestuften“-Analyse für die on-top- und bridge-Plätze, aufgetragen gegen die Gesamtbedeckung auf Pt(111) bei einer Temperatur von 200 K.

Um eine einheitliche Analyse aller Datensätze zu ermöglichen, wurden für alle gezeigten Daten für die beiden gestuften Oberflächen die Terrassenadsorptionsplätze genauso wie die Pt(111)-Daten, also gemäß der „original“-Auswertung analysiert. Des Weiteren sind die Fitparameter dieser „original“-Auswertung aufgrund der sehr ähnlichen Asymmetriewerte für die Einzelbeiträge physikalisch sinnvoller, als die bei der „gestuften“-Auswertung verwendeten stark unterschiedlichen Werte.

4 Die untersuchten Platinoberflächen

4.1 Allgemeines

Platin ist das am längsten bekannte Metall der Platingruppe (Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium und Palladium); seinen Namen hat es seiner, dem Silber ähnlichen, nur etwas matteren Farbe (platina (spanisch) = Silberchen) zu verdanken. Platin hat eine Atommasse von 195,09 u und eine Elektronenkonfiguration von $[\text{Xe}] 5d^9 6s^1$; seine Dichte beträgt $21,45 \text{ g/cm}^3$ und sein Schmelzpunkt liegt bei 2045 K [40].

Technische Verwendung findet Platin (Weltjahresproduktion im Jahre 2004: 220 Tonnen [51]) vornehmlich als Katalysator; in feinstverteilter Form in Laboratorien für Hydrierungsreaktionen, in der Technik zur Ammoniakoxidation, in der Petrochemie und in der Autoabgasreinigung.

In der hier vorliegenden Arbeit wurden zwei vicinale Platinoberflächen untersucht. Unter einer vicinalen Oberfläche versteht man eine Oberfläche, die eine Anordnung von parallelen Terrassen aufweist [52]. Hergestellt werden vicinale Oberflächen dadurch, dass ein Einkristall in einem bestimmten Winkel ausgehend von einer seiner Kristallebenen geschnitten und anschließend poliert wird. In diesem Fall muss man exakter von gestuften Oberflächen sprechen. Unter einer solchen versteht man definitionsgemäß eine Oberfläche, die aus Terrassen konstanter Breite besteht, wobei die Orientierung dieser Terrassen (111), (100) oder (110) sein muss. Die Orientierung der Stufen kann aus höher Miller indizierten Orientierungen bestehen; sie müssen aber monoatomar hoch sein.

In der von Van Hove und Somorjai [4] etablierten Nomenklatur für gestufte Oberflächen lassen sich diese Oberflächen allgemein folgendermaßen schreiben:

$$(hkl) = [m_t(h_t k_t l_t) \times (h_s k_s l_s)],$$

wobei die (hkl)-Werte ohne Index die makroskopisch beobachtbare Oberfläche, die auch bei LEED-Untersuchungen abgebildet wird, beschreiben; die mit dem Index s versehenen Miller Indizes geben die Orientierung der monoatomar hohen Stufen an, die mit t indizierten Werte geben die Terrassenorientierung wieder. Die Ganze Zahl m_t gibt die Terrassenbreite an.

Angewandt auf die hier behandelten Oberflächen lassen sich diese folgendermaßen beschreiben:

- **Pt(355) = Pt(S)-[5(111)×(111)]**
- **Pt(322) = Pt(S)-[5(111)×(100)]**

Beide Oberflächen bestehen aus Terrassen mit (111)-Orientierung und einer formalen Breite von fünf Atomreihen. Der Unterschied zwischen den Oberflächen besteht in der Orientierung der Stufen ((111) gegenüber (100)). Beide Kristalle wurden bei Metal Crystals & Oxides Ltd, Cambridge, England gekauft. Sie wurden beide auf jeweils einer Seite poliert geliefert; als Fehlorientierung wurde $\pm 0.5^\circ$ angegeben. Für sämtliche gestuften Oberflächen, auf die in dieser Arbeit eingegangen wird, befindet sich die Schreibweise nach Van Hove und Somorjai tabellarisch im Anhang.

4.2 Die Pt(355)-Oberfläche

In Abbildung 4.1 ist die Draufsicht auf den Kristall anhand eines Kugelbildes dargestellt.

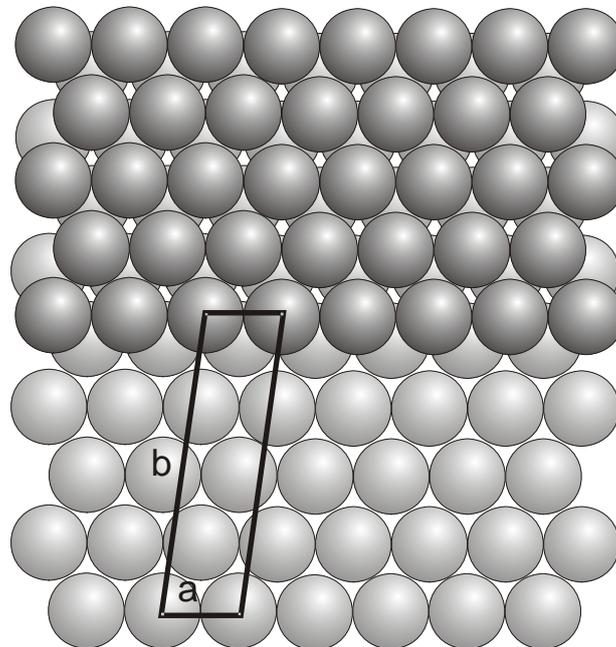


Abb.4.1: Draufsicht auf ein Kugelmodell der Pt(355)-Oberfläche. Mit eingezeichnet ist die Elementarzelle nach [4] mit den Basisvektoren a und b .

In diesem Kugelbild sind zwei Terrassen des Kristalls in unterschiedlichen Grautönen bildhaft gezeigt. Vom unteren Rand des Bildes gesehen ist die jeweils erste Reihe einer Terrasse als Stufenreihe aufzufassen, in der jedes Platinatom von sieben direkt benachbarten Platinatomen („Nächste Nachbarn“) umgeben ist, während die Atome auf den nächsten drei Terrassenreihen jeweils neun Nachbarn haben. Der fünften Terrassenreihe ist eine Sonderrolle zueigen, da ihre Platinatome durch die darüber liegende nächste Terrasse von elf Nachbaratomen umgeben sind und damit fast Volumencharakter (dort ist jedes Atom von 12 Nachbarn umgeben) haben. Diese nächste Terrasse ist auch der Grund dafür, dass die fünfte Terrassenreihe sterisch gesehen wenig attraktiv für Adsorbate ist, da sie zum großen Teil

verdeckt ist. Genauer gesagt ist sie zu einem Drittel durch die darüber liegende Reihe verdeckt, wie sich aus geometrischen Überlegungen durch die Lage der Atome ergibt. Die nominelle Terrassenbreite beträgt also 4,33 Atomreihen. Die Seitenansicht der Pt(355)-Oberfläche ist in Abbildung 4.2 zu sehen.

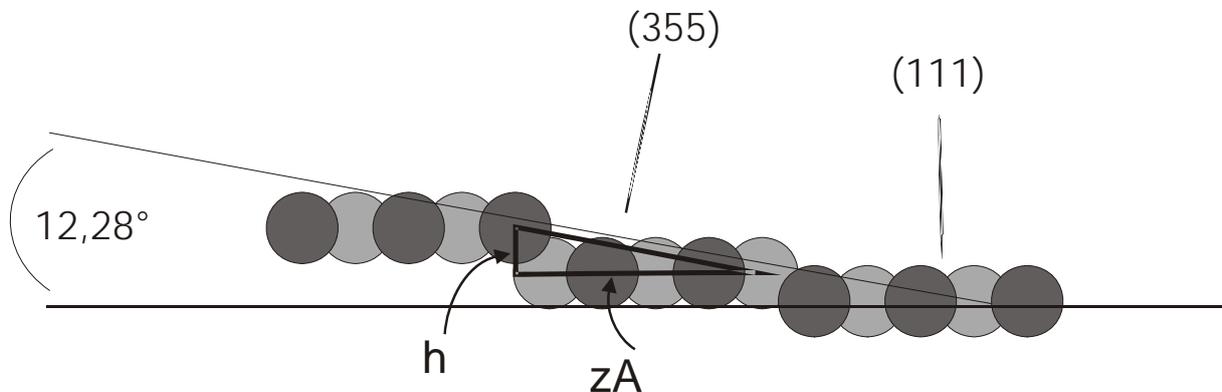


Abb. 4.2: Seitenansicht des Kugelmodells von Pt(355).

Die dunkelgrau gezeichneten Kugeln stehen für die in der Draufsicht länger gezeichneten (aus acht Kugeln bestehenden) Terrassenreihen. Man kann hier gut die monoatomaren Stufen erkennen und auch die teilweise verdeckte fünfte Terrassenreihe. Die zusätzlich eingezeichnete schräge Ebene gibt die (355)-Orientierung der makroskopischen Oberfläche wieder, die (111)-Orientierung der Terrassen ist ebenfalls vermerkt. Der angegebene Winkel von $12,28^\circ$ entspricht dem Winkel, unter dem der Platinkristall ausgehend von der (111)-Fläche mit Hilfe von Funkenerosion geschnitten wurde, um die (355)-Fläche zu erhalten. Durch folgende geometrische Überlegungen lässt sich dieser Winkel nachvollziehen:

Platin kristallisiert in einer kubisch dichtesten Kugelpackung (ccp; von engl. „cubic closed packing“) und hat eine flächenzentrierte kubische Einheitszelle (fcc von engl. „face centered cubic“) mit einer Gitterkonstanten von $a = 3,9239 \text{ \AA}$ [38]. Aus der Gitterkonstanten kann der Nächste-Nachbar-Abstand NN berechnet werden. Wie in Abbildung 4.3 gezeigt, entspricht NN der Hälfte der Flächendiagonalen d im kubisch flächenzentrierten Gitter.

Pythagoras zufolge kann man die Flächendiagonale folgendermaßen berechnen:

$$a^2 + a^2 = d^2 \quad (\text{Gl. 4.1})$$

$$d = \sqrt{2}a \quad (\text{Gl. 4.2})$$

$$\text{NN} = \frac{1}{2}\sqrt{2}a \quad (\text{Gl. 4.3})$$

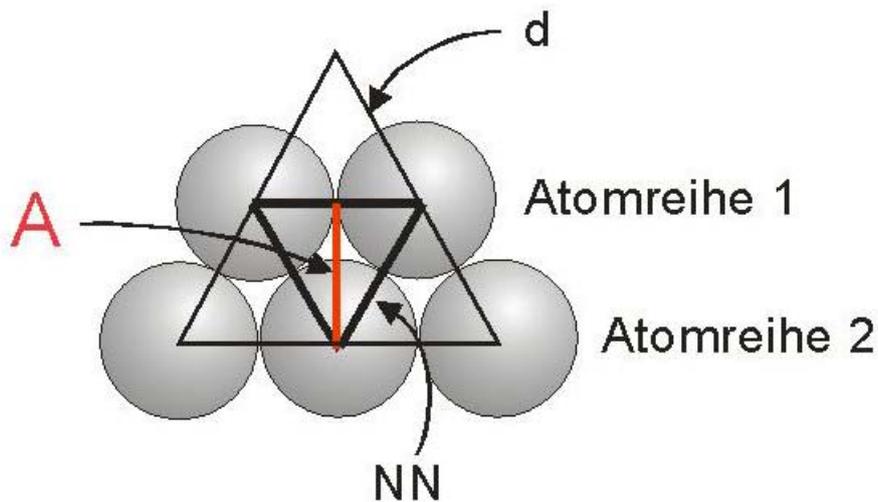


Abb. 4.3: Skizze zur Ermittlung des relevanten Abstandes A zweier Atomreihen auf einer Terrasse.

NN beträgt also 2.7746 \AA . Diesen Abstand kann man aber nicht zur Berechnung der Terrassenbreite heranziehen, da man somit eine Gerade, die in einem 60° Winkel über die Terrasse verläuft, berechnen würde. Man benötigt den in Abbildung 4.3 mit A gekennzeichneten Atomreihenabstand. A entspricht der Höhe des gleichseitigen Dreiecks mit der Seitenlänge NN . Die Höhe A lässt sich wie folgt berechnen [53]:

$$A = \sqrt{NN^2 - \left(\frac{NN}{2}\right)^2} = \sqrt{\frac{3}{4} NN^2} = \frac{\sqrt{3}}{2} NN \quad (\text{Gl. 4.4})$$

Der Atomreihenabstand A beträgt demnach 2.4029 \AA . Zur Ermittlung des Schnittwinkels α muss noch die Stufenhöhe h bekannt sein. Diese entspricht dem Ebenenabstand in der kubisch flächenzentrierten Einheitszelle entlang der $[111]$ -Richtung, also einem Drittel der Raumdiagonalen:

$$h = \frac{1}{3} \sqrt{3} a \quad (\text{Gl. 4.5})$$

Die Stufenhöhe h ergibt sich somit nach Gleichung 4.5 zu 2.2655 \AA .

Nun lässt sich also der in Abbildung 4.2 eingezeichnete Schnittwinkel α wie folgt berechnen:

$$\alpha = \arctan\left(\frac{h}{z \cdot A}\right) \quad (\text{Gl. 4.6})$$

Dabei gibt z die Zahl sichtbarer Pt-Reihen der Terrasse an. Zusammenfassend kann man sagen, dass der Schnittwinkel α die Stufung der Oberfläche vorgibt.

Wie bereits allgemein in Kapitel 2.4.2 beschrieben, ist es möglich, aus der Aufspaltung der LEED-Reflexe die Terrassenbreite zu bestimmen. In Abbildung 4.4 ist ein LEED-Bild ($E = 87,9 \text{ eV}$) der sauberen Pt(355)-Oberfläche zu sehen.

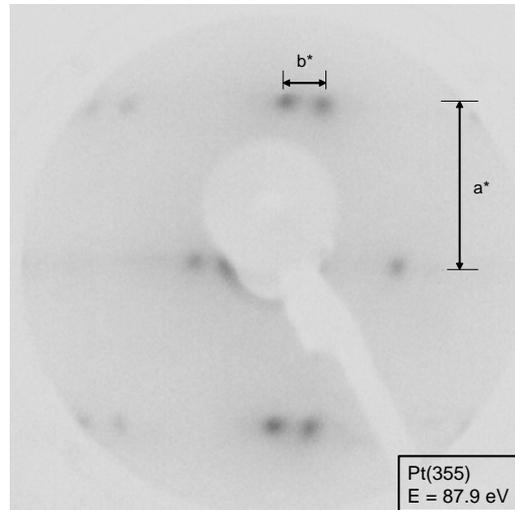


Abb. 4.4: LEED-Bild der saubere Pt(355)-Oberfläche ($E = 87,9 \text{ eV}$) bei einer Temperatur von 95 K . Als a^* und b^* sind die reziproken Gittervektoren eingezeichnet (Zwischenwinkel nicht exakt).

Man kann deutlich die Aufspaltung der Reflexe sehen. Aus dem Verhältnis von a^* und b^* ergibt sich ein Wert (aus mehreren Aufnahmen gemittelt) von 3,75. Die allgemein angegebenen Zusammenhänge in Abschnitt 2.4.2 sollen hier mit den Zahlenwerten für die Pt(355)-Oberfläche versehen werden. Bei dem Schnittwinkel von $12,28^\circ$ ergibt sich für η ein Wert von $77,72^\circ$. Der Zwischenwinkel γ beträgt $97,42^\circ$ [4]. Damit erhält man folgende Gleichungen:

$$a^* = \frac{2\pi}{a \cdot \sin 97,42^\circ}; \quad b^* = \frac{2\pi}{b \cdot \sin 97,42^\circ}; \quad \text{Gl. (4.7)}$$

$$c^* = \frac{2\pi}{c \cdot \sin 120^\circ}; \quad \text{und} \quad d^* = \frac{2\pi}{d \cdot \sin 120^\circ}$$

Da $\sin 97,42^\circ$ als Zahlenwert 0,99 ist, wird im Weiteren zur Vereinfachung auf eins aufgerundet.

$$a^* = \frac{2\pi}{a}; \quad b^* = \frac{2\pi}{b}; \quad c^* = \frac{2\pi}{c \cdot \frac{\sqrt{3}}{2}}; \quad \text{und} \quad d^* = \frac{2\pi}{d \cdot \frac{\sqrt{3}}{2}} \quad \text{Gl. (4.8)}$$

Einsetzen der (in Kapitel 2.4.2 genannten) Beziehungen zwischen den Vektoren und Einheiten in Atomabstandsangaben ergibt:

$$a^* = \frac{2\pi}{d_{NN}}; \quad b^* = \frac{2\pi \cdot \sin 77.72^\circ}{\frac{\sqrt{3}}{2} \cdot z \cdot d_{NN}}; \quad c^* = \frac{2\pi}{d_{NN} \cdot \frac{\sqrt{3}}{2}}; \quad \text{und} \quad d^* = \frac{2\pi}{d_{NN} \cdot \frac{\sqrt{3}}{2}} \quad \text{Gl. (4.9)}$$

Die allgemeine Gleichung 2.12 zur Berechnung der Terrassenbreite (angegeben in Atomreihen) sieht für die Pt(355)-Oberfläche letztendlich folgendermaßen aus:

$$z = \frac{a^*}{b^*} \cdot \frac{2}{\sqrt{3}} \cdot \sin 77.72^\circ \quad \text{Gl. (4.10)}$$

Demnach sind die Terrassen 4,23 Atomreihen breit. Dies liegt etwas unterhalb der nominellen Breite von 4,33 Atomreihen. Abweichungen von etwa einer Atomreihe werden von Gambardella et al. als durchaus üblich angegeben [54]. Da die Stufung durch den Schnittwinkel bei der Herstellung der gewünschten Oberfläche gegeben ist und man diesen natürlich nicht absolut exakt einstellen kann, sind solche Abweichungen von der nominellen Terrassenbreite verständlich.

4.3 Die Pt(322)-Oberfläche

Für diese Oberfläche ist ebenfalls ein Kugelmodell in der Draufsicht gezeigt (siehe Abbildung 4.5). Es sind zwei Terrassen in unterschiedlichen Grautönen dargestellt, die Einheitsmasche ist durch die Basisvektoren a und b [4] gegeben. Im Vergleich zur Pt(355)-Fläche fallen auf den ersten Blick zwei Unterschiede auf: Die Einheitsmasche ist rechtwinklig und zum anderen ist die (vom unteren Rand der Abbildung aus gesehen) letzte Terrassenreihe nur zu 1/3 durch die darüber liegende nächste Terrasse verdeckt. Dieser Unterschied von 7 % (4,33 im Vergleich zu 4,66) wird auch bei Van Hove et al. [4] so angegeben. In der Literatur wird die Stufenhöhe von (111)- und (100)-orientierten monoatomaren Stufen für beide als 2,27 Å [36] angegeben. Dies stimmt sehr gut mit dem in Kapitel 4.2 errechneten Wert von 2.2655 Å überein.

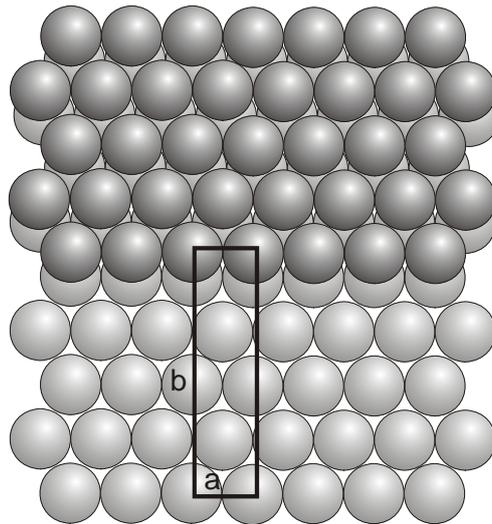


Abb. 4.5: Draufsicht auf die Pt(322)-Oberfläche. Mit eingezeichnet ist die Elementarzelle mit ihren Basisvektoren a und b aus Referenz [4].

In Abbildung 4.6 ist die Seitenansicht der Pt(322)-Oberfläche als Kugelbild dargestellt. In dieser Darstellung wird die etwas größere Terrassenbreite der (322)-Fläche im Vergleich zur (355)-Fläche deutlich; die (100)-Orientierung der Stufen soll durch den gleichen dunkleren Grauton der Platinatome, die in der Draufsicht gesehen genau auf dem

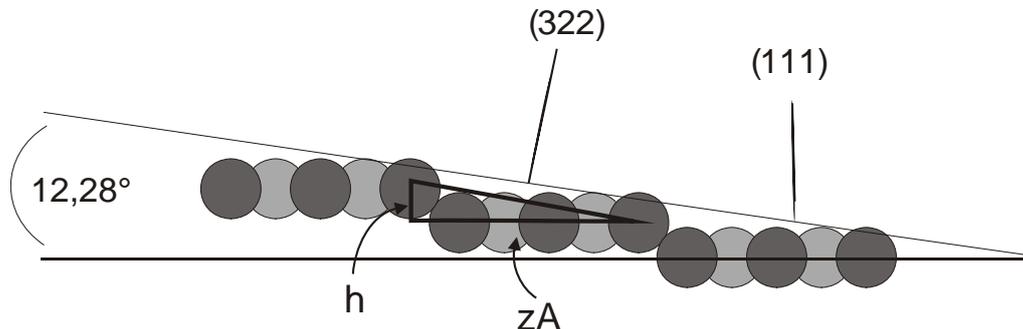


Abb. 4.6: Seitenansicht des Kugelmodells der Pt(322)-Oberfläche.

Basisvektor b der Einheitsmasche liegen, dargestellt werden. In der Seitenansicht der Pt(355)-Oberfläche (siehe Abbildung 4.2) sieht man die (111)-Orientierung durch den helleren Grauton der verdeckten Terrassenreihe. Für die Pt(322)-Oberfläche soll in Abbildung 4.7 ebenfalls die mittlere Terrassenbreite anhand der Aufspaltung der LEED-Reflexe ermittelt werden. Die Elektronen hatten hier eine Energie von 97,3 eV.

Die etwas diffuseren Reflexe im Vergleich zur LEED-Aufnahme der Pt(355)-Fläche haben wahrscheinlich zwei Gründe: Zum einen wurde mit zwei verschiedenen LEED-Optiken mit unterschiedlicher Auflösung gearbeitet (an der Molekularstrahl- bzw. Synchrotron-Apparatur) und zum anderen ist es wohl auch so, dass die (322)-Oberfläche im Mittel etwas schlechter geordnet ist.

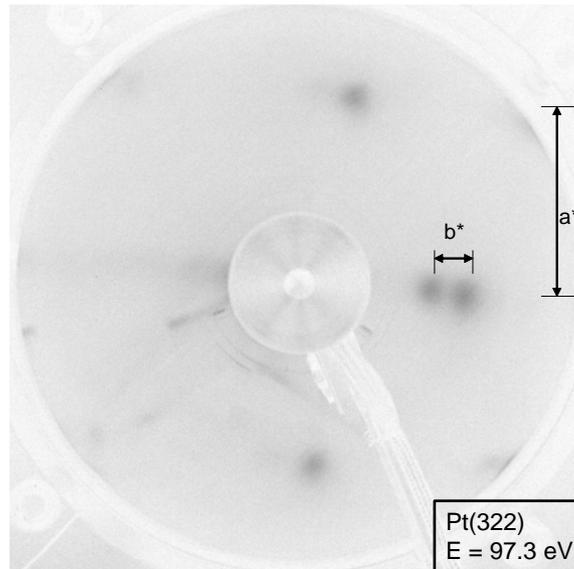


Abb. 4.7: LEED-Bild der sauberen Pt(322)-Oberfläche ($E = 97,3 \text{ eV}$) bei einer Temperatur von 120 K.

Der auf der Basis von mehreren LEED-Bildern ermittelte und über die für die Pt(355) dargelegten Beziehungen zwischen a^*/b^* und der Terrassenbreite in Atomreihen errechnete Wert für die mittlere Terrassenbreite von 5,29 Atomreihen pro Terrasse liegt aber trotzdem relativ nahe an dem theoretischen Wert. Aus der theoretischen Differenz von 7 % [4] für die Terrassenbreiten der (355)- zur (322)-Oberfläche sollte dieser Wert (legt man den für die (355)-Fläche aus unseren LEED-Bildern ermittelten Wert zugrunde) bei 4,52 Atomreihen liegen. Es liegen also wahrscheinlich abwechselnd Terrassen mit einer Breite von fünf Atomreihen und von sechs Atomreihen vor.

Im folgenden Kapitel soll kurz auf die Stabilität gestufter Oberflächen eingegangen werden.

4.4 Stabilität gestufter Oberflächen

4.4.1 Allgemein

In der Literatur wird die Stabilität gestufter Oberflächen kontrovers diskutiert. So wurde für die Pt(997)-Oberfläche von Christmann et al. [55] mit LEED- und AES-Methoden untersucht. Heizen des Kristalls auf 1273 K und spontanes Abkühlen, führt zu charakteristisch aufgespalteten LEED-Reflexen von scharfer Kontur, wohingegen sich nach Ar^+ -Ionenbeschuss („Sputtern“) aus dem verkürzten Abstand der aufgespalteten LEED-Reflexe eine Verbreiterung der Terrassen und eine damit einhergehende Stufenverdopplung zeigt. Die Anwesenheit einer Verunreinigung, hier Phosphor, ergab ein sehr komplexes LEED-Muster. Bei der Pt(557)-Fläche wurde von Lanzillotto et al. [56] bei Anwesenheit kleiner Mengen an Schwefel eine Rekonstruktion der Oberfläche mit Hilfe von LEED-Untersuchungen entdeckt. Diese Rekonstruktion führt zu einer Verdopplung der Stufenhöhe und damit einhergehend einer Verdopplung der Terrassenbreite. Im Gegensatz zu Christmann [55] machten Gambardella et al. [54] mit Pt(997) die Beobachtung, dass beim Abkühlen der Probe eine langsame ($< 40 \text{ K/min}$) Abkühlrampe gewählt werden muss, um ein Gleichgewicht der Stufenmorphologie zu gewährleisten. In Abbildung 4.8 a) ist eine STM-Aufnahme von Pt(997) aus der Dissertation von Pietro Gambardella gezeigt [54], die den destruktiven Einfluss des Sputterns auf eine gestufte Oberfläche verdeutlicht. Daneben, in Bildabschnitt b), ist ein Bild der gleichen Oberfläche gezeigt, nachdem diese in Gegenwart nicht näher charakterisierter Verunreinigungen auf über 1000 K geheizt wurde. Die dort gezeigten Effekte

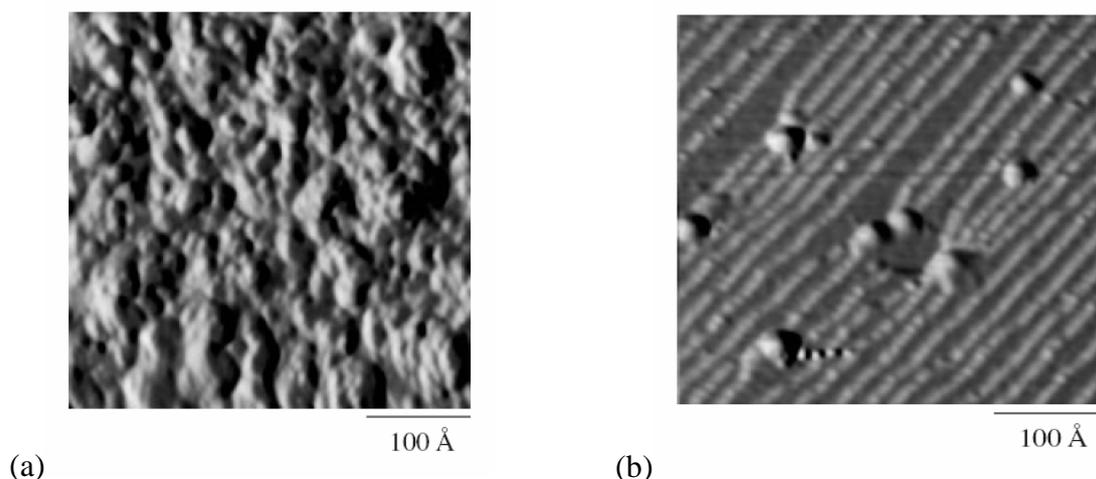


Abb. 4.8: (a) STM Aufnahme von Pt(997) nach zehnminütigem Sputtern bei 300 K mit $E_{\text{Ar}^+} = 800 \text{ eV}$ unter einem Winkel von 90° . (b) STM Aufnahme von Pt(997) nach Heizen der Probe auf $>1000 \text{ K}$ in Gegenwart von Verunreinigungen. Beide Aufnahmen sind der Dissertation von P. Gambardella entnommen [54].

der Verunreinigungen wurden als „step pinning“ bezeichnet und sind wohl eher auf die Anwesenheit dieser Verunreinigungen zurückzuführen, als auf zu schnelles Abkühlen, da derartige Effekte bei der gleichen Oberfläche [55] bei LEED-Untersuchungen nicht beobachtet wurden.

Es scheint also so zu sein, dass die Anwesenheit von Verunreinigungen einen sehr großen Einfluss auf die Qualität der Oberfläche hat.

4.4.2 Die Pt(355)-Oberfläche

Zunächst sollen hier kurz einige Eckdaten zu diesem Kristall und der Reinigungsprozedur genannt werden: Der Pt(355)-Kristall hat einen Durchmesser von 9,6 mm und eine Dicke von 1 mm. Die Abmessungen des Pt(322)-Kristalls betragen 10 mm im Durchmesser und 1 mm in der Dicke. An beide wurden Tantal Drähte (0,5 mm Durchmesser) punktgeschweißt; diese wiederum sind über ein dünnes Platinblech (0,25 mm) verbunden mit jeweils zwei 2 mm starken Wolframstäben an den Probenhalter angebracht.

Die erstmalige Reinigung bedurfte jeweils mehrere Zyklen von Ar⁺-Ionenbeschuss („Sputtern“, 1 kV, Ar-Druck: $5 \cdot 10^{-6}$ mbar) bei 130 K und Heizen bis 1000 K. Erst durch das Heizen auf eine wesentlich höhere Temperatur (1500 K) konnte jeweils ein anfänglich eher unscharfes LEED-Bild mit charakteristisch gespaltenen Reflexen erhalten werden, obwohl die Oberflächen laut XPS-Messungen sauber waren. Vor allem Kohlenstoff, Silizium und Calcium Verunreinigungen (welche typisch für Platin sind) konnten gut durch „Sauerstoff-Behandlungen“ entfernt werden. Dazu wurden bei Probertemperaturen <150 K der Oberfläche 18 L (Dosisangabe: $1 \text{ L} = 10^{-6} \text{ Torr} \cdot \text{s}$) Sauerstoff ($p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-7} \text{ Torr}$, $t = 180 \text{ s}$) angeboten, gefolgt von Heizen auf 1250 K zur Entfernung des überschüssigen Sauerstoffs.

Die Ordnung der Oberfläche wurde durch LEED-Untersuchungen ermittelt. In Abbildung 4.9 a) ist ein solches, bei 76,5 eV Elektronenenergie aufgenommenes „frühes“ LEED-Bild (nach den ersten Reinigungsschritten) gezeigt. Zum Vergleich ist in Abbildung 4.9 b) ein später gemachtes Bild (nach vollständiger Reinigung) gezeigt. Wie bereits in Abschnitt 2.4.1. erläutert, ist es möglich, anhand der Abstände zwischen den LEED-Reflexen die relative Terrassenbreite (in Atomreihen) zu bestimmen. Aus dem in a) gezeigten LEED-Bild ergibt sich eine Breite von 8,6 Atomreihen pro Terrasse, aus b) ein Wert von 4,23 Atomreihen pro Terrasse. Der Unterschied beider LEED-Bilder zeigt also das typische Verhalten von „step doubling“; die Verdopplung der Terrassenbreite bei gleichzeitiger Verdopplung der Stufenhöhe.

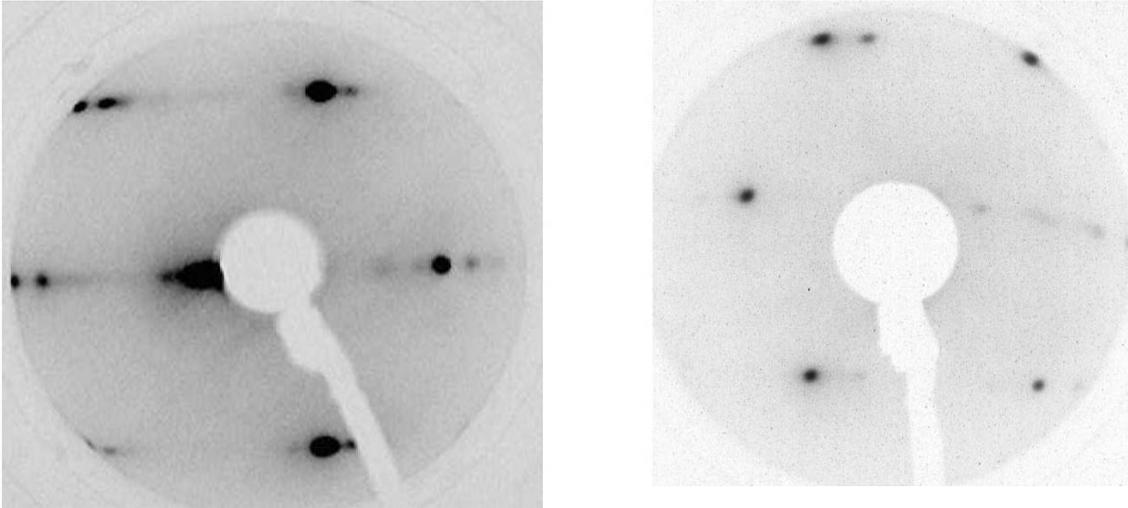


Abb. 4.9: (a) „Frühes“ LEED-Bild ($E = 76,5 \text{ eV}$) der (verunreinigten) Pt(355)-Oberfläche. (b) „Späteres“ LEED-Bild ($E = 93,0 \text{ eV}$) der sauberen Pt(355)-Oberfläche.

In Abbildung 4.10 a) und b) sind jeweils Ca 2p-XP-Spektren vor einem CO-Adsorptionsexperiment gezeigt. In c) und d) sind jeweils C 1s-XP-Spektren von einem CO-Adsorptionsexperiment gezeigt, zu dem die jeweiligen Ca 2p-Spektren gehören. Das Ca 2p-Spektrum in a) ist zeitnah zum „frühen“ LEED-Bild, das in 4.10 b) zum später gemachten LEED-Bild aufgenommen.

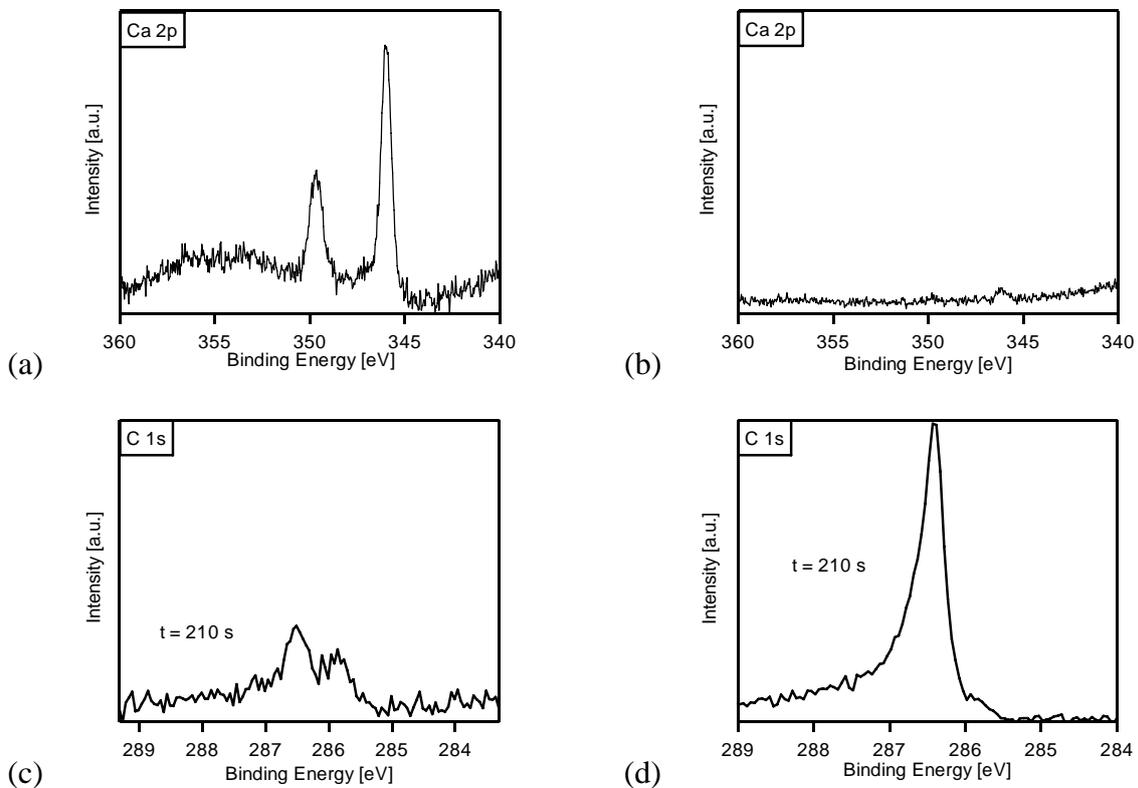


Abb. 4.10: (a) Ca 2p-Spektrum, gemessen vor einem CO-Adsorptionsexperiment, bei dem zwei Stufenadsorptionsplätze im C 1s-XP-Spektrum beobachtet wurden, wie in c) zu sehen ist. Skalen für Ca 2p- (in a) und b)) und C 1s- (in c) und d)) Spektren sind jeweils gleich. (b) Ca 2p-Spektrum gemessen vor einem CO-Adsorptionsexperiment, bei dem ein Stufenadsorptionsplatz beobachtet wurde, wie in d) zu sehen ist.

In a) ist der direkte Zusammenhang zwischen dem Vorhandensein von Calcium auf der Probenoberfläche und seinem Einfluss auf das Adsorptionsverhalten von CO auf den Stufen der Pt(355)-Oberfläche zu sehen. Zum einen sieht man in Abbildung 4.10 c) im Gegensatz zu Abbildung 4.10 d) zwei verschiedene Beiträge im C 1s-Spektrum (genauere Erläuterungen dazu in Kapitel 5), zum anderen haben sie zusammen nicht so viel Intensität wie der eine Beitrag in Abbildung 4.10 b). Der Grund dafür liegt aber in unterschiedlichen CO-Dosen während des CO-Adsorptionsexperiments in c). Der eindeutige Beweis, dass das Calcium für die Stufenverdopplung verantwortlich ist, kann hier leider nicht erbracht werden, da die LEED-Bilder nur Zeitnah, aber nicht direkt nach dem Messen des Ca 2p-Spektrums angefertigt wurden. In der Literatur wurde die Ausbildung von Doppelstufen, wie im obigen Kapitel bereits erwähnt, bisher nur durch die Anwesenheit von Schwefel berichtet [56].

5 Adsorption von CO auf gestuften Platinoberflächen

5.1 Einleitung

Bei vielen chemischen Reaktionen, die heterogen katalysiert ablaufen, spielen Oberflächendefekte eine Schlüsselrolle. Dies wird auf maßgebliche Unterschiede der geometrischen und elektronischen Eigenschaften dieser Defekte, verglichen mit flachen Terrassen, zurückgeführt. Da der Adsorptionsprozess den Ausgangspunkt jeder Oberflächenreaktion darstellt, wird er hier besonders ausführlich untersucht.

Die Adsorption von Kohlenmonoxid (CO) auf vielen Platinoberflächen ist schon seit Jahren Gegenstand etlicher „surface science“-Untersuchungen. Gerade deswegen ist es überraschend, dass es immer noch wichtige Aspekte dieser Thematik gibt, die keineswegs ausreichend untersucht wurden. Gerade was den Einfluss von Defektstrukturen (vorrangig definierter Natur, wie z.B. Stufen oder Kanten) und/oder die gezielte Veränderung der Oberfläche mittels Metallabscheidung auf dieser angeht, herrscht eine Anzahl an Wissenslücken. Angefangen von Uneinigkeiten, über die Bindungsplätze auf stark gestuften Platinoberflächen, wie Pt(112) [1,2], bis hin zu variierenden Adsorbatstrukturen [1,3] auf der gleichen Oberfläche, gibt es trotz über 30 jähriger Forschungszeit immer noch Unstimmigkeiten und Ungeklärtes.

Das letztgenannte Problem der variierenden Angaben über mögliche Adsorbatstrukturen kommt in erster Linie daher, dass auf den meisten untersuchten gestuften Oberflächen (Pt(335) [57], Pt(332) [49], Pt(210) [58], und Pt(321) [59]) keine geordnete CO-Überstrukturen beobachtet wurden. Dadurch und durch die unterschiedliche Berücksichtigung der Stufenreihe bei der Ausbildung einer Molekülanordnung auf den Terrassen [1,3] kommt es zu unterschiedlichen Angaben über die Molekülanordnung auf der Oberfläche.

Um eine leichtere Lesbarkeit des Textes zu ermöglichen, werden hier und im Folgenden sämtliche gestuften Oberflächen nach der Kurzschreibweise benannt. Im Anhang findet sich die ausführlichere Nomenklatur von Van Hove und Somorjai, die auf einen Blick erkennbar die Orientierungen von Stufen und Terrassen wiedergibt, im Textfluss aber umständlich wirkt.

In der Literatur besteht Einigkeit darüber, dass die CO-Moleküle auf Stufenplätzen stärker als auf Terrassen gebunden sind. Dies wurde durch eine Vielzahl an TPD-Messungen herausgefunden [1,49,57,60-62]. Die entsprechenden Spektren zeigen einen Desorptionspeak bei 500 – 550 K, der der Desorption von Stufenplätzen zugeordnet wird, wohingegen die Desorption von den Terrassen bei etwa 400 K stattfindet.

Untersuchungen mittels der XP-Spektroskopie wurden für die CO-Adsorption auf Pt(133), Pt(557) und Pt(210) durchgeführt [58,63]: Die Pt 4f-Spektren zeigen keine eindeutige Aufspaltung des Oberflächenbeitrages in einen Stufen- und einen Terrassen-Anteil. Die CO-Adsorption auf Pt(210) wurde im O 1s-Bindungsenergiebereich untersucht. Hier konnte ein Peak bei 530,25 eV mit einer Halbwertsbreite von 3 eV beobachtet werden, der ebenfalls keine Unterscheidung zwischen Stufen- und Terrassenadsorptionsplätzen erlaubt. In der C 1s-Bindungsenergieregion wurden bis jetzt noch keine adsorptionsplatzspezifischen und auch keine zeitabhängigen XPS-Untersuchungen durchgeführt. Deshalb und auch weil es jetzt erst möglich ist, die CO-Adsorption auf gestuften Oberflächen auch theoretisch gut zu beschreiben [64-66], bietet es sich nun an, dieses Thema weiter zu bearbeiten. Bei dieser Arbeit war hauptsächlich der Einfluss von verschiedenen orientierten Stufenanordnungen auf das Adsorptions- und Desorptionsverhalten von CO auf zwei Platinoberflächen, sowie auf die Reaktion von CO mit atomarem Sauerstoff zu Kohlendioxid (siehe Kapitel 6) von Interesse.

5.2 CO-Adsorption auf Pt(355)

Bei der Adsorption von CO auf Pt(355) wurden drei verschiedenen Rumpfniveaus untersucht. Über die Veränderungen im Pt 4f-Niveau kann, ebenso wie in den C 1s- und O 1s-Niveaus der Einfluss des Kohlenmonoxids auf die Platinoberfläche beobachtet werden.

5.2.1 Spektroskopie zur CO-Adsorption auf Pt(355)

Pt 4f-Spektren

Hier soll gezeigt werden, dass es möglich ist, die CO-Adsorption auf Pt(355) auch im Bindungsenergiebereich der Pt 4f-Region zu untersuchen. In diesem Bindungsenergiebereich kann man aufgrund der unterschiedlichen Anzahl an Nächste-Nachbar-Atomen (NN) zwischen Platinatomen an der Oberfläche und im Volumen differenzieren. Wie schon in Kapitel 4.2 erwähnt, hat ein Atom im Volumen zwölf Nachbarn, auf den Terrassen neun Nachbarn (Ausnahme: letzte Terrassenreihe mit elf Nachbarn) und an den Stufen besitzt ein Atom lediglich sieben NN. Dies bedeutet, dass man versuchen kann, in der Pt 4f-Region charakteristische Beiträge dieser Atome in verschiedener chemischer Umgebung zu unterscheiden. Der Unterschied in der Anzahl der NN ist allerdings zwischen Stufen- und Terrassenatomen nicht sehr groß. Nach der CO-Adsorption könnte man ebenfalls erwarten, Unterschiede zwischen den einzelnen Adsorptionsplätzen zu sehen.

In Abbildung 5.1 sind die Pt $4f_{7/2}$ -Spektren vor der CO-Adsorption (saubere

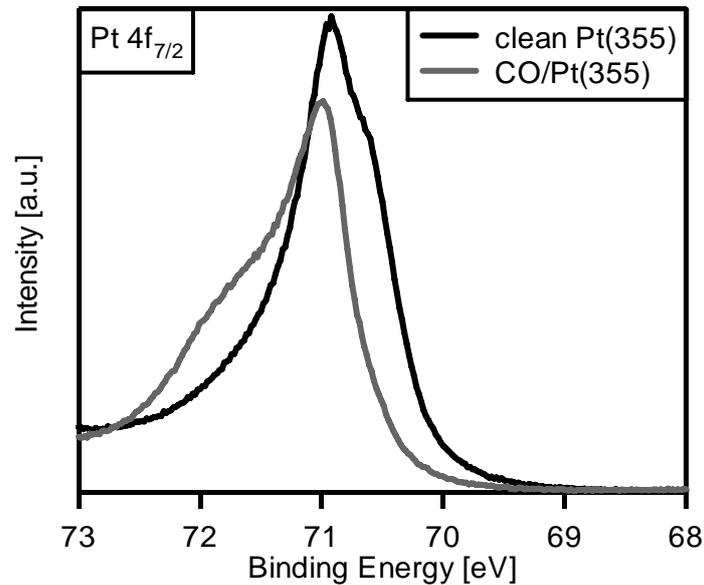


Abb. 5.1: Pt $4f_{7/2}$ Spektren für die saubere Pt(355)-Oberfläche (schwarze Linie) und bei CO-Sättigungsbedeckung (graue Linie) (Normalemission; $h\nu = 150$ eV).

Oberfläche, schwarze Linie) auf Pt(355) und für die CO-Sättigungsbedeckung bei 126 K und einem CO-Druck von $1,6 \cdot 10^{-9}$ mbar (graue Linie) gezeigt. Das Spektrum der sauberen Oberfläche zeigt einen Beitrag bei 70,92 eV und eine Schulter bei ungefähr 70,60 eV. Diese Bindungsenergien stimmen ziemlich genau mit denjenigen für die Pt(111)-Oberfläche überein (70,98 und 70,58 eV) [8]. Diese Beiträge können jeweils dem Volumen- („bulk“; 70,92 eV) und einem Oberflächenanteil („surface“; 70,60 eV) zugeordnet werden [8,50]. Für die Pt(355)-Oberfläche war es leider nicht möglich, noch eine Aufspaltung des Oberflächenanteils in Terrasse und Stufe zu erkennen. Für die Pt(557)-Fläche war dies ebenfalls nicht möglich [67]. Andere Messungen zur Pt(557)- und Pt(133)-Oberfläche haben auch keine Aufspaltung gezeigt [63]; es wurde aber durch eine nicht ganz zweifelsfreie quantitative Auswertung eine strukturierte Schulter mit den beiden Bindungsenergien von etwa 70,60 und 70,40 eV festgelegt. Die einzig bekannte eindeutige Aufspaltung des Oberflächenanteils in Stufen- und Terrassenbeitrag wurde im Falle der Rh(355)-Oberfläche von Gustafson et al. [68] gefunden.

Die graue Linie in Abbildung 5.1 zeigt das Pt $4f_{7/2}$ -Spektrum für die CO-Sättigung. Es fehlt nun der Oberflächenbeitrag; demgegenüber ist ein sehr breiter Beitrag bei ca. 71,90 eV zu erkennen. Dieser kann der Belegung der einzelnen Adsorptionsplätze auf der Pt(355)-Oberfläche zugeordnet werden. Leider ist es nicht (oder zumindest nicht ohne schon vor der Auswertung zu wissen, was dabei herauskommen soll) möglich, die Pt 4f-Spektren quantitativ

auszuwerten, um z.B. die zeitabhängige Besetzung der einzelnen Adsorptionsplätze zu ermitteln. Hierzu müssten sämtliche Ergebnisse der Auswertung von O 1s- und vor allem C 1s-Daten hineingesteckt werden und auch dann müsste man im Fit alle Parameter festhalten, was aber dem Sinn einer mathematischen Anpassung an gemessene Daten widerspricht.

C 1s-Spektren

Eine weitere Möglichkeit, die CO-Adsorption zu untersuchen, liegt in den C 1s-XP-Spektren. Dabei gibt es die Erwartung, direkt (im Gegensatz zur indirekten Möglichkeit über die Pt 4f-Spektren) das CO-Adsorptionsverhalten nachvollziehen zu können.

In Abbildung 5.2 b) sind die C 1s-Spektren ($h\nu = 380 \text{ eV}$) während der CO-Adsorption auf Pt(355) bei 130 K und einem CO-Druck von $1,8 \cdot 10^{-9} \text{ mbar}$ gezeigt.

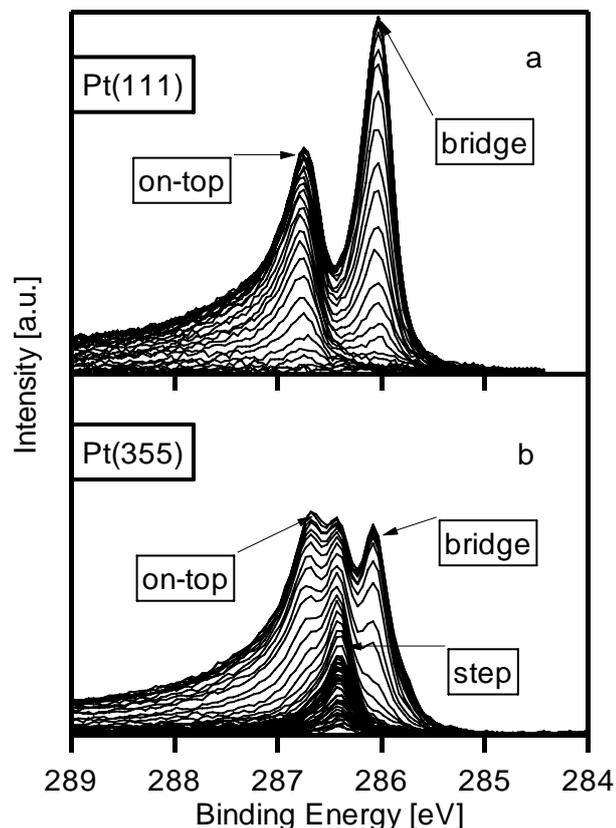


Abb. 5.2: (a) C 1s-Spektren während der CO-Adsorption auf Pt(111) bei 200 K (aus Abb. 3.6.). (b) C 1s-Spektren während der Adsorption auf Pt(355) bei 130 K. Der CO-Druck betrug jeweils $1,8 \cdot 10^{-9} \text{ mbar}$.

Zum direkten Vergleich ist auch noch mal die CO-Adsorption auf der Pt(111)-Oberfläche (hier: 200 K) aus Abbildung 3.6 gezeigt. Wie schon im einleitenden Abschnitt dieses Kapitels dargelegt, können im Fall der CO-Adsorption auf Pt(111) (siehe a)) zwei sehr gut unterscheidbare Beiträge im C 1s-Spektrum aufgelöst werden. Die in Bildabschnitt b) (mit der

gleichen Intensitätsskala wie a)) gezeigten C 1s-Spektren während der CO-Adsorption auf der Pt(355)-Oberfläche zeigen bei denselben Bindungsenergien (wobei man, wie ebenfalls in der Dissertation von M. Kinne [8] schon festgestellt, einen Fehlerbalken von 0,02 eV bei der Bindungsenergie angeben muss) ebenfalls zwei Intensitätsmaxima, die deswegen der CO-Adsorption auf *on-top*- (286,8 eV) und *bridge*- (286,1 eV) Plätzen auf den (111)-Terrassen zugeordnet werden. Zwischen diesen beiden Peaks erscheint aber, deutlich separiert von diesen, eine weitere Photoemissionslinie, die als erste an Intensität gewinnt und einem Stufenadsorptionsplatz zugeordnet wird. Bei unseren XPS-Untersuchungen ist es nicht möglich, die Adsorptionsgeometrie dieses Stufenplatzes zu bestimmen. In der Literatur jedoch herrscht Einigkeit, dass es sich auf (111)-orientierten Platinstufen um ein linear (*on-top*) koordiniertes CO-Molekül handelt [49,64-66,69]. Henderson et al. [69] haben durch Messungen mit der „electron stimulated desorption-ion distribution“ (ESDIAD)-Methode und Creighan et al. und Mukerji et al. [64,65] mittels DFT-Berechnungen gezeigt, dass CO-Moleküle in *on-top*-Plätzen, senkrecht zur makroskopischen Oberfläche gebunden sind. Dies bedeutet, sie sind in einem anderen Winkel zur Oberfläche gebunden als diejenigen auf den Terrassen.

Als weiteren Hinweis für die Zuordnung dieses C 1s-Beitrags zur Stufenadsorption kann man die DFT-Kalkulationen von Wang et al. [66] bezüglich der CO-Adsorption auf Pt(332) anführen. Diese Oberfläche hat ebenfalls (111)-Orientierung, sowohl für die Terrassen als auch für die Stufen; die Terrassenbreite beträgt sechs Atomreihen. Als C 1s-Bindungsenergien werden für den *Terrasse-on-top*, den *Stufe-on-top* und den *Terrasse-bridge*-Platz folgende Werte berechnet: 286,60, 286,27 und 285,93 eV. Diese Werte weichen um 0,16 – 0,20 eV von unseren gemessenen ab, allerdings stimmt die ebenfalls von Wang berechnete Bindungsenergie­differenz der einzelnen Beiträge jeweils zum *Terrasse-on-top*-Platz sehr exakt mit unseren Werten überein. Da in dieser Literaturstelle ebenfalls die theoretische C 1s-Bindungsenergie für einen *Stufe-bridge*-Platz bestimmt wurde (ca. 285,8 eV), wird dadurch unsere Vermutung, dass es sich bei dem Beitrag bei 286,43 eV auf der Pt(355)-Oberfläche um einen *Stufe-on-top*-Platz handelt, unterstützt.

5.2.1.1 Zuordnung der CO-Adsorptionsplätze auf Pt(355)

Die möglichen Adsorptionsplätze von CO auf der Pt(355)-Oberfläche sollen in Abbildung 5.3 anhand eines Filtergebnisses besprochen werden. Neben den bereits erwähnten Beiträgen

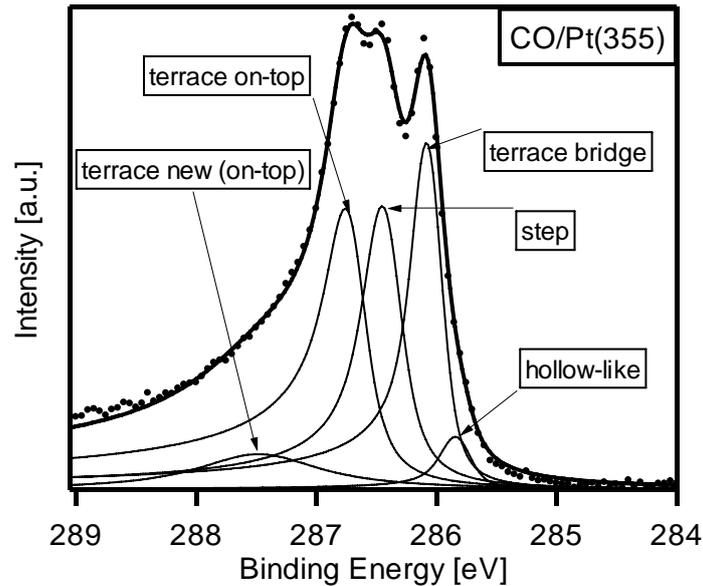


Abb. 5.3: C 1s-XP-Spektrum bei CO-Sättigung auf Pt(355) bei 130 K (Punkte). Als durchgezogene Linien sind die Einzelintensitäten, die durch Fit bestimmt wurden und als dickere durchgezogene Linie die Summe aller Einzelintensitäten dargestellt.

(Terrasse-bridge und Terrasse-on-top; sowie Stufe-on-top) wurde ein weitere Peak bei 285,83 eV mit angepasst. Dieser Beitrag und der bei 287,48 eV sind notwendig, um Spektren bei hoher Bedeckung ausreichend gut wiedergeben zu können. Beide Peaks wurden auch schon für die CO-Adsorption auf der Pt(111)-Oberfläche bei sehr hohen Bedeckungen beobachtet. Bei 285,83 eV wurde bei der Koadsorption von D₂O mit CO ebenfalls Intensität im C 1s-Spektrum detektiert [70]. Diese wurde mit CO-Molekülen, die in dreifach-gebundenen Muldenplätzen („hollow“) adsorbiert sind, erklärt. Auf Pt(355) könnte man sich einen solchen Adsorptionsplatz folgendermaßen vorstellen: Entweder, wie im Falle der Sauerstoffadsorption auf Pt(112) [71] berichtet, als dreifach-gebundener (hollow-ähnlicher) Platz in der Nähe von Stufenkanten. „Hollow-ähnlich“ deswegen, weil hier entweder ein oder sogar zwei Platinatome beinhaltet sind, die die Stufenreihe darstellen und somit eine andere Anzahl an Nächsten-Nachbarn haben als eine Atomreihe aus der Terrassenmitte. Diese Atome sind chemisch also verschieden. Oder, ebenfalls bei Szabo et al. [71] berichtet, CO adsorbiert in einer, in der Stufenebene, vierfach-gebundenen Geometrie. Zumindest der letztgenannte Adsorptionsplatz jedoch kann nicht direkt für die Pt(355)-Oberfläche übernommen werden, da es sich bei Pt(112) um (100)-orientierte Stufen handelt. Es wäre aber ein dreifach-gebundener äquivalenter Adsorptionsplatz denkbar. Der breite Peak bei 287,48 eV wurde von Martin Kinne für die Beschreibung der C 1s-Daten für Pt(111) eingeführt [8]. Im Fall der Pt(111)-Oberfläche tritt dieser Beitrag jedoch nur für Bedeckungen >0,51 ML auf; deutlich zu erkennen ist er sogar erst bei 0,58 ML CO. Dort wird er aufgrund seiner Bindungsenergie, die

am höchsten ist von den insgesamt vier verschiedenen Beiträge im C 1s-Spektrum, die für CO auf Pt(111) beobachtet wurden, einem Satelliten, hervorgerufen durch eine diskrete Änderung der inelastischen Streuwahrscheinlichkeit des *on-top*-Platzes zugeordnet. Eine *hollow*- oder *bridge*-Adsorptionsgeometrie wird ausgeschlossen, da sich die Koordinationszahl von *hollow* über *bridge* zu *on-top* jeweils um eins verringert und man diese Reihenfolge ebenso in der Bindungsenergie (steigend oder fallend) erwartet [72]. Da aber der wenig intensive Beitrag bei 285,83 eV einem *hollow*-Platz zugeschrieben wird, kommt für den bei 287,48 eV erkennbaren Peak nur *on-top* in Frage. Im Folgenden wird dieser Beitrag auch in dieser Arbeit als *neuer-on-top-Zustand* auf der Terrasse (in Abbildung 5.3: terrace new (on-top)) bezeichnet, damit bei einem Vergleich mit der Arbeit von M. Kinne sofort klar wird, von welchem Platz die Rede ist.

In Tabelle 5.1 sind einmal zusammenfassend alle Fitparameter und Skalierungsfaktoren für die unterschiedlichen Adsorptionsplätze des Kohlenmonoxids auf der Pt(355)-Oberfläche gezeigt.

Bindungsenergie [eV]	285,83	286,08 ±0,02	286,43 ±0,02	286,72 ±0,05	287,48
Adsorptionsplatz (Bezeichnung in den Abbildungen)	„hollow- like“	„terrace bridge“	„step“	„terrace on-top“	„terrace new (on- top)“
Adsorptionsplatz (Bezeichnung im Text)	<i>hollow- ähnlich</i>	<i>Terrasse- bridge</i>	<i>Stufe-on-top</i>	<i>Terrasse- on-top</i>	<i>neuer-on- top- Zustand</i>
Lorentzbreite [eV]	0,074	0,070	0,126	0,121	0,597
Asymmetrieparameter α	0,115	0,171	0,143	0,270	0
Skalierungsfaktor	0,433 (bridge)	0,433 (bridge)	0,490 (Mittelwert)	0,548 (on-top)	0,548 (on-top)

Tab. 5.1: Fitparameter und Skalierungsfaktoren der quantitativen Auswertung der C 1s-XPS-Daten zur CO-Adsorption auf Pt(355).

Die Bindungsenergien von *hollow-ähnlich* und *neuer-on-top-Zustand* wurden auf die angegebenen Werte festgehalten. Die angegebenen Werte für *Terrasse-bridge* und *Stufe-on-top* sind Mittelwerte aus verschiedenen Experimenten; der angegebene Fehler spiegelt die Reproduzierbarkeit zwischen den verschiedenen Messzeiten wider. Der Mittelwert für *Terrasse-on-top* ist für CO-Sättigungsbedeckung angegeben; dies wird weiter unten noch ausführlicher besprochen. Die verwendeten Skalierungsfaktoren kommen, wie schon in Kapitel 5.1 zu den Grundlagen erläutert, vom System CO/Pt(111) [8]. Da dort leichte Schwankungen für verschiedene Messzeiten beobachtet wurden (maximale Abweichung für *bridge*: 6 %; maximale Abweichung für *on-top*: 8 %), wurden für die Auswertung der Pt(355)-C 1s-Daten die Skalierungsfaktoren der Messzeit im Dezember 2001 verwendet, da

diese durch viele „Standard-Messungen“ (CO-Adsorption bei 200 K mit beobachtetem $c(4\times 2)$ -LEED-Bild) auf Pt(111) gesichert sind. Außerdem stammen aus dieser Messzeit die meisten in der Dissertation von Martin Kinne verwendeten Daten, was den Vergleich erleichtert. Als Skalierungsfaktoren für die beiden Adsorptionsplätze auf den Terrassen wurden für die C 1s-Daten von Pt(355) die gleichen wie im Falle der Pt(111)-Oberfläche verwendet. Für den *Stufe-on-top*-Platz wurde, aufgrund der Tatsache, dass wir die genaue Adsorptionsgeometrie nicht kennen, der Mittelwert des bridge- und on-top-Skalierungsfaktors verwendet. Für die beiden Terrassenplätze (*Terrasse-bridge* und *Terrasse-on-top*) wurde die Bindungsenergie frei gelassen, d.h. sie wurde iterativ vom Computer angepasst. Denn die Position dieser beiden Peaks bleibt nicht für alle Bedeckungen gleich. Dies ist bei der Pt(111)-Oberfläche ähnlich; es werden Bindungsenergieverschiebungen für die *bridge*- und *on-top*-Plätze von 0,08 bzw. 0,07 eV beobachtet [8].

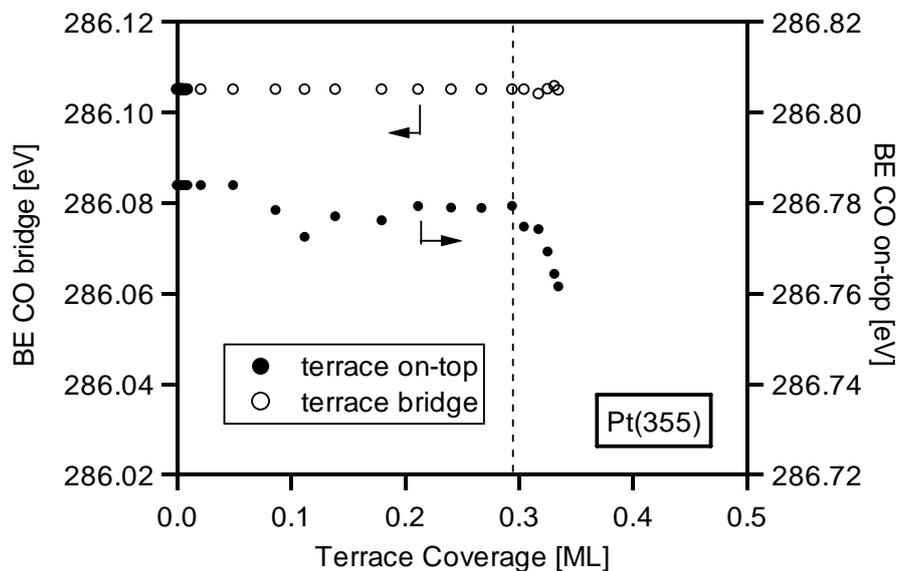


Abb. 5.4: C 1s-Bindungsenergie während der CO-Adsorption bei 140 K, bestimmt durch Anpassen von Linienprofilen. *Terrasse-on-top* (ausgefüllte Symbole) und *Terrasse-bridge* (offene Symbole,) aufgetragen gegen die Terrassenbedeckung. Durch die gestrichelte Linie ist die Terrassenbedeckung markiert, ab der sich die Bindungsenergie des on-top Platzes zu ändern beginnt.

In Abbildung 5.4 sind die Bindungsenergien für die beiden Terrassenadsorptionsplätze während der CO-Adsorption bei 140 K, bestimmt durch Fitten, für unterschiedliche Terrassenbedeckungen gezeigt. Bei kleineren Bedeckungen ($<0,05$ ML) sind die Peaks im C 1s-Spektrum noch nicht ausreichend deutlich zu erkennen, so dass die Bindungsenergie erst bei erkennbarer Position der Terrassenbeiträge variiert wurde. Es ist zu erkennen, dass sich die Bindungsenergie des *Terrasse-bridge*-Platzes nicht mit zunehmender CO-Bedeckung ändert.

Bei dem CO auf *Terrasse-on-top* kann lediglich für Bedeckungen nahe der Sättigung eine Verschiebung um 0,02 eV hin zu niedrigen Energien beobachtet werden. Diese Verschiebung kann mit intermolekularen Wechselwirkungen erklärt werden. Dazu sind in Abbildung 5.5 die Bedeckungen der vier verschiedenen Terrassenplätze gegen die Gesamtterrassenbedeckung aufgetragen.

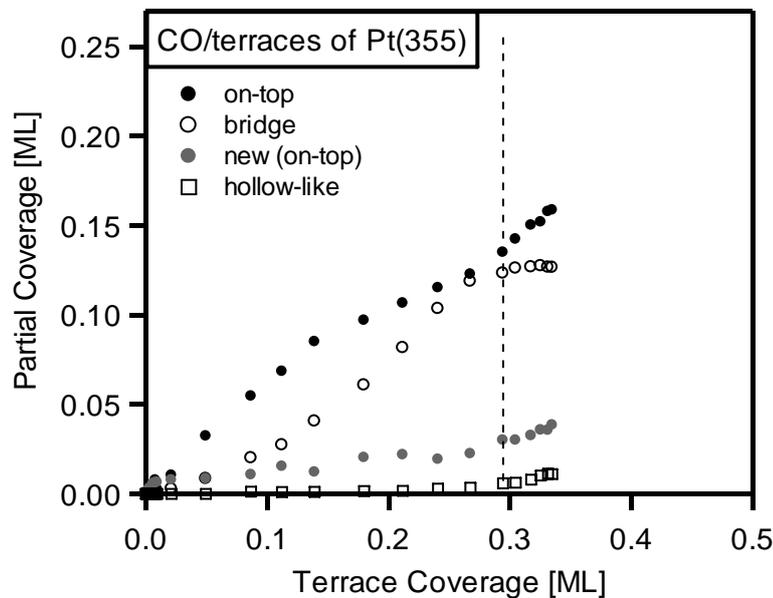


Abb. 5.5: CO-Bedeckung der Terrassenadsorptionsplätze aufgetragen gegen die Terrassen-Gesamtbedeckung. Die gestrichelte Linie ist an der gleichen Stelle wie in Abb. 5.4..

Durch die gestrichelte Linie ist diejenige Terrassenbedeckung markiert, bei der sich die Bindungsenergie des *Terrasse-on-top*-Platzes verschiebt. Man kann ab dieser Linie folgende Veränderungen beobachten: der *hollow-ähnliche* Adsorptionsplatz wird in merkbarer Menge gefüllt, die Besetzung von *Terrasse-bridge* zeigt Sättigungsverhalten und der *Terrasse-on-top*-Platz wird (schon ab 0,27 ML) mit anderer Steigung besetzt. Dass sich diese Veränderungen des Besetzungsverhaltens in der Bindungsenergie des *Terrasse-on-top*-Platzes zeigen, könnte dahingehend gedeutet werden, dass sich die CO-Moleküle für hohe Bedeckungen so anordnen, dass sie sich durch vorrangiges Besetzen der *Terrasse-on-top*-Plätze sehr nahe kommen, wie es auch für stark komprimierte Adsorptionsstrukturen für CO auf Pt(111) schon berichtet wurde [73]. Die Anordnung der CO-Moleküle auf den (111)-Terrassen der Pt(355)-Oberfläche muss aber anders sein als auf der Pt(111)-Fläche, da sich dort ebenfalls die Bindungsenergie des *bridge*-Platzes (um 0,08 eV) mit der Bedeckung verschiebt [8]. Deswegen kann die Umorientierung der CO-Moleküle auf den Terrassen bei hoher Terrassenbedeckung nicht derart gravierend wie auf der Pt(111)-Oberfläche (hier wird teilweise für 1/3 ML CO die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur beobachtet [73]) sein.

O 1s-Spektren

Neben dem C 1s-Bindungsenergiebereich liegt in der O 1s-Region eine weitere Möglichkeit, die CO-Adsorption zu untersuchen. In Abbildung 5.6 sind einzelne O 1s-Spektren ($h\nu = 650$ eV) für ein CO-Adsorptionsexperiment bei 130 K gezeigt.

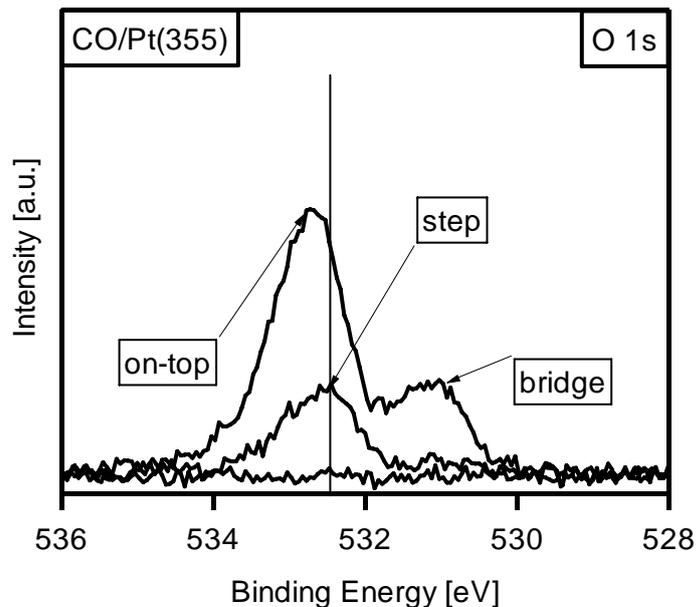


Abb. 5.6: Ausgewählte O 1s-Spektren während der CO-Adsorption auf Pt(355) bei 130 K und einem CO-Druck von $1,6 \cdot 10^{-9}$ mbar. Das Spektrum, in dem nur Stufe-on-top besetzt ist, wurde nach 0,38 L CO aufgenommen; dasjenige für die Sättigungsbedeckung nach 1,84 L CO. Die Intensitätsskala zeigt den gleichen Bereich wie Abb. 5.43., in der die O 1s-Daten für die Pt(322)-Oberfläche gezeigt sind.

Die beiden Beiträge, die bei 531,13 und 532,73 eV zu erkennen sind, stimmen relativ gut mit den angegebenen Werten für die CO-Adsorption auf Pt(111) (531,1 (*bridge*) und 532,8 eV (*on-top*)) [8,9] überein. Der Peak bei 532,55 eV bei kleineren Bedeckungen (hier: nach einer CO-Dosis von 0,38 L) muss demzufolge CO-Molekülen entsprechen, die an den Platinstufen gebunden sind. Bei O 1s-Spektren wurde in Anlehnung an die quantitative Auswertung von Martin Kinne [8] ein Shirley-Untergrund abgezogen, wie dies auch bei den in Abbildung 5.6 gezeigten Daten schon gemacht wurde. Obwohl für die Anwendung dieser Untergrundkorrektur nach Shirley [74] eigentlich etwa 40 eV breite Spektren gemessen werden sollten, damit die Berechnung des Untergrundes korrekt gemacht werden kann, hat diese Korrektur im Fall der O 1s-Datensätze für das System CO/Pt(111) [8] die besseren Ergebnisse als diejenige ohne diese Untergrundkorrektur gebracht. Damit ist hier gemeint, dass es bei der mathematischen Anpassung der Photoemissionslinien („fitten“) zu besseren Übereinstimmungen geführt hat, wenn ein Shirley-Untergrund abgezogen wurde. Aus dem

Grunde der Vergleichbarkeit mit Pt(111) wurde dann natürlich auch bei sämtlichen O 1s-Daten für die gestuften Oberflächen ein Shirley-Untergrund vor der quantitativen Auswertung abgezogen.

5.2.1.2 Quantitative Auswertung der O 1s-Spektren

Aufgrund der großen Linienbreite und der schlechten Statistik wurde schon in den XPS-Untersuchungen auf Pt(111) [8,9] vermieden, diese O 1s-Spektren quantitativ auszuwerten. Die größere Linienbreite von O 1s-Spektren im Vergleich zu C 1s-Spektren wird von Föhlisch et al. [75] hauptsächlich auf die größere Anregung der intramolekularen Streckschwingung für ein Kernloch in einem Sauerstoffatom als in einem Kohlenstoffatom zurückgeführt. Daneben kommt es noch zu einer größeren Halbwertsbreite aufgrund der Lebensdauer (180 meV (O 1s) [76] und 92 meV (C 1s) [77]).

Das Problem ist auf den gestuften Oberflächen umso größer, da zwischen mehr Adsorptionsplätzen (zum einen natürlich die Stufenplätze und die beiden zusätzlichen Plätze, die auf der Pt(111)-Oberfläche nur unter extremeren Bedingungen besetzt werden; siehe Beiträge in den C 1s-Spektren bei 285,83 und 287,48 eV) unterschieden werden muss. Hier soll aber trotzdem die quantitative Analyse der Spektren besprochen werden, da es für die Untersuchung der CO-Oxidation (siehe Kapitel 6) nötig ist, O 1s-Spektren auszuwerten.

Ebenso wie im Fall der C 1s-Spektren wurde auch hier versucht, passende Fitparameter („stepped“-Parameter) zu finden. Diese sind mit denen in der Arbeit von Martin Kinne [8] am häufigsten verwendeten Parametern in Tabelle 5.2 aufgeführt. Auch hier wird

Bindungsenergie [eV]	531,10		532,82		532,56
Adsorptionsplatz	<i>Terrasse-bridge</i>		<i>Terrasse-on-top</i>		<i>Stufe-on-top</i>
	„stepped“-fit	„original“-fit	„stepped“-fit	„original“-fit	„stepped“-fit
Lorentzbreite [eV]	0,502	0,333	0,450	0,465	0,390
Asymmetriefaktor α	0,005	0	0,106	0	0,005
Skalierungsfaktor	1.214	1.723	0.672	1.308	0.672

Tab. 5.2: Fitparameter für die O 1s-Daten.

die für die C 1s-Fitparameter eingeführte Bezeichnung mit „Original“-Fit (Kinne) und „stepped“-Fit (für Pt(355) optimiert) verwendet.

Die Gaußbreite wurde wie auch schon für die C 1s-Daten jeweils für jede Messzeit extra durch Fit der Fermikante zu 250 – 300 meV bestimmt. Wie sich an den oben aufgelisteten

Parametern erkennen lässt, sind die Peaks sehr breit. Deswegen ist es hier, im Gegensatz zu den C 1s-Daten (siehe weiter unten) nur schwer möglich, eine vertrauenswürdige quantitative Auswertung zu liefern. In Abbildung 5.7 sind vergleichend Fitergebnisse gezeigt, erzielt mit beiden in Tabelle 5.2 aufgelisteten Parametersätzen. Die Intensitätsskalen haben jeweils die gleiche Höhe.

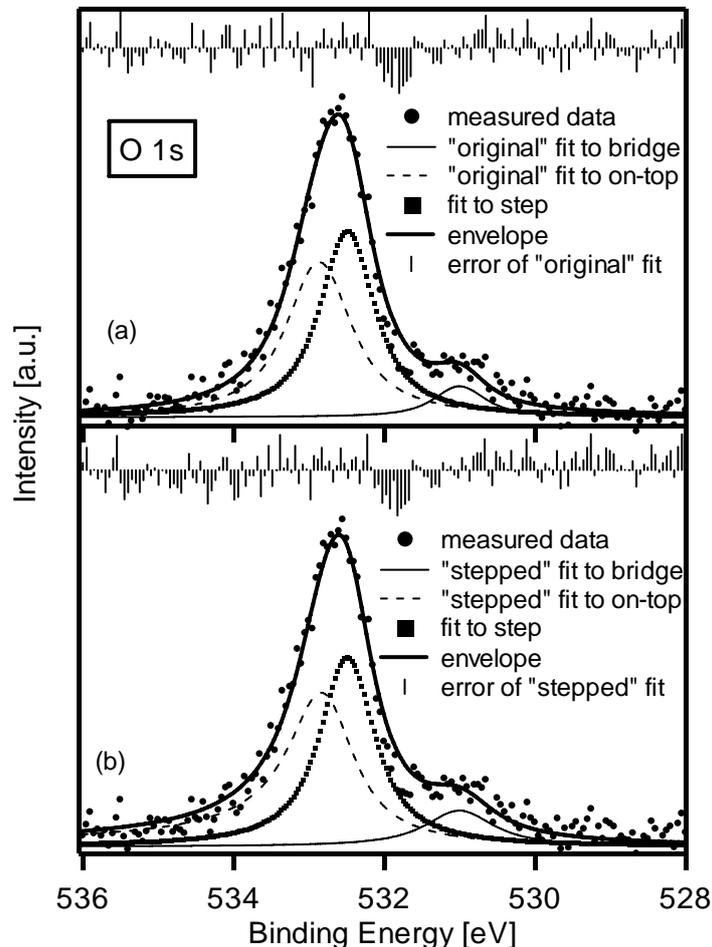


Abb. 5.7: (a) O 1s-Spektrum nach 44 Sekunden der CO-Adsorption bei 130 K. Als gestrichelte Linie ist der Fit nach den „original“-Parametern an den Terrasse-on-top-Beitrag, als durchgezogene Linie der an den Terrasse-bridge-Beitrag und gepunktet derjenige an Stufe-on-top eingezeichnet. (b) Gleiches O 1s-XP-Spektrum mit den Fitergebnissen mit den „gestuften“-Parametern. Jeweils über den Bildabschnitten ist die Abweichung der Umhüllenden von den Messpunkten dargestellt.

Es lassen sich keine allzu großen Unterschiede in der jeweiligen Übereinstimmung der beiden verschiedenen Fitmöglichkeiten feststellen. Der eigentliche Unterschied, den man z.B. in der Gesamtbedeckung, die in Abbildung 5.8 gegen die Adsorptionszeit aufgetragen ist, erkennen kann, rührt von den stark unterschiedlichen Skalierungsfaktoren her. Die Skalierungsfaktoren, die für die „gestufte“ Auswertung verwendet wurden, wurden wie auch im Fall der C 1s-Daten so erhalten, dass Pt(111)-Datensätze mit den „gestuften“ Fitparametern ausgewertet wurden und an diesen Ergebnissen Skalierungsfaktoren so bestimmt wurden, dass die 0,5 ML

CO für die $c(4 \times 2)$ -Adsorbatstruktur erhalten wurden. Wie man aber schon anhand Tabelle 3.4 in Kapitel 3.2 sehen kann, gibt es zum einen wesentlich weniger O 1s-Datensätze pro Messzeit (im Vergleich zu C 1s-Daten, siehe Tabelle 3.3) und zum anderen liegt ein schlechteres Signal-zu-Rausch-Verhältnis verglichen zu C 1s-Daten vor. Aus diesem Grund

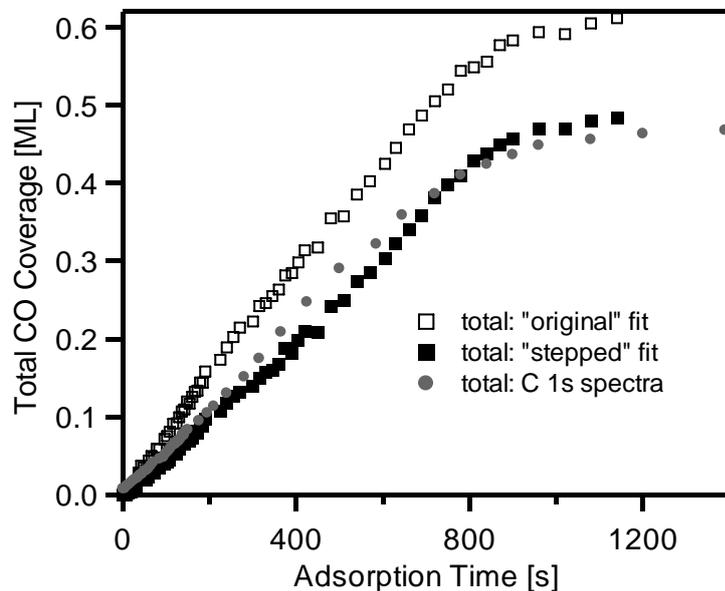


Abb. 5.8: Aus den verschiedenen quantitativen Analysen erhaltene CO-Gesamtbedeckungen aufgetragen gegen die Adsorptionsdauer. Zum Vergleich ist das Ergebnis eines C 1s-XPS-Experimentes mit eingezeichnet.

schwanken die Skalierungsfaktoren, die für die Pt(111)-Oberfläche angegeben werden bis zu 15 % [8].

In der Abbildung 5.8 ist zu erkennen, dass das Ergebnis gemäß der „gestuften“-Auswertung der O 1s-Daten zu einer besseren Übereinstimmung mit dem Ergebnis der „original“-Auswertung der C 1s-Daten eines vergleichbaren CO-Adsorptionsexperimentes führt. Dies ist aber wahrscheinlich Zufall, da die Skalierungsfaktoren für die „original“- und die „gestufte“-Auswertung anhand zweier unterschiedlicher Messzeiten von Pt(111)-Daten ermittelt wurden. Der Zeitpunkt, an dem eine Sättigung der Oberfläche mit CO erreicht ist, wird jedoch für beide Arten der Auswertung der O 1s-Daten sowie auch des C 1s-XPS-Experimentes (aus einer anderen Messzeit) gleich ermittelt.

Es soll hier kurz ein Vergleich des Einflusses der beiden Auswerteprozeduren auf die relevanten Verhältnisse der einzelnen Adsorptionsplätze gezeigt werden. In Abbildung 5.9 sind die Bedeckungen von *Stufe-on-top* und der Gesamtterrassenbedeckung gezeigt, aufgetragen jeweils gegen die Gesamtmenge an CO. Zum leichteren Vergleich sind alle Bedeckungsangaben jeweils auf die maximale Menge an CO normiert.

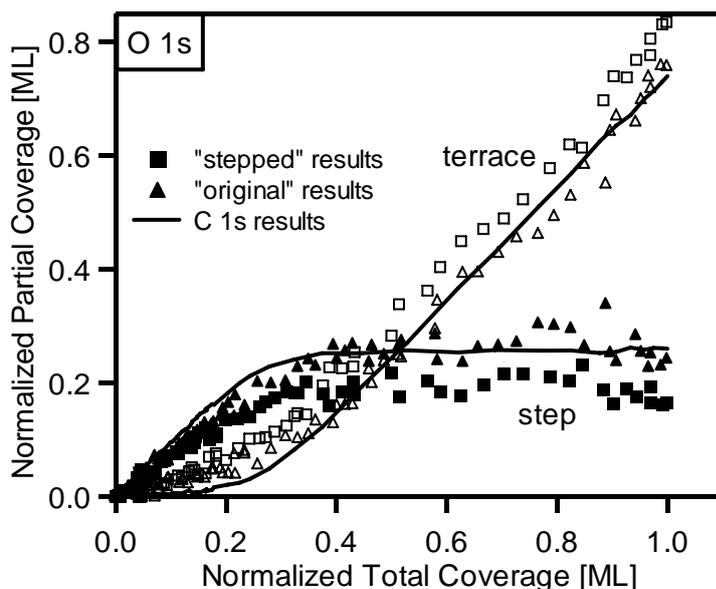


Abb. 5.9: Verteilung der CO-Moleküle zwischen Stufen und Terrassen: Die jeweiligen Bedeckungen aus den verschiedenen Auswerteprozeduren wurden auf ihren Maximalwert normiert und gegen die ebenfalls normierte Gesamtbedeckung aufgetragen.

Die durchgezogenen Linien stellen die Ergebnisse (nach „original“-Fit) einer C 1s-XPS-Studie dar. An den sehr glatten Linien im Vergleich zu den stark schwankenden Punkten, die die O 1s-Ergebnisse darstellen, kann man die Unterschiede in der Statistik sehen. Das prinzipielle Resultat, welches aussagt, dass zuerst Stufenplätze besetzt werden, gefolgt von der Adsorption auf den Terrassen, ist bei beiden Bindungsenergiebereichen sehr vergleichbar. Jedoch ist aufgrund der breiten Linienform im O 1s-Spektrum der Zeitpunkt, an dem die Terrassenadsorption startet, schwierig festzustellen. Es zeigt sich jedoch für die „original“-Auswertung der O 1s-Daten eine bessere Übereinstimmung mit den Ergebnissen der C 1s-XP-Spektren.

In ähnlicher Weise soll nun die Verteilung von CO in den Adsorptionsplätzen auf den Terrassen anhand Abbildung 5.10 verglichen werden. Hier ist zu bemerken, dass für die C 1s-Daten der *hollow*-Platz und der *Terrasse-bridge*-Platz als *bridge* (Peaks bei 285,83 und 286,09 eV im C 1s-Spektrum) und der *Terrasse-on-top*-Platz und der *neue-on-top*-Zustand (Peaks bei 286,8 und 287,48 eV im C 1s-Spektrum) als *on-top* jeweils zusammengefasst wurden. Auch hier sind jeweils normierte Bedeckungen aufgetragen. Sie sind auf die jeweiligen maximalen Terrassenbedeckungen normiert. Neben der auch hier ersichtlichen starken Streuung der Messpunkte kann man jedoch keinen klaren „Favoriten“ bei den beiden Auswerteprozeduren der O 1s-Daten erkennen.

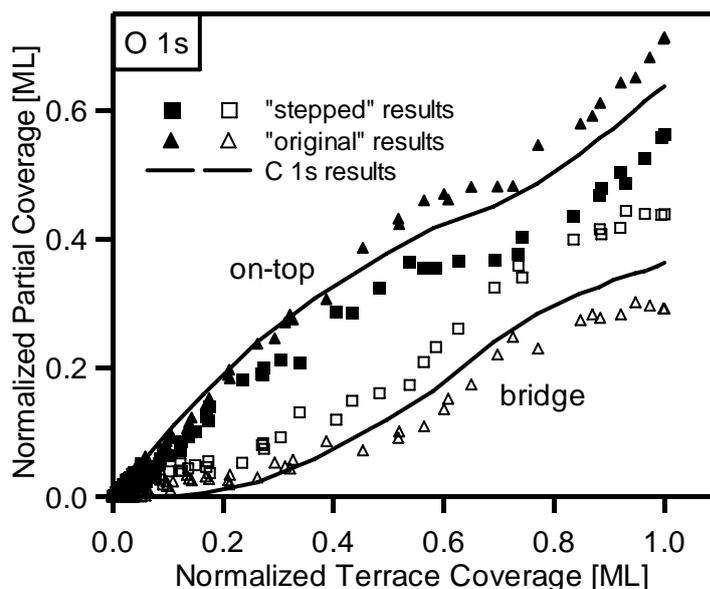


Abb. 5.10: Auf den Maximalwert normierte Bedeckungen der beiden Terrassenadsorptionsplätze, aufgetragen gegen die normierte Terrassenbedeckung für die verschiedenen Auswertungen.

Je nachdem, ob die Gesamtmenge an CO interessiert, oder das Besetzungsverhältnis einzelner Plätze, scheint einmal die „original“- und einmal die „gestufte“-Auswertung besser mit den C 1s-Ergebnissen überein zu stimmen.

Aufgrund derart gravierender Unterschiede in den Ergebnissen, je nach angewandter Auswertung auf die O 1s-Daten, werden die Ergebnisse zur Untersuchung des Adsorptions- und Desorptionsverhaltens von CO auf den beiden gestuften Oberflächen nur anhand der C 1s-XP-Spektren gezeigt. Bei der CO-Oxidation (Kapitel 6) werden ebenfalls C 1s-Daten verwendet, wenn Aussagen über CO getroffen werden sollen. Naturgemäß werden Erkenntnisse über den Sauerstoff aus O 1s-Spektren gezogen.

5.2.1.3 Bedeckungseichung von CO auf Pt(355) mittels C 1s-XPS-Messungen

Bisher wurden schon des Öfteren Bedeckungsangaben in ML angegeben. Wie es zu diesen Angaben kommt, soll in diesem Kapitel erläutert werden. Die Angabe einer absoluten Bedeckung ist für gestufte Oberflächen allgemein ein sehr großes Problem. Bei TPD-Untersuchungen zu CO auf verschiedenen gestuften Platin Oberflächen wurden in den meisten Fällen Werte relativ zur Sättigungsbedeckung angegeben [57,61,62,78,79]. Eine Ausnahme bilden Henderson et al. [80], die einen absoluten Bedeckungswert angeben, der durch TPD-Spektrenvergleich mit der glatten Pt(111)-Oberfläche ermittelt wurde. Diese

Methode ist aber natürlich nur dann möglich, wenn man beide Oberflächen in derselben Apparatur vermisst, was leider nur selten gemacht wird.

Für die vorliegenden C 1s-XPS-Ergebnisse wurde die Bedeckungsangabe folgendermaßen ermittelt: Durch die oben schon ausführlich behandelte Auswertung der Pt(355)-Daten, die nach der gleichen Prozedur wie die der Pt(111)-Daten geschah, war es möglich, vergleichende Bedeckungsangaben zu machen. Was man sich allerdings bewusst machen muss, ist die Tatsache, dass man dadurch Angaben in Adsorbatteilchen pro Substratatom der Pt(111)-Oberfläche erhält. Man erhält also keine Angabe in ML auf die tatsächliche Anzahl der Substratome der Pt(355)-Oberfläche bezogen. D.h. dass man dabei eventuell Platinatome, die aufgrund sterischer Abschirmung (wie zum Beispiel der letzten Terrassenreihe direkt unterhalb der darüber liegenden nächsten Terrasse) für eine CO-Adsorption nicht unbedingt zur Verfügung stehen, bei dieser Angabe mitberücksichtigt.

5.2.1.4 Photoelektronenbeugung und ihr Einfluss auf die Bedeckungsangabe

In diesem Abschnitt soll auf die Auswirkungen der winkelabhängigen Photoelektronenbeugung („photoelectron diffraction, PED“) eingegangen werden. Es wurde bereits in Kapitel 2.4 darauf hingewiesen, dass beide gestuften Oberflächen so in den Probenhalter montiert und während der Messungen ausgerichtet waren, dass ihre makroskopischen Oberflächen senkrecht zum Elektronenenergieanalysator standen. Damit hat man aber für die Terrassen einen um $12,28^\circ$ von 90° abweichenden Winkel.

Von Orita et al. [81] wurde eine Parallelität zwischen der Oberflächennormalen der (111)-Terrassen von Pt(112) und der C-O-Bindungsachse von CO-Molekülen auf den Terrassen mittels DFT-Kalkulationen ermittelt. Für CO-Moleküle auf den Stufen der Pt(112)-Oberfläche wurde von Henderson et al. [69] durch ESDIAD-Untersuchungen und von Orita et al. [81] durch DFT-Rechnungen für Sättigungsbedeckung eine Adsorptionsgeometrie senkrecht zur makroskopischen Oberfläche bestimmt. Diese Erkenntnisse sind in Abbildung 5.11 bildhaft dargestellt.

Wie man sieht, stehen die CO-Moleküle bei *Stufe-on-top* senkrecht zur makroskopischen (355)-Oberfläche (dünne schwarze Linie); die Moleküle auf *Terrasse-bridge* und *Terrasse-on-top* stehen senkrecht auf den (111)-Terrassen (dicke schwarze Linie) und damit bei 12° relativ zur makroskopischen Oberflächennormalen.

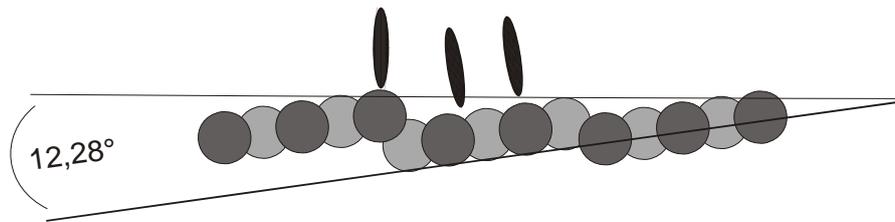


Abb. 5.11: Seitenansicht von Pt(355). Die schwarzen Ellipsoide stellen die CO-Moleküle dar. Man kann die unterschiedlichen Bindungswinkel zur Oberfläche für Stufen und Terrassen erkennen.

Für die Pt(111)-Oberfläche wurden in der Arbeit von Martin Kinne [8] auch winkelabhängige Messungen zur CO-Adsorption durchgeführt. Hierfür wurde eine $c(4 \times 2)$ -CO-Überstruktur präpariert und diese dann mittels C 1s- und O 1s- XP-Spektren bei verschiedenen Polarwinkeln vermessen. In Abbildung 5.12 sind die gemessenen C 1s- bzw. O 1s- Intensitäten der beiden Adsorptionsplätze (*on-top* und *bridge*) und die jeweils daraus

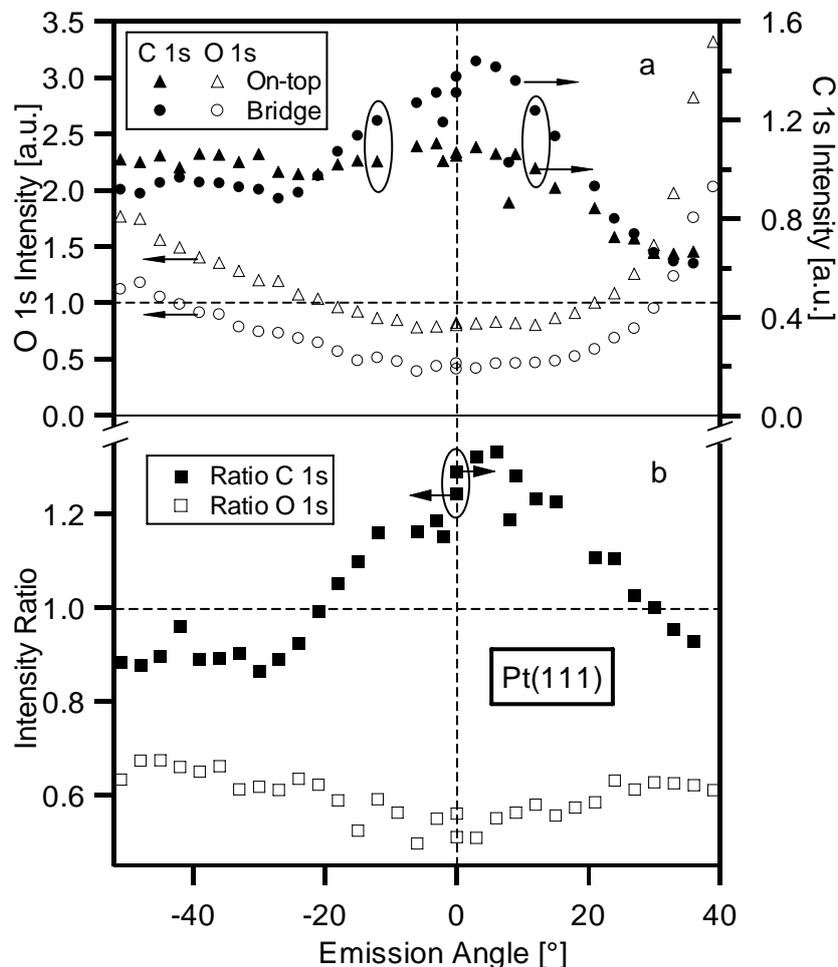


Abb. 5.12: (a) Intensität der O 1s- (linke Achse) und C 1s- (rechte Achse) Beiträge für on-top und bridge in den XP-Spektren für eine $c(4 \times 2)$ -CO-Schicht auf Pt(111) aufgetragen gegen den Emissionswinkel. (b) Verhältnis von bridge zu on-top Beitrag in den O 1s- und C 1s- Spektren, ebenfalls gegen den Emissionswinkel gezeigt [8].

resultierenden Verhältnisse gegen den Polarwinkel aufgetragen. Die Ergebnisse der O 1s-Daten werden hier nicht gesondert besprochen, näheres siehe [8]. Die Messung bei 0°, also bei senkrechter Emission, wurde zweimal durchgeführt, da zuerst die Winkel in positiver Richtung gemessen, anschließend die Pt(111)-Probe wieder auf 0° gestellt und daraufhin die Winkel in negativer Richtung vermessen wurden. Der größere der beiden Werte für das Verhältnis aus *bridge*- zu *on-top*-Intensität gehört zu der Messreihe in positiver Richtung, wie durch die Pfeile verdeutlicht. Der Unterschied zwischen den beiden Verhältnissen muss wohl als Fehler bei der Einstellung des entsprechenden Winkels angegeben werden, wobei die Abweichung vom Mittelwert der beiden nur jeweils ± 2 % beträgt. Die in diesem Fall interessanten C 1s-Intensitäten, gemessen bei den Winkeln 12° und -12°, sind eingekreist. Da für die gestuften Oberflächen nicht bekannt ist, in welche Richtung die Fläche geneigt ist, sind natürlich beide Winkel von Interesse. Um die jeweilige Abweichung in der Intensität der beiden Adsorptionsplätze zu bestimmen, wurde der jeweilige Messpunkt der 0° Messung als Referenz herangezogen. Es kam somit jeweils eine Minderung der gemessenen Intensität für die *on-top*-Spezies um 5 % und für die *bridge*-Spezies um 10 % für die beiden (12° und -12°) Winkel heraus. Diese platzspezifische Photoelektronenbeugung wurde versuchsweise in den Skalierungsfaktoren für die *Terrasse-on-top*- und *Terrasse-bridge*-Plätze auf Pt(355) berücksichtigt. Da es für die CO-Moleküle, die an den Platinstufen von Pt(355) gebunden sind, nicht möglich ist, eigene Skalierungsfaktoren zu bestimmen, wurde hier der Mittelwert der Skalierungsfaktoren für *on-top* und *bridge* gebundenes CO bei einer Messung unter einem Polarwinkel von 0° angenommen (in Anlehnung an Pt(112)). Die Auswirkungen dieser PED-Korrektur sind in Abbildung 5.13 anhand eines CO-Adsorptionsexperimentes bei 130 K und einem CO-Druck von $1,8 \cdot 10^{-9}$ mbar gezeigt. Erkennbare Unterschiede werden erst für Bedeckungen nahe der jeweiligen Sättigungsbedeckung deutlich. Da die gemessenen Intensitäten für die beiden Adsorptionsplätze für CO auf Pt(111) bei einem Polarwinkel von $\pm 12^\circ$ kleiner waren als bei senkrechter Emission, sind natürlich die entsprechenden Skalierungsfaktoren entsprechend größer, um die vorhandene Menge von 0,5 ML CO auf Pt(111) zu erhalten. Durch diese größeren Skalierungsfaktoren erhält man dementsprechend auch eine größere CO-Bedeckung auf den Terrassen der Pt(355)-Oberfläche.

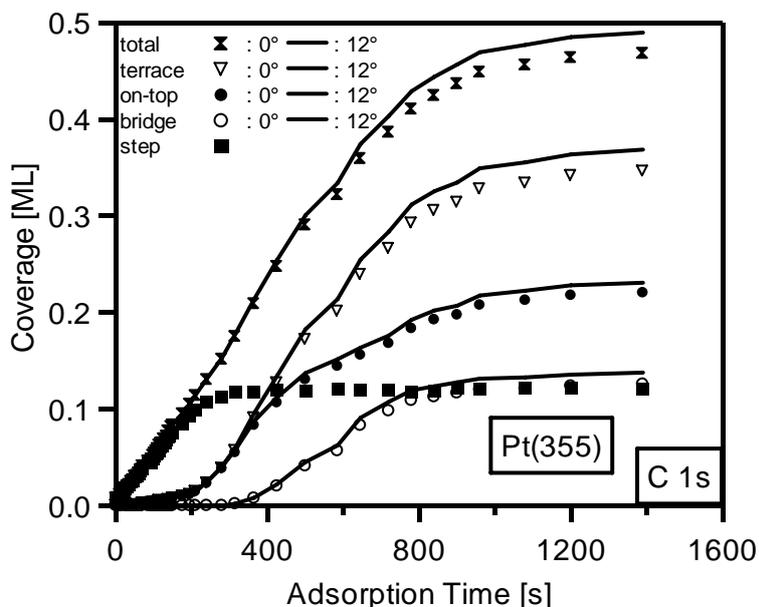


Abb. 5.13: Bedeckungen der Stufen, Terrassen, on-top und bridge Plätze auf den Terrassen, und Gesamtbedeckung gegen die Adsorptionsdauer. Als Symbole gezeigt: Emissionswinkel von 0° ; durchgezogene Linien: Emissionswinkel von 12° .

Die Bedeckungswerte sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst, wobei die Fehlerangaben aus der mehrfachen Wiederholung des gleichen Adsorptionsexperiments bei mehreren Messzeiten, zwischen denen jeweils die Probe neu montiert wurde, stammen.

	Polarwinkel: 0° (keine PED-Korrektur)	Polarwinkel: $\pm 12^\circ$ (mit PED-Korrektur)
Gesamtbedeckung	$0,47 \pm 0,05$ ML	$0,50 \pm 0,05$ ML
Terrassenbedeckung	$0,35 \pm 0,03$ ML	$0,37 \pm 0,03$ ML
<i>Terrasse-on-top</i>	$0,22 \pm 0,02$ ML	$0,23 \pm 0,02$ ML
<i>Terrasse-bridge</i>	$0,13 \pm 0,01$ ML	$0,14 \pm 0,01$ ML
<i>Stufe-on-top</i>	$0,13 \pm 0,02$ ML	$0,13 \pm 0,02$ ML

Tab. 5.3: Bedeckungsangaben für die unterschiedlichen Adsorptionsplätze mit und ohne PED-Korrektur. Die Angabe *Terrasse on-top* umfasst die Peaks bei 286,80 und 287,48 eV; die Angabe *Terrasse bridge* umfasst die Peaks bei 285,83 und 286,09 eV.

Aufgrund der Tatsache, dass der Unterschied in der Bedeckung zwischen der Anwendung dieser PED-Korrektur und dem Weglassen dieser Korrektur noch in dem angegebenen Fehler liegt und es des Weiteren nicht möglich ist, den Winkel, unter dem das CO auf den Platinstufen gebunden ist, verlässlich anzugeben, wurde diese Korrektur im Weiteren nicht angewendet.

5.2.2 Adsorptionsverhalten von CO auf Pt(355) bei niedrigen Temperaturen

Das Adsorptionsverhalten von CO auf der gestuften Pt(355)-Oberfläche wurde mittels verschiedener Methoden untersucht. In diesem Kapitel sollen die Ergebnisse der XPS- und der Haftfaktor-Untersuchungen vorgestellt werden. Das Kohlenmonoxid wurde jeweils bei Oberflächentemperaturen von 84 bis 140 K angeboten. Wenn nicht anders vermerkt, betrug der CO-Druck im Fall der XPS-Untersuchungen (in der Synchrotron-Apparatur; Probenflag geschlossen, d.h. indirekte Adsorption von gestreuten CO-Molekülen) $1,8 \cdot 10^{-9}$ mbar und im Fall der Haftfaktormessungen (in der Molekularstrahl-Apparatur; Probenflag offen, also direkte Adsorption von CO-Molekülen) $7,5 \cdot 10^{-8}$ mbar.

5.2.2.1 Grundlagen zu den XPS-Ergebnissen

Zum leichteren Vergleich ist in Abbildung 5.14 noch einmal die C 1s-Spektrenserie aus Abbildung 5.2 b) gezeigt.

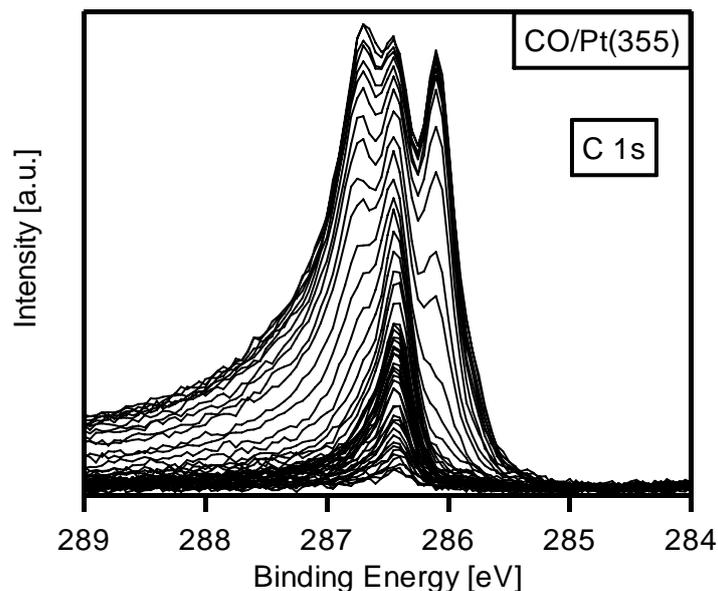


Abb. 5.14: C 1s-Spektren während der Adsorption auf Pt(355) bei 130 K aus Abb. 5.2 b). Der CO-Druck betrug $1,8 \cdot 10^{-9}$ mbar.

Die quantitative Auswertung dieser Spektren nach der in Kapitel 5.1.2.1 beschriebenen Methode (ohne PED-Korrektur) liefert folgendes, in Abbildung 5.15 gezeigtes, adsorptionsplatzspezifisches Ergebnis:

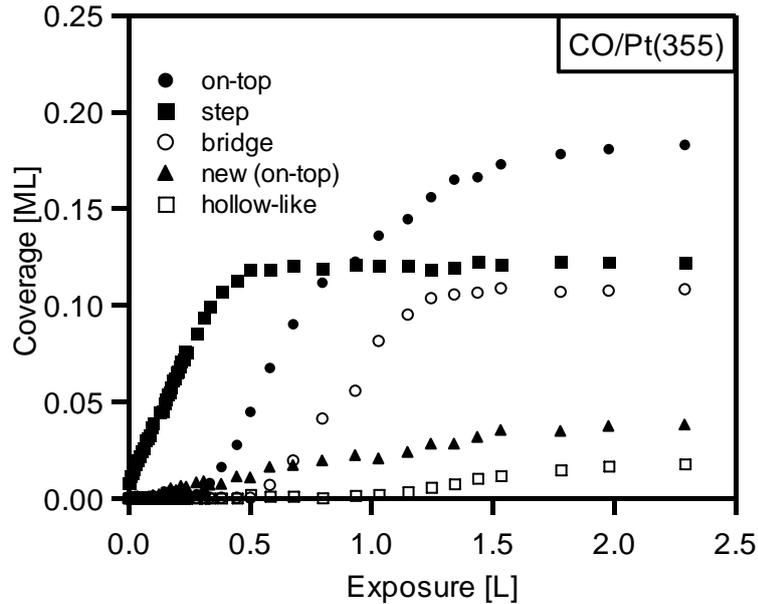


Abb. 5.15: Bedeckungen der Einzelplätze gegen die CO-Dosis vom obigen (Abb. 5.14) Adsorptionsexperiment.

Für ein einzelnes CO-Adsorptionsexperiment ist es trotz der in Kapitel 3 erwähnten Druckbestimmungsproblematik möglich, die Bedeckungen als Funktion der Dosis aufzutragen. Es werden zuerst die Platinstufen besetzt. Dies ist in Übereinstimmung mit der Literatur, wo für stufengebundenes CO auf mehreren gestuften Platin-Oberflächen eine höhere Bindungsenergie als für CO auf Terrassenplätzen mittels einer Kombination aus TPD- mit IRAS-, ESDIAD- oder EELS-Untersuchungen ermittelt wurde [49,57,60,62]. Die weitere CO-Adsorption findet nach Sättigung der Stufenplätze auf den Terrassen statt. Hier werden die *Terrasse-on-top*- vor den *Terrasse-bridge*-Plätzen besetzt, was ebenfalls für die Pt(111)-Fläche [8,9], sowie verschiedene gestufte Oberflächen mit (111)-orientierten Stufen und Terrassen mehrmals in der Literatur [49,57,60,62] berichtet wurde. Für die restlichen beiden Beiträge im C 1s-Spektrum gibt es keinen direkten Literaturvergleich, da es keine entsprechenden Messungen gibt. Die Besetzung des *neuen-on-top*-Zustandes (oder Satellit des *on-top*-Beitrages, hervorgerufen durch eine diskrete Änderung der inelastischen Streuwahrscheinlichkeit des *Terrasse-on-top*-Platzes) auf der Terrasse startet gleichzeitig mit der Besetzung des „normalen“ *Terrasse-on-top*-Platzes und erreicht maximal eine Bedeckung von 0,04 ML. Die Schulter im C 1s-Spektrum bei einer Bindungsenergie von 285,83 eV, die auch auf Pt(111) während der Koadsorption von CO auf eine Bilage D₂O bei 125 K [8,70] beobachtet wird, tritt dort gleichzeitig mit der Besetzung von *on-top*-Plätzen auf. Hier hingegen ist dies der am letzten besetzte Adsorptionsplatz. Es wäre natürlich auch eine Bindungsenergieverschiebung eventuell von auf den Terrassen gebundenen CO-Molekülen denkbar, welche durch intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen CO-

Molekülen hervorgerufen wird. Die kleinere C 1s-Bindungsenergie hingegen spricht aber eher für eine höhere Koordination (dreifach gebunden) des CO-Moleküls (siehe [72] und darin enthaltene Referenzen). Die Bedeckung dieses Platzes erreicht maximal 0,02 ML CO.

Aufgrund dieser mannigfaltigen Bindungsmöglichkeiten des Kohlenmonoxids auf dieser Oberfläche war es interessant zu untersuchen, ob es möglich ist, dieses Besetzungsverhalten durch erhöhten CO-Druck auf die Oberfläche zu variieren.

5.2.2.2 Druckabhängigkeit der CO-Adsorption bei niedrigen Temperaturen

Durch die Kombination des Überschalldüsenmolekularstrahls mit hochaufgelöster XP-Spektroskopie ist es möglich, bei ausreichend schnellen Messungen, das Besetzungsverhalten von CO auf Pt(355) bei 130 K in einem Druckbereich von $1,8 \cdot 10^{-9}$ (indirekte Adsorption aus dem Hintergrund) bis $8,8 \cdot 10^{-7}$ mbar zu untersuchen.

Im Folgenden soll gezeigt werden, wie sich die CO-Moleküle bei gegebener Gesamtbedeckung auf die einzelnen Adsorptionsplätze aufteilen. In Abbildung 5.16 werden die Bedeckungen auf den Stufen und auf den Terrassen als Funktion der Gesamtbedeckung gezeigt.

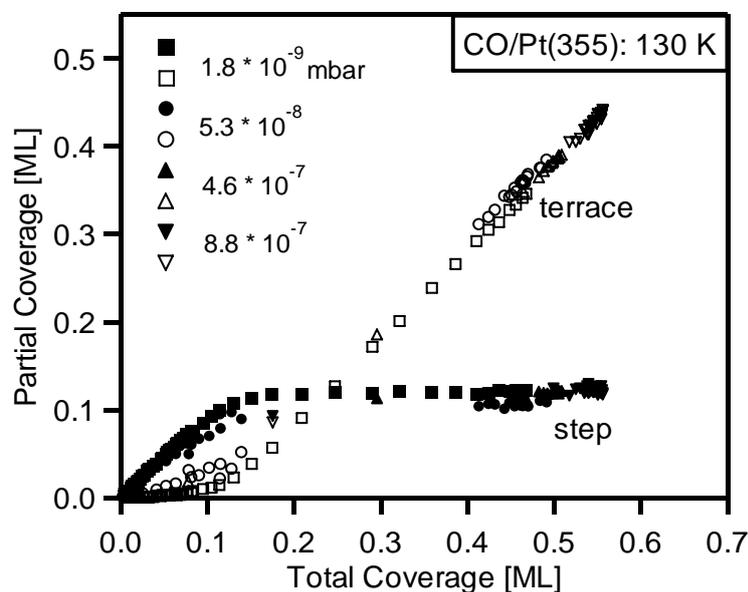


Abb. 5.16: Verteilung der CO-Moleküle zwischen Stufen und Terrassen als Funktion der jeweiligen Gesamtbedeckung für die verschiedenen Drücke.

Für niedrige Gesamtbedeckungen ist eine Aussage über die Druckabhängigkeit schwierig, da teilweise nur wenige Datenpunkte vorhanden sind. Bei der Messung mit einem CO-Druck von $5,3 \cdot 10^{-8}$ mbar sind jedoch genügend Messpunkte vorhanden, um zu erkennen, dass die Besetzung der Terrassen bei kleineren Gesamtbedeckungen beginnt, verglichen zur indirekten

Adsorption (bei $1,8 \cdot 10^{-9}$ mbar). Es ist scheinbar die Diffusion zwischen den Adsorptionsplätzen nicht immer schneller als die Adsorption. Die Kurven nach dem Schnittpunkt von Stufen- und Terrassen-Bedeckung liegen jedoch übereinander. Das Besetzungsverhältnis für die jeweilige Sättigungsbedeckung ist jedoch schon vom Druck abhängig, da die Bedeckung der Stufenreihen sich als konstant für alle Drücke erweist, wohingegen die Bedeckung auf den Terrassen mit steigendem Druck zunimmt. Dieses Verhalten konnte auch mittels TPD-Untersuchungen verifiziert werden. Diese und Haftfaktormessungen nach der King & Wells-Methode [6,7] sind in Kapitel 5.2.4.3 gezeigt.

In Abbildung 5.17 ist die Bedeckung auf *Terrasse-on-top* und *Terrasse-bridge* als Funktion der Gesamt-Terrassenbedeckung dargestellt.

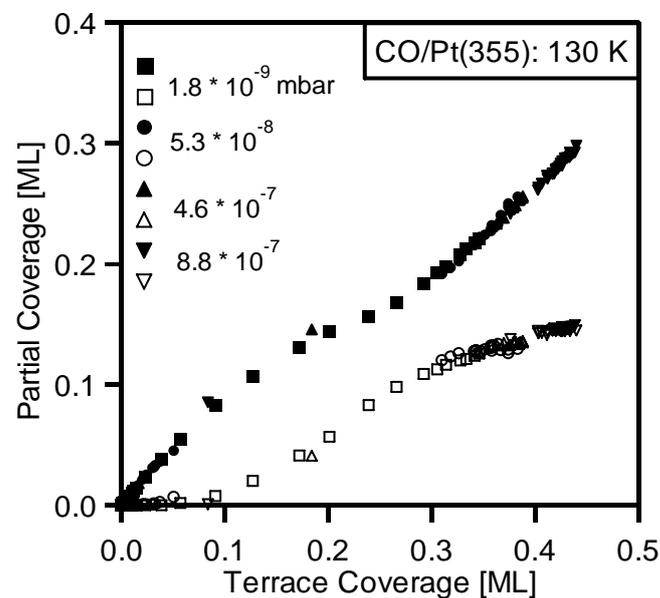


Abb. 5.17: Platzbesetzung auf den Terrassen von Pt(355) bei 130 K und Drücken von $1,8 \cdot 10^{-9}$ – $8,8 \cdot 10^{-7}$ mbar.

Auf den Terrassen kann, im Gegensatz zur Verteilung zwischen Stufen und Terrassen, kein druckabhängiger Unterschied in dem Adsorptionsverhalten festgestellt werden. Bei der Sättigungsbedeckung auf den Terrassen kann für $8,8 \cdot 10^{-7}$ mbar eine Sättigung der Bedeckung der *Terrasse-bridge*-Plätze festgestellt werden, während die Bedeckung auf *Terrasse-on-top* weiterhin ansteigt. Dieses Verhalten auf den (111)-Terrassen ist damit genauso wie auf der Pt(111)-Oberfläche bei 109 K [8,9].

5.2.2.3 Druckabhängigkeit anhand von Haftfaktor- und TPD-Untersuchungen

Diese Untersuchungen wurden im Rahmen der von mir mitbetreuten Diplomarbeit von Nicole Fritsche und der Bachelorarbeit von Daniel Kiessling durchgeführt. Dort ist auch die Auswertung und Bearbeitung der Daten beschrieben [44,82].

Bei einer Proben temperatur von 85 K wurde CO mittels Molekularstrahl mit Drücken von $7,5 \cdot 10^{-8}$ – $3,5 \cdot 10^{-7}$ mbar der Oberfläche angeboten. In Abbildung 5.18 sind die Haftfaktorverläufe für die verschiedenen CO-Drücke als Funktion der Adsorptionszeit aufgetragen.

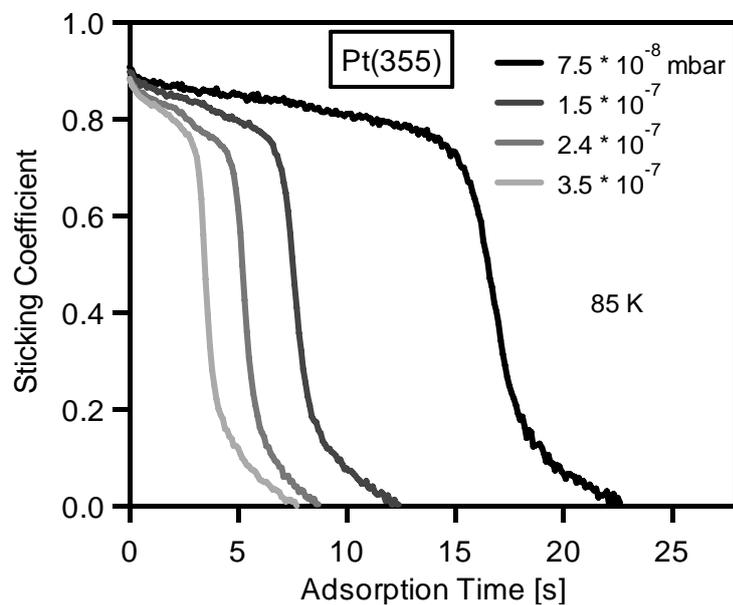


Abb. 5.18: Haftfaktorverläufe bei 85 K von der CO-Adsorption auf Pt(355) für CO-Drücke von $7,5 \cdot 10^{-8}$ – $3,5 \cdot 10^{-7}$ mbar [44].

Der Anfangshaftfaktor S_0 für eine Bedeckung von Null liegt bei $0,91 \pm 0,02$. Dieser Wert ist damit genauso groß wie der Haftfaktor auf Pt(111) [8], der in der gleichen Apparatur gemessen wurde und deswegen gut vergleichbar ist. Dieser Wert liegt über dem Wert von 0,83, der von Liu et al. [83] für Pt(111) bestimmt wurde, was aber vermutlich daran liegt, dass dort ein Kapillardosierer verwendet wurde. Durch den hohen CO-Druck ist die Dauer zum Erreichen der Sättigung (hier als starker Abfall des Haftfaktors bis auf Null zu erkennen) für steigende Drücke immer kürzer.

In Abbildung 5.19 sind die jeweils direkt im Anschluss an die Haftfaktormessung aufgenommenen TPD-Spektren gezeigt. Man kann hier zwei Desorptionspeaks erkennen: einen bei 400 K und einen weniger intensiven bei 505 K. In Übereinstimmung mit der Literatur [8,84,85] kann man den Niedertemperaturpeak der Desorption von den Terrassen

und den Beitrag bei 505 K der Desorption von den Stufen zuordnen. Wie bereits bei den XPS-Untersuchungen (siehe Abbildung 5.17) zu erkennen, bleibt auch hier die Menge an CO, das auf Stufenplätzen gebunden ist, für steigenden CO-Druck konstant. Dagegen steigt nur die Bedeckung auf den Terrassen an. Der Anstieg in der Terrassenbedeckung beträgt 7 %, wenn man für eine grobe Auswertung die Spektren mit zwei Gauß-Funktionen anfittet. Für den vergleichbaren Druckanstieg bei den XPS-Messungen (siehe Abbildung 5.16 von $5,3 \cdot 10^{-8}$ bis $4,6 \cdot 10^{-7}$ mbar) ergibt sich ein Anstieg der Terrassenbedeckung von 4 %. Es ist also möglich, durch Druckerhöhung zusätzliche CO-Moleküle auf den Terrassen zu deponieren und somit hochkomprimierte Adsorbatanordnungen zu erzeugen. Bei diesen Messungen wurde allerdings nicht immer die gleiche CO-Dosis angeboten, da für alle Drücke immer 100 Sekunden adsorbiert wurde.

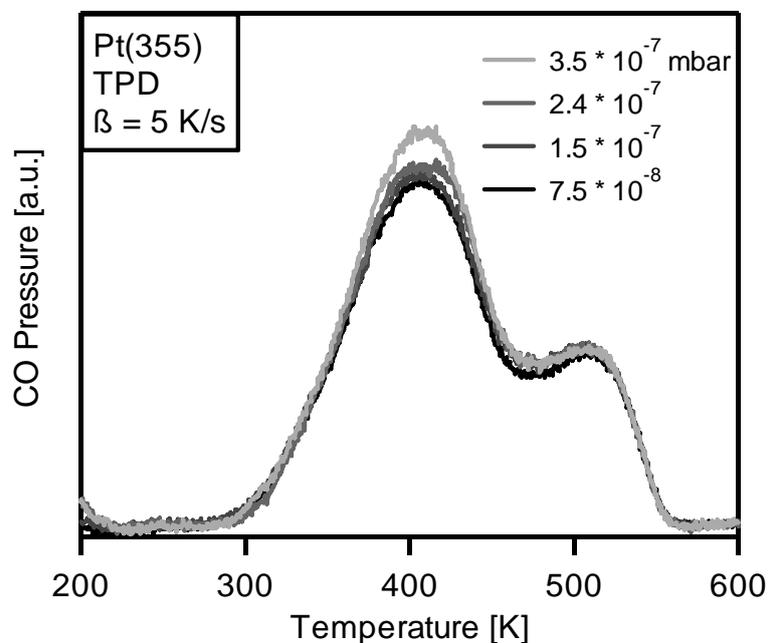


Abb. 5.19: TPD-Spektren, die jeweils im Anschluss an die in Abb. 5.18. gezeigten Haftfaktormessungen aufgenommen wurden [82].

Verglichen mit Pt(111) liegt aber auch schon bei der Adsorption aus dem Hintergrund eine dichtere (komprimierte) Anordnung auf der Oberfläche vor. Dies kann man anhand des „neuen Zustands“, der im C 1s-XP-Spektrum bei 287,48 eV erscheint, sehen. Dieser war bei Pt(111) nur für Bedeckungen größer 0,51 ML (deutlich sogar erst ab 0,58 ML) notwendig, um das Spektrum ausreichend zu beschreiben. Bei Pt(355) wird er aber schon weit unterhalb der Sättigungsbdeckung benötigt, um die Form der Spektren wiederzugeben.

5.2.2.4 Verteilung des CO auf Stufen und Terrassen bei niedrigen Temperaturen

Hier soll die bereits beschriebene Verteilung der CO-Moleküle zwischen Stufenplätzen und Terrassenplätzen eingehender besprochen werden. Dazu wurden Haftfaktor-Messungen und bedeckungsabhängige TPD-Messungen durchgeführt und durch letztgenannte indirekt die Wahl der Skalierungsfaktoren zur quantitativen Analyse der XPS-Daten bestärkt.

In Abbildung 5.20 sind Haftfaktormessungen auf Pt(111) und Pt(355) gezeigt. Bei beiden Messungen wurde CO mit einem Druck von $7,5 \cdot 10^{-8}$ mbar bei 90 K angeboten. Die Fläche unter dem Haftfaktorverlauf ist ein Maß für die CO-Bedeckung auf der Oberfläche.

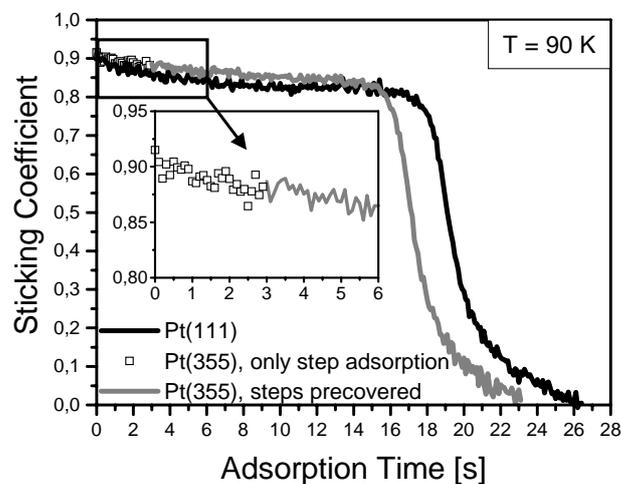


Abb. 5.20: Haftfaktorverlauf von CO auf Pt(111) (schwarze Linie) bei 90 K. Der Haftfaktorverlauf auf Pt(355) (ebenfalls bei 90 K) ist unterteilt gezeigt: Als offene Vierecke ist die Adsorption in den ersten drei Sekunden („Stufenadsorption“) dargestellt; die weitere Adsorption bis zur Sättigung ist als graue Linie zu sehen.

Für Pt(111) ist bekannt, dass bei einer Adsorptionstemperatur von 200 K eine Bedeckung von 0,5 ML CO erhalten wird [9,86-88]. Aus dem Vergleich einer Haftfaktormessung bei 200 K und einer ähnlich zu der in Abbildung 5.20 gezeigten bei 90 K, kann man die Bedeckung bei 90 K auf Pt(111) ermitteln. Ein solcher Vergleich liefert eine Bedeckung von 0,63 ML. Der Flächenvergleich der beiden in Abbildung 5.20 gezeigten Verläufe für Pt(355) und Pt(111) ergibt schließlich eine Bedeckung von 0,57 ML auf Pt(355).

Durch XPS-Experimente bei einem vergleichbaren CO-Druck ($5,3 \cdot 10^{-8}$ mbar) ist bekannt, dass auf Pt(355) bei dieser Temperatur innerhalb der ersten drei Sekunden CO-Moleküle nur auf Stufenadsorptionsplätzen gefunden werden [44]. Deshalb wurde bei den Haftfaktormessungen folgendes ausprobiert, um den Haftfaktor von Stufen und Terrassen getrennt bestimmen zu können: Zuerst wurde für drei Sekunden CO adsorbiert und die Adsorption dann unterbrochen. Im Anschluss wurde einmal die Temperatur auf 90 K

gehalten, um dann nochmals CO anzubieten, bis die Sättigung erreicht wurde; in einem anderen Experiment wurde nach der drei Sekunden dauernden Adsorption auf 350 K geheizt, um sicherzustellen, dass sich die CO-Moleküle definitiv an den Stufen befinden, und ebenfalls die Adsorption bis zur Sättigung weiter fortgeführt. Das letztgenannte Experiment ist in Abbildung 5.20 als zusammengesetzter Haftfaktorverlauf für Pt(355) gezeigt. Man kann überhaupt keinen Unterschied im Haftfaktorverlauf zwischen der „Stufenadsorption“ und derjenigen auf den Terrassen erkennen. Man muss allerdings in Betracht ziehen, dass auf Pt(355) lediglich 20 – 25 % der Gesamtoberfläche aus Stufenreihen bestehen. Da der Haftfaktor für die Pt(111)-Oberfläche ($S_0 = 0,91$) schon so groß ist, kann ein Unterschied zwischen den Stufen und Terrassen nicht mehr ermittelt werden, da er im Fehlerbereich zu erwarten wäre. Der für dieses Experiment interessante Bereich ist in Abbildung 5.20 als Nebenbild vergrößert dargestellt.

Das Adsorptionsverhalten auf Pt(355), getrennt nach Stufen- und Terrassen-Adsorption, wurde auch mittels bedeckungsabhängigen TPD-Messungen untersucht. Dazu wurden steigende Mengen von CO der Oberfläche bei 90 K angeboten und jeweils ein TPD-Spektrum aufgezeichnet. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.21 b) gezeigt. Zum Vergleich ist ein Spektrum von Pt(111) nach der Adsorption bei 200 K in Bildabschnitt a) dargestellt.

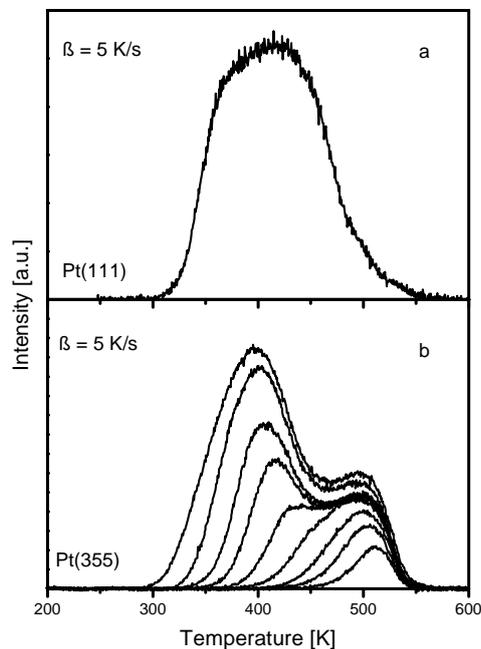


Abb. 5.21: (a) TPD-Spektrum von CO/Pt(111) bei 200 K adsorbiert. (b) TPD-Spektrenserie mit ansteigenden CO-Bedeckungen auf Pt(355). Die Adsorptionstemperatur betrug hier 90 K. In a) und b) wurde mit einer linearen Heizrate von 5 K/s geheizt.

Für geringe Mengen CO entwickelt sich im TPD-Spektrum zuerst der Hochtemperaturpeak bei 505 K, der der Desorption von Stufenadsorptionsplätzen zugeordnet wird. Man kann die asymmetrische Form dieses Peaks erkennen.

Auch anhand von TPD-Spektren ist es, wie bereits erwähnt, durch Vergleich möglich, die Bedeckung auf der Pt(355)-Oberfläche zu bestimmen. Dieser Vergleich ergibt eine CO-Sättigungsbedeckung auf Pt(355) von 0,50 ML.

Um Aussagen über die Menge an CO-Molekülen machen zu können, die sich jeweils auf den Stufen und den Terrassen befinden, wurde eine asymmetrische Pseudo-Voigt Funktion [89] an die Daten angefitet und das Ergebnis auf die Fläche des Spektrums der gesättigten Oberfläche normiert. Ein Beispiel eines solchen Fits ist in Abbildung 5.22 für die gesättigte Oberfläche gezeigt.

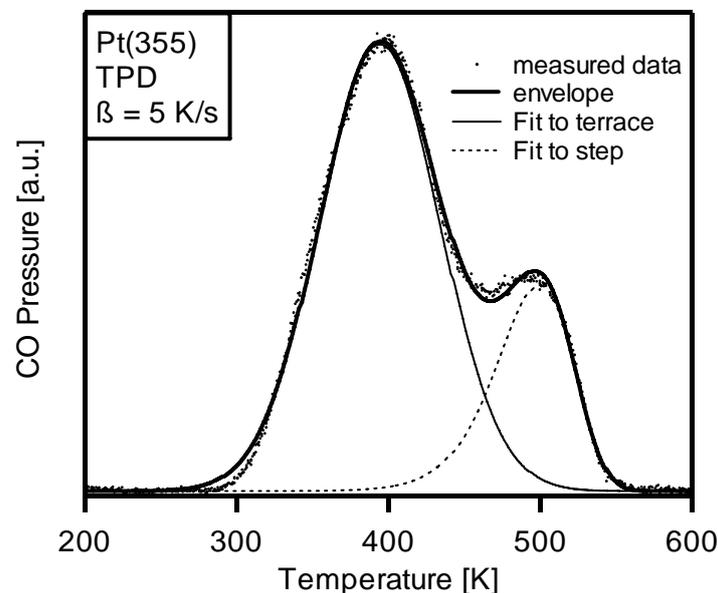


Abb. 5.22: TPD-Spektrum einer gesättigten CO-Schicht auf Pt(355) inklusive der angefiteten Pseudo-Voigt Funktionen für den Anteil der auf den Terrassen und auf den Stufen gebundenen CO-Moleküle.

Die Datenpunkte werden ausreichend gut durch diese Funktion beschrieben.

Durch die bedeckungsabhängigen TPD-Experimente ist also offensichtlich, dass zumindest während des Heizens sich kleine CO-Mengen ausschließlich an Stufenplätzen befinden. Durch Vergleich der Auswertung dieser Experimente mit XPS-Daten, die während der CO-Adsorption bei 130 K erhalten wurden, soll festgestellt werden, ob diese Verteilung auch für niedrige Temperaturen gilt. Dieser Vergleich ist in Abbildung 5.23 gezeigt. Dargestellt sind die Ergebnisse der quantitativen Analyse des C 1s-XPS-Experiments bei $5,3 \cdot 10^{-8}$ mbar aus Abbildung 5.16, normiert auf die maximale Bedeckung und die ebenfalls normierten Ergebnisse der bedeckungsabhängigen TPD-Untersuchungen.

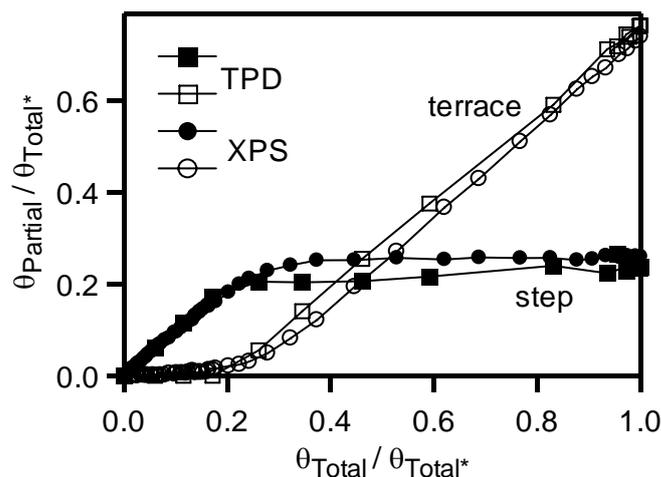


Abb. 5.23: Auftragung der Ergebnisse der quantitativen Analyse der bedeckungsabhängigen TPD- und XPS-Experimente: Es wurde jeweils die Intensität des Stufenbeitrages und des Terrassenbeitrages auf den jeweiligen Maximalwert normiert und dies gegen die ebenfalls normierte Gesamtintensität aufgetragen.

Man kann eine sehr gute Übereinstimmung beider Experimente feststellen. Dies bedeutet, die Besetzungszahlen der CO-Moleküle sind auch schon bei der Adsorption bei niedrigen Temperaturen im Gleichgewichtszustand, es ist also keine thermische Energie (die während des TPD-Experimentes zur Verfügung stehen würde) nötig, damit man diese Verteilung auf der Oberfläche erhält. Des Weiteren ergibt sich aus diesem Vergleich, dass die Wahl des Skalierungsfaktors für die Stufenbeiträge (Mittelwert von *Terrasse-on-top* und *Terrasse-bridge*) zum gleichen Besetzungsverhalten wie die quantitative Auswertung der TPD-Spektren führt.

5.2.2.5 Druckabhängigkeit der CO-Adsorption bei 200 K

Anhand von XPS-Messungen soll nun die Druckabhängigkeit der CO-Adsorption bei 200 K untersucht werden. Diese Temperatur ist insofern interessant, da nur bei 200 K auf Pt(111) nach CO-Adsorption eine geordnete Adsorbatstruktur ($c(4 \times 2)$) erhalten wurde. Deswegen soll hier direkt das Adsorptionsverhalten auf Pt(111) und Pt(355) miteinander verglichen werden.

Auf Pt(111) wurden verschiedene Sättigungsbedeckungen für unterschiedliche Substrattemperaturen festgestellt [8]. Dort wurde für 175 K das absolute Maximum mit 0,66 ML erreicht; bei 200 K betrug die Bedeckung 0,64 ML. Auf Pt(355) liegt die Gesamtbedeckung bei 130 K bei 0,56 ML; bei 175 K bei 0,60 ML und bei 200 K bei 0,59 ML. Demnach liegt auf Pt(355), ebenso wie bei Pt(111) [8], das Maximum bei 175 K.

Die Verteilung der CO-Moleküle zwischen Stufen und Terrassen ist in Abbildung 5.24 als Funktion der Gesamtbedeckung dargestellt. Auch gilt wieder, dass für kleine

Gesamtbedeckungen nur schlecht eine Aussage getroffen werden kann, da für höhere Drücke nur sehr wenige Datenpunkte vorhanden sind. Die Kurven liegen nach dem Schnittpunkt der Stufen- und Terrassenbedeckung genau übereinander. Es wird also keine druckabhängige Veränderung des Adsorptionsverhaltens beobachtet.

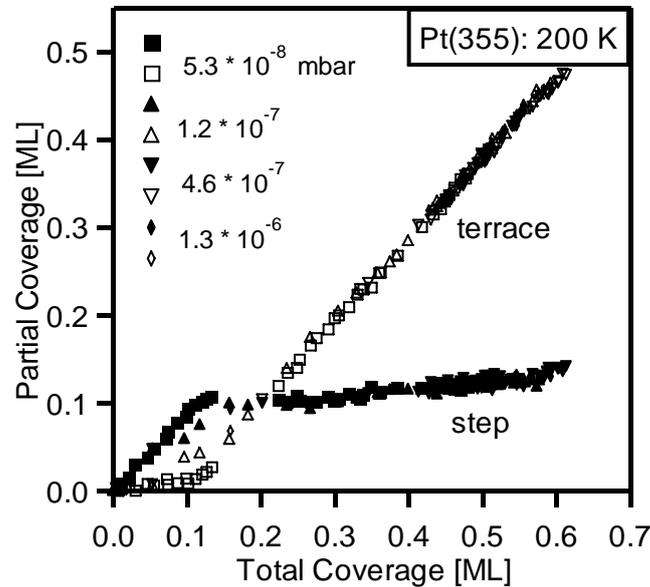


Abb. 5.24: Verteilung der CO-Moleküle zwischen den Stufen und Terrassen als Funktion der Gesamtbedeckung bei einer Adsorptionstemperatur von 200 K für CO-Drücke von $5,3 \cdot 10^{-8}$ bis $1,3 \cdot 10^{-6}$ mbar.

Beim Betrachten der Stufenbedeckung nahe der Sättigungsbedeckung kann man den Eindruck bekommen, es gäbe einen leichten Anstieg (+0,01 ML) für höhere Drücke. Dies liegt aber ausschließlich an der Messung bei $4,6 \cdot 10^{-7}$ mbar und dort nur an den letzten zwei Messpunkten; somit kann dies nicht als tatsächlicher Trend ausgemacht werden.

Besonders interessant ist der Vergleich des CO-Adsorptionsverhaltens auf den Terrassen mit dem auf Pt(111). Denn dort lässt sich direkt der Einfluss der Stufen oder der Reduktion der freien (111)-Fläche beobachten. Dazu sind in Abbildung 5.25 jeweils die *on-top*- und *bridge*-Platzbedeckungen als Funktion der Gesamt- bzw. Terrassen-Bedeckung für Pt(111) (in a)) und Pt(355) (in b)) aufgetragen. Damit man beide Auftragungen direkt miteinander vergleichen kann, wurden beide Bedeckungen normiert. Als Normierungsgrundlage diente jeweils die Messung bei einem Druck von $5,3 \cdot 10^{-8}$ mbar. Bei diesem Druck und einer Temperatur von 200 K wird auf Pt(111) eine Sättigungsbedeckung von 0,52 ML bestimmt. Damit die Auftragung in Einklang mit der dort ebenfalls beobachteten $c(4 \times 2)$ -Struktur mit gleicher Bedeckung von 0,25 ML für beide Adsorptionsplätze steht, wurde diese Messung auf 0,50 ML normiert. Dies entspricht 96 % der gemessenen Bedeckung. Diese 96 % wurden auch für die Messung bei gleichem Druck

auf Pt(355) zur Normierung herangezogen, da durch die Haftfaktormessungen gezeigt werden konnte, dass der gleiche Haftfaktor auf beiden Oberflächen vorliegt. Alle anderen Messungen wurden dann auf diese bezogen.

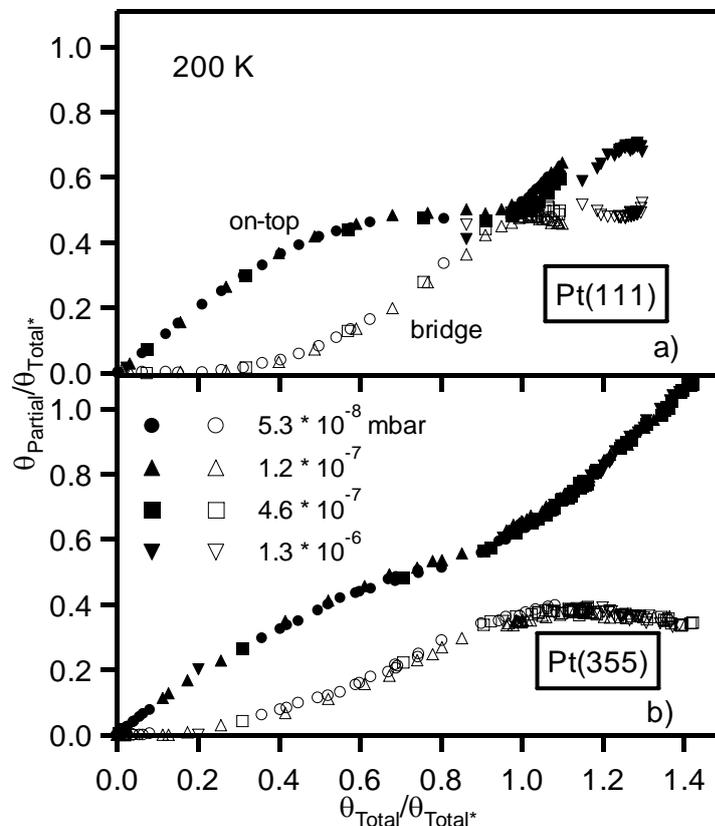


Abb. 5.25: (a) Verteilung der CO-Moleküle auf on-top und bridge Plätze der Pt(111)-Oberfläche bei 200 K. (b) Verteilung der CO-Moleküle auf on-top und bridge Plätze auf den Terrassen der Pt(355)-Oberfläche bei 200 K. Beiden Oberflächen wurde CO bei Drücken von $5,3 \cdot 10^{-8}$ bis $1,3 \cdot 10^{-6}$ mbar angeboten. Die Bedeckungen wurden für beide Oberflächen auf die Messung bei $5,3 \cdot 10^{-8}$ mbar normiert (näheres siehe Text).

Für beide Oberflächen lässt sich keine Druckabhängigkeit für das Adsorptionsplatzverhältnis erkennen. Über den gesamten Bedeckungsbereich fallen sämtliche Kurven übereinander. Dies kann durch einen schnellen Platzwechsel zwischen dem *Terrasse-on-top*- und dem *Terrasse-bridge*-Platz erklärt werden. Wie auch bei der Adsorption bei 130 K, für Pt(355) in Kapitel 5.2.4.2 gezeigt, liegt während des Adsorptionsexperimentes thermisches Gleichgewicht, was die Verteilung der CO-Moleküle auf die Plätze angeht, vor.

Man kann jedoch große Unterschiede zwischen beiden Oberflächen ausmachen: Die Besetzung der *Terrasse-bridge*-Plätze fängt, verglichen mit Pt(111), auf den Terrassen von Pt(355) wesentlich früher an. Und für eine normierte Gesamtbedeckung von eins, bei der man auf Pt(111) eine Gleichbesetzung beider Plätze vorliegen hat, wird auf den Terrassen ein Verhältnis von 40 % *Terrasse-bridge*-Besetzung gegenüber 60 % *Terrasse-on-top*-Besetzung

erreicht. Dies ist in Übereinstimmung mit der Tatsache, dass für diese Bedeckung auf Pt(111) die geordnete $c(4 \times 2)$ -Überstruktur mit der Gleichverteilung zwischen beiden Adsorptionsplätzen beobachtet wird, während auf Pt(355) keine solche Struktur ausgebildet wird. Es liegt auf den Terrassen somit für höhere Gesamtbedeckungen vergleichsweise mehr CO in *Terrasse-on-top*- als in *Terrasse-bridge*-Plätzen gebunden vor. Ab dieser Gesamtbedeckung bleibt die Bedeckung der *Terrassen-bridge*-Plätze auf Pt(355) konstant; nur noch die *Terrasse-on-top*-Bedeckung nimmt zu. Im Prinzip liegt auf Pt(111) ein ähnliches Verhalten vor, der Unterschied in der Bedeckung zwischen beiden Plätzen ist hier aber wesentlich geringer.

Diese bevorzugte Besetzung der *Terrasse-on-top*-Plätze stimmt mit den Beobachtungen in der Literatur überein: Bei gestuften Oberflächen werden umso weniger CO-Moleküle in *Terrasse-bridge*-Plätzen gebunden, je schmaler diese sind. Xu et al. [5] haben dies durch den direkten Vergleich zweier gestufter Oberflächen (Pt(112) und Pt(335)), die sich nur in der Terrassenbreite um eine Reihe unterscheiden, gezeigt. Der Unterschied von nur einer Atomreihe ist natürlich wesentlich kleiner als der Unterschied zwischen einer nicht regelmäßig gestuften („glatten“) Pt(111)-Oberfläche und einer mit fünf Atomreihen breiten Terrassen.

Anhand der früheren Besetzung der *Terrasse-bridge*-Plätze und dem bis zu einer normierten Gesamtbedeckung von eins gehenden kleinerem Verhältnis von *Terrasse-on-top*- zu *Terrasse-bridge*-Besetzung auf Pt(355) kann man auf einen kleineren Bindungsenergieunterschied zwischen den beiden Adsorptionsplätzen schließen. Dies soll im folgenden Kapitel eingehender untersucht werden, indem die Temperaturabhängigkeit der Adsorption auf Pt(111) und den Terrassen von Pt(355) studiert werden soll.

5.2.2.6 Temperaturabhängigkeit der CO-Adsorption

In Abbildung 5.26 ist zunächst aber gezeigt, dass das Besetzungsverhältnis zwischen den Stufen und Terrassen nicht temperaturabhängig ist und man sich somit, ohne Einschränkungen machen zu müssen, direkt den Vergleich der Terrassen mit der glatten Oberfläche anschauen kann. Es wurde der Temperaturbereich zwischen 115 K und 290 K untersucht.

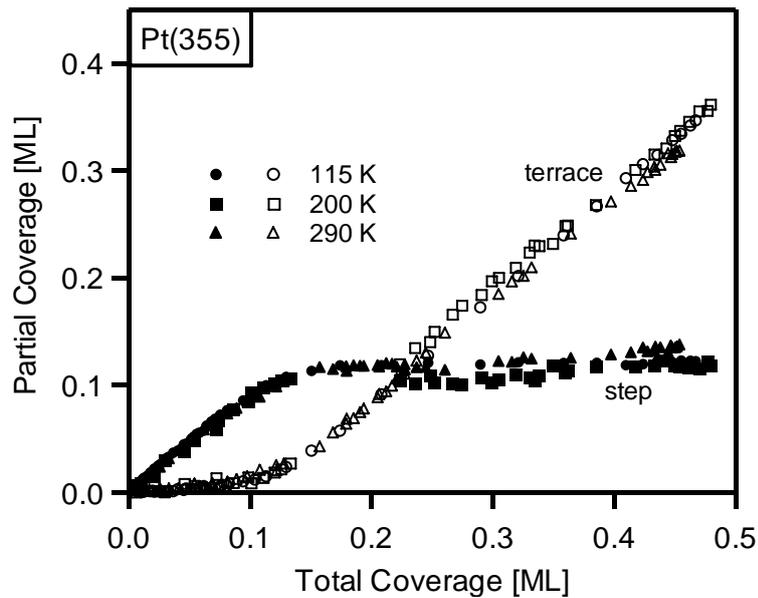


Abb. 5.26: Besetzung der Stufen und Terrassen aufgetragen gegen die Gesamtbedeckung bei Adsorptionstemperaturen von 115, 200 und 290 K.

In Abbildung 5.27 sind für Pt(111)- und die Terrassen der Pt(355)-Oberfläche die Bedeckungen der *on-top*- und der *bridge*-Plätze gegen die Gesamt- bzw. Terrassen-Bedeckung aufgetragen. Die Bedeckungen wurden auf die gleiche Weise normiert wie in Abbildung 5.25 zur Druckabhängigkeit. Damit wurde direkte Vergleichbarkeit gewährleistet.

Für Pt(111) bemerkt man eine deutliche Abhängigkeit des Besetzungsverhältnisses zwischen *on-top*- und *bridge*-Plätzen für die verschiedenen Temperaturen: Je höher die Temperatur, desto größer ist die relative *bridge*-Platz-Besetzung. Dieses Verhalten kann man bei einem thermisch aktivierten Platzwechsel erwarten [8,9]. Auf den Terrassen der Pt(355)-Oberfläche hingegen wird kein Einfluss der Substrattemperatur sichtbar. Es ist hier also nicht möglich, durch thermische Aktivierung mehr CO-Moleküle in die energetisch gesehen ungünstigeren *bridge*-Plätze zu bringen.

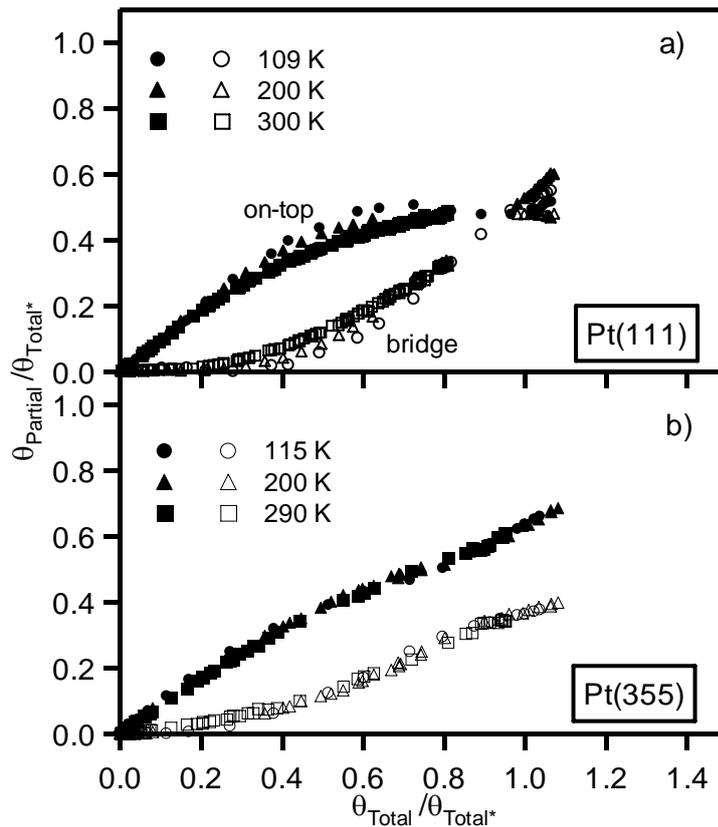


Abb. 5.27: (a) Bedeckungen der *on-top* (gefüllte Symbole) und der *bridge* (offene Symbole) Plätze auf Pt(111) bei 109, 200 und 300 K. (b) Wie in a) nur hier für die Terrassen der Pt(355)-Fläche bei 115, 200 und 290 K. Die Normierung wurde genau wie bei Abb. 5.25 durchgeführt. Der CO-Druck betrug bei allen Messungen $1,8 \cdot 10^{-9}$ mbar, ausgenommen bei der jeweils höchsten Temperatur (dort: $5,3 \cdot 10^{-8}$ mbar).

Im Gegensatz zu glatten Oberflächen muss man auf regelmäßig gestuften einige zusätzliche Wechselwirkungen in Betracht ziehen: So können die CO-Moleküle, die auf den Terrassen gebunden sind, untereinander in Wechselwirkung treten, was vergleichbar zu glatten Oberflächen ist. Des Weiteren treten zusätzlich Interaktionen zu Molekülen auf *Stufe-on-top* und natürlich auf zu den Stufenatomen selber auf. Diese Wechselwirkungen scheinen auf Pt(355) einen sehr großen Einfluss auf die Molekülverteilung auf der Oberfläche zu haben, damit ist es nicht möglich, eine Veränderung durch thermische Energie hervorzurufen. Somit erscheint es wahrscheinlicher, dass die in den Abbildungen 5.25 und 5.27 beobachteten Unterschiede im Besetzungsverhalten von *on-top*- und *bridge*-Plätzen zwischen Pt(111) und Pt(355) hauptsächlich auf intermolekulare Wechselwirkungen zwischen CO-Molekülen auf Stufen und Terrassen beruhen. Es ist eher unwahrscheinlich, dass ein Unterschied in der Bindungsenergie auf Pt(111) und den Terrassen auf Pt(355) besteht. Dies konnte auch schon anhand der sehr ähnlichen Desorptionstemperatur im TPD-Spektrum gezeigt werden (siehe Abbildung 5.21).

5.2.2.7 Modelle zur Molekülverteilung auf Pt(355)

Um eine Vorstellung zu bekommen, wie die CO-Moleküle auf Pt(355) verteilt sein könnten, sollen nun einige mögliche Strukturen vorgestellt werden, die durch intuitive Anordnung entstanden sind.

In Abbildung 5.28 sind drei Vorschläge zur Molekülverteilung anhand von Kugelmodellen gezeigt.

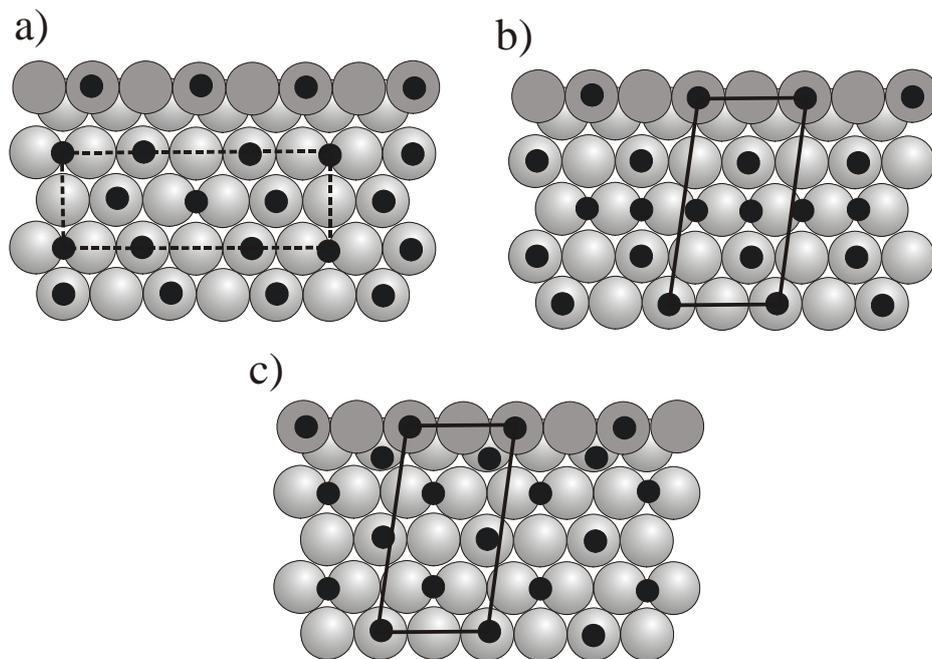


Abb. 5.28: (a),(b) und (c): Drei verschiedene, denkbare CO-Molekülanordnungen auf Pt(355). Als gestrichelte bzw. durchgezogene Linien sind die Einheitszellen der Überstrukturen eingezeichnet. Kleine schwarze Kreise: CO-Moleküle; Größer, in zwei verschiedenen Grautönen angedeutet sind Teile von zwei aneinander grenzende Platinterrassen dargestellt.

Die CO-Moleküle sind als kleine schwarze Kugeln dargestellt; die Platinterrassen in den bereits bekannten Grautönen. Der Einfachheit halber haben alle den gleichen Bindungswinkel (senkrecht zur Oberfläche) in der Abbildung; dies stimmt nicht mit der Wirklichkeit überein, da ESDIAD-Messungen [69] und DFT-Kalkulationen [64,81] zeigen, dass die Moleküle, die auf den Stufenatomen on-top gebunden sind, senkrecht zur makroskopischen (also zur (355)-Fläche) und diejenigen auf den Terrassen senkrecht zur Terrassenebene gebunden sind.

In a) ist ein Vorschlag gezeigt, der auf der „Hochbedeckungsstruktur“ $c(\sqrt{3} \times 5)_{rect}$ beruht, die von Person et al. [73] für Pt(111) vorgeschlagen wurde. Die Einheitszelle dieser Struktur ist gestrichelt eingezeichnet. Dieser Vorschlag wurde gemacht, da für die Beschreibung der C 1s-XPS-Daten schon für relativ niedrige Bedeckungen der Peak bei 287,48 eV benötigt wird, der für die Pt(111)-Daten [8] nur für sehr hohe Bedeckungen zur Anpassung der Spektren benutzt wird. Dadurch, dass die Pt(355)-Oberfläche selber aber keine

rechteckige Einheitszelle besitzt, ist es nicht möglich, für solch eine Molekülanordnung auf den Terrassen eine Einheitszelle zur Beschreibung der Molekülanordnung auf der gesamten Oberfläche einzuzeichnen. Des Weiteren wäre zu erwarten, dass man bei dieser Anordnung im LEED eine entsprechende Überstruktur sehen müsste.

Die eingezeichnete Einheitszelle in Abbildung 5.28 b) beinhaltet zehn Platinatome (zwei Stufenatome und acht Terrassenatome), auf denen ein CO-Molekül auf den Stufen und vier auf den Terrassen (die sich wiederum auf zwei *Terrasse-on-top*- und zwei *Terrasse-bridge*-Plätze aufteilen) adsorbiert sind. Lokal betrachtet ergibt dies eine Bedeckung auf den Stufen von 0,5 ML und auf den Terrassen von 0,5 ML. Rechnet man nun die tatsächlichen Mengenverhältnisse von Stufenreihen und Terrassenreihen mit ein, kann man die effektive Bedeckung, die man auch als Bedeckung der XPS-Ergebnisse angibt, erhalten. Da nur 1/5 der Oberfläche auf Stufenreihen und 4/5 aus Terrassenreihen bestehen, ergeben sich somit als effektive Stufenbedeckung ein Wert von 0,10 ML und für die Terrassen von 0,40 ML. Die experimentell bestimmten Werte (Mittelwerte aus einer Reihe von Messungen) von $0,13 \pm 0,02$ ML für die Stufen und $0,35 \pm 0,02$ ML auf den Terrassen zeigen, dass dieser Vorschlag die Bedeckungsverhältnisse nicht exakt wiedergibt. Diese kettenartige Anordnung von CO-Molekülen, die auf *Terrasse-bridge*-Plätzen gebunden sind, wurde in Anlehnung an das von McCabe et al. [90] vorgeschlagene Molekülarrangement auf Pt(112) gewählt. Allerdings ist diese Anordnung für Pt(112) gewagt, da es für diese Oberfläche keine experimentellen Beweise für die Besetzung der *Terrasse-bridge*-Plätze gibt.

Die Einheitszelle des Vorschlags, der in Bildabschnitt c) gezeigt ist, enthält gleich viele Platinatome und CO-Moleküle, wie diejenige des Vorschlags b). Hier wird auch die letzte teilweise verdeckte Terrassenreihe mit Molekülen besetzt. Hopster et al. [49] sind der Meinung, CO-Moleküle auf solchen Bindungsplätzen mit ihren EELS-Spektren nachgewiesen zu haben; unter Theoretikern [64,81] herrscht Uneinigkeit, ob ein CO-Molekül auf so einem *on-top*-Platz stabil ist oder sofort zu einem *bridge*-Platz diffundiert, der sich in der Stufenebene befindet.

Von den gezeigten Anordnungen halte ich die in a) aufgewiesene für die Wahrscheinlichste, da hier weder die letzte Terrassenreihe besetzt ist, noch in einer Reihe direkt benachbarte Platinatome mit CO-Molekülen besetzt sind.

5.2.3 Desorption der CO-Moleküle von Pt(355)

Die Desorption der CO-Moleküle von Pt(355) wurde mittels Temperatur-programmierter XP-Spektroskopie (TPXPS) und Temperatur-programmierter Desorption (TPD) untersucht.

Während eines TPXPS-Experimentes wurde die Probe mit einer linearen Heizrampe von 0,5 K/s geheizt und alle zehn Kelvin ein C 1s-XP-Spektrum aufgenommen. Für ein TPD-Spektrum wurde die Probe mit 5 K/s geheizt und währenddessen die desorbierenden CO-Moleküle mittel QMS detektiert. In Abbildung 5.29 a) sind die Ergebnisse der quantitativen Analyse der XP-Spektren und in b) ein TPD-Spektrum gezeigt.

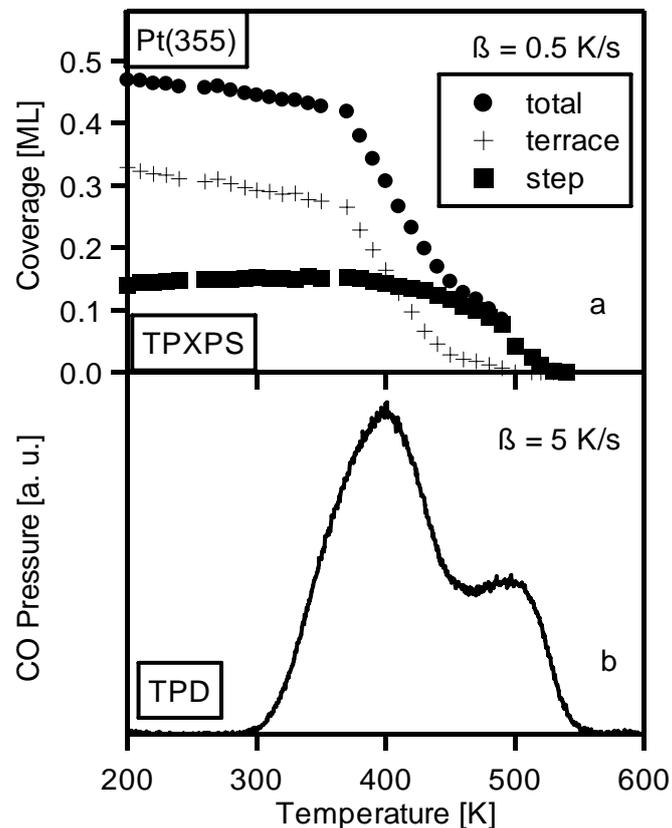


Abb. 5.29: (a) Ergebnisse eines TPXPS-Experimentes: Dargestellt sind die CO-Gesamtbedeckung, die Terrassenbedeckung und die Stufenbedeckung als Funktion der Temperatur. (b) Zum Vergleich der Desorptionstemperaturen ist hier noch einmal ein TPD-Spektrum gezeigt.

Trotz verschiedener Heizrampen sieht man eine gute Übereinstimmung der beiden Experimente. Das TPD-Spektrum zeigt die schon besprochenen Maxima bei 400 und 505 K, die für die Desorption von Terrassen bzw. Stufen stehen. In den Ergebnissen des TPXPS-Experimentes entsprechen diese Maxima den Punkten größter Steigung, die bei den gleichen Temperaturen auftauchen. Die leichte Abnahme der Terrassenbedeckung unterhalb von 300 K wurde bei Pt(111) [8] ebenfalls beobachtet und dort der photoneninduzierten Desorption zugeschrieben.

5.3 CO-Adsorption auf Pt(322)

Wenn man nach der Benennung der beiden untersuchten gestuften Oberflächen nach der Stufennomenklatur nach Van Hove und Somorjai [4] geht, sind sich beide sehr ähnlich. Die Terrassen sind nominell gleich breit, die Stufen gleich hoch ($2,27 \text{ \AA}$ [36]), lediglich die Orientierung der Stufenebene ist verschieden. Wie in Kapitel 5.2 schon gezeigt wurde, ist es möglich, die Adsorptionsplätze des Kohlenmonoxids auf der Pt(355)-Oberfläche spektroskopische mit XPS zu unterscheiden und durch Vergleich mit der Pt(111)-Oberfläche den Terrassen und Stufen zuzuordnen. Deswegen soll hier nun untersucht werden, ob es durch die verschiedene Stufenorientierung zu Unterschieden in der Anzahl und Art der Adsorptionsplätze auf der Pt(322)-Fläche im Vergleich zu Pt(355) kommt und ob auf diesen eventuell das CO anders verteilt ist.

5.3.1 Spektroskopie zur CO-Adsorption auf Pt(322)

Pt 4f-Spektren

In Abbildung 5.30 sind die Pt $4f_{7/2}$ -Spektren vor der CO-Adsorption (saubere Oberfläche, schwarze Linie) auf Pt(322) bei 116 K und einem CO-Druck von $1,7 \cdot 10^{-9}$ mbar und für die Sättigungsbedeckung (graue Linie), aufgenommen bei einer Photonenenergie von 150 eV und senkrechter Emission, gezeigt.

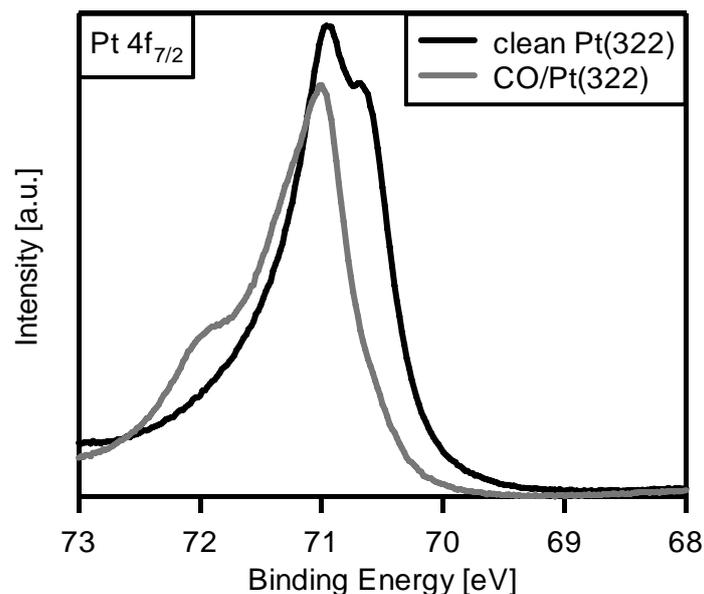


Abb. 5.30: Pt $4f_{7/2}$ XP-Spektrum von der sauberen (schwarz) Pt(322)-Oberfläche (Normalemission; $h\nu = 150 \text{ eV}$) und (grau) von der CO-bedeckten Fläche.

Das Spektrum der sauberen Oberfläche zeigt einen Beitrag bei 70,94 eV und eine Schulter bei ungefähr 70,66 eV. Diese Bindungsenergien stimmen ziemlich genau ($\Delta E = 20$ bis 50 meV) mit denjenigen für die Pt(355)-Oberfläche überein und können auch hier jeweils dem Volumen- und dem Oberflächenanteil zugeordnet werden. Die graue Linie (gesättigte CO-Schicht bei 116 K auf Pt(322)) zeigt keinen Oberflächenanteil mehr, dafür ist ein sehr breiter Beitrag bei ca. 71,98 eV zu erkennen. Dieser kann der Belegung der einzelnen Adsorptionsplätze auf der Pt(322)-Oberfläche zugeordnet werden. Er ist um 80 meV zu höheren Bindungsenergien verglichen mit der Pt(355)-Oberfläche verschoben. Hier gilt dasselbe Problem wie im Fall der Pt(355)-Oberfläche: Die CO-Adsorption kann aufgrund zu schlechter Unterscheidbarkeit der einzelnen Beiträge im Pt 4f-Spektrum nicht adsorptionsplatzspezifisch analysiert werden.

C 1s-Spektren

In Abbildung 5.31 sind vergleichend die C 1s-Spektren, aufgenommen während der CO-Adsorption auf Pt(322) (in a)) bei 150 K und auf Pt(355) (in b)) bei 130 K gezeigt.

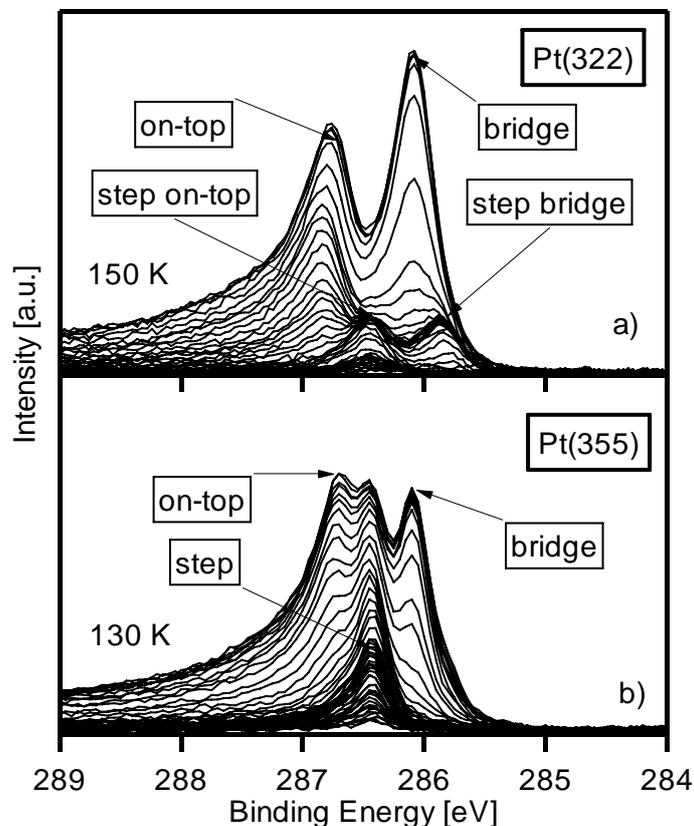


Abb. 5.31: (a) C 1s-Spektren von der CO-Adsorption auf Pt(322) bei 150 K. (b) Zum Vergleich ist noch einmal der Datensatz aus Abb. 5.2 zur CO-Adsorption auf Pt(355) gezeigt. Der CO-Druck betrug in beiden Fällen $1,7 \cdot 10^{-9}$ mbar.

Kohlenmonoxid wurde jeweils aus dem Hintergrund mit einem Druck von $1,7 \cdot 10^{-9}$ mbar angeboten. Durch den direkten Vergleich erkennt man, dass die beiden XPS-Beiträge, die für die Pt(355)-Oberfläche als Terrassenadsorptionsplätze (*on-top* und *bridge*) identifiziert wurden, auch bei der Pt(322)-Oberfläche innerhalb der Schwankungen bei den gleichen Bindungsenergien (ca. 286,8 und 286,1 eV) auftreten. Der große Unterschied der beiden Oberflächen, der schon in den hier gezeigten Rohdaten auffällt, ist, dass es auf der Pt(322)-Fläche mindestens zwei verschiedene Adsorptionsplätze für das CO auf den Platinstufen gibt, während auf Pt(355) nur einer zu erkennen ist. Wie in Abschnitt 5.2. für die Pt(355)-Oberfläche, sollen nun auch hier die möglichen Adsorptionsplätze auf der Pt(322)-Fläche anhand des Ergebnisses einer quantitativen Analyse besprochen werden. Die Analyse wurde nach dem in Kapitel 3.2 beschriebenen Prozess durchgeführt.

5.3.1.1 Zuordnung der CO-Adsorptionsplätze auf Pt(322)

In Abbildung 5.32 ist das Fitergebnis für ein C 1s-Spektrum, aufgenommen bei CO-Sättigungsbedeckung auf Pt(322) bei einer Adsorptionstemperatur von 150 K gezeigt.

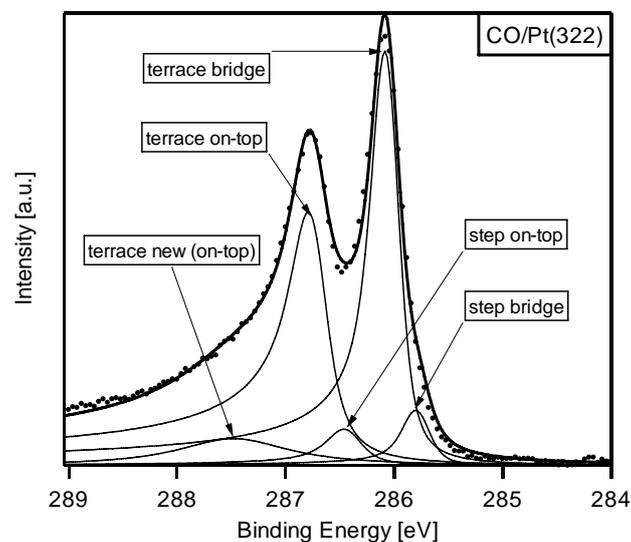


Abb. 5.32: C 1s-Spektrum für die CO-Sättigungsbedeckung auf Pt(322). Mit eingezeichnet sind die durch Fit angepassten Linienprofile der einzelnen Adsorptionsplätze.

In der Literatur [1,5,64,65,69,78,81,91] wird übereinstimmend für gestufte Oberflächen, deren Stufen (100)-Orientierung besitzen, von zwei Stufenadsorptionsplätzen berichtet. Für kleine CO-Mengen entwickelt sich im TPD-Spektrum nur ein Desorptionspeak bei, je nach gewählter Heizrate, 500 K [62] bis 550 K [92]. Dieser Peak wird dort durch Vergleich mit der Pt(111)-Oberfläche der Desorption aus Stufenplätzen zugeordnet. Aus der Kombination von TPD-Messungen und Schwingungsspektroskopie [1,69,78,91] werden den Schwingungen mit

Wellenzahlen von 2072 cm^{-1} (257 meV; *on-top*) und etwa 1900 cm^{-1} (236 meV; *bridge*) Kohlenmonoxid, gebunden auf den Platinstufen, zugeschrieben. Diese Zuordnung ist nur mit Hilfe der TPD-Spektren möglich, wie Hopster et al. [49] anhand ihrer EELS-Untersuchungen festgestellt haben, wo der Beitrag von *on-top* gebundenem CO bei 259 meV liegt. Es konnte im EELS-Spektrum kein Unterschied zwischen Stufen- und Terrassen-Adsorptionsplätzen gefunden werden.

Die Beiträge des C 1s-XP-Spektrums, gezeigt in Abbildung 5.32, werden folgenden Adsorptionsplätzen zugeordnet: Der Beitrag bei 286,43 eV (gleiche Energie wie CO auf einem *Stufe-on-top*-Platz bei Pt(355)) gewinnt als erstes an Intensität. Für die bisher in der Literatur [1,69,78,91] behandelten Oberflächen mit (100)-orientierten Stufen wird immer der *Stufe-on-top*-Platz als erstes (d.h. für sehr kleine CO-Bedeckungen) besetzt. Deswegen wird der Beitrag bei 286,43 eV auf Pt(322), wie auch bei Pt(355), einem *Stufe-on-top*-Platz zugeordnet. Der Beitrag bei 285,83 eV, der als zweites an Intensität gewinnt, wird anhand der Besetzungsreihenfolge dem *Stufe-bridge*-Platz zugeordnet. Was ebenfalls für diese Zuordnung spricht, ist die von Wang et al. [66] berechnete theoretische C 1s-Bindungsenergie für einen, auf der dort behandelten Pt(332)-Fläche unbesetzten, *Stufe-bridge*-Platz. Dort wird ein Differenzwert von $\Delta E = 0,82\text{ eV}$ vom *Terrasse-on-top*-Platz aus gesehen angegeben. Der dort gemessene Wert für *Terrasse on-top* liegt bei 286,60 eV; damit ergibt sich für den *Stufe-bridge*-Platz ein Wert von 285,78 eV. Bei unserer Pt(322)-Oberfläche liegt diese Energiedifferenz für Sättigungsbedeckung bei 0,90 eV. Bei diesem Adsorptionsplatz handelt es sich wahrscheinlich um *bridge*-Plätze oben auf den Stufenatomen. ESDIAD-Messungen [69] für CO auf Pt(112) haben ergeben, dass sich CO auf einem *Stufe-bridge*-Platz oben auf den Stufenatomen anordnet. Die Moleküle sind in einem Winkel von 20° von der Oberflächennormalen der makroskopischen (112)-Oberfläche aus in Richtung der darunter liegenden *Terrasse* angeordnet. Über die Größenordnung dieses Winkels herrscht in der Literatur Einigkeit: So haben Orita et al. [81] durch DFT-Kalkulationen einen Winkel von $11,3^\circ$ (ebenfalls für Pt(112)) errechnet. Creighan [64] bestätigt durch DFT-Rechnungen den 20° -Winkel (auf Pt(112)) von Henderson. Die Reihenfolge der Besetzung wird durch die ermittelte Bindungsenergie des CO auf den entsprechenden Adsorptionsplätzen durch Orita [81] folgendermaßen angegeben: Zuerst wird der *Stufe-on-top*-Platz, gefolgt vom *Stufe-bridge*-Platz oben auf den Stufenatomen besetzt.

Die in Abbildung 5.32 ersichtlichen anderen Beiträge zum C 1s-Spektrum bei $286,07 \pm 0,02$ sowie $286,73 \pm 0,02$ (Mittelwerte aus mehreren Messungen) und 287,48 eV

finden sich bei den gleichen Bindungsenergien wie im Fall der Pt(355)-Oberfläche und werden demzufolge genauso zugeordnet.

Deutlicher als im Fall der Pt(355)-Oberfläche soll hier auf weitere CO-Adsorptionsplätze auf gestuften Oberflächen eingegangen werden. Es wurde auf der Pt(332)-Oberfläche [49] mit (111)-orientierten Stufen ein weiterer Beitrag im EELS-Spektrum bei 210 meV gefunden. Dieser Platz wird für kleine CO-Bedeckungen besetzt und desorbiert bei der gleichen Temperatur, die für an Stufen gebundenes CO typisch ist (550 K). Hopster et al. [49] deuten dies dahingehend, dass das CO auf der letzten Terrassenreihe, direkt unterhalb der angrenzenden Stufenatomreihe gebunden ist. Dieser Platz wird mit einem dreifach-gebundenem Platz auf einer (110)-Oberfläche verglichen und mit Unregelmäßigkeiten („kinks“) der Stufenstruktur erklärt. Es scheint also Adsorptionsplätze zu geben, die nur durch Kombination verschiedener Messmethoden exakt zugeordnet werden können.

Vor allem für gestufte Oberflächen, deren Stufen (100)-Orientierung haben, werden eine Vielzahl von Adsorptionsplätzen angegeben, die zumindest theoretisch (nach DFT-Rechnung) besetzt werden können. In Abbildung 5.33 ist ein Kugelmodell der Pt(112)-Oberfläche inklusive aller denkbaren Adsorptionsplätze für CO gezeigt [81].

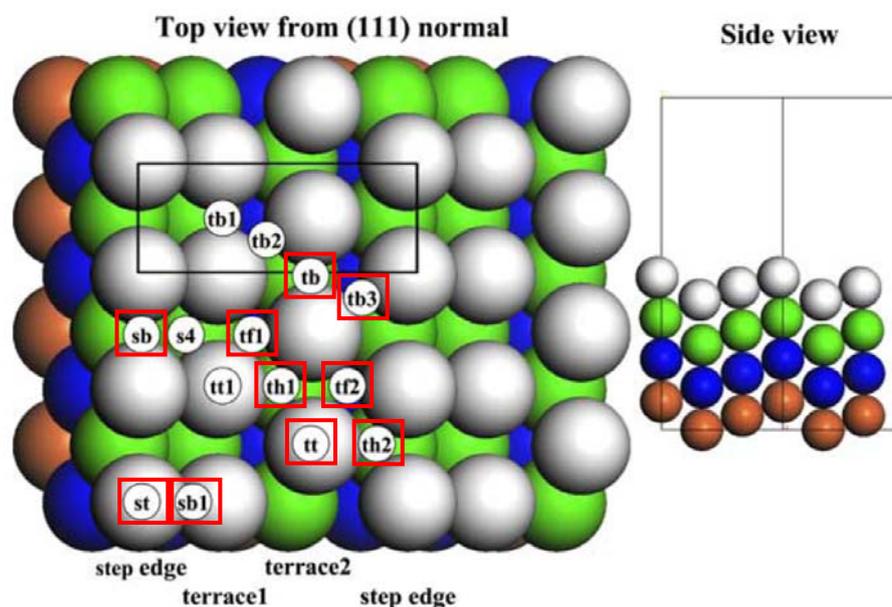


Abb. 5.33: Drauf- und Seitenansicht der Pt(112)-Oberfläche. Die in den DFT-Rechnungen berücksichtigten Adsorptionsplätze sind durch die weißen, ausgefüllten Kreise gekennzeichnet. Die Plätze, die sich durch Rechnung als stabil erwiesen haben, wurden durch rote Vierecke markiert [81].

In der Draufsicht sind alle Plätze, die bei der Berechnung berücksichtigt wurden, eingezeichnet. Die nachträglich markierten Adsorptionsplätze (rote Vierecke) sind diejenigen Plätze, die sich nach der Rechnung als stabil erwiesen haben. In Tabelle 5.7 sind die

Adsorptionsenergien nach Orita [81] für die rot markierten Adsorptionsplätze zusammengefasst.

Abkürzung in Abbildung	Adsorptionsplatzbeschreibung	Adsorptionsenergie [eV]
st	Stufe on-top	-2,41
sb	Stufe bridge, oben, gewinkelt	-2,32
sb1	bridge zwischen Stufenreihe und Terrassenreihe 1	-1,97
tf1	Oktaederlücke (fcc-Platz) auf Reihe 1 und 2	-1,53
th1	Tetraederlücke (hcp-Platz) auf Reihe 1 und 2	-1,73
tt	Terrasse on-top	-1,97
tb	Terrasse bridge	-1,85
tf2	Oktaederlücke (fcc-Platz) auf Reihe 2 und Stufenreihe	-1,80
th2	Tetraederlücke (hcp-Platz) auf Reihe 2 und Stufenreihe	-1,94
tb3	Terrasse bridge zwischen Reihe 2 und Stufenreihe	-1,89

Tab. 5.7: Adsorptionsplätze und ihre Adsorptionsenergien für CO-Moleküle auf Pt(112) [81].

Anhand dieser Werte lässt sich eindrucksvoll die Auswirkung der Stufen auf die Adsorptionsenergie auch der Terrassenplätze erkennen. Auf zwei von der geometrischen Umgebung her gleichen Plätzen, wie z.B. tf1 und tf2, ergibt sich mit 270 meV ein sehr großer Energieunterschied durch die direkte Nachbarschaft der Stufenreihe. Für alle Plätze, bei denen Terrassenreihen involviert sind, werden Adsorptionsenergien größer -2 eV angegeben (d.h. die Bindung wird schwächer). Was sich nicht allein aufgrund dieser Adsorptionsenergien sagen lässt, ist die Frage, bei welcher Bindungsenergie im C 1s-XP-Spektrum die einzelnen Plätze erscheinen würden. So wäre es durchaus denkbar, dass ein CO-Molekül verbrückend zwischen einer Stufenreihe und der Terrassenreihe 1 (sb1) gebunden, im XP-Spektrum bei gleicher Energie einen Beitrag liefert wie ein CO-Molekül auf einem *Terrasse-bridge*-Platz (tb).

In Tabelle 5.8 sind zusammenfassend alle Fitparameter und Skalierungsfaktoren für die unterschiedlichen Adsorptionsplätze des Kohlenmonoxids auf der Pt(322)-Oberfläche gezeigt. Die verwendeten Fitparameter sind identisch mit denjenigen, die im Fall der Pt(355)-Oberfläche verwendet wurden. Der einzige Unterschied besteht im Skalierungsfaktor für den Beitrag bei 285,83 eV. Bei der Pt(355)-Oberfläche wurde dieser Beitrag einem Terrassenadsorptionsplatz zugeordnet und wurde, in Anlehnung an die quantitative Auswertung der Koadsorptionsdaten von D₂O/CO von Martin Kinne [70], mit dem Skalierungsfaktor des *bridge*-Platzes normiert.

Bindungsenergie [eV]	285,83	286,07 ±0,02	286,43 ±0,02	286,73 ±0,02	287,48
Adsorptionsplatz (Bezeichnung in den Abbildungen)	„step bridge“	„terrace bridge“	„step on- top“	„terrace on-top“	„terrace new (on- top)“
Adsorptionsplatz (Bezeichnung im Text)	<i>Stufe-bridge</i>	<i>Terrasse- bridge</i>	<i>Stufe-on-top</i>	<i>Terrasse- on-top</i>	<i>Neuer-on- top- Zustand</i>
Lorentzbreite [eV]	0,074	0,070	0,126	0,121	0,597
Asymmetrieparamter α	0,115	0,171	0,143	0,270	0
Skalierungsfaktor	0,490 (Mittelwert)	0,433 (bridge)	0,490 (Mittelwert)	0,548 (on-top)	0,548 (on-top)

Tab. 5.8: Fitparameter und Skalierungsfaktoren der C 1s-Daten zur CO-Adsorption auf Pt(322).

Hier handelt es sich aber um einen Stufenadsorptionsplatz, von dem man nicht weiß, in welchem Winkel das Molekül auf der Oberfläche gebunden ist, und man somit keine Angaben bezüglich der Auswirkungen der Photoelektronbeugung machen kann. Deswegen wurde hier, wie auch für den zweiten Stufenadsorptionsplatz, der Mittelwert aus den Skalierungsfaktoren für den *Terrasse-on-top*- und den *Terrasse-bridge*-Platz verwendet.

Die in Tabelle 5.8 angegebenen Bindungsenergien sind, wie bei Pt(355), nur für die folgenden Adsorptionsplätze konstant und deswegen auf dem dort angegebenen Wert festgehalten worden: *Stufe-bridge* und *neuer-on-top-Zustand*. Für die beiden Terrassenplätze wurde die Bindungsenergie frei gelassen.

In Abbildung 5.34 sind die Bindungsenergien, die durch Fitten bestimmt wurden, für

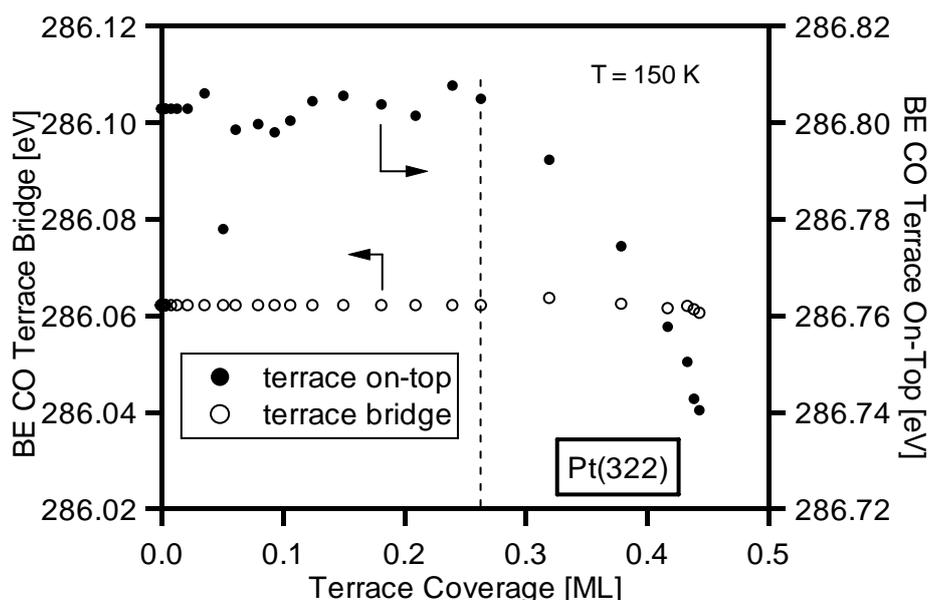


Abb. 5.34: C 1s-Bindungsenergie während der CO-Adsorption bei 150 K, bestimmt durch Anpassen von Linienprofilen. Ausgefüllte Symbole: Terrassen bridge und offene Symbole: Terrasse on-top aufgetragen gegen die Terrassenbedeckung.

die beiden Terrassen Adsorptionsplätze während der CO-Adsorption bei 150 K für verschiedene Terrassenbedeckungen gezeigt.

Bis zu einer Terrassenbedeckung von 0,26 ML bleibt für das CO in beiden Adsorptionsplätzen die C 1s-Bindungsenergie konstant. Darüber hinaus bleibt sie für *Terrasse-bridge* bis zur CO-Sättigungsbedeckung weiterhin annähernd konstant, für den *Terrasse-on-top*-Platz hingegen verschiebt die Bindungsenergie von 286,80 nach 286,74 eV. Diese Verschiebung ist dreimal so groß wie die Änderung für den *Terrasse-on-top*-Platz auf der Pt(355)-Oberfläche und wird dort erst nahe der Sättigungsbedeckung beobachtet. Der Beginn der Bindungsenergieverschiebung liegt für Pt(355) und Pt(322) bei sehr ähnlichen Terrassenbedeckungen (0,29 ML bzw. 0,26 ML). Den Wert, um den die Bindungsenergie verschoben wird, ist für beide Oberflächen bis zu einer Terrassenbedeckung von 0,33 ML (hier Sättigung auf Pt(355)) gleich; bei Pt(322) geht die Verschiebung jedoch weiter, da die Terrassenbedeckung größer ist als auf Pt(355). Auch für Pt(322) soll nun versucht werden, diese Bindungsenergieverschiebung in Korrelation mit der Besetzung der möglichen Terrassenadsorptionsplätze zu setzen. In Abbildung 5.35 ist die Bedeckung der drei Terrassenplätze gegen die Terrassenbedeckung aufgetragen.

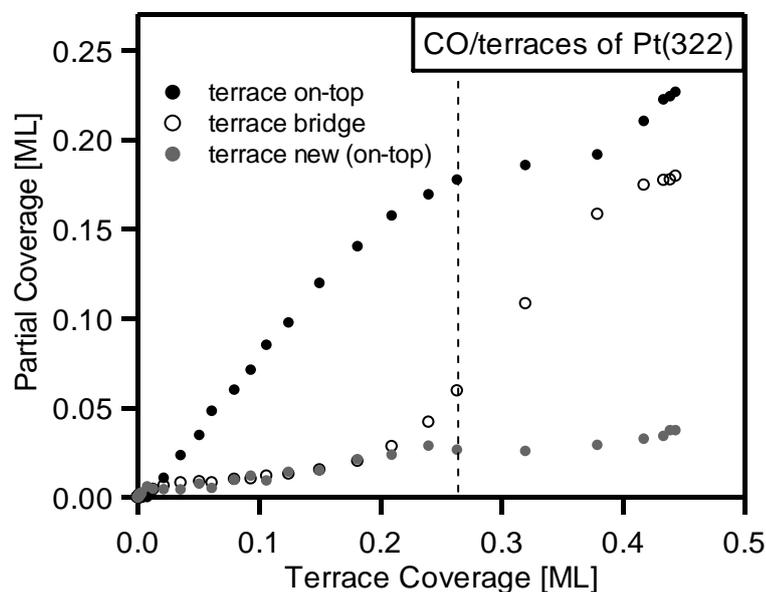


Abb. 5.35: Bedeckung der einzelnen Adsorptionsplätze auf den Terrassen, aufgetragen gegen die Terrassenbedeckung. Die gestrichelte Linie markiert die Bedeckung, ab der sich die C 1s-Bindungsenergie verschiebt.

Durch die gestrichelte Linie ist die Terrassenbedeckung markiert, bei der die Bindungsenergieverschiebung im C 1s-Spektrum für den *Terrasse-on-top*-Platz beginnt. Im Gegensatz zur Pt(355)-Oberfläche, bei der die Verschiebung mit der merklichen Besetzung des *hollow-ähnlichen*-Platzes und einem weiteren Anstieg in der Besetzung des *Terrasse-on-top*-Platzes

und der Sättigung von CO auf *Terrasse-bridge* einhergeht, kann hier keine so eindeutige Aussage getroffen werden. Eine Umorientierung der CO-Moleküle auf der Oberfläche kann aber natürlich trotzdem der Grund für diese Bindungsenergieverschiebung sein.

Da auf den Terrassen der Pt(322)-Oberfläche kein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Besetzung einzelner Adsorptionsplätze und der Bindungsenergieverschiebung des *Terrasse-on-top*-Beitrags hergestellt werden kann, sollen in Abbildung 5.36 noch zusätzlich die Stufenadsorptionsplätze auf einen solchen Zusammenhang hin untersucht werden. Durch die Auftragung der Einzelbedeckungen als Funktion der Gesamtbedeckung verschiebt sich die Position der gestrichelten Linie, die den Beginn der Bindungsenergieverschiebung markiert, natürlich um die Stufenbedeckung.

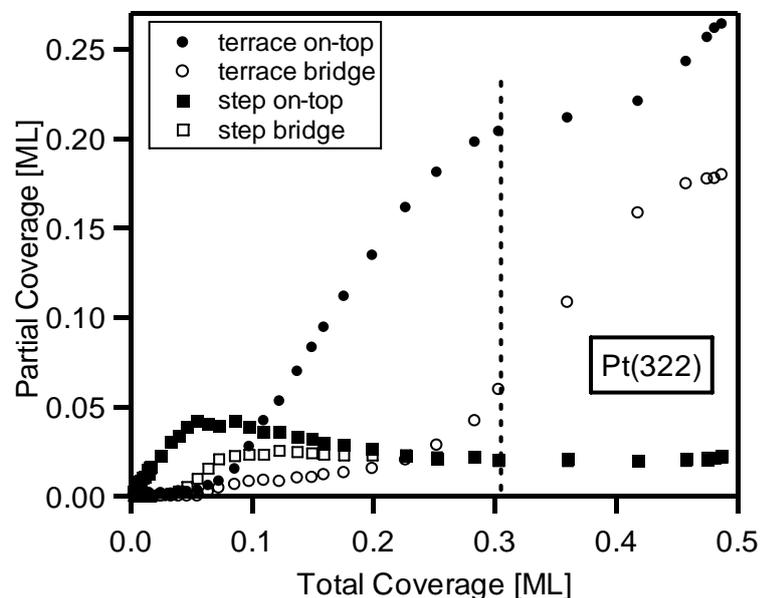


Abb. 5.36: Bedeckung der Stufen- und Terrassenplätze als Funktion der Gesamtbedeckung. Es ist hier die Summe der beiden on-top-Beiträge auf den Terrassen gezeigt.

Die gezeigte Bedeckung des *Terrasse-on-top*-Platzes besteht hier aus der Summe der oben gezeigten *on-top*- und der *neuer-on-top-Zustand*-Bedeckung.

Auch im Fall der Stufenplätze kann kein direkter Zusammenhang zu dieser Änderung hergestellt werden, da die auftretenden Änderungen in der Bedeckung der Stufen schon bei kleineren Gesamtbedeckungen stattfinden.

O 1s-Spektren

In Abbildung 5.37 sind einzelne O 1s-Spektren für ein ähnliches CO-Adsorptionsexperiment bei 120 K gezeigt. Die Intensitätsskala zeigt den gleichen Bereich wie in Abb. 5.6, wo die O 1s-Daten für Pt(355) gezeigt sind. Es sind O 1s-Spektren für die saubere Oberfläche, nach

einer CO-Dosis von 0,38 L und für CO-Sättigungsbedeckung (also für die gleichen CO-Dosen wie in Abbildung 5.6 für die Pt(355)-Oberfläche) gezeigt. Durch die eingezeichneten Linien ist die jeweilige Bindungsenergie der beiden Stufenplätze markiert. Als Bindungsenergien, wie sie sich aus den hier gezeigten Rohdaten (nach Untergrundkorrektur) ergeben, kann für *Stufe-bridge* 531,04 eV und für *Stufe-on-top* 532,55 eV und für *Terrasse-bridge* 531,15 eV und für *Terrasse-on-top* 532,82 eV angegeben werden.

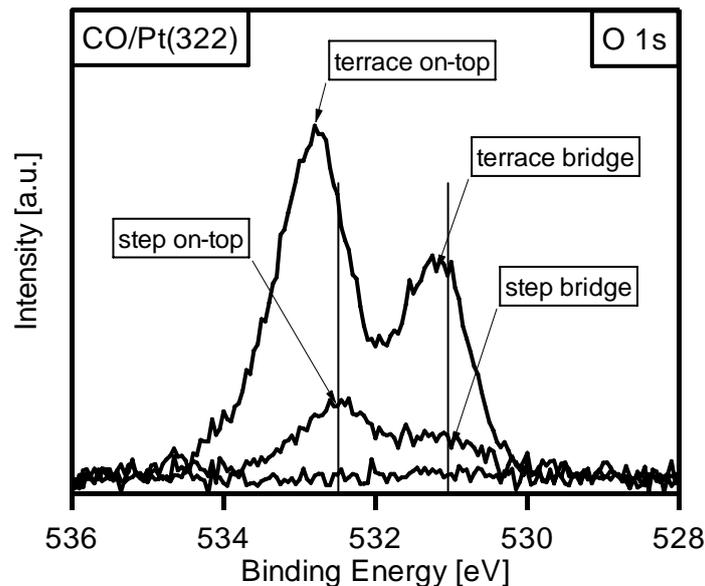


Abb. 5.37: O 1s-Spektren der CO-Adsorption auf Pt(322) bei 120 K. Es sind Spektren für folgende CO-Bedeckungen gezeigt: für die saubere Oberfläche, für die reine Stufenadsorption nach einer CO-Dosis von 0,38 L und für Sättigungsbedeckung.

Da für diese Oberfläche noch ein weiterer Adsorptionsplatz mit zu berücksichtigen ist, funktioniert hier eine qualitative Auswertung noch schlechter als im Fall der Pt(355)-Oberfläche.

Eine qualitative Aussage soll hier aber trotzdem gemacht werden: Die Bestimmung des Besetzungsverhältnisses von *on-top* zu *bridge* (jeweils Stufe + Terrasse) aufgrund der Peakhöhen liefert für Pt(322) einen Wert von 1,6. Aus Abbildung 5.6 ergibt sich ein Wert von 2,8 für Pt(355). Bestimmt man dieses Verhältnis anhand der C 1s-Daten aus Abbildung 5.31 (auch hier jeweils Stufe + Terrasse) erhält man für Pt(322) einen Wert von 1,3 und für Pt(355) 2,1. Dies bedeutet, dass bei Pt(355) eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den C 1s- und O 1s-Daten beobachtet wird. Bei Pt(322) erhält man bei den O 1s-Ergebnissen eine relativ große Abweichung zu den C 1s-XPS-Erkenntnissen.

5.3.2 Adsorptionsverhalten von CO auf der Pt(322)-Oberfläche

Das Adsorptionsverhalten von CO auf der Pt(322)-Oberfläche wurde mittels XP-Spektroskopie untersucht. Das CO wurde bei den in diesem Kapitel gezeigten Daten aus dem Hintergrund mit einem Druck von $2 \cdot 10^{-9}$ mbar angeboten.

5.3.2.1 Grundlagen zu den XPS-Ergebnissen

Die quantitative Auswertung der Daten aus Abbildung 5.31 a) nach der oben beschriebenen Prozedur liefert folgendes Besetzungsverhalten (gezeigt in Abbildung 5.38) für CO auf die einzelnen Adsorptionsplätze, aufgetragen gegen die CO-Dosis. Der Unterschied dieser Abbildung zu Abbildung 5.36 liegt zum einen in der Auftragung gegen die CO-Dosis (dort: CO-Gesamtbedeckung), zum anderen sind hier die beiden *Terrasse-on-top*-Beiträge einzeln gezeigt (dort: Summe). Man sieht die oben schon erwähnte Reihenfolge in der Platzbesetzung. Das CO besetzt zuerst den *Stufe-on-top*-Platz, gefolgt vom *Stufe-bridge*-Platz. Im Fall der Terrassenadsorption ist auf dieser Oberfläche keine so klare Trennung im Beginn der Platzbesetzung zu erkennen wie auf der Pt(355)-Oberfläche, bei der die Besetzung der *Terrasse-on-top*-Plätze eindeutig vor den *Terrasse-bridge*-Plätzen beginnt. Hier startet die Besetzung näherungsweise gleichzeitig, nur die starke Zunahme der Bedeckung des *Terrasse-on-top*-Platzes geschieht wesentlich früher als die des *Terrasse-bridge*-Platzes.

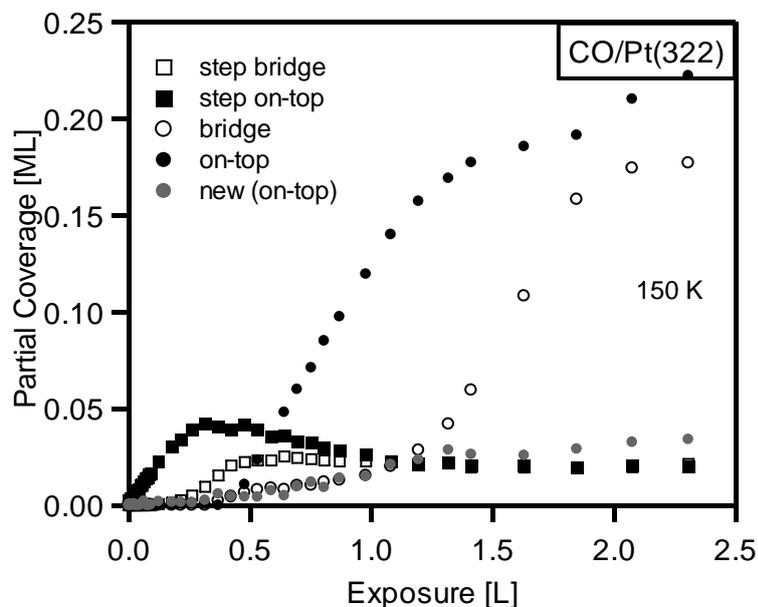


Abb. 5.38: Besetzungsverhalten der einzelnen Plätze auf Pt(322) als Funktion der CO-Dosis.

Diese gleichzeitige Besetzung wird aber nicht bei allen Experimenten beobachtet und ist deswegen hier wahrscheinlich als Fitproblem anzusehen. Da es sich hier aber um extrem

kleine CO-Mengen handelt, ist der hier anzugebende Fehler sehr groß. Die Reihenfolge der Besetzung für gestufte Oberflächen mit (100)-orientierten Stufen wurde von Xu et al. [5] mittels RAIRS-Untersuchungen für die Pt(335)-Oberfläche bestimmt. Dort wurde prinzipiell die gleiche Reihenfolge wie für unsere Pt(322)-Oberfläche bestimmt, allerdings wurden die *Terrasse-bridge*-Plätze erst für Sättigungsbedeckung besetzt. Die CO-Adsorption wurde allerdings nicht kontinuierlich, sondern schrittweise vollzogen. Zwischen der Adsorption (bei 90 K) und der Aufzeichnung des Spektrums wurde die mit CO bedeckte Probe auf 290 K getempert. Für die Pt(112)-Oberfläche haben Mukerji et al. [65] einen Unterschied in der Besetzung der einzelnen Adsorptionsplätze für verschiedene Temperaturen mittels RAIRS- und TPD-Untersuchungen festgestellt. So war die Reihenfolge bei 106 K: *Stufe-on-top* vor *Terrasse-on-top* vor *Stufe-bridge* vor *Terrasse-bridge*. Diese Reihenfolge gilt für die Adsorption bei 330 K zwar auch noch, allerdings wird dort kein CO auf *Terrasse-bridge*-Plätzen gefunden. Dieser Unterschied wird dadurch erklärt, dass der *Terrasse-bridge*-Platz der thermodynamisch unstabilste ist und bei 106 K nur deswegen besetzt wird, weil die Energie für die Diffusion in einen stabileren Adsorptionsplatz nicht ausreicht. Für eine Oberflächentemperatur von 330 K wird der *Terrasse-bridge*-Platz wahrscheinlich aus der Kombination zweier Gründe nicht mehr besetzt: Zum einen ist die CO-Gesamtbedeckung auf der Oberfläche bei 330 K kleiner als bei 106 K, zum anderen ist die Diffusionsrate bei 330 K größer, was dem CO erlaubt, in stabilere Plätze zu diffundieren.

Im Fall der Bedeckung des *Stufe-on-top*-Platzes erkennt man in Abbildung 5.38 das Durchlaufen eines Maximums bei einer Dosis von 0,3 – 0,5 L CO. Dies ist der zweite Unterschied im Verhalten, verglichen mit dem auf der Pt(355)-Oberfläche, bei der die einmal erreichte Bedeckung des on-top Platzes auf den Platinstufen konstant bleibt.

5.3.2.2 Temperaturabhängigkeit der CO-Gesamtbedeckung auf Pt(322)

In Abbildung 5.39 ist die CO-Gesamtbedeckung für verschiedene Adsorptionstemperaturen auf beiden hier betrachteten Oberflächen aufgetragen. Für steigende Temperaturen kann man eine Abnahme der Gesamtbedeckung erkennen. So sinkt auf Pt(322) die Bedeckung von $0,49 \pm 0,01$ ML von 120 – 150 K um 0,10 auf 0,39 ML für die höchste Temperatur (290 K). Für die Pt(355)-Oberfläche wurde im gleichen Temperaturbereich (115 – 290 K) lediglich eine Abnahme um 0,02 ML von 0,47 auf 0,45 ML, also im Bereich der Messgenauigkeit, festgestellt.

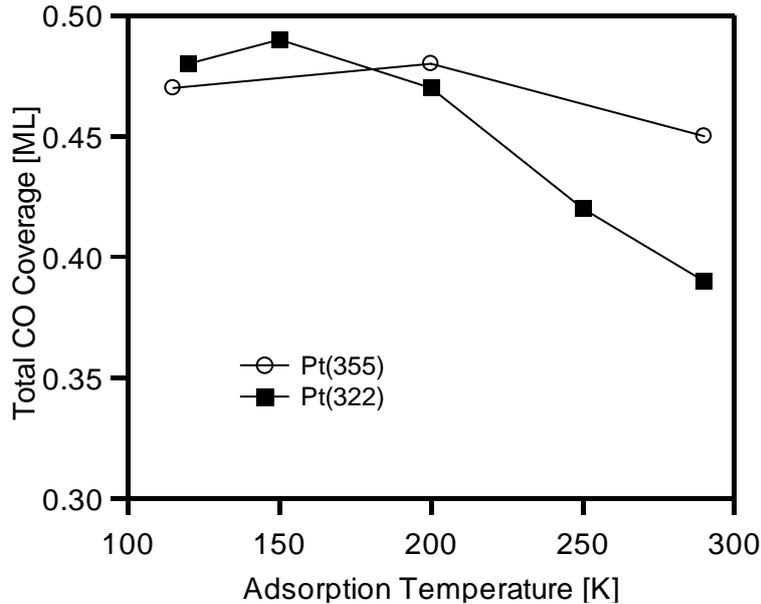


Abb. 5.39: CO-Gesamtbedeckung für die Adsorption bis zur Sättigung bei Temperaturen von 115 – 290 K auf Pt(322) und Pt(355).

Um eventuelle, mit dieser Bedeckungsabnahme miteinhergehende, Platzwechsellvorgänge besser erkennen zu können, sind im Folgenden die Bedeckungen der einzelnen Adsorptionsplätze als Funktion der CO-Gesamtbedeckung aufgetragen.

5.3.2.4 Temperaturabhängiges Besetzungsverhalten

In Abbildung 5.40 sind die Bedeckungen der beiden Stufenadsorptionsplätze auf der Pt(322)-Oberfläche als Funktion der Gesamtbedeckung gezeigt. Als durchgezogene Linie ist hier ebenfalls zum Vergleich die Besetzung des *Stufe-on-top*-Platzes auf der Pt(355)-Oberfläche mit eingezeichnet. Die Skala hingegen wurde so gewählt, dass das Verhalten für die Pt(322)-Fläche besser zu erkennen ist.

Für kleine Bedeckungen wird für alle Temperaturen zuerst der *Stufe-on-top*-Platz auf der Pt(322)-Fläche besetzt und ab einer Gesamtbedeckung von 0,05 ML beginnt die Besetzung des *Stufe-bridge*-Platzes. Der *Stufe-on-top*-Platz ist noch nicht gesättigt, wenn die Besetzung des *Stufe-bridge*-Platzes beginnt. Die linke gestrichelte Linie in dieser Abbildung zeigt, dass bei 0,07 ML Gesamtbedeckung für Temperaturen kleiner 200 K in beiden Stufenadsorptionsplätzen der maximale Bedeckungswert (ausgenommen *Stufe-bridge*-Platz bei 250 und 290 K) erreicht wird. Zwischen 0,07 und 0,27 ML (rechte gestrichelte Linie) nimmt die Bedeckung des *Stufe-on-top*-Platzes für alle Temperaturen außer 290 K leicht ab, die Bedeckung des *Stufe-bridge*-Platzes bleibt in diesem Bereich konstant.

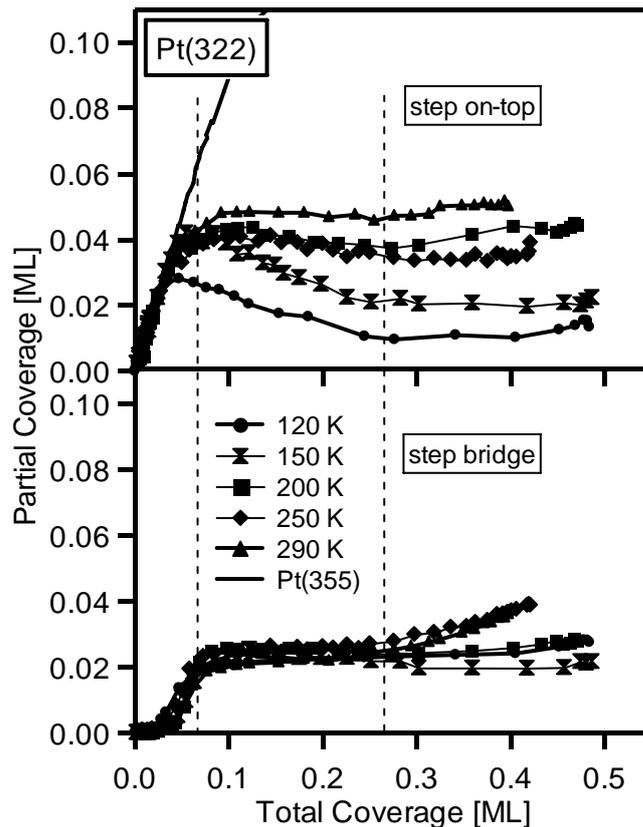


Abb. 5.40: CO-Bedeckung im Stufe-on-top- (oben) und Stufe-bridge-Platz (unten) als Funktion der Gesamtbedeckung für die verschiedenen Adsorptionstemperaturen. Zum Vergleich ist die Stufenbedeckung auf Pt(355) mit eingezeichnet.

Für noch größere Gesamtbedeckungen bleibt die Bedeckung des *Stufe-on-top*-Platzes auf dem jeweiligen nun erreichten Wert, wobei beim *Stufe-bridge*-Platz für die beiden höchsten Temperaturen ein leichter Anstieg zu verzeichnen ist. Aus diesen Beobachtungen lässt sich schlussfolgern, dass die CO-Moleküle nicht einfach ihre Koordination an den Platinstufen für veränderte Temperaturen ändern, sondern dass hier eine Umorientierung zwischen Stufen- und Terrassenadsorptionsplätzen stattfinden muss. Dies ist damit anders als auf der Pt(112)-Oberfläche [69], wo die Umorientierung für Bedeckungen von 0,19 bis 0,24 ML (bei einer Sättigungsbdeckung von 0,63 ML) ausschließlich auf den Stufenatomen stattfinden. Dort ändert sich der Winkel, in dem die CO-Moleküle relativ zur (112)-Fläche gebunden sind. Des Weiteren findet ein Strukturwechsel von einer (2×n)- zu einer (3×1)-Anordnung, die auch im LEED beobachtet wurde, statt. Betrachtet man die Gesamtenergie, so ist der Energiegewinn durch die Besetzung von Terrassenplätzen (weniger repulsive Wechselwirkung durch größeren Platz zwischen den CO-Molekülen) anstelle von Stufenplätzen (größere Bindungsenergie) auf der Pt(112) (drei Atomreihen breite Terrassen) nicht so groß, wie bei der Besetzung von Terrassenplätzen auf Pt(322) (5 Atomreihen).

Das Adsorptionsverhalten auf den Terrassen der Pt(322)-Fläche ist in Abbildung 5.41 ebenfalls als Funktion der Gesamtbedeckung gezeigt.

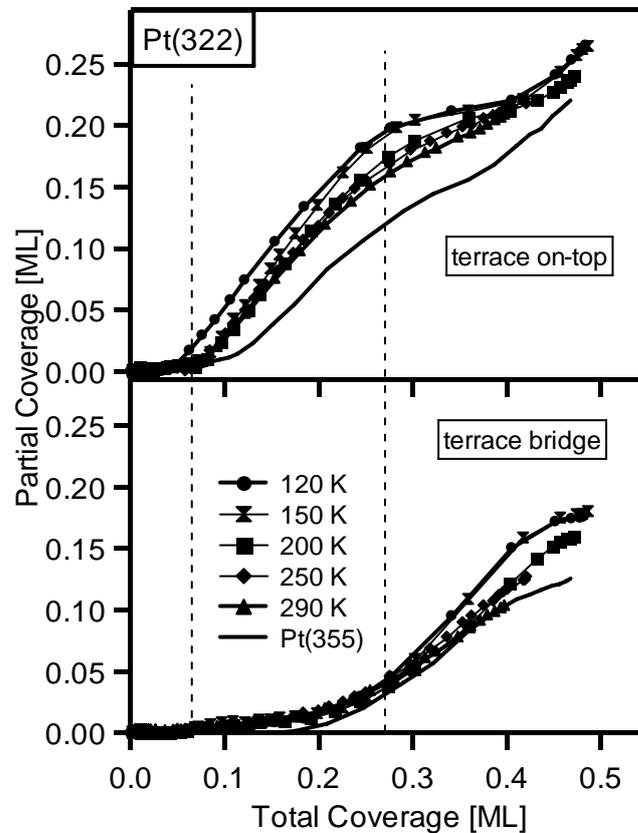


Abb. 5.41: CO-Bedeckung im Terrasse-on-top- (oben) und Terrasse-bridge-Platz (unten) als Funktion der CO-Gesamtbedeckung für die verschiedenen Adsorptionstemperaturen.

Die eingezeichneten gestrichelten Linien befinden sich bei den gleichen Positionen (0,07 und 0,27 ML Gesamtbedeckung) wie in Abbildung 5.40. Man kann erkennen, dass die Besetzung des *Terrasse-on-top*-Platzes für alle Temperaturen für kleinere Gesamtbedeckungen beginnt als auf der Pt(355)-Oberfläche. Die Besetzung der *Terrasse-bridge*-Plätze fängt ebenfalls bei kleineren Bedeckungen an. Im Bereich von 0,07 – 0,20 ML Gesamtbedeckung ist nur eine sehr kleine Menge CO auf *Terrasse-bridge*-Plätzen gebunden. Die vermehrte Besetzung dieses Platzes findet auf beiden Oberflächen für Gesamtbedeckungen größer 0,20 ML statt. Im Folgenden sollen die Beobachtungen aus den Abbildung 5.40 und 5.41 diskutiert und, soweit möglich, mit der Literatur verglichen werden.

Es ist leider nicht möglich, die Beobachtung, dass verschiedene Stufenorientierungen bei gleich großer Terrassenbreite zu einem veränderten CO-Adsorptionsverhalten führen, mit Literaturwerten zu vergleichen, da für gestufte Oberflächen mit (111)-orientierten Stufen wenig Daten über die molekularen Bindungsenergien von CO in den einzelnen Adsorptionsplätzen vorliegen. Lediglich Collins et al. [92] haben für Pt(332) und Pt(557)

(jeweils sechs Atomreihen breite Terrassen) mittels TPD-Untersuchungen den Bindungsenergieunterschied zwischen Terrassen- und Stufenplätzen für verschiedene Stufenorientierungen bestimmt. Dort werden bei einem angesetzten präexponentiellen Faktor von 10^{13} s^{-1} molekulare Bindungsenergien von 33 kcal/mol für CO, gebunden auf Stufenplätzen und 24 -27 kcal/mol für die Terrassen angegeben. Es muss allerdings erwähnt werden, dass die Unterschiede im Beginn der Desorption von beiden Oberflächen (für Pt(332) bei 320 K und für Pt(557) bei 280 K) nicht in der Diskussion berücksichtigt werden. Des Weiteren erscheint die Bestimmung des Desorptionsmaximums für den Stufenpeak im TPD-Spektrum dort etwas fragwürdig, da der Peak für die (100)-orientierten Stufen wesentlich breiter ist als bei der Pt(332) Fläche. Für beide Oberflächen beginnt die Besetzung der Terrassen ab einer Dosis von 0,5 L CO, für die Pt(332)-Oberfläche wird dieser Wert von Hopster et al. [49] bestätigt. Für Pt(322) ist dies auch so (Daten nicht gezeigt), allerdings nur für die Adsorption bei 290 K, bei niedrigeren Temperaturen beginnt die Terrassenadsorption bei kleineren CO-Dosen.

Zumindest die Reihenfolge der Besetzung der einzelnen Plätze kann für die Pt(322)-Fläche mit der auf der Pt(335)-Fläche [1] verglichen werden. Dort wurde die CO-Adsorption mittels EELS und TPD untersucht. Nach der CO-Adsorption wurde allerdings jeweils auf 300 K geheizt. Dementsprechend werden die Daten mit denen bei 290 K für die Pt(322)-Fläche (Werte in Klammern) verglichen. Neben Luo et al. [1] haben auch Xu et al. [91] die CO-Adsorption auf Pt(335) mittels IRAS- und TPD-Messungen untersucht. Dort wird in Prozent der Sättigungsbedeckung angegeben, wann die einzelnen Adsorptionsplätze besetzt werden. Da in dieser Untersuchung aber wesentlich größere Schritte in den angebotenen CO-Mengen gemacht wurden, sollen hier nur die Werte von Luo mit unseren verglichen werden. Bis 3 % (9 %) der Sättigungsbedeckung hat man ausschließlich CO auf *Stufe-on-top*-Plätzen, bei 12 % sind *Stufe-on-top*- und *Stufe-bridge*-Plätze besetzt; bei 16 % (15 %) beginnt die Besetzung der *Terrassen-on-top*-Plätze und die *Terrasse-bridge*-Plätze werden ab 67 % (für Pt(322): langsam ab 15 %, deutlich ab 40 %) besetzt. Der Beginn der Besetzung der einzelnen Plätze ist bei der Pt(322)-Oberfläche wesentlich weniger getrennt. Dies kann verschiedene Gründe haben: Entweder sind die Unterschiede in den molekularen Bindungsenergien für die einzelnen Adsorptionsplätze etwas kleiner auf der Pt(322)- im Vergleich zur Pt(335)-Oberfläche oder die unterschiedliche Gesamtbedeckung an Kohlenmonoxid (0,63 ML auf Pt(335); 0,49 ML auf Pt(322)) ist dafür verantwortlich, dass energetisch weniger bevorzugte Adsorptionsplätze, wie der *Terrasse-bridge*-Platz, deswegen vermehrt besetzt werden, damit

räumlich gesehen die repulsiven Wechselwirkungen auf den Terrassen durch die Besetzung vermindert werden.

Der Unterschied im Besetzungsverhalten für CO auf zwei gestuften Platinoberflächen, die sich nur in der Terrassenbreite durch eine Atomreihe unterschieden, wurde anhand Pt(335) (vier Atomreihen) und Pt(112) (drei Atomreihen) mittels IRAS und TPD von Xu et al. [5] untersucht. Bei einer Adsorptionstemperatur von 90 K und anschließendem kurzem Heizen auf 290 K wird für beide Oberflächen bei einer Dosis von 2,8 L Sättigung erreicht. Das bedeckungsabhängige Besetzungsverhältnis wurde mittels TPD-Messungen untersucht. Xu interpretiert seine Daten dahingehend, dass das Besetzungsverhalten für beide Oberflächen gleich ist. Aber eigentlich kann man diese Aussage nicht so eindeutig treffen, da für die Oberflächen jeweils unterschiedliche CO-Mengen angeboten wurden, was den direkten Vergleich schwierig macht. Für die CO-Sättigungsbedeckung kann aus den TPD-Spektren anhand der Peakhöhen ein Verhältnis von CO auf Terrassen und auf Stufen von 1,89 (Pt(335)) und 1,39 (Pt(112)) ermittelt werden. Setzt man diese beiden Wert zueinander ins Verhältnis ($1,89/1,39=1,36$) erhält man relativ genau das Verhältnis der Anzahl der Terrassenreihen ($4/3=1,33$). Das heißt, auf beiden Oberflächen besteht das gleiche Mengenverhältnis zwischen CO, das auf den Terrassen und CO, das auf den Stufen adsorbiert ist.

In den IRAS-Messungen hingegen wurden einige Unterschiede zwischen den beiden Oberflächen gesehen. Abgesehen von rein messtechnischen Unterschieden (im IRAS ist der Beitrag für *Stufe-on-top* und *Terrasse-on-top* für die breitere Terrasse besser zu unterscheiden) wird festgestellt, dass die Besetzung der *Terrasse-bridge*-Plätze für Pt(335) mehr favorisiert ist als auf der Pt(112)-Oberfläche. Als Erklärung dafür wird die Beobachtung von Villegas et al. [93] für Pt(111)-Elektroden in saurer, wässriger Lösung herangezogen, dass CO-Moleküle auf Terrassen, die in IR-Spektroskopie als zweifach gebundene Moleküle wahrgenommen werden, tatsächlich insgesamt drei Platinatome benötigen. Das CO scheint sich, zumindest in Lösung, derart gewinkelt anzuordnen, dass in der benachbarten Atomreihe kein weiteres CO adsorbieren kann. Für so eine Anordnung ist laut Xu auf einer breiteren Terrasse eher Platz.

Die andere Erklärung, die von Xu [5] gegeben wird, beruht auf dem „Smoluchowski electron smoothing effect“. Dieser bewirkt die Ausbildung von Dipolen auf gestuften Oberflächen durch die elektropositiven Stufenatome oben an den Stufen und die elektronegativen Stufenatome unten an den Stufenkanten. Dadurch wird ein elektrisches Feld auf der Oberfläche aufgebaut, das umso inhomogener ist, je schmaler die Terrassen sind.

Diese Dipole haben natürlich auch einen Einfluss auf Adsorbatmoleküle, die ebenfalls Dipole sind, wie das CO-Molekül. Als mögliche Auswirkungen werden genannt: Unterschiede durch elektrostatische Feldeffekte auf den Oberflächen und Unterschiede in CO-CO elektrodynamischen Wechselwirkungseffekten.

5.3.2.5 Bedeckungsverhältnis zwischen Terrassen und Stufen auf Pt(322) und Pt(355)

In Abbildung 5.42 a) ist noch einmal das Verhältnis der CO-Bedeckungen auf Stufenplätzen und auf Terrassenplätzen für die verschiedenen Adsorptionstemperaturen dargestellt, hier allerdings aufgetragen gegen die jeweilige Gesamtbedeckung. Das gleiche ist in Bildabschnitt b) für die Pt(355)-Oberfläche gezeigt.

Wie man hier erkennen kann, hat man für niedrige Temperaturen und Sättigungsbdeckung wesentlich geringere Mengen CO an den (100)-Stufen als an den (111)-Stufen gebunden. Für 120 K betragen die jeweiligen Bedeckungen an den Stufen 0,12 ML (Pt(355)) und 0,04 ML (Pt(322)) und an den Terrassen 0,35 ML (Pt(355)) und 0,44 ML (Pt(322)). Der Bedeckungsunterschied an den Stufen beträgt also 0,08 ML und an den Terrassen 0,09 ML. Auf der Pt(322)-Oberfläche ist die Bedeckung auf den Terrassen um den Betrag an CO größer, wie sie auf den Stufen kleiner im Vergleich zur Pt(355)-Oberfläche ist.

Eine Ursache hierfür kann die unterschiedliche, tatsächlich vorkommende Stufendichte auf beiden Oberflächen sein. Wie aus den LEED-Bildern in Kapitel 4 ermittelt wurde, beträgt die mittlere Terrassenbreite auf der Pt(355)-Oberfläche 4,23 Atomreihen und auf der Pt(322) 5,29 Atomreihen. Somit hat man für die CO-Adsorption ein jeweiliges Verhältnis von 3,23 zu 1 und von 4,29 zu 1 für CO, welches im C 1s-Spektrum als gebunden auf der Terrasse und auf der Stufe erscheint.

Das Verhältnis von Platinatomreihen, die für die CO-Adsorption als Terrassenreihen auf den beiden Oberflächen zur Verfügung stehen, ist somit 0,75 ($3,23/4,29$). Das Verhältnis von CO, das auf den Terrassen der Pt(355)- und der Pt(322)-Oberfläche bei 120 K adsorbiert, ist 0,80 ($0,35/0,44$).

Xu et al. [5] haben für die Pt(112)-Oberfläche getestet, wie sich absichtliches Verschlechtern der geordneten Stufung einer gestuften Oberfläche (durch Argon-Ionenbeschuss) auf die CO-Adsorption auswirkt. Auf der ungeordneten Oberfläche wurden wesentlich geringere Mengen an CO auf Platinstufenatomen gefunden.

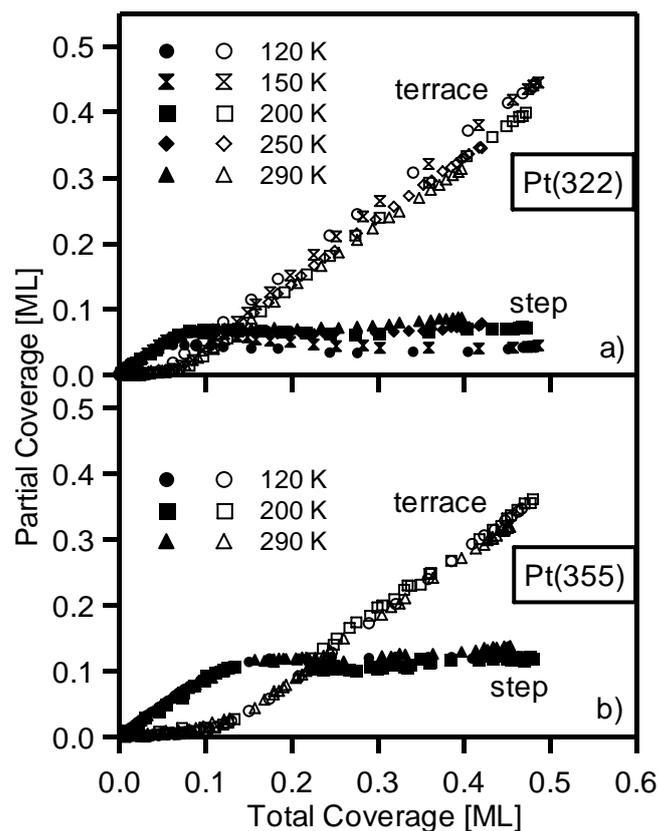


Abb. 5.42: (a) Stufen- und Terrassenbedeckung auf Pt(322) als Funktion der Gesamtbdeckung. (b) Wie in (a) nur hier für die Pt(355)-Fläche gezeigt. Es ist jeweils der Temperaturbereich von 120 – 290 K als Adsorptionstemperatur dargestellt.

Dieser Effekt ist von uns zumindest für die Pt(355)-Oberfläche aber nicht beobachtet worden. Die CO-Adsorption auf der gesputterten und nur bis 600 K geheizten Oberfläche zeigte genau das gleiche Verhältnis von Kohlenmonoxid, welches auf Stufen- und Terrassenadsorptionsplätzen gebunden war, wie für den Fall, wenn die Oberfläche nach Argon-Ionenbeschuss „ausgeheilt“ (Heizen auf 1000 K) wurde. Ebenfalls gegen die Möglichkeit, dass der beobachtete Unterschied im Adsorptionsverhalten zwischen Pt(322) und Pt(355) sich nur durch die schlechtere, mittlere Stufenanordnung auf der Pt(322)-Oberfläche erklären lässt, spricht der Effekt, dass sich für höhere Adsorptionstemperaturen das Verhältnis von stufen- und terrassengebundenem Kohlenmonoxid für beide Oberflächen immer stärker angleicht.

Hierfür kann man als Grund die unterschiedlichen Diffusionskanäle auf gestuften Oberflächen mit anderer Stufenorientierung heranziehen. Ma et al. [94] haben die Diffusion von 0,5 ML CO bei verschiedenen Temperaturen (120 – 310 K) und unterschiedlichen Stufenorientierungen ((100), (111) und (110)) mittels linearen optischen Brechungsmethoden unter Zuhilfenahme zweier gepulster Laser untersucht. Es wurde für (111)-orientierte Stufen und Temperaturen kleiner 225 K ein um fast zwei Zehnerpotenzen kleinerer

Diffusionskoeffizient (10^{-12} im Vergleich zu 10^{-10} cm^2/s) für die Diffusion parallel zu den Stufenkanten auf der letzten, ganz frei liegenden Terrassenreihe gefunden als bei den anderen beiden Stufenorientierungen. Dies wird mit dem kleineren Einfluss der Platinstufenatomen der (100)-Stufen, die sich etwas weiter ($1/3$ Atomreihe) von dieser Terrassenreihe weg befinden, auf die „Bewegungsfreiheit“ der CO-Moleküle erklärt. Es ist aber möglich, dass dies nicht der einzige Grund für diese unterschiedliche Temperaturabhängigkeit der CO-Adsorption auf Pt(322) und Pt(355) ist. Die Bedeckung auf den Platinstufenatomen könnte hiervon auch nur indirekt betroffen sein, da sich dieser zusätzliche Diffusionskanal auf der letzten Terrassenreihe, also sehr weit von den Stufen entfernt, abspielt.

Eine andere Erklärung für die unterschiedlich großen Mengen an CO auf den verschiedenen Plätzen (Stufen und Terrassen) auf Pt(355) und Pt(322) könnte sein, dass die Zuordnung der C 1s-XPS-Signale nicht eindeutig ist. Wie durch Schwingungsspektroskopie [5,69] für die CO-Adsorption auf Pt(112) und Pt(335) schon festgestellt wurde, kann man oftmals die im Spektrum gesehenen Beiträge nur durch Kombination mit TPD-Untersuchungen den Stufen- und Terrassenatomen des Substrats zuordnen. Im XP-Spektrum ist die chemische Verschiebung durch die chemische Umgebung des betrachteten Moleküls gegeben. Platinatome, die sich in den Terrassen befinden, haben jeweils neun so genannte Nächste-Nachbar-Atome (NN-Atome), die direkt zur Ausbildung des für die Metall-CO-Bindung [95] wichtigen d-Bandes beitragen. Das d-Band-Modell, welches sich genauer mit der Bindung von kleinen Molekülen an Übergangsmetalle beschäftigt, wurde in Kapitel 2 besprochen. Für die Pt(112)-Oberfläche wurden von Orita [81] und Creighan [64] alle denkbaren Adsorptionsplätze für CO auf ihre Stabilität und die jeweilige Adsorptionsenergie für CO durch DFT-Rechnungen hin untersucht. Beide kamen übereinstimmend zu dem Erkenntnis, dass die beiden Adsorptionsplätze oben auf den Stufenatomen (*Stufe-on-top* und *Stufe-bridge*) diejenigen mit der größten Adsorptionsenergie sind. Plätze, die sich in den Stufen befinden, sind aber laut der Rechnung stabiler als CO, das auf *Terrasse-on-top* oder *Terrasse-bridge* gebunden ist. So wird für einen *bridge*-Platz, der sich auf der Stufenreihe und der letzten, durch die Stufenreihe teilweise verdeckten Terrassenreihe befindet, eine Adsorptionsenergie berechnet, die genauso groß ist wie die in einem *Terrasse-on-top*-Platz. Der *on-top*-Platz auf der teilweise verdeckten Terrassenreihe wird von Orita et al. als instabil eingestuft, bei Creighan allerdings wird dieser Platz als durchaus mit CO besetzbar eingestuft. Hopster et al. [49] sind der Meinung, in ihren EELS-Untersuchungen CO, welches auf einem solchen Platz adsorbiert ist, gefunden zu haben. Diese beiden Bindungsmöglichkeiten, die jeweils die teilweise verdeckte Terrassenreihe beinhalten, könnten im C 1s-XP-Spektrum

wahrscheinlich nicht von „klassischen“ Terrassenadsorptionsplätzen unterschieden werden. Im TPD-Spektrum hingegen könnten die CO-Moleküle von solchen Adsorptionsplätzen bei Temperaturen desorbieren, die der Stufendesorption zugeschrieben wird. In Abbildung 5.43 ist zum Vergleich jeweils ein CO-TPD-Spektrum für die Pt(322)- und die Pt(355)-Oberfläche gezeigt. Das CO wurde jeweils aus dem Hintergrund bei einem CO-Druck von $2 \cdot 10^{-9}$ mbar bei einer Temperatur von 130 K angeboten. Durch die Adsorption aus dem Hintergrund kann nicht wie bei den TPD-Spektren, die in Kapitel 5.2 gezeigt wurden, davon ausgegangen werden, dass ausschließlich Adsorption auf der Vorderseite der Probe stattfindet. In Kapitel 7 wird für die Pt(355)-Oberfläche gezeigt, dass die Menge an CO, die auf der Rückseite des Kristalls adsorbiert, aber vernachlässigbar gering ist.

Die Gesamtfläche unter dem jeweiligen TPD-Spektrum ist für die Pt(322)-Oberfläche, ebenso wie die aus den C 1s-Spektren ermittelte CO-Bedeckung, 4 % größer als für die Pt(355)-Oberfläche. Man sieht analog zu Collins' TPD-Untersuchungen [92] für unterschiedliche Stufenorientierungen, dass die Desorption von den Terrassen der (100)-gestuften Oberfläche bei kleineren Temperaturen (280 K) beginnt als bei den (111)-Stufen (320 K). Wenn man durch Anfitten des TPD-Spektrums grob (durch jeweils zwei Gauß-

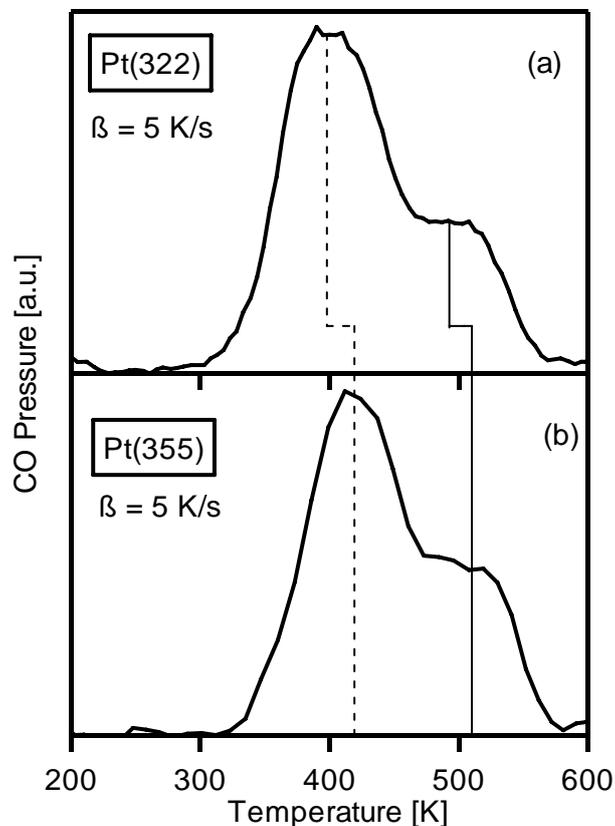


Abb. 5.43: CO-TPD-Spektren für die Pt(322)- (in (a)) und die Pt(355)-Oberfläche (in (b)). Die lineare Heizrate betrug jeweils 5 K/s.

Funktionen, da die Größe der Asymmetrie hier nicht wie im Fall der bedeckungsabhängigen TPD-Untersuchung auf Pt(355) (siehe Kapitel 5.2.4.4) bekannt ist) das Verhältnis von Terrassen- und Stufendesorptionspeak für beide Oberflächen bestimmt, erhält man sehr ähnliche Verhältnisse von 2,7 (Pt(355)) und 2,6 (Pt(322)). Das jeweilige, durch diesen Fit erhaltene Desorptionsmaximum liegt für die Pt(322)-Oberfläche bei 400 K und 501 K; für die Pt(355)-Oberfläche bei 420 K und 510 K.

Geht man nach dem TPD-Spektrum, hat man auf beiden gestuften Oberflächen in etwa das gleiche Bedeckungsverhältnis zwischen Stufen- und Terrassenplätzen. Ob man daraus allerdings Rückschlüsse auf die CO-Adsorption bei niedrigen Temperaturen, wie man sie im C 1s-XP-Spektrum beobachtet, machen kann, lässt sich nicht so einfach sagen.

Einfaches Anwenden des Verhältnisses zwischen Stufen- und Terrassenbedeckungen aus dem TPD würde für die Adsorption bei 120 K ergeben, dass 0,09 der 0,44 ML CO der (XPS-) Terrassenbedeckung (siehe Abbildung 5.44) tatsächlich auf Plätzen an Stufenkanten gebunden sind. Durch Skalierung der jeweiligen Endbedeckungen auf den Stufen und auf den Terrassen der Pt(322) auf das Verhältnis, wie es im C 1s-XP-Spektrum für die Pt(355)-Fläche ermittelt wird, ergibt sich ein bedeckungsabhängiges Besetzungsverhalten bei 120 K, wie es in Abbildung 5.44 dargestellt ist.

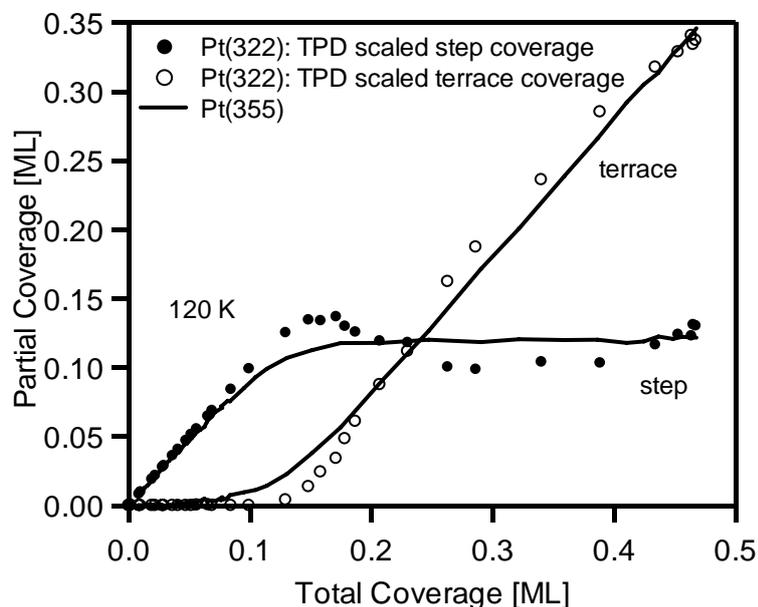


Abb. 5.44: XPS-Ergebnisse zur CO-Verteilung zwischen Stufen und Terrassen auf Pt(322) auf das Verteilungsverhältnis, das aus den TPD-Spektren erhalten wurde, skaliert. Die Stufenbedeckung auf Pt(322) wurde auf diejenige von Pt(355) hochmultipliziert, die Terrassenbedeckung von Pt(322) wurde auf die von Pt(355) herunterskaliert.

Für diese Auftragung wurde die Terrassensättigungsbedeckung auf der Pt(322)-Oberfläche auf den Wert der Terrassensättigungsbedeckung der Pt(355)-Fläche herunterskaliert; für die

Stufenendbedeckung wurde hochskaliert. Durch diese spekulative Methode kann man aber natürlich nicht die beobachtete Umorientierung von CO-Molekülen auf der Oberfläche für mittlere (normierte) Gesamtbedeckungen (0,15 – 0,42 ML) ungeschehen machen. Somit erscheint es wahrscheinlicher, dass die von Ma et al. [94] beobachteten unterschiedlichen Diffusionskanäle für (100)- und (111)-Stufen für das temperaturabhängige Adsorptionsverhalten verantwortlich sind. Für hohe Temperaturen, wie sie während eines TPD-Experiments erreicht werden, gleichen sich die Diffusionsgeschwindigkeiten auf den Oberflächen aber an, was das annähernd gleiche Bedeckungsverhältnis bei den TPD-Spektren zwischen CO-Molekülen auf Stufen- und Terrassenatomen für die Pt(355)- und die Pt(322)-Oberfläche erklären könnte.

5.3.2.6 Geordnete Adsorbatstrukturen auf der Pt(322)-Oberfläche

Für die Pt(355)-Oberfläche konnten für verschiedene Adsorptionstemperaturen keine geordneten CO-Strukturen im LEED beobachtet werden. Für die Pt(111)-Oberfläche [8,9] wurde für CO-Adsorption aus dem Hintergrund bei 200 K eine $c(4\times 2)$ -Struktur beobachtet. In Abbildung 5.45 ist gezeigt, wie ein LEED-Bild (nach dem Programm LEEDpat.exe) dieser Überstruktur aussehen würde.

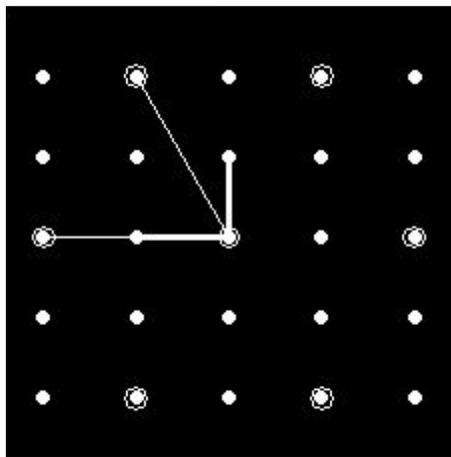


Abb. 5.45: $c(4\times 2)$ -Überstruktur auf einer Pt(111)-Oberfläche (nach LEEDpat.exe).

Die eingekreisten Reflexe sind die Grundstrukturreflexe der Pt(111)-Oberfläche, alle anderen resultieren aus der Überstruktur.

Für die Pt(322)-Oberfläche konnte bei einer Adsorptionstemperatur von 120 K keine Überstruktur beobachtet werden; auch Heizen der Probe auf 200 und 300 K führte zu keiner geordneten Überstruktur. Bei einer Adsorptionstemperatur von 200 K hingegen wurde die Ausbildung einer geordneten Struktur beobachtet. Dieses temperaturabhängige Verhalten bei

der Ausbildung einer Überstruktur ist dem auf Pt(111) [8] sehr ähnlich. In Abbildung 5.46 sind zwei LEED-Bilder gezeigt, die nach der CO-Adsorption aus dem Hintergrund mit einem CO-Druck von $2 \cdot 10^{-9}$ mbar bei 200 K auf Pt(322) mit einer Energie von 108,5 eV (in a)) und 119,3 eV in b)) aufgenommen wurden.

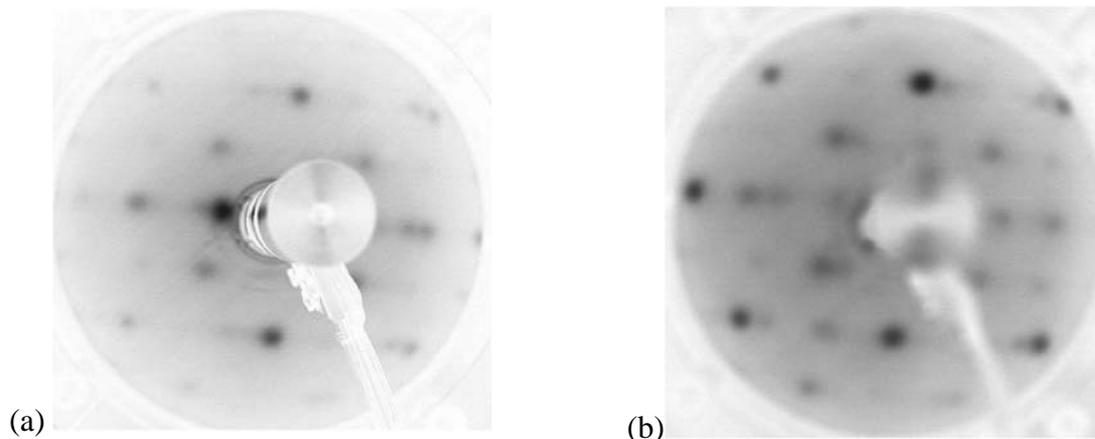


Abb. 5.46: (a) LEED-Bild bei 108,5 eV und (b) bei 119,3 eV nach CO-Adsorption bei 200 K.

Man kann alle theoretisch möglichen Reflexe einer $c(4 \times 2)$ -Überstruktur erkennen. Die stufenbedingte Aufspaltung der Reflexe ist für die Grundstruktureflexe der (322)-Oberfläche noch erkennbar, für die Überstruktur hingegen nicht oder nur im rechten Bild sehr unscharf.

Für eine $c(4 \times 2)$ -Struktur auf der Pt(111)-Fläche wird in der Literatur, wie schon in Kapitel 3.3 besprochen, eine CO-Bedeckung von 0,5 ML mit einer Gleichverteilung des Kohlenmonoxids zwischen *on-top*- und *bridge*-Plätzen angegeben. Mit einer aus den XP-Spektren bestimmter CO-Bedeckung von 0,48 ML auf Pt(322) bei 200 K liegt der Wert also recht nahe an diesem Literaturwert für glatte Oberflächen. Das Verhältnis von CO in *Terrasse-on-top*- und *Terrasse-bridge*-Plätzen lässt sich so aber nicht einfach vergleichen, da für die Ausbildung von geordneten Strukturen auf gestuften Oberflächen in der Literatur keine Einigkeit darüber besteht, ob CO-Moleküle, die auf den Stufenreihen adsorbiert sind, mit zur Ausbildung einer geordneten Struktur beitragen oder nicht. Dies wird nun kurz besprochen.

In Abbildung 5.47 a) und b) sind zwei vorgeschlagene $c(4 \times 2)$ -CO-Strukturen auf der Pt(335) Oberfläche nach Luo et al. [1] und Brandt et al. [3] gezeigt. Beide Autoren haben diese Überstruktur nicht im LEED beobachtet, sondern versuchen damit ihre jeweiligen spektroskopischen Beobachtungen zu erklären. Greenler et al. [96] schlagen für die Sättigungsbedeckung auf der Pt(335)-Oberfläche eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Struktur vor (gezeigt in Abbildung 5.47 c)). Für die CO-Adsorption auf Pt(335) wurde aber von keiner geordneten Überstruktur, beobachtet mittels LEED-Untersuchungen, berichtet.

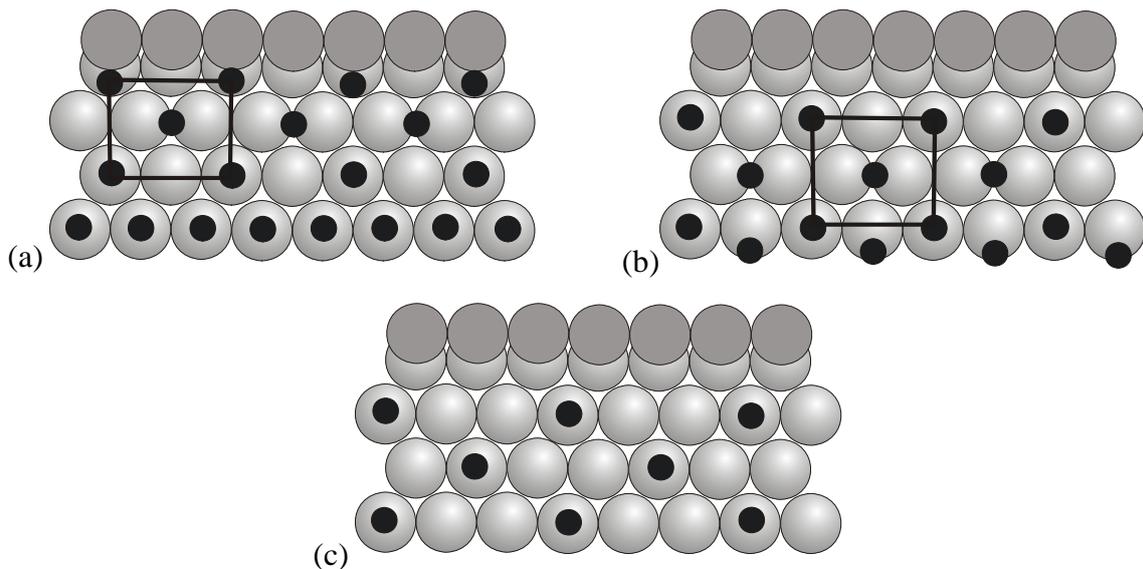


Abb. 5.47: (a) Kugelmodell einer $c(4 \times 2)$ -Struktur nach Luo et al. [1]. (b) Kugelmodell einer $c(4 \times 2)$ -Struktur nach Brandt et al. [3] und (c) Kugelmodell einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Struktur nach Greenler et al. [96]. Alle CO-Überstrukturen sind für die Pt(335)-Oberfläche gezeigt.

In a) ist zu erkennen, dass hier für die Ausbildung der $c(4 \times 2)$ -Struktur nur CO, das auf Terrassenreihen adsorbiert ist, herangezogen wird. Die CO-Moleküle die der Stufenadsorption zugeschrieben werden, bleiben unberücksichtigt. Dies führt dazu, dass in diesem Bild noch die teilweise verdeckte Terrassenreihe besetzt werden muss. Luo relativiert diese Struktur allerdings dadurch, dass sie als die weniger wahrscheinliche (von zwei in dem Beitrag vorgeschlagenen Strukturen) für Sättigungsbedeckung angegeben wird. Eine weniger geordnete Anordnung wird favorisiert. In Abbildung 5.47 b) wird jedes zweite CO-Molekül, das linear und senkrecht zur Ebene der (111)-Terrassen auf den Stufen gebunden ist, mit zur Ausbildung der $c(4 \times 2)$ -Struktur benötigt. Durch diese Anordnung ist es nicht notwendig, die letzte Terrassenreihe mit CO zu besetzen, was, sterisch gesehen, wahrscheinlicher ist. Allerdings zeigen sowohl Rechnungen [64,81] als auch ESDIAD-Untersuchungen [69,78], dass CO-Moleküle auf *Stufe-on-top*-Plätzen senkrecht auf der makroskopischen Oberfläche stehen. Somit haben linear gebundene CO-Moleküle auf Stufenatomen und Terrassenatomen wahrscheinlich unterschiedliche Winkel relativ zur makroskopischen Oberfläche.

Die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Struktur (gezeigt in Abbildung 5.47 c)) wird für die Pt(335)-Oberfläche von Greenler [96] vorgeschlagen, da in den IRAS-Spektren kein Beitrag gefunden wurde, der Brückenplätzen zugeordnet werden konnte und da für Sättigung nur noch ein Beitrag der linear gebundenen CO-Molekülen zugeordnet wird, zu erkennen ist. Die Spektren werden allerdings in der Veröffentlichung nicht gezeigt. Das komplette Verschwinden des Beitrages

der Stufenadsorption wird der Kopplung der CO-Moleküle in der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Struktur untereinander zugeschrieben.

Der gemeinsame Nenner für all diese Strukturvorschläge für CO auf der Pt(335)-Oberfläche ist die temperatur- und bedeckungsabhängige Umorientierung der CO-Moleküle auf der Oberfläche. Es wird übereinstimmend beobachtet, dass die Adsorption auf linearen Stufenadsorptionsplätzen beginnt. Außer von Greenler wird von Luo et al. [1] und Brandt et al. [3] anschließend die Besetzung der *Stufe-bridge*-Plätze beobachtet, allerdings bevor die *Stufe-on-top*-Plätze gesättigt sind. Für nur sehr geringfügig größere Gesamtbedeckungen (0,1 ML; Sättigungsbedeckung: 0,63 ML) startet die Besetzung der *Terrasse-on-top*-Plätze in der Nähe der Stufenatome. Ab einer Gesamtbedeckung von 0,42 ML ändern sich die Besetzungsverhältnisse sehr stark: Die *Terrasse-on-top*-Plätze erreichen mit 0,25 ML (1/3 der Terrassenplätze) Sättigung, die Bedeckung des *Stufe-bridge*-Platzes geht von 0,09 ML auf 0 ML zurück, während die des *Stufe-on-top*-Platzes von 0,09 ML auf 0,27 ML ansteigt; die Bedeckung der *Terrasse-bridge*-Plätze startet und erreicht für die Sättigungsbedeckung einen Wert von 0,13 ML (1/6 der Terrassenplätze). Auf Pt(335) werden also, verglichen mit Pt(322), weniger *Terrasse-bridge*-Plätze besetzt. Dies hat vermutlich zwei Gründe: Die Terrassen auf der Pt(322)- sind (zwar nur um eine Atomreihe) breiter als die auf der Pt(335)-Oberfläche, wodurch es leichter möglich ist, räumlich „anspruchsvolle“ Plätze (*Terrasse-bridge*-Plätze) zu besetzen. Der unterschiedlich starke Einfluss der an den Platinstufen vorhandenen Dipole für unterschiedlich breite Terrassen auf die CO-Moleküle auf den Terrassen wäre eine andere Begründung für das sehr verschiedene Adsorptionsverhalten von CO auf Pt(335) und auf Pt(322). Genauere Aussagen dazu lassen sich aber nur treffen, wenn die unterschiedlichen Größen der verschiedenen Beiträge der Interaktionen auf den einzelnen Oberflächen durch Rechnung exakt bestimmt werden.

In Abbildung 5.48 ist, unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Bindungswinkel für CO-Moleküle gebunden auf Stufenatomen (*on-top* bei 0° [64,81] zur (322)-Fläche und *bridge* bei 20° [64,69] bzw. $11,3^\circ$ [81] zur (322)-Fläche), eine mögliche Anordnung der CO-Moleküle bei 200 K auf der Pt(322)-Oberfläche dargestellt. Gestrichelt ist die Elementarzelle einer $c(4 \times 2)$ -Struktur auf den Platinterrassen gezeigt. In diesem Gedankenmodell werden die stufengebundenen CO-Moleküle nicht zur Ausbildung der $c(4 \times 2)$ -Struktur herangezogen. Kohlenmonoxid, das auf den Stufenreihen gebunden ist, wurde abwechselnd *on-top* und *bridge* (zur darunter liegenden Terrasse gewinkelt) in etwa der gemessenen Bedeckung (0,04 und 0,03 ML) entsprechend eingezeichnet.

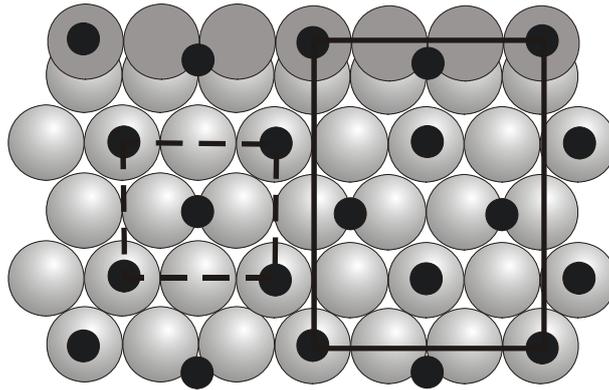


Abb. 5.48: Kugelmodell zur Anordnung einer $c(4 \times 2)$ -CO-Struktur auf Pt(322).

Die mit durchgezogenen Linien dargestellte Elementarzelle steht für die gesamte Adsorbatstruktur auf der Pt(322)-Oberfläche bei 200 K. Sie umfasst insgesamt 15 Platinatome, die sich aus 12 Terrassenatomen und 3 Stufenatomen zusammensetzen. Die jeweilige CO-Bedeckung ergibt sich auf den Stufen zu je einem CO-Molekül auf *Stufe-on-top*- und *Stufe-bridge*; dies würde einer lokalen Bedeckung von 0,67 ML entsprechen. Auf die gesamte Oberfläche gerechnet ergibt sich eine relative Stufenbedeckung von 0,134 ML (0,67/5). Auf den Platinterrassen hat man eine lokale Bedeckung von 0,33 ML CO. Auf die gesamte Oberfläche gerechnet ergibt sich hier eine relative Terrassenbedeckung von 0,413 ML CO. Die Bedeckungen, die aus den C 1s-XP-Spektren ermittelt wurden, sind in jedem Fall etwas geringer. Dort ergibt sich eine Stufenbedeckung für CO-Sättigungsbedeckung von 0,07 ML und eine Terrassenbedeckung von 0,40 ML CO. Somit wird in diesem Modell die Stufenbedeckung um fast einen Faktor zwei überschätzt, die Terrassenbedeckung stimmt gut überein. Da aber auf den Terrassen bei 200 K keine Gleichbesetzung zwischen *Terrasse-on-top*- und *Terrasse-bridge*-Plätzen herrscht; sondern ein Verhältnis von 1,5 zu 1 (*on-top* zu *bridge*) vorliegt, wäre eine mögliche Erklärung, dass nicht alle eingezeichneten CO-Moleküle so auf der Oberfläche gebunden sind. Es kann durch sterische oder elektronische Abstoßung dazu kommen, dass sich vorrangig die CO-Moleküle auf den Stufenatomen und die CO-Moleküle auf den besetzten Terrassenreihen sich gegenseitig behindern. Dies führt dazu, dass die entsprechenden Plätze nicht immer (sondern nur wechselseitig) besetzt werden. Eine geordnete Adsorbatstruktur, die von den gemessenen Stufenbedeckungen (etwa jedes dritte bis vierte Stufenatom ist besetzt) ausgeht, gibt hingegen die Bedeckungsverhältnisse auf den Terrassen nicht wieder.

5.3.2.7 Besetzungsverhalten auf den (111)-Terrassen

In Abbildung 5.49 sind die CO-Mengen auf den Terrassenadsorptionsplätzen, *bridge* und *on-top*, aufgetragen gegen die Terrassenbedeckung. Im Bildabschnitt a) ist dies für Temperaturen von 120 – 290 K für die Pt(322)-Oberfläche gezeigt, im Abschnitt b) zum Vergleich die Verhältnisse auf der Pt(355)-Oberfläche.

Für die Pt(355)-Oberfläche sieht man das oben beschriebene Verhalten auf den Terrassen (siehe Kapitel 5.2.2.6): Es liegt keine Temperaturabhängigkeit des Besetzungsverhaltens und der Gesamtterrassenbedeckung vor. Erklärbar ist dies dadurch, dass bei dieser Oberfläche die Wechselwirkungen zwischen den CO-Molekülen wesentlich größeren Einfluss auf das Adsorptionsverhalten als die Wechselwirkungen der CO-Moleküle mit der Oberfläche haben. Auf den (111)-Terrassen der Pt(322)-Oberfläche wird insgesamt für alle Temperaturen außer 290 K (hier $\theta(\text{Terrasse}, 322) = \theta(\text{Terrasse}, 355)$) mehr CO gebunden als auf den Terrassen der Pt(355)-Oberfläche. Der Besetzungsunterschied zwischen *Terrasse-on-top*- und *Terrasse-bridge*-Plätzen ist für die Pt(322)-Oberfläche in jedem Fall größer als für die Pt(355)-Fläche. Für zunehmende Temperaturen fällt auf, dass, im Gegensatz zur Pt(355)-Oberfläche, der Unterschied in der Besetzung kleiner wird.

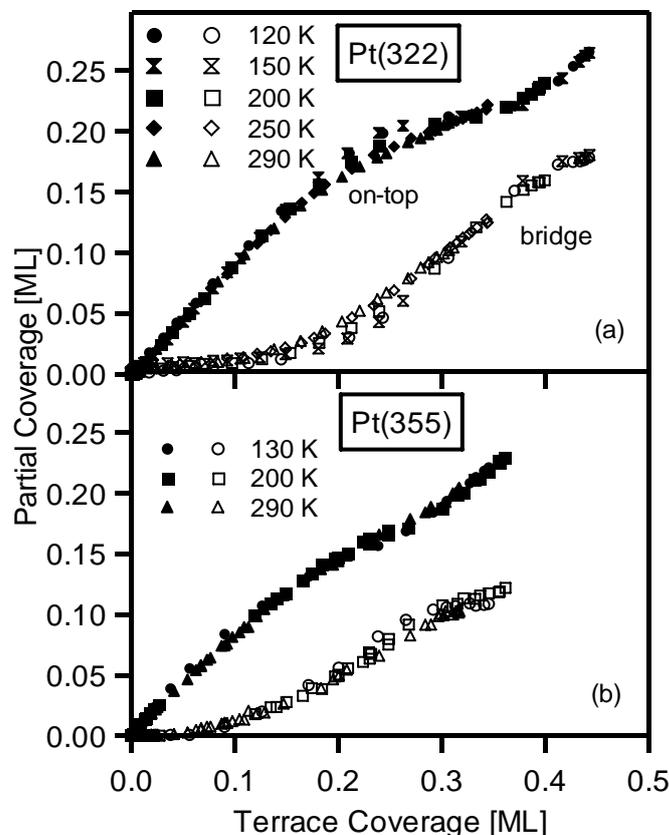


Abb. 5.49: *Terrasse-on-top*- und *Terrasse-bridge*-Bedeckung auf Pt(322) (a) und Pt(355) (b) als Funktion der CO-Gesamtbdeckung für Adsorptionstemperaturen von 120 – 290 K.

Dies ist vergleichbar zum Verhalten auf der Pt(111)-Oberfläche [8,9]. Dort wurde ein Bindungsenergieunterschied zwischen CO in *on-top*- und in *bridge*-Plätzen von 95 meV [97] bzw. 90 meV [81] berechnet.

In Abbildung 5.50 soll etwas detaillierter das Adsorptionsverhalten bei 200 K auf der Pt(322)- und der Pt(111)-Oberfläche verglichen werden. Dazu wurden die Bedeckungen auf den (111)-Terrassen der gestuften Oberfläche auf die Fläche der Pt(111) normiert. Darunter ist folgendes zu verstehen: Die relative Terrassenbedeckung von 0,40 ML wurde mit 1,25 (=5/4) multipliziert, um eine mit Pt(111) vergleichbare Bedeckung zu erhalten. Dadurch sollte das Adsorptionsverhalten direkt vergleichbar sein.

Man erkennt die ziemlich gute Übereinstimmung der vier Kurven für Bedeckungen bis 0,35 ML. Danach tritt eine deutliche Abweichung im Besetzungsverhalten auf den Terrassen von der glatten Oberfläche auf. Es ist wahrscheinlich, dass die Wechselwirkungen entweder der CO-Moleküle auf den Terrassen mit den Platinstufenkanten oder der CO-Moleküle auf den Terrassen mit den CO-Molekülen auf den Platinstufenatomen hier vorherrschend sind.

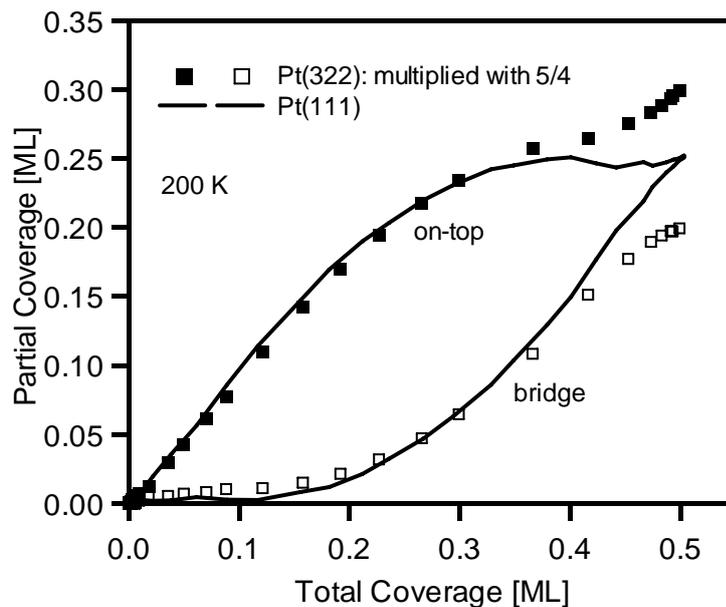


Abb. 5.50: Terrasse-on-top- und Terrasse-bridge-Bedeckung auf Pt(322) von der relativen Bedeckung durch Multiplikation mit 1,25 auf eine zu Pt(111) vergleichbare Fläche hochgerechnet. Die Bedeckung auf den beiden Plätzen der Pt(111)-Fläche sind als durchgezogene Linien eingezeichnet.

5.3.2.8 Druckabhängigkeit des CO-Adsorptionsverhaltens

Zur Untersuchung bezüglich einer solchen Abhängigkeit wurde die CO-Adsorption bei verschiedenen CO-Drücken, ausgehend von der Adsorption aus dem Hintergrund mit einem Druck von $1,8 \cdot 10^{-9}$ mbar über die direkte Adsorption mittels Molekularstrahl von Drücken

von $5,3 \cdot 10^{-8}$ – $1,3 \cdot 10^{-6}$ mbar gemessen. Das Ganze wurde bei zwei verschiedenen Temperaturen (120 und 175 K) untersucht. Die niedrige Temperatur wurde gewählt, um herauszufinden, ob man das bedeckungsabhängige Adsorptionsverhalten möglicherweise durch einen höheren Druck variieren kann. Für die Wahl von 175 K als Adsorptionstemperatur sprach, dass es bei dieser Temperatur auf der Pt(111)-Oberfläche [8] zur höchsten gemessenen Bedeckung von 0,66 ML bei dem in dieser Apparatur maximal erreichbarem Druck von $1,3 \cdot 10^{-6}$ mbar kommt. Da sich das CO-Adsorptionsverhalten auf den Terrassen der Pt(322)- und auf der Pt(111)-Oberfläche teilweise ähnlich (siehe Ausbildung einer $c(4 \times 2)$ -Struktur) sind, sollte damit getestet werden, ob man vergleichsweise hohe lokale Bedeckungen auf beiden Oberflächen erreichen kann.

In Abbildung 5.51 ist jeweils die CO-Gesamtendbedeckungen auf der Pt(322)-Oberfläche für CO-Drücke von $1,8 \cdot 10^{-9}$ – $1,3 \cdot 10^{-6}$ mbar für beide untersuchten Temperaturen gezeigt. Man sieht, dass es für beide Temperaturen möglich ist, mit sehr großen

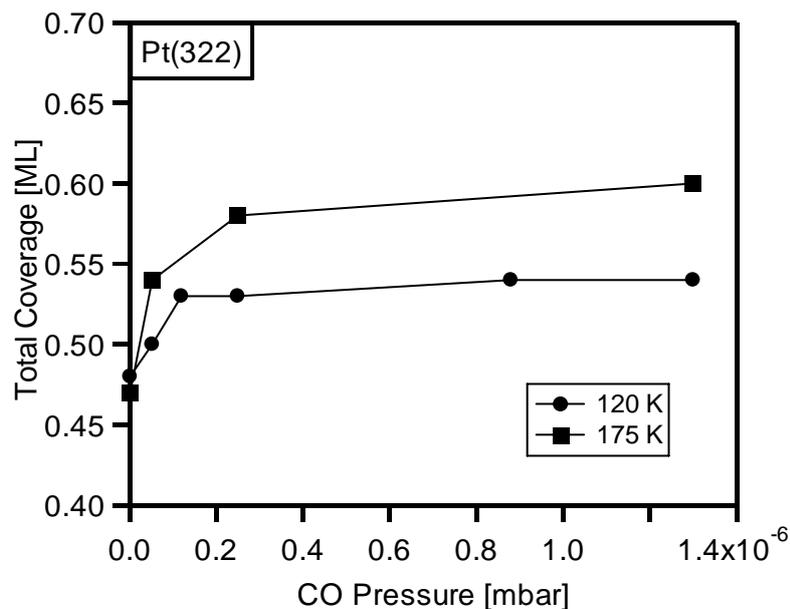


Abb. 5.51: Gesamtendbedeckungen auf Pt(322) für verschiedene CO-Drücke bei 120 und 175 K.

Dosen noch etwas mehr CO auf die Oberfläche zu pressen als bei der Adsorption aus dem Hintergrund, wobei dies bei 175 K insgesamt zu etwas höheren Bedeckungen führt. Man erhält für den jeweils höchsten CO-Druck bei 120 K maximal 0,54 ML und bei 175 K 0,60 ML. Damit liegt die Bedeckung vergleichbar zur Bedeckung auf der Pt(355)-Oberfläche mit 0,56 bzw. 0,60 ML. Es wird also nicht die maximale Bedeckung von 0,66 ML wie auf Pt(111) bei 175 K erreicht.

In Abbildung 5.52 sind die Stufenbedeckungen als Funktion der Gesamtbedeckung gezeigt. Hier wird das Adsorptionsverhalten für die beiden Stufenadsorptionsplätze für 120 K

(in a)) und 175 K (in b)) gegen die Gesamtbedeckung gezeigt. Die Reihenfolge der Bindungsplatzbesetzung bleibt für alle Drücke gleich: es wird immer zuerst der *Stufe-on-top*-Platz besetzt. Man kann für beide Temperaturen auch für die direkte Adsorption im Fall des *Stufe-on-top*-Platzes das Durchlaufen eines Maximums (0,04 ML bei 120 K und 0,05 ML bei 175 K) bei etwa einer Gesamtbedeckung von 0,10 ML beobachten. Das Ansteigen der Bedeckung des *Stufe-on-top*-Platzes für hohe Gesamtbedeckungen wird durch die direkte Adsorption verstärkt, insbesondere bei 175 K. Dort können bei Sättigungsbedeckung und einem CO-Druck von $1,3 \cdot 10^{-6}$ mbar insgesamt 0,06 ML CO adsorbiert werden. Die Bedeckung im *Stufe-bridge*-Platz erweist sich als unabhängig vom CO-Druck.

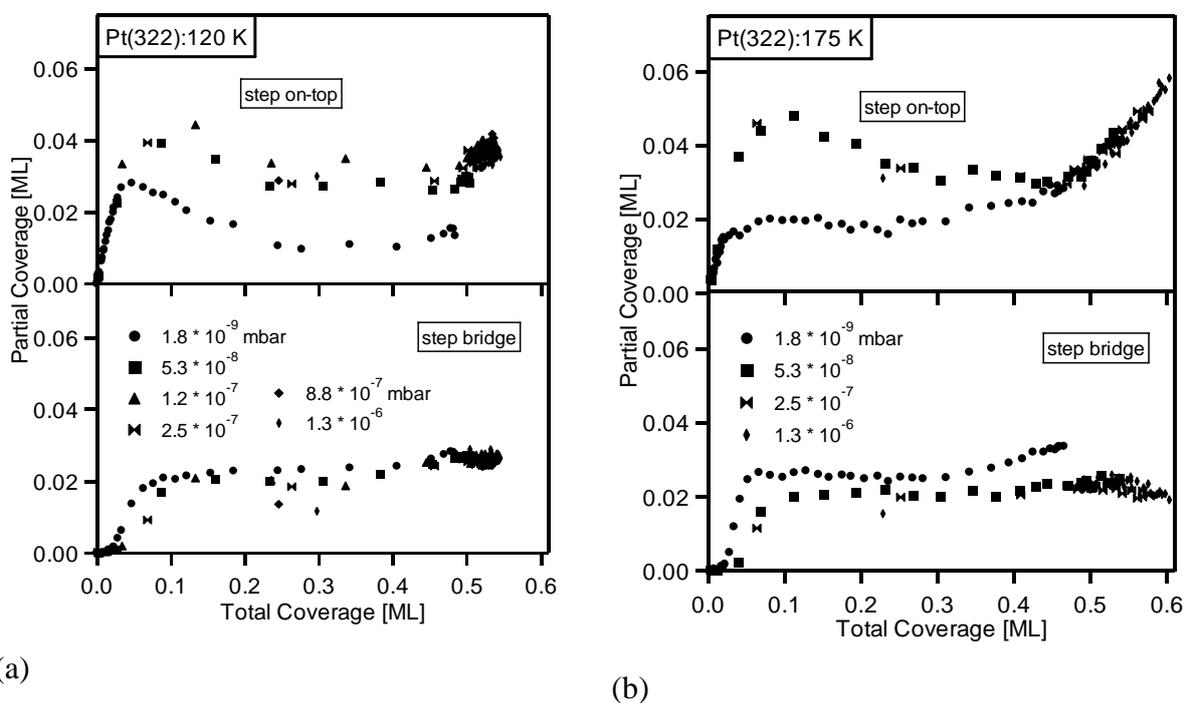


Abb. 5.52: (a) *Stufe-on-top*- (oben) und *Stufe-bridge*-Platz-Bedeckung (unten), aufgetragen gegen die Gesamtbedeckung für die verschiedenen CO-Drücke bei 120 K. (b) Gleiche Auftragung wie (a) für 175 K.

In Abbildung 5.53 ist das Adsorptionsverhalten der beiden Terrassenadsorptionsplätze ebenfalls als Funktion der Gesamtbedeckung für beide Adsorptionstemperaturen gezeigt. In grau dargestellten Symbolen sind die Bedeckungen (für hohe Gesamtbedeckung) der Plätze auf Pt(111) mit eingezeichnet.

Der Beginn der Platzbesetzung auf den Terrassen ist ebenso wie der auf den Stufen nicht druckabhängig. Die Terrassenbedeckung bei 120 K steigt von 0,44 ($1,8 \cdot 10^{-9}$ mbar) auf 0,48 ML ($1,3 \cdot 10^{-6}$ mbar); bei 175 K liegen diese Werte bei 0,44 und 0,53 ML. Dies bedeutet, die beobachtete Zunahme der Gesamtbedeckung für hohe Drücke liegt fast ausschließlich an einer Zunahme der Terrassenbedeckung.

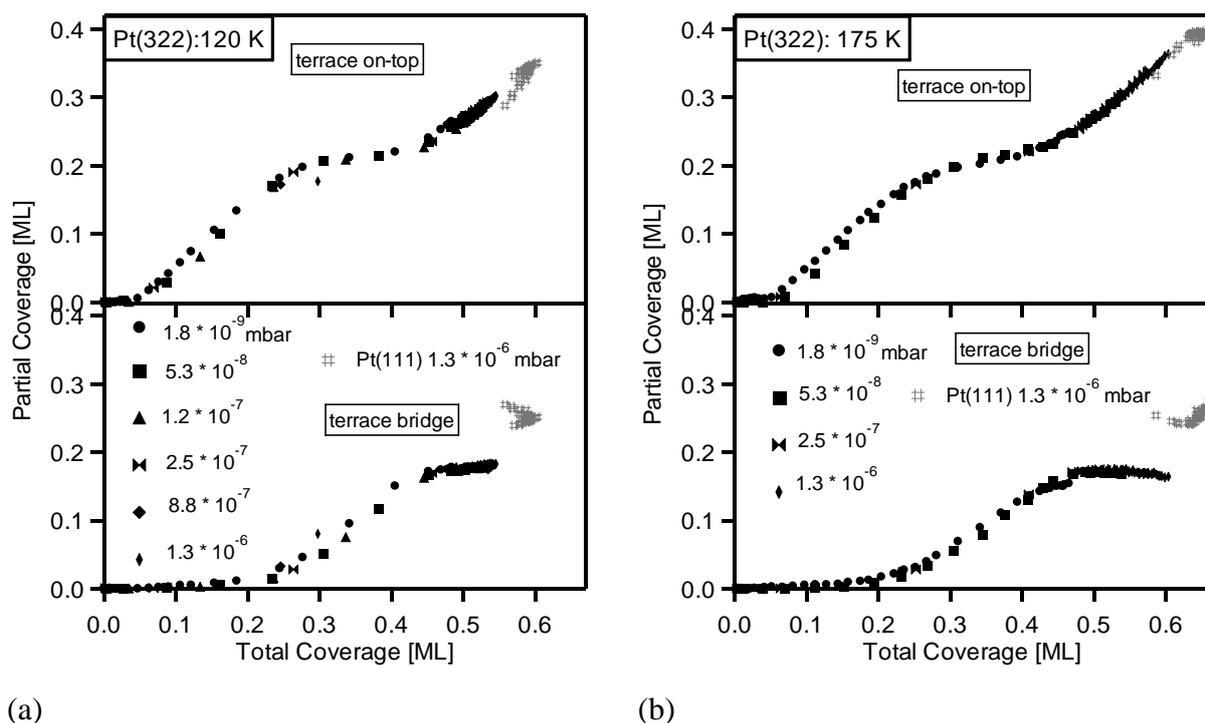


Abb. 5.53: (a) Terrasse-on-top- (oben) und Terrasse-bridge-Bedeckung (unten) als Funktion der CO-Gesamtbedeckung für die verschiedenen CO-Drücke bei 120 K. (b) Wie (a) nur für 175 K. Die Bedeckungen für die Pt(111)-Oberfläche sind jeweils in grau mit eingezeichnet.

Es werden also auch für hohe Drücke nicht alle zur Verfügung stehenden Bindungsplätze an den Stufen (Bedeckungsverhältnis Terrasse zu Stufe ermittelt anhand des TPD-Spektrums: 2,6 zu 1) besetzt. Für beide untersuchten Adsorptionstemperaturen kann man feststellen, dass die Zunahme an Terrassenbedeckung ausschließlich durch die Zunahme an Bedeckung des *Terrasse-on-top*-Platzes hervorgerufen wird. Die Bedeckung des *Terrasse-bridge*-Platzes übersteigt in keinem Fall 0,18 ML.

In grauen Symbolen sind jeweils die CO-Mengen in *on-top*- und *bridge*-Plätzen für hohe Bedeckungen auf der Pt(111)-Oberfläche für beide Temperaturen eingezeichnet. Der größte Unterschied liegt in der *bridge*-Platzbedeckung für Sättigungsbdeckung; sie ist auf Pt(111) etwa um 0,09 ML größer als auf den Terrassen der Pt(322)-Oberfläche. Rechnet man allerdings die vorhandene Terrassenbreite auf die Fläche der Pt(111)-Oberfläche um, so erhält man als effektive Bedeckungen für den *Terrasse-on-top*-Platz 0,45 ML (175 K) und für den *Terrasse-bridge*-Platz 0,23 ML. So gerechnet hat man also sowohl die gleiche CO-Moleküldichte als auch die gleiche Verteilung der CO-Moleküle zwischen *on-top*- und *bridge*-Plätzen auf den Terrassen der Pt(322)-Oberfläche wie auf der Pt(111)-Fläche. Für die Pt(111)-Oberfläche wurden verschiedene Hochdruck-Adsorbatstrukturmodelle anhand von Monte-Carlo-Simulationen und LEED-Strukturen [73] aufgestellt. In den Untersuchungen zur

CO-Adsorption auf Pt(111) in unserer Arbeitsgruppe [8] wurde allerdings nur die $c(\sqrt{3}\times 5)_{rect}$ -Struktur als LEED-Struktur nach der Adsorption bei 200 K gefunden. Ob sich auf der Pt(322)-Oberfläche die gleiche Struktur oder vielleicht sogar eine der von Persson et al. [73] vorausgesagten Strukturen finden lässt, muss noch gezielt untersucht werden.

5.3.2.9 Desorption der CO-Moleküle von Pt(322)

Hier soll nun das Verhalten des Kohlenmonoxids während der Desorption betrachtet werden. Dazu wurden die CO-Schichten, die bei Temperaturen von 120 bis 410 K adsorbiert wurden, von der jeweiligen Adsorptionstemperatur auf 600 K mit einer linearen Heizrate von 0,5 K/s geheizt und alle 10 K ein C 1s-Spektrum (TPXPS) aufgenommen. In Abbildung 5.54 ist die jeweilige CO-Gesamtbedeckung gegen die Temperatur aufgetragen.

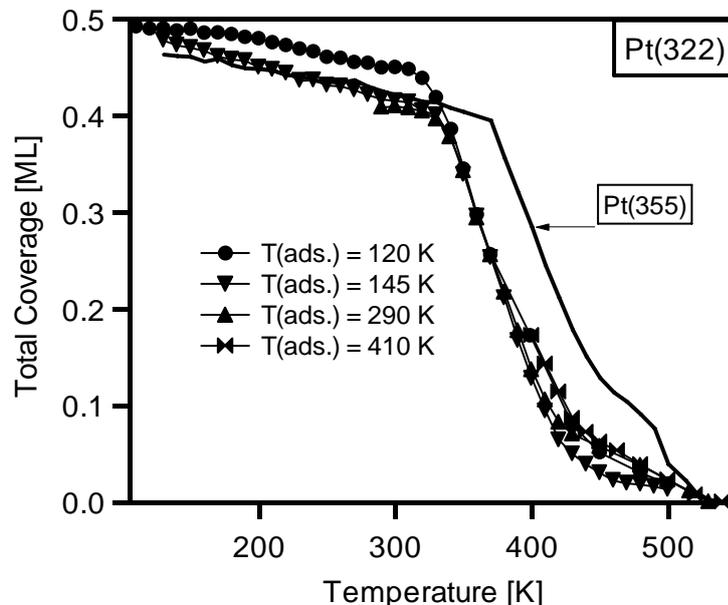


Abb. 5.54: C 1s-XPS-Ergebnisse der TPXPS-Experimente von der CO-Adsorption bei Temperaturen von 120 – 410 K. Die jeweilige CO-Gesamtbedeckung ist als Funktion der Temperatur während des TPXPS-Experimentes aufgetragen.

Für beide Oberflächen gilt, dass die Gesamtbedeckung mit gleicher Steigung von der jeweiligen Starttemperatur bis 330 K (Pt(355) bis 370 K) leicht abnimmt. In TPD-Spektren werden hingegen bis zu einer Temperatur von 280 K für die Pt(322) und von 300 K für die Pt(355)-Oberfläche keine CO-Moleküle detektiert. Diese Abnahme wurde auch für die Pt(111)-Oberfläche beobachtet und dort durch photonenstimulierte Desorption erklärt [8].

Es sind für beide Oberflächen zwei Desorptionsmaxima (hier erkennbar als die Wendepunkte) erkennbar. Das erste, bei niedrigen Temperaturen liegende erkennt man im Fall der Pt(322)-Oberfläche bei 370 K (für alle Adsorptionstemperaturen, außer 410 K,

gleich), bei der Pt(355)-Fläche liegt dieses bei 410 K. Dieses Maximum lässt sich jeweils mit Desorption von Kohlenmonoxid, das auf den Terrassen adsorbiert war, in Verbindung bringen. Wie schon im CO-TPD-Spektrum, gezeigt in Abbildung 5.43, erkennbar, findet die Desorption von der Pt(322)-Oberfläche sowohl aus Terrassen- als auch aus Stufenadsorptionsplätzen bei niedrigeren Temperaturen statt. Die Temperaturwerte sind bei der Pt(355)-Oberfläche für das TPD- und das TPXPS-Experiment die gleichen (410 K und 505 K). Bei der Pt(322)-Oberfläche sollen hier erst nur die Temperaturen für die Desorption von den Terrassen verglichen werden: Im TPD-Spektrum liegt das Maximum bei 400 K, aus der quantitativen Auswertung der TPXPS-Daten erhält man einen Wert von 370 K. Dies liegt aber ziemlich gut im Rahmen dessen, was man für die unterschiedlichen Heizraten bei den verschiedenen Experimenten erwarten kann. Die Heizrate während eines TPXPS- und eines TPD-Experimentes betrug 0,5 K/s bzw. 5 K/s; dadurch können sich gemessene Temperaturunterschiede für die einzelnen Desorptionsmaxima von 20 – 30 K ergeben. Dass dieser Unterschied vor allem bei der Pt(355)-Oberfläche nicht in diesem Ausmaß zu beobachten ist, kann durch die Ungenauigkeit beim Bestimmen der Proben temperatur bei beiden Experimenten erklärt werden.

In Abbildung 5.55 ist die Desorption für die einzelnen Adsorptionsplätze auf den Stufen dargestellt. Man kann im oberen Bildabschnitt für Temperaturen von 120 – 350 K eine Zunahme der Besetzung des *Stufe-on-top*-Platzes von 0,02 bis 0,05 ML beobachten, während die Bedeckung auf dem *Stufe-bridge*-Platz mit etwa 0,04 ML konstant bleibt. Dies entspricht prinzipiell einer Umkehr des Adsorptionsverhaltens. Die als schwarze Linie eingezeichnete Bedeckung im *Stufe-on-top*-Platz auf den (111)-Stufen der Pt(355)-Oberfläche zeigt in diesem Temperaturbereich kein temperaturabhängiges Verhalten. Als Desorptionsmaximum kann für den *Stufe-bridge*-Platz etwa eine Temperatur von 400 K angegeben werden. Die Desorptionstemperatur ist also gleich, egal bei welcher Temperatur das CO adsorbiert wurde. Prinzipiell wäre es aber möglich, dass die Desorptionstemperatur von der Adsorptionstemperatur abhängt. Dies wurde von Mukerji et al. [65] für die Pt(112)-Oberfläche mittels RAIRS- und TPD-Untersuchungen festgestellt. Dort wurde CO bei 106 K und bei 330 K der Oberfläche angeboten.

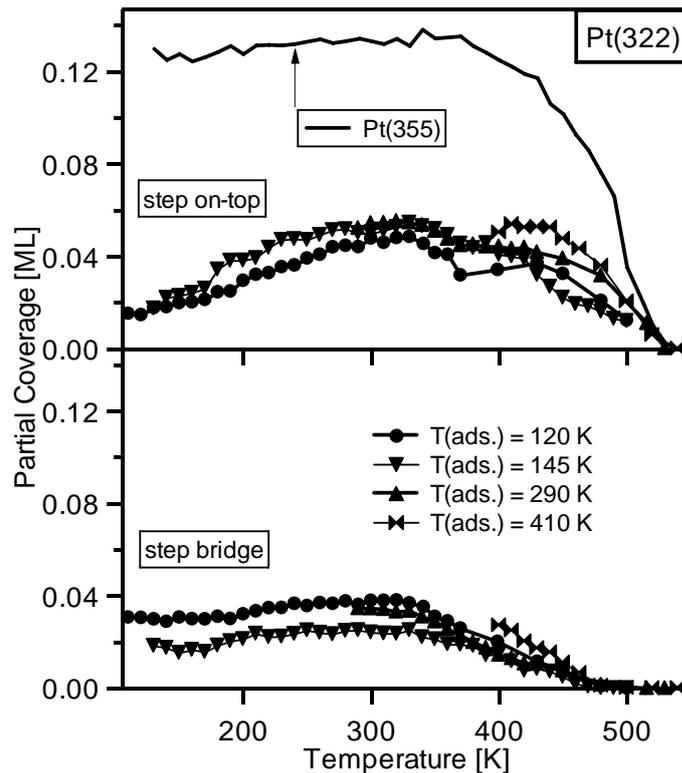


Abb. 5.55: Bedeckung in Stufe-on-top- (oben) und Stufe-bridge-Platz (unten) als Funktion der Temperatur.

Die beobachteten Unterschiede im TPD-Spektrum waren sehr groß. Es wurde bei der Adsorption bei 106 K im TPD-Spektrum bei einer Heizrate von 4 K/s Desorptionsmaxima bei 450 und 550 K beobachtet; bei der Adsorption bei 330 K lagen diese bei 400 – 425 und ca. 500 K. Dies wurde damit erklärt, dass die Bindungsenergie für die verschiedenen Adsorptionstemperaturen unterschiedlich ist, was seinen Grund in der erhöhten Diffusion bei 330 K hat, die den CO-Molekülen erlaubt, höher geordnete und dichter gepackte Strukturen auf den Terrassen auszubilden. Auch das Verhältnis der Peakhöhen des Terrassendesorptionspeaks und desjenigen der Stufendesorption ist für die beiden Adsorptionstemperaturen verschieden. Bei 106 K ergibt sich ein Wert von 1,47 und bei 330 K von 2,04. Somit wird auf der Pt(112)-Oberfläche für höhere Adsorptionstemperaturen vergleichsweise mehr CO auf Terrassenplätzen gebunden als auf Stufenplätzen.

Die Pt(112)- und die Pt(322)-Oberfläche sind bis dato die einzigen gestuften Oberflächen, deren Stufen (100)-Orientierung haben, bei denen im LEED eine geordnete Adsorbatstruktur beobachtet wurde. So konnten wir eine $c(4 \times 2)$ -Überstruktur für Sättigungsbedeckung bei der Adsorption bei 200 K auf der Pt(322)-Oberfläche beobachten und Henderson [69] für Sättigungsbedeckung auf der Pt(112)-Oberfläche eine (2×1) -Struktur. Der große Unterschied zwischen diesen beiden geordneten Schichten ist, dass für die

Ausbildung der (2×1) die letzte, durch die darüber liegende nächste Terrasse teilweise verdeckte Terrassenreihe besetzt werden muss, während dies für die Ausbildung einer $c(4 \times 2)$ -Struktur auf der Pt(322)-Oberfläche nicht nötig ist. Somit behindern sich CO-Moleküle, die auf den Terrassen und die auf den Stufen der Pt(112)-Oberfläche adsorbiert sind, wesentlich stärker gegenseitig, als auf der Pt(322)-Oberfläche. Es scheint also für CO-Moleküle auf der Pt(112)-Oberfläche, wenn die Diffusionsrate auf der Oberfläche ausreichend groß ist, günstiger zu sein, eine geordnete (2×1) -Struktur auf den Terrassen auszubilden und dafür weniger auf den energetisch favorisierten Stufenplätzen zu adsorbieren. Der gegenseitige (repulsive) Einfluss bei Sättigungsbedeckung der CO-Moleküle, die auf den Stufen und derer, die auf den Terrassen gebunden sind, ist offensichtlich auf der Pt(322)-Oberfläche weniger stark ausgeprägt, weil hier wahrscheinlich die letzte Terrassenreihe unbesetzt bleibt.

Das Desorptionsverhalten der CO-Moleküle von den Terrassen ist für die Pt(322)-Oberfläche für die beiden Adsorptionsplätze einzeln in Abbildung 5.56 gezeigt. Für beide Adsorptionsplätze fällt die größere Anfangsbedeckung im Fall der Pt(322)-Oberfläche (Symbole) verglichen mit der Pt(355)-Oberfläche (durchgezogene Linie) auf. Da auf beiden Oberflächen vergleichbare Gesamtbedeckungen vorliegen und auf den Stufen der Pt(322)-Oberfläche weniger CO gebunden ist, ist dies aber selbstverständlich. Die Bedeckung im *Terrasse-on-top*-Platz nimmt auch für niedrige Temperaturen schon ab. Für die Pt(322)-Fläche ist die Abnahme bis zu 330 K (ab hier geänderte Steigung) auf 88 % des Ausgangswertes allerdings geringer als für die Pt(355)-Oberfläche, bei der die Bedeckung bis 370 K (ab hier geänderte Steigung) auf 73 % abfällt. Das Desorptionsmaximum für den *Terrasse-on-top*-Platz liegt für die Pt(322)-Oberfläche bei 380 K, für die Pt(355)-Fläche bei 400 K. Alle vier Kurven fallen in jedem Temperaturbereich übereinander. Abgesehen von der niedrigeren Bedeckung auf dem *Terrasse-bridge*-Platz auf der Pt(355)-Oberfläche ist der zweite Unterschied, dass auf der Pt(355)-Fläche diese Bedeckung bis 370 K im Rahmen der Messgenauigkeit konstant bleibt; die Bedeckung auf den *Terrasse-bridge*-Plätzen der Pt(322)-Oberfläche hingegen nimmt schon ab einer Temperatur von 150 K bis 330 K auf 56 % der ursprünglichen Bedeckung ab. Da im gleichen Temperaturbereich die CO-Gesamtbedeckung der Pt(322) um 0,05 ML abnimmt, die CO-Stufenbedeckung um 0,03 ML zu und die CO-Terrassenbedeckung insgesamt um 0,08 ML abnimmt, hat man es hier auf jeden Fall, neben der Desorption, mit Umorientierungen auf der Oberfläche zu tun. Es scheinen aber in diese Umorientierungen auf der Pt(322)-Oberfläche mit Ausnahme des *Stufe-bridge*-Platzes alle Adsorptionsplätze mit involviert zu sein, da es mengenmäßig nicht zwischen zwei Adsorptionsplätzen allein aufgeht.

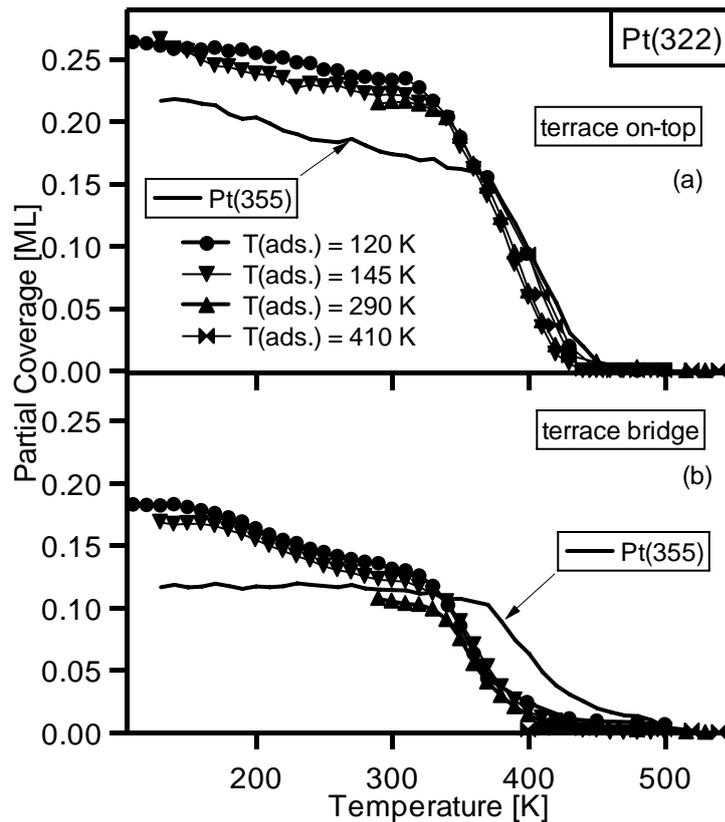


Abb. 5.56: CO-Bedeckung im *Terrasse-on-top*- (oben) und *Terrasse-bridge*-Platz (unten), aufgetragen als Funktion der Temperatur.

Im Fall der Pt(355)-Fläche liegen offensichtlich keine messbaren Koordinationswechsel des CO während des TPXPS-Experimentes vor; die Abnahme der CO-Gesamtbedeckung stimmt exakt mit der Abnahme der Bedeckung im *Terrasse-on-top*-Platz überein (bis 370 K). Das Desorptionsmaximum für CO-Moleküle, die auf einem *Terrasse-bridge*-Platz gebunden sind, liegt bei 370 K für die Pt(322)-Fläche und 410 K im Fall der Pt(355)-Fläche. Bei der Adsorption bei 410 K ist es deswegen schon nicht mehr möglich die *Terrasse-bridge*-Plätze auf der Pt(322)-Oberfläche überhaupt zu besetzen.

Den einzelnen Desorptionstemperaturen zufolge ist die Desorption eine reine Umkehr der Adsorptionsreihenfolge: 370 K: *Terrasse-bridge*; 380 K: *Terrasse-on-top*; 400 K: *Stufe-bridge* und 490 – 500 K: *Stufe-on-top*.

In Abbildung 5.57 sind die Bedeckungen der einzelnen Adsorptionsplätze, wie sie für die Adsorption bei der entsprechenden Temperatur als Endbedeckungen bestimmt wurden und wie sie während des TPXPS-Experiments bei der jeweils gleichen Temperatur ermittelt wurden, gegen die Temperatur aufgetragen.

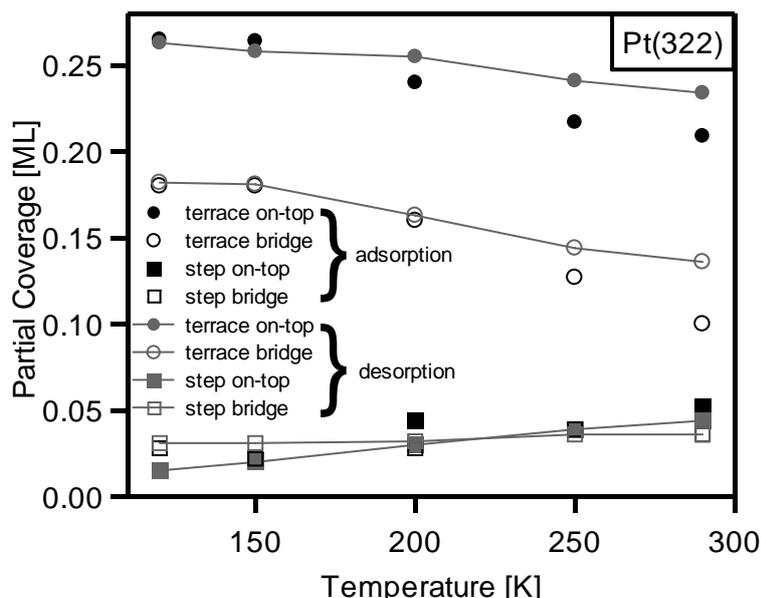


Abb. 5.57: Bedeckungen in den Terrasse-on-top-, Terrasse-bridge-, Stufe-on-top- und Stufe-bridge-Plätzen während der Adsorption (Symbole) bei Temperaturen von 120 – 290 K. Mit den gleichen Symbolen nur in grau dargestellt sind die Bedeckungen während eines TPXPS-Experimentes bei den jeweiligen Temperaturen.

Man erkennt hier die Temperaturunabhängigkeit der CO-Bedeckung des *Stufe-bridge*-Platzes, das leichte Ansteigen der Bedeckung des *Stufe-on-top*-Platzes, sowie das Absinken der Bedeckungen der beiden Terrassenadsorptionsplätze mit steigender Temperatur. Auffällig ist, dass die Bedeckung auf den Terrassen für höhere Temperaturen während der Adsorption immer höhere Werte aufweist als für die gleiche Temperatur während der Desorption. Die Werte für die Desorption sind allerdings alle aus dem TPXPS-Experiment genommen, bei dem die Adsorption bei 120 K stattgefunden hat und die Werte für die Adsorption stammen aus den jeweiligen Einzelexperimenten; somit muss diese Abweichung wohl eher als Fehler angegeben werden, als dass ein physikalischer Grund dahinter steckt.

Für die Adsorption bei 120 K ist die Besetzung und Entleerung der einzelnen Bindungsplätze mit CO in Abbildung 5.58 im Detail als Funktion der CO-Gesamtbedeckung dargestellt. Die Entleerung ist zusätzlich als Funktion der Temperatur (obere Achse; willkürlich ausgewählte Temperaturwerte) dargestellt. Anhand der gestrichelten Linie (Bedeckung bei 290 K) kann man das Maximum der Bedeckung im *Stufe-on-top*-Platz als 0,05 ML ablesen; man erkennt, dass dies während der Adsorption bei 120 K nicht erreicht wird. Außerdem wird deutlich, dass ein Großteil der Umorientierungen auf der Oberfläche während des Heizens ebenfalls bis 290 K abgeschlossen ist. Für kleinere Gesamtbedeckungen (größere Temperaturen) lässt sich weniger sagen, da hier noch deutlicher die Desorption stattfindet.

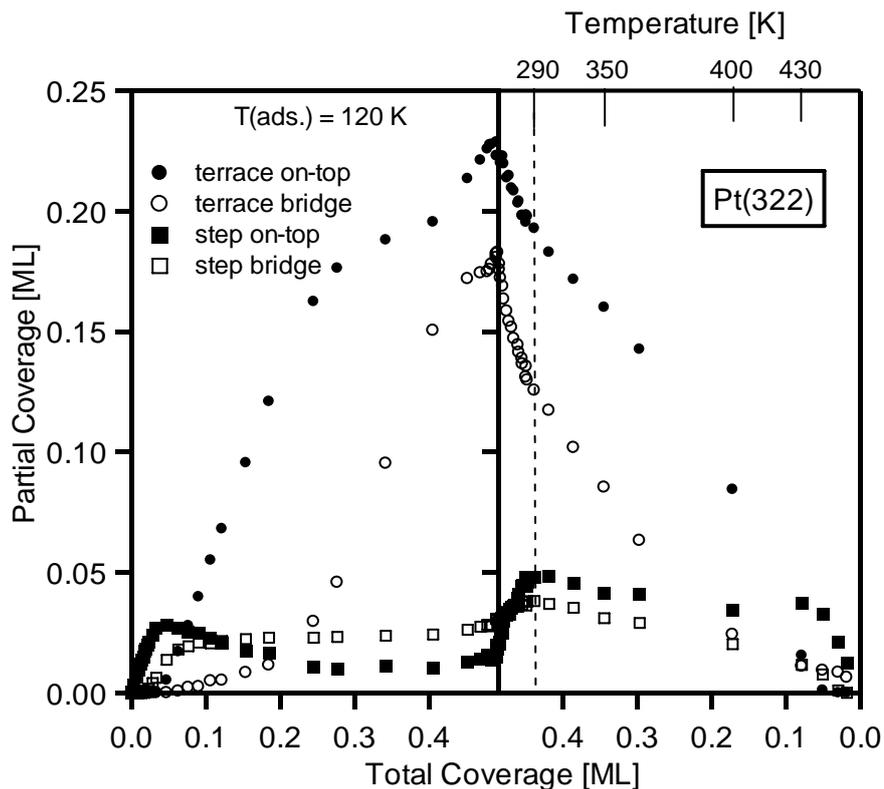


Abb. 5.58: CO-Bedeckungen für Terrasse-on-top, Terrasse-bridge, Stufe-on-top und Stufe-bridge, während der Adsorption bei 120 K (links) und während des TPXPS-Experiments (links) als Funktion der CO-Gesamtbdeckung. Für die Desorption sind die Bedeckungen in der oberen rechten Achse zusätzlich als Funktion der Temperatur (Skala nicht linear) dargestellt.

Der einzige Punkt, der hier auffällt ist, dass bedeckungsabhängig gesehen die Reihenfolge der Entleerung der einzelnen Bindungsplätze noch näher beieinander liegt als während der Adsorption.

Abschließend lässt sich somit sagen, dass sich die CO-Moleküle auf der Pt(322)-Oberfläche energetisch gesehen in einem relativ labilen Zustand befinden. Es reichen schon geringe Änderungen der Oberflächentemperatur oder die Zunahme der Bedeckung aus, um eine Änderung der Anordnung auf der Oberfläche hervorzurufen. Obwohl man nominell die gleichen Terrassen wie im Fall der Pt(355)-Oberfläche vorliegen hat, ergeben sich allein dort schon große Unterschiede. So beobachtet man die Ausbildung einer geordneten $c(4 \times 2)$ -Adsorbatstruktur auf den Terrassen der Pt(322)-Fläche und verschiedene Besetzungsverhältnisse zwischen Stufen und Terrassenplätzen bei unterschiedlichen Temperaturen. Im folgenden Abschnitt soll nun gezeigt werden, ob eine Variation des Drucks der auf die Oberfläche auftreffenden CO-Moleküle auch einen Einfluss auf das Adsorptionsverhalten hat.

6 Oxidation von Kohlenmonoxid

6.1 Einleitung

Die Reaktion von Kohlenmonoxid mit Sauerstoff zu Kohlendioxid ist technisch gesehen relevant, da man sie aufgrund der Reaktionsenthalpie von -283 kJ/mol [98] gut bei der Stadtgasgewinnung zur Entgiftung des Gases verwenden kann. Der Mechanismus dieser Oxidation, führt man sie heterogen katalysiert durch, ist jedoch immer noch Gegenstand der Forschung. Auch bei idealisierten Systemen, wie man sie bei der Oberflächenforschung vorliegen hat, gibt es noch verschiedene Unklarheiten.

Als sicher gilt jedoch der Mechanismus, nach dem die Reaktion auf Platinoberflächen stattfindet: So wird zwar nach DFT-Berechnungen [10] eine Reaktionsbarriere von 0.8-1.05 eV für den Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus, bei dem beide Reaktionspartner auf der Oberfläche adsorbiert sein müssen, bevor die Reaktion stattfinden kann, ermittelt, aber nur 0.72 eV für den Eley-Rideal-Mechanismus, der von der Adsorption nur eines Reaktanden ausgeht. Trotzdem wird übereinstimmend der Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus [10-14] favorisiert, da dort die Reaktionsgeometrie wesentlich günstiger ist, was in diesem Fall entscheidend ist. Mit Reaktionsgeometrie ist gemeint, dass im Übergangszustand das CO-Molekül gewinkelt „auf“ dem adsorbierten Sauerstoffatom „sitzen“ muss, damit die berechnete niedrige Reaktionsbarriere zustande kommt. Wenn sich das CO-Molekül nicht direkt in der Gasphase über dem Sauerstoff oder im falschen Winkel befindet, steht die schlechte „Reaktionsgeometrie“ einer Reaktion im Weg.

Die Reaktionsgleichung, nach der die Oxidation stattfindet, lautet:



Dies bedeutet, dass für die Reaktion adsorbierter, atomarer Sauerstoff und adsorbiertes Kohlenmonoxid vorhanden sein müssen. Das Reaktionsprodukt desorbiert anschließend.

Die CO-Oxidation auf Pt(111) ist das am häufigsten untersuchte System im Bereich der Oberflächenforschung. Da ein sehr großer Anteil der im Rahmen der vorliegenden Arbeit unternommenen Messungen auf die gleiche Weise wie in der Arbeit von Martin Kinne auf Pt(111) [8] durchgeführt wurde, wird bei den entsprechenden Abschnitten auf diese Arbeit verwiesen. Zuerst soll aber die Charakterisierung der atomaren Sauerstoffschicht, die Ausgangspunkt der untersuchten Reaktion ist, für beide Platinoberflächen (Pt(355) und Pt(322)) gezeigt werden.

6.2 Charakterisierung der Sauerstoff-Schicht

6.2.1 TPD-Untersuchungen

Hier sollen zuerst die TPD-Ergebnisse von Winkler et al. [99] auf Pt(112) vorgestellt werden. Nach der Adsorption bei 87 K (mit einem aus den TPD-Spektren bestimmten Haftfaktor von 0,97) wurde mit 2 K/s von 100 bis 1200 K geheizt. Es wurden drei Desorptionspeaks, die der molekularen Desorption zugeschrieben werden, bei 126, 160 und 212 K gefunden; im Bereich der rekombinativen Desorption sieht man zwei Desorptionsmaxima (673 und 760 K). Keiner dieser Peaks liegt bei genau der gleichen Temperatur wie im Fall der von Winkler ebenfalls vermessenen Pt(111)-Oberfläche (138 und 729 K). Man kann also den Einfluss der Stufen sehen. Die beobachteten Gesamtbedeckungen bei 87 K liegen mit 0,50 ML O₂ bzw. 0,51 ML O₂ für Pt(111) und Pt(112) bei gleichen Werten. Diese Bedeckungsangabe erfolgt in einer Molekülangabe, da auf beiden Oberflächen bei dieser Adsorptionstemperatur viel molekularer Sauerstoff im Vergleich zu atomarem gebunden ist (Pt(111): molekulare Desorption: 0,38 O₂ und rekombinative Desorption: 0,12 O₂; Pt(112): molekulare Desorption: 0,32 O₂ und rekombinative Desorption: 0,19 O₂). Für die Bedeckung auf der Pt(112)-Oberfläche werden an anderen Stellen allerdings andere Werte angegeben: Szabó [71] erhält bei der Sauerstoffadsorption bei 90 K mit anschließendem Heizen auf 300 K eine maximale Bedeckung von 0,38 ML an atomarem Sauerstoff; die Sauerstoffatome ordnen sich in einer (2×n)-Struktur entlang der Stufen an. Im TPD-Spektrum bei Szabó et al. [71] werden die gleichen Desorptionstemperaturen wie bei Winkler [99] angegeben.

Die Sauerstoffadsorption wurde in der vorliegenden Arbeit für die Pt(355)-Oberfläche ebenfalls mittels TPD-Messungen untersucht. Dazu wurden 18 L Sauerstoff bei 84 K aus dem Hintergrund bei einem Druck von $1 \cdot 10^{-7}$ mbar angeboten. Der adsorbierte Sauerstoff wurde mit einer linearen Heizrampe von 5 K/s desorbiert und die desorbierenden Moleküle im Quadrupolmassenspektrometer detektiert. Das entsprechende Spektrum ist in Abbildung 6.1 gezeigt.

Es ist ein sehr kleiner Desorptionspeak bei 160 K zu sehen, der der molekularen Desorption zugeordnet werden kann. Vergleicht man die Peakflächen der molekularen und der rekombinativen Desorption auf der Pt(355)- und der Pt(112)-Oberfläche [99], desorbiert von der Pt(112) (relativ gesehen) wesentlich mehr Sauerstoff molekular als rekombinativ. Bei Pt(111) [99] desorbiert relativ gesehen weniger molekular als bei Pt(112), aber mehr als auf Pt(355).

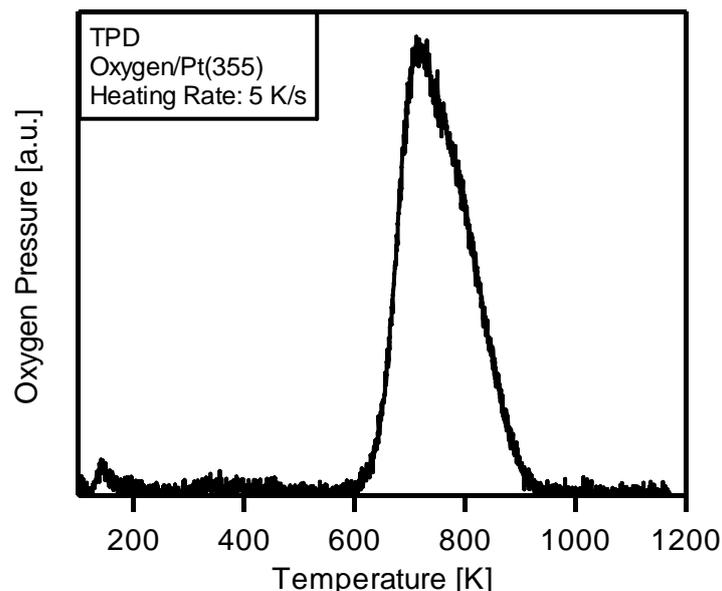


Abb. 6.1: Sauerstoff-TPD-Spektrum von Pt(355). Der Sauerstoff wurde bei 84 K adsorbiert, die lineare Heizrate betrug 5 K/s.

Die Desorptionstemperatur der molekularen Desorption von Pt(355) liegt somit bei der gleichen Temperatur wie eines der drei Desorptionsmaxima (160 K) im Fall der Pt(112)-Oberfläche. Da die einzelnen Peaks für Pt(112) nicht bestimmten Desorptionszuständen zugeordnet wurden, lässt sich leider durch den Vergleich keine Aussage treffen, wo der molekular adsorbierte Sauerstoff gebunden war. Im Temperaturbereich von 600 – 900 K wird in Abbildung 6.1. für Pt(355) rekombinative Desorption mit einem Hauptpeak bei 720 K und einer Schulter bei 790 K beobachtet. In diesem Temperaturbereich liegt die Desorptionstemperatur sowohl des jeweiligen Hauptpeaks, als auch der jeweiligen Schulter, von Sauerstoff auf Pt(355) höher als auf Pt(112). Die sehr spitze Form des Hauptpeaks bei 673 K von Pt(112) wird durch die Autoren [99] als Rekonstruktion der (100)-Stufen, ähnlich der Pt(100)-(5×20) gesehen. So eine adsorbatinduzierte Rekonstruktion wurde in der vorliegenden Arbeit weder für die Pt(355)- noch für die Pt(322)-Oberfläche beobachtet.

Für die Pt(335)-Oberfläche, die allerdings (100)-orientierte Stufen hat, werden von Skelton et al. [100] die einzelnen Desorptionspeaks bestimmten Adsorptionsplätzen zugeordnet, wobei nicht gesagt wird, wie diese Zuordnung zustande kommt: bei 120 K desorbiert der molekular auf den Terrassen gebundene Sauerstoff, bei 750 K geschieht die rekombinative Desorption von den Terrassen, bei 850 K diejenige von den Stufenplätzen. Auch durch den Vergleich mit der Pt(335)-Oberfläche lässt sich somit keine Aussage über den Adsorptionsplatz des molekularen Sauerstoffs auf unserer Pt(355)-Oberfläche machen, da die Desorptionsmaxima bei verschiedenen Temperaturen für die beiden Oberflächen liegen. Die Übereinstimmung der Desorptionstemperaturen im Bereich der rekombinativen

Desorption ist ausreichend gut um vergleichenderweise dem Desorptionspeak bei 720 K die Terrassendesorption und der Schulter bei 790 K die Stufendesorption zuzuordnen (siehe Abbildung 6.1).

Aufgrund der Tatsache, dass nach der Sauerstoffadsorption auf Pt(355) keine geordnete Überstruktur im LEED beobachtet wird, und keine Sauerstoff-TPD-Spektren für Pt(111) oder Pt(322), auf denen sich jeweils eine $p(2\times 2)$ -O-Struktur ausbildet, in der gleichen Apparatur gemessen wurden, kann hier keine absolute Sauerstoffbedeckung für dieses TPD-Spektrum angegeben werden.

6.2.2 LEED-Untersuchungen

In Abbildung 6.2 ist ein LEED-Bild, das nach der Sauerstoffadsorption bei 300 K bei einer Energie von 125,1 eV aufgenommen wurde, gezeigt.

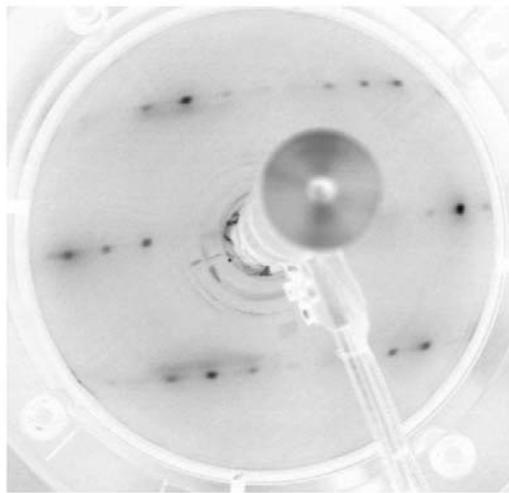
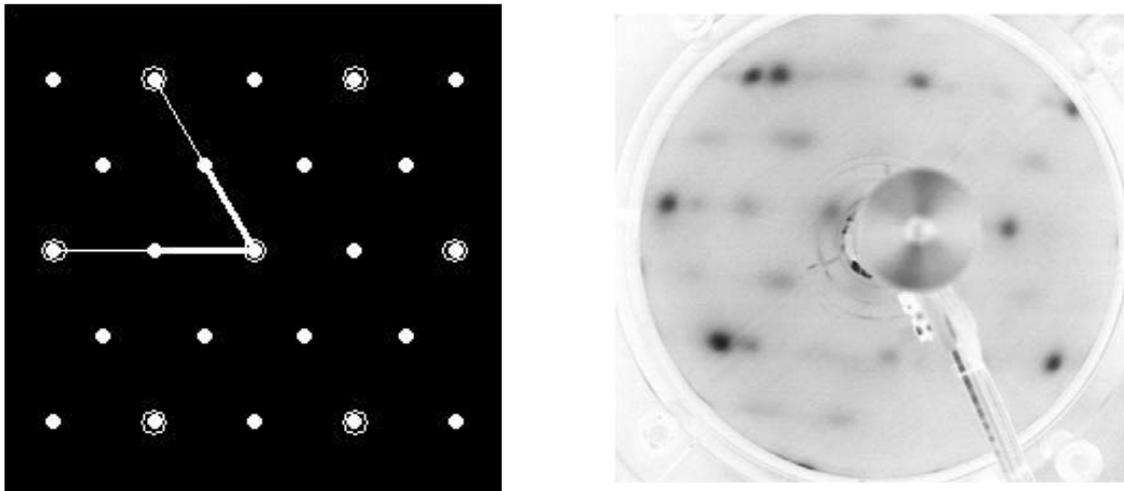


Abb. 6.2: LEED-Bild ($E = 125,1$ eV) nach der Sauerstoffadsorption auf Pt(355) bei 300 K.

Aus dem Abstand der aufgespalteten Reflexe und den Grundstruktureflexen lässt sich eine Terrassenbreite von 3,95 bestimmen. Dieser Wert ist geringfügig kleiner als der für die saubere Oberfläche (4,23), der allerdings auch aus wesentlich mehr LEED-Aufnahmen als Mittelwert bestimmt wurde. Für die mit Sauerstoff belegte Pt(355)-Oberfläche existieren nicht sehr viele Aufnahmen. Von einer drastischen Oberflächenveränderung, wie Verdopplung der Stufenhöhe („step doubling“) und einer damit einhergehenden (durch den Schnittwinkel bei der Oberflächenherstellung vorgegebenen) Verdopplung der Terrassenbreite ist aufgrund dieser geringfügigen Verkleinerung des Wertes nicht auszugehen. In den LEED-Bildern von der mit Sauerstoff belegten Pt(355)-Oberfläche ist keine geordnete Adsorbatüberstruktur zu erkennen.

Im Fall der Pt(322)-Oberfläche wird nach Sauerstoffadsorption bei 300 K sowohl bei Adsorption aus dem Hintergrund als auch bei direkter Adsorption mittels Molekularstrahl eine $p(2\times 2)$ -Struktur beobachtet. Das theoretische Aussehen einer $p(2\times 2)$ -Struktur auf Pt(111) (nach LEEDpat.exe) und das mit 128,6 eV aufgenommene LEED-Bild sind in Abbildung 6.3 a) und b) gezeigt.



(a)

(b)

Abb. 6.3: (a) Theoretisches Aussehen einer $p(2\times 2)$ -Überstruktur auf einer (111)-Oberfläche ohne regelmäßige Stufen (gezeichnet mit dem Programm LEEDpat.exe nach Georg Held). (b) LEED-Aufnahme bei 128,6 eV einer $p(2\times 2)$ -Struktur auf der Pt(322)-Oberfläche.

Aus dem Abstand der Grundstrukturreflexe und deren Aufspaltung lässt sich die Terrassenbreite zu 5,00 Atomreihen bestimmen. Auch bei Pt(322) ist der Wert für die in Atomreihen angegebene Terrassenbreite für die Sauerstoffbedeckte Oberfläche geringfügig kleiner als für die saubere Fläche (=5,29 Atomreihen pro Terrasse). Dies ist aber wahrscheinlich Zufall und, wie bei Pt(355), hauptsächlich durch die sehr geringe Anzahl an LEED-Bildern der sauerstoffbedeckten Oberfläche zu erklären. Eine Veränderung der Pt(322)-Oberfläche aufgrund des Sauerstoffs kann jedoch auch hier aufgrund des LEED-Bildes ausgeschlossen werden.

6.2.3 Adsorptionsplätze des Sauerstoffs auf gestuften Oberflächen

Für Pt(997) und Pt(779) werden von Gambardella [36] STM-Bilder von Sauerstoff-Anordnungen gezeigt, die als eine (2×1) -Struktur identifiziert werden. Dort wird auch der Mechanismus der Dissoziation des Sauerstoffmoleküls an den Stufen diskutiert: Ähnlich der Dissoziation auf Pt(111) dissoziiert das Molekül über einen molekularen Precursor auf einem *bridge*-Platz. Bei vorhandenen Stufen wird die Dissoziation vorrangig oben auf der

Stufenreihe in den STM-Bildern beobachtet; die dadurch entstandenen Sauerstoffatome werden zwei Gitterkonstanten weiter weg gefunden. Für die Dissoziationswahrscheinlichkeit werden nur elektronische Gründe als hauptsächlich verantwortlich genannt. Geometrische Gründe, wie unterschiedliche Stufenorientierungen, spielen laut Gambardella keine Rolle.

Über die Art der Bindung werden auch Aussagen in der Literatur getroffen: So werden nach Heizen in Sauerstoffumgebung auf 1200 K von Held et al. [101] auf Pt(531) im O 1s-XP-Spektrum drei Peaks (529,5, 530,8 und 532,3 eV) beobachtet von denen die beiden hochenergetischen Beiträge ionisch gebundenem („oxide clusters“) Sauerstoff, der bis 1250 K stabil ist, zugeordnet werden.

Ionischen Charakter der Bindung des Sauerstoffs auf Stufenplätzen ergeben DFT-Rechnungen von Wang et al. [66] für die Pt(332)-Oberfläche. Dort wird von einer Hochbedeckungsphase mit 0,46 ML Sauerstoff, angeordnet in PtO₂-Einheiten entlang der (111)-Stufen berichtet. Vereinzelt gibt es auch Sauerstoffatome auf den Terrassen. Die Adsorptionsplätze werden bei Wang et al. nicht genau beschrieben, das Modell beinhaltet aber die Besetzung von fcc-Plätzen oben an den Stufenreihen und Plätze in der (111)-Ebene der Stufen (entweder hcp-artig oder annähernd Brückenplatzgeometrie in gewinkelter Form). Von Feibelman et al. [102] wurden die Adsorptionsplätze für (111)- und (100)-orientierte Stufen berechnet. Für beide Orientierungen gemeinsam werden folgende Grundsätze aufgestellt: Die fcc-Plätze sind generell vor hcp-Plätzen (ca. 0,4 eV Unterschied) begünstigt und je mehr Stufenatome an dem Adsorptionsplatz beteiligt sind, desto günstiger ist er (je Stufenatom wird ein Gewinn von 0,25 eV angegeben). Dort werden auch Bindungsenergien in den Adsorptionsplätzen des Sauerstoffs auf der Pt(322)-Oberfläche berechnet. Leider werden ausschließlich Stufenplätze in Betracht gezogen, so dass über die Verhältnisse auf den Terrassen, wo wir die p(2×2)-Struktur im LEED beobachten, keine Aussage getroffen werden kann. Laut Gambardella [36] wird für die Pt(779)-Oberfläche, die auch eine p(2×2)-Anordnung auf den Terrassen aufweist, von fcc-Plätzen für den Sauerstoff wie auch bei Pt(111) ausgegangen. Der energetisch günstigste Platz auf Pt(322) ist der *Stufe-bridge*-Platz oben auf den Platinstufenatomen mit einer Bindungsenergie von 5,87 eV, gefolgt vom fcc-Platz oben in der Nähe der Stufenreihe mit 5,57 eV; der ungünstigste wird mit 5,10 eV unten an der Stufenreihe als fcc-Platz ermittelt. Diese energetische Reihenfolge wird auch für die ebenfalls gerechnete Pt(112)-Oberfläche, die auch (100)-Stufenorientierung aufweist, angegeben. Für (111)-orientierte Stufen, für Pt(122), wird der fcc-Platz oben an der Stufenreihe mit 5,66 eV als der günstigste angegeben. Der Zweitfavorisierte ist der *Stufe-bridge*-Platz oben auf den Stufenatomen mit 5,28 eV. Anhand dieser Ergebnisse kann man

also annehmen, dass bei der von Wang et al. [66] gezeigten PtO₂-Anordnung auf Pt(332) ebenfalls die Brückenplätze besetzt werden. Die oxidische Bindung wird allerdings nur für den Sauerstoff an den Stufen angegeben, nicht für den Sauerstoff auf den Terrassen. Die Bildung eines Oxids an den Stufen ist damit ein sehr großer Unterschied zu Pt(111), was bisher (laut Held et al. [101]) noch nie unter UHV-Bedingungen oxidiert wurde.

6.2.3.1 O 1s-XP-Spektren

Zur weiteren Charakterisierung der Sauerstoffschicht auf Pt(355) und Pt(322) wurde die Sauerstoffadsorption mit XPS verfolgt. In Abbildung 6.4 sind die O 1s-Spektren für die

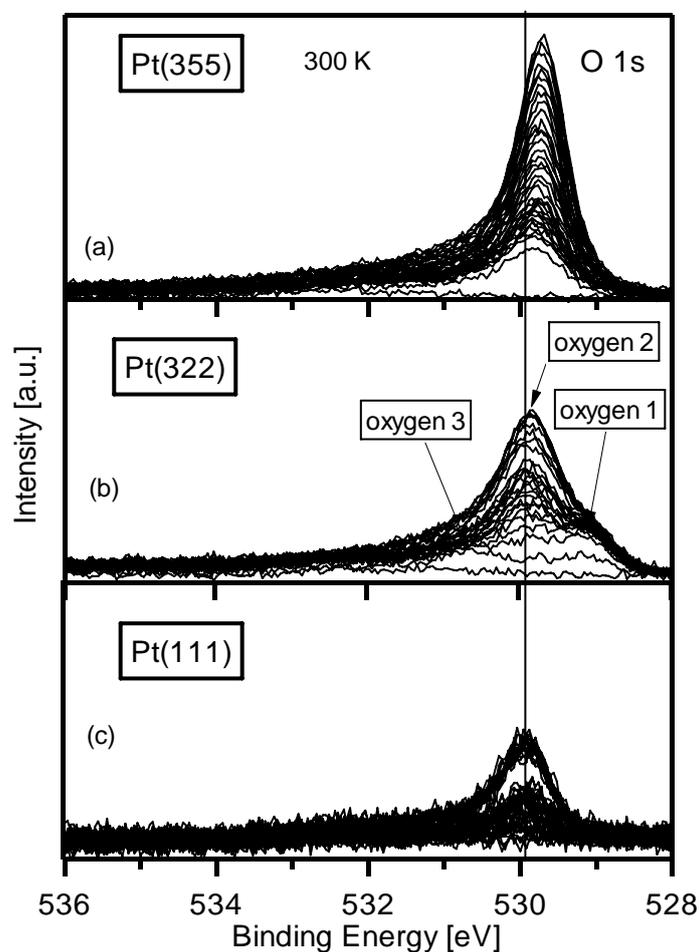


Abb. 6.4: O 1s-Spektren während der Sauerstoffadsorption bei 300 K auf (a) Pt(355), (b) Pt(322) und (c) Pt(111). Die jeweils erreichte Enddosis betrug bei Pt(355) 1890 L, bei Pt(322) 810 L und bei Pt(111) 105 L.

direkte Adsorption mittels Molekularstrahl mit einem Fluss von 10 sccm bei 300 K gezeigt. Wenn man diesen Fluss in einen Druck umrechnen will, kann man als Näherung vom Druck ausgehen, den man in einem CO-Strahl bei gleichem Fluss hat. Dadurch würde sich ein Druck

von $8,8 \cdot 10^{-7}$ mbar ergeben. Als Vergleich sind in Bildabschnitt c) die O 1s-Spektren für Sauerstoffadsorption mittels Mikrokapillardosierer bei einem Druck von $3 \cdot 10^{-8}$ mbar auf Pt(111) bei 300 K gezeigt. Die Intensitätsskala zeigt für alle Oberflächen den gleichen Bereich. Im Fall der Pt(355)-Oberfläche wird ein asymmetrischer Peak bei 529,72 eV beobachtet. Bei der Pt(322)-Oberfläche können drei Beiträge, relativ gut voneinander getrennt, erkannt werden: Ein schwach ausgeprägter Peak bei 530,67 eV (*oxygen 3*), der zumindest von der Bindungsenergie mit der ionisch gebundenen Spezies auf Pt(531) vergleichbar ist [101]; ein Beitrag bei 529,16 eV (*oxygen 1*), der auch für Sättigungsbedeckung noch deutlich als Schulter erkennbar ist und die intensivste Emissionslinie bei 529,88 eV (*oxygen 2*). Die Bindungsenergie für O/Pt(111) liegt bei 529,91 eV [8,86]. Wang et al. [66] haben, ausgehend von O/Pt(111), Bindungsenergieverschiebungen im O 1s-Spektrum für Sauerstoffatome oben und unten an Platinstufenatomen von -0,25 bzw. -0,23 eV und für Sauerstoffatome auf den Terrassen von +0,09 eV durch DFT-Rechnungen ermittelt. Die entsprechende O 1s-Bindungsenergie ist für beide gestufte Oberflächen (Pt(355): um -0,2 eV und Pt(322): um -0,04 eV) im Vergleich zu Pt(111) zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben. Die geringere Verschiebung für *oxygen 2* bei Pt(322) deutet darauf hin, dass auf Pt(322), verglichen mit Pt(355), mehr Sauerstoff auf den Terrassen gebunden ist. Von der Bindungsenergie her könnte es sich bei *oxygen 1* folglich um Sauerstoff an den Stufen handeln.

6.2.3.2 Quantitative Analyse der O 1s-XP-Spektren

Die quantitative Analyse der Spektren wurde wie bei Pt(111) [8] durchgeführt: Zuerst wurde eine an den Untergrund des Spektrums der sauberen Oberfläche angepasste Linie abgezogen, dann wurde eine Shirley-Untergrundkorrektur durchgeführt und anschließend eine iterative Anpassung einer (für Pt(322) drei) Doniac-Šunjić-Funktion, gefaltet mit einer Gauß-Kurve, an die Daten durchgeführt. Die Parameter (Lorentzbreite und Asymmetrie) wurden wie im Fall der C 1s-Daten zur CO-Adsorption festgehalten, ähnlich der Analyse der Pt(111)-Daten [8]. Die Parameter für die beiden zusätzlichen Beiträge für Pt(322) wurden für niedrige Sauerstoffbedeckungen an etwa 10 Einzelspektren bestimmt und dann als Mittelwert für höhere Sauerstoffbedeckungen festgehalten. Zur Bedeckungseichung wurden Peakflächen anhand der p(2×2)-Überstruktur auf Pt(111) mit der Bedeckung von 0,25 ML in eine ML-Angabe umgerechnet. In Tabelle 6.1 sind die Fitparameter aufgeführt. Auf beiden Oberflächen wurden die Sauerstoffadsorptionsexperimente auch mit einem Fluss von 20 sccm

(etwa $1,3 \cdot 10^{-6}$ mbar) durchgeführt. Dabei wurde, im Gegensatz zu den in Abbildung 6.4 gezeigten Experimenten, Sättigung erreicht.

Adsorptionsplatz	oxygen 1	oxygen 2			oxygen 3
Oberfläche	Pt(322)	Pt(322)	Pt(355)	Pt(111)	Pt(322)
Bindungsenergie [eV]	529,16	529,88	529,72	529,91	530,70
Lorentzbreite [eV]	0,32	0,36			0,70
Asymmetriefaktor	0,01	0,25			0,01

Tab. 6.1: Fitparameter der verschiedenen Sauerstoffspezies auf Pt(355), Pt(322) und Pt(111).

In Abbildung 6.5 ist die Sauerstoffbedeckung auf den beiden gestuften Oberflächen gegen die Adsorptionszeit aufgetragen; für Pt(322) ist die Summe der drei Spezies gezeigt. Das Ergebnis der quantitativen Analyse der Pt(111)-Daten ist hier nicht gezeigt, da die Experimente von der Durchführung her nicht direkt miteinander vergleichbar sind, da auf Pt(111) aus dem Hintergrund und auf den gestuften Oberflächen mittels Molekularstrahl dosiert wurde. Am Ende des in Abbildung 6.4 c) gezeigten Sauerstoff-Adsorptionsexperimentes auf Pt(111)

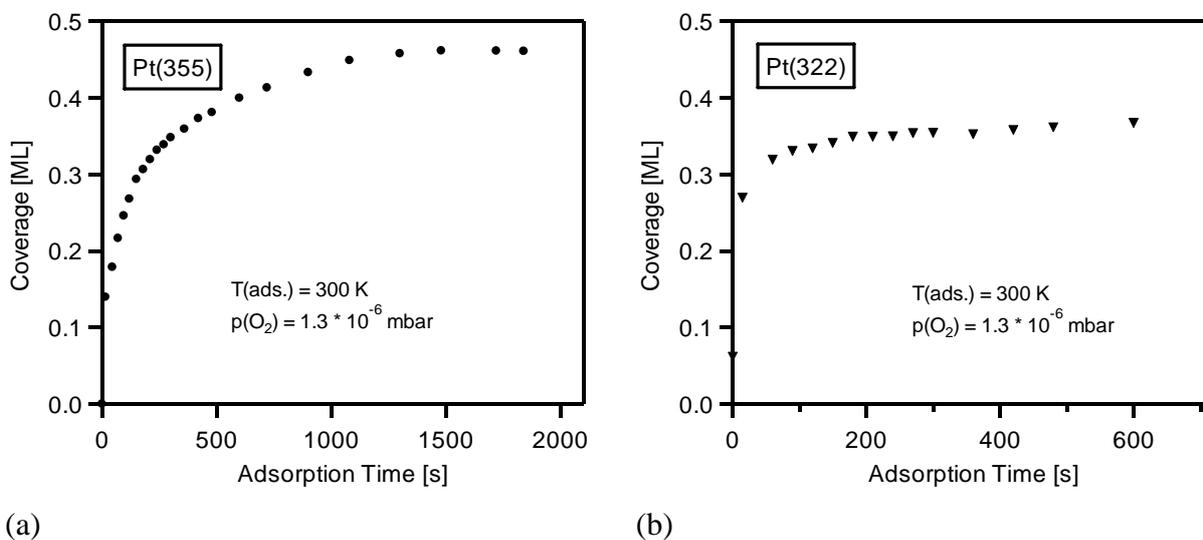


Abb. 6.5: Sauerstoffbedeckung während der Adsorption mit einem Fluss von 20 sccm ($1,3 \cdot 10^{-6}$ mbar) auf Pt(355) (a) und Pt(322) (b).

wurde eine Bedeckung von 0,13 ML erreicht. Die Sauerstoffbedeckungen für beide gestuften Oberflächen sind aufgrund der schon öfters erwähnten Problematik der Druckbestimmung und den daraus resultierenden Schwankungen in der Dauer zum Erreichen der Sättigungsbdeckung nicht in eine Abbildung eingezeichnet.

Für Pt(322) erhält man eine Bedeckung von 0,36 ML, für Pt(355) von 0,46 ML. Für die Pt(322)-Fläche bedeutet dies, dass die 0,25 ML Sauerstoff, die sich in der p(2×2)-Struktur

(siehe LEED-Bild) auf den Terrassen befinden, nicht ausreichen, um die in Abbildung 6.5 gezeigte Bedeckung zu erklären. Es muss also auf den Stufen, die, wie später noch anhand eines Kugelbildmodells gezeigt wird, nicht zur Ausbildung der $p(2 \times 2)$ -Struktur herangezogen werden, noch eine verglichen mit der Terrassenbedeckung große Menge an Sauerstoff gebunden sein. Auf Pt(355) kann mit 0,46 ML wesentlich mehr Sauerstoff gebunden werden als auf Pt(322). Vergleicht man aber beide Oberflächen mit Pt(111), auf der bei 300 K eine maximale Bedeckung von 0,25 ML erreicht wird [8,86], sieht man, dass auf den gestuften Oberflächen viel mehr Sauerstoff gebunden werden kann.

Für die Pt(322)-Oberfläche soll nun versucht werden, etwas über die Natur der drei Sauerstoffspezies herauszufinden. Dazu wurde zum Vergleich ein Sauerstoffadsorptionsexperiment bei 120 K, wo man bevorzugt molekulare Adsorption erwarten kann [99], durchgeführt. Die O 1s-XPS-Daten dazu sind in Abbildung 6.6 gezeigt.

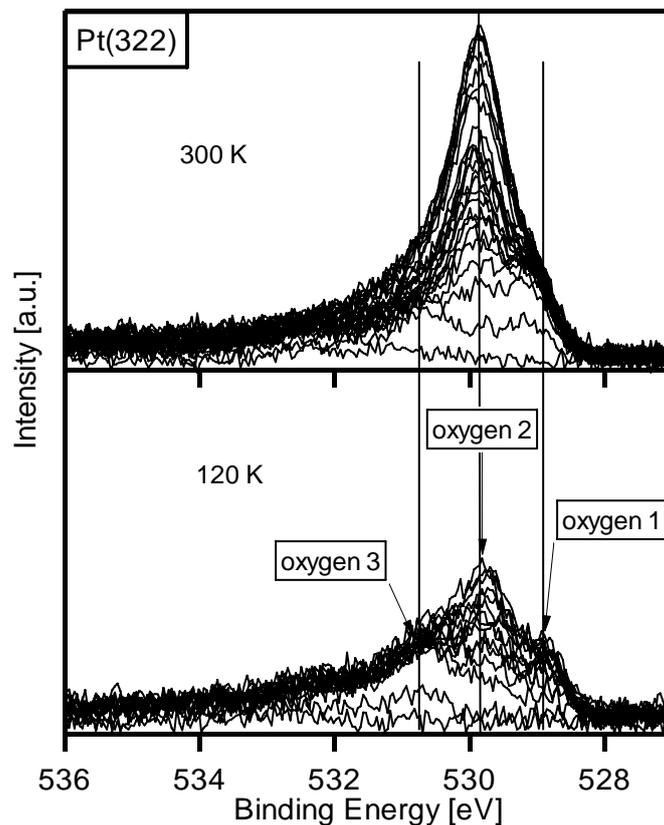


Abb. 6.6: O 1s-Spektren während der Sauerstoffadsorption auf Pt(322) bei 300 K (oben) und 120 K (unten).

Die Intensitätsskalen zeigen jeweils den gleichen Bereich. Von der Bindungsenergie könnte man *oxygen 3* einer oxidischen Spezies zuordnen [101]. In Abbildung 6.7 wird das Ergebnis der quantitativen Analyse dieser beiden Adsorptionsexperimente gezeigt. Der Sauerstoff

wurde jeweils mit einem Fluss von 10 sccm (also einem Druck von etwa $8,8 \cdot 10^{-7}$ mbar) direkt mittels Molekularstrahl auf die Oberfläche dosiert.

Die Reihenfolge der Besetzung geht folgendermaßen von statten: *oxygen 3* wird zuerst besetzt, gefolgt von *oxygen 2*, als letztes wird *oxygen 1* besetzt. Dies gilt für beide Adsorptionstemperaturen. Die Sauerstoffadsorption bei beiden Temperaturen wurde leider nicht bis zur Sättigung durchgeführt. Bei *oxygen 2* handelt es sich um diejenige Spezies mit der größten Bedeckung.

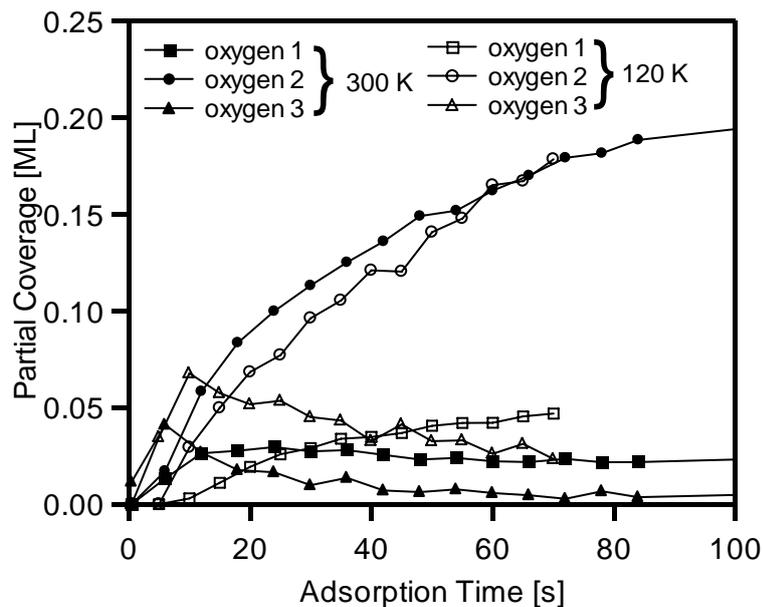


Abb. 6.7: Bedeckungen der drei Sauerstoffspezies auf Pt(322) während der Adsorption bei 300 K (ausgefüllte Symbole) und bei 120 K (offene Symbole).

Daher kann man vermuten, dass es sich hier um die auf den Terrassen adsorbierten Sauerstoffatome handelt, die die $p(2 \times 2)$ -Struktur ausbilden. *oxygen 3* durchläuft bei beiden Adsorptionstemperaturen für niedrige Sauerstoffdosen ein Maximum; bei 120 K ist das erreichte Maximum etwa doppelt so groß (0,07 ML verglichen mit 0,04 ML) wie bei 300 K. Die Bedeckung des *oxygen 3* nimmt für zunehmende Gesamtbedeckung für beide Adsorptionstemperaturen ab. Dies kann allerdings auch ein Problem bei der quantitativen Analyse („Fitartefakt“) sein. Da der Asymmetriefaktor für *oxygen 2* sehr groß ist, wird für große Bedeckungen *oxygen 3* nicht mehr ausreichend gut angepasst. *oxygen 1* wird bei 120 K später als bei 300 K, dafür aber mit mehr Sauerstoff besetzt. Wenn es sich bei *oxygen 1* um molekular gebundenen Sauerstoff handeln sollte, wäre diese „späte“ Besetzung bei 120 K nicht verständlich. Auf Pt(111) wurde die Sauerstoffadsorption ebenfalls bei 300 und 103 K durchgeführt. Die O 1s-Daten sind in Abbildung 6.8 gezeigt. Im oberen Bildabschnitt sind noch einmal die Daten aus Abbildung 6.4 c) gezeigt.

Da Sauerstoff bei 100 K molekular auf Pt(111) adsorbiert [103], kann der zu Beginn der Adsorption anwachsende Beitrag bei 530,7 eV der molekularen Adsorption zugeordnet werden. Dies ist die gleiche Bindungsenergie wie die vom Beitrag, der von Held et al. [101] den Oxid-Clustern auf der Pt(531)-Oberfläche zugeordnet wurde. Auf Pt(111) hingegen ist eine Oxidbildung bei 103 K äußerst unwahrscheinlich [99]. Der Vergleich der Bindungsenergien schließt aus, dass *oxygen I* molekular gebunden ist.

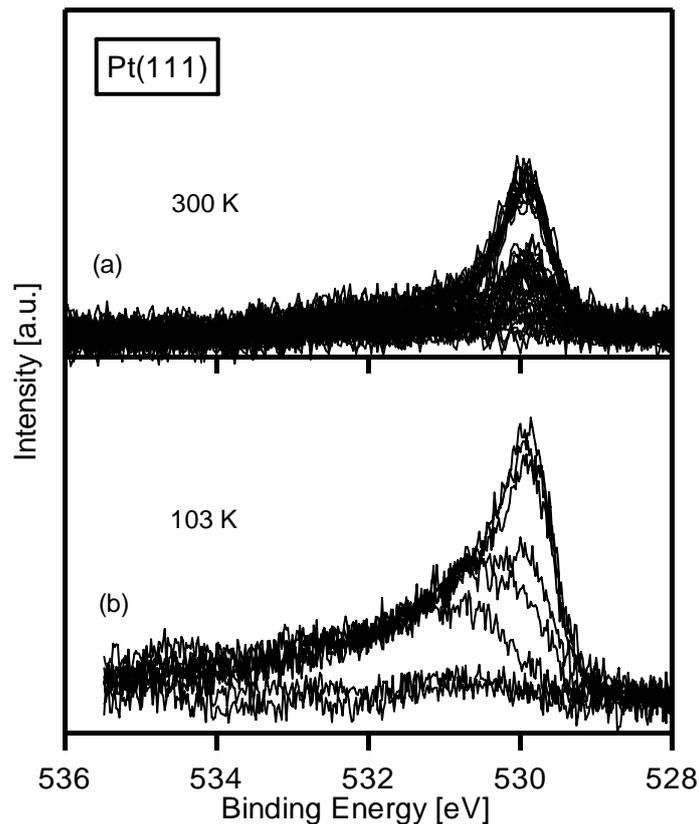


Abb. 6.8: O 1s-Spektren während der Sauerstoffadsorption auf Pt(111) bei 300 K (oben) und 103 K (unten).

Für Pt(355) wurde versucht, aus den O 1s-Spektren über die Bindungsenergie Sauerstoffatome auf den Terrassen und auf den Stufen zu unterscheiden. Dazu sind in Abbildung 6.9 a) die O 1s-XP-Spektren der Sauerstoffadsorption bei 120 K auf eine CO-Vorbelegung an den Platinstufen gezeigt; in b) sind die Spektren einer Sauerstoffmenge von 0,24 ML und der anschließenden CO-Adsorption bis zur Sättigung auf diese Sauerstoffschicht gezeigt.

Im oberen Teil kann man sehen, dass bei vorheriger Absättigung der Stufen für die Sauerstoffadsorption auch auf Pt(355), vergleichbar zu Pt(322), nun zwei unterscheidbare Beiträge im Spektrum zu erkennen sind. Für kleine Sauerstoffmengen gewinnt zuerst der Beitrag bei 530,7 eV an Intensität. Ob es sich hier um oxidisch an Stufen gebundenen oder

molekular auf Terrassen gebundenen Sauerstoff handelt, lässt sich aufgrund der gleichen Bindungsenergie dieser beiden Spezies nicht sagen; wahrscheinlicher ist bei dieser Adsorptionstemperatur aber molekular gebundener Sauerstoff. Die Bindungsenergie im O 1s-Spektrum ist bei beiden Präparationen für hohe Sauerstoffbedeckungen gleich. Zusammen mit den Daten, die im unteren Teil der Abbildung gezeigt sind, zeigt sich anhand der Bindungsenergie, dass der im Anschluss an die CO-Vorbelegung adsorbierte Sauerstoff die CO-Moleküle nicht von den Stufen verdrängt.

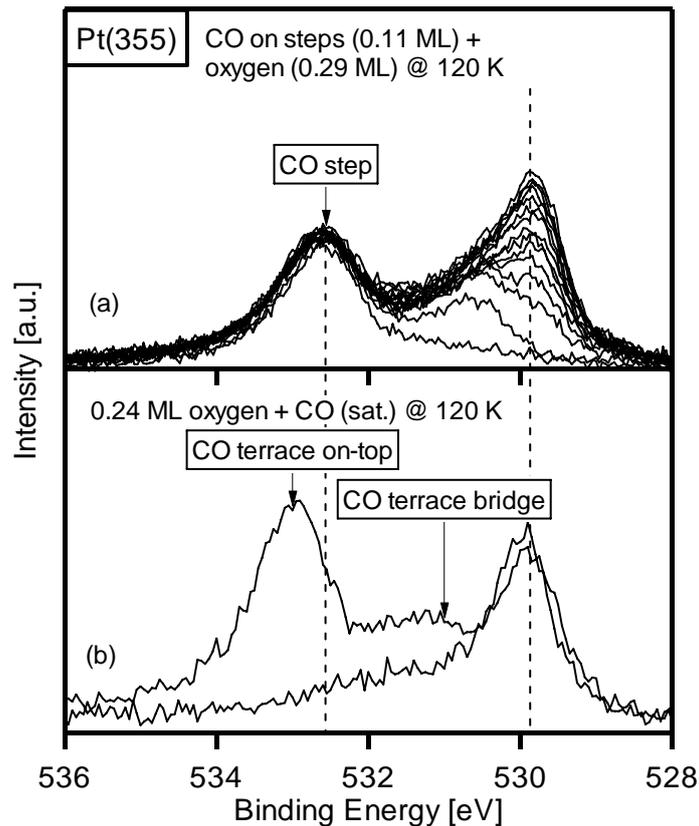


Abb. 6.9: (a) O 1s-Spektren während der Sauerstoffadsorption bei 120 K auf die mit einer Menge von 0,11 ML CO vorbelegte Pt(355)-Oberfläche. (b) O 1s-Spektren von einer Sauerstoff-Schicht (0,24 ML) und nach der CO-Adsorption bei 120 K auf diese Sauerstoff-Schicht.

Für beide Oberflächen wurde jeweils für die in Abbildung 6.4 gezeigten Sauerstoffsichten ein TPXPS-Experiment durchgeführt. Hier wurde allerdings nicht mit einer linearen Heizrate, sondern schrittweise auf einzelne Temperaturen geheizt. In Abbildung 6.10 sind die Ergebnisse der quantitativen Analyse für beide gestuften Oberflächen und Pt(111) gezeigt.

Bei Pt(355) erkennt man einen steilen Abfall in der Sauerstoffbedeckung zwischen 360 und 450 K. Der weitere Kurvenverlauf zeigt zwei weitere Bedeckungsänderungen im Bereich von ca. 600 – 750 K und als etwas langsam abfallendere im Bereich von 750 – 900 K,

die man der rekombinative Desorption zuordnen kann. Im TPD für Pt(355) (siehe Abbildung 6.1) wurden die Desorptionsmaxima, die der rekombinativen Desorption zugeordnet werden, bei 720 und 790 K beobachtet; die Heizrampe dort war allerdings auch um den Faktor zehn schneller. Auf den beiden gestuften Platinoberflächen (siehe Abbildung 6.10) verbleibt ein kleiner Rest Sauerstoff, der bis 1200 K stabil ist. Dieser Rest ist auf Pt(111) (ebenfalls in Abbildung 6.10) viel kleiner.

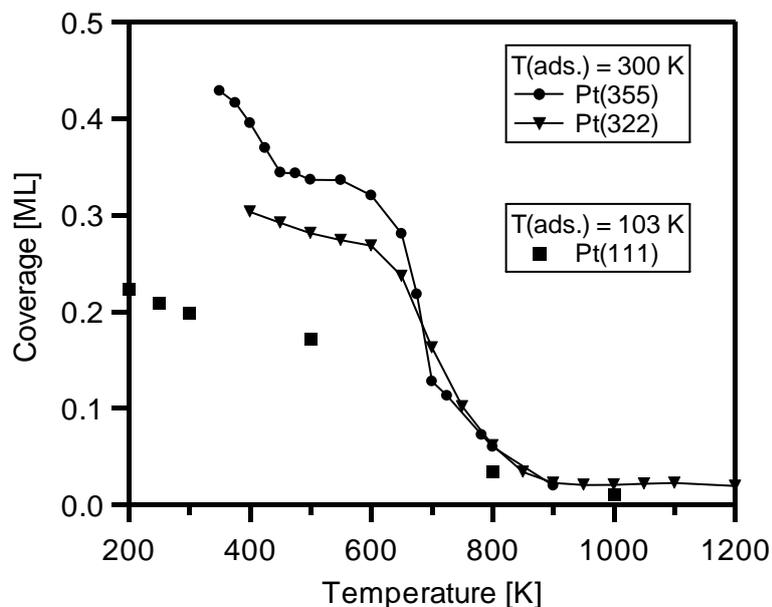


Abb. 6.10: Sauerstoffbedeckung während TPXPS-Experimenten auf Pt(355), Pt(322) und Pt(111). Der Sauerstoff wurde auf Pt(355) und Pt(322) bei 300 K adsorbiert. Die Adsorptionstemperatur bei Pt(111) betrug 103 K.

Da es sich hier um die Spezies bei 530,7 eV handelt, hat man es hier wohl wie im Fall der Pt(531)-Fläche [101] mit oxidisch gebundenem Sauerstoff zu tun. Bei Pt(322) kann man nur ein Desorptionsmaximum bei 700 K erkennen. Es wurde hier die Summe der drei verschiedenen Sauerstoffspezies aufgetragen. Über die genaue Desorptionstemperatur bei Pt(111) lassen sich aufgrund der wenigen Datenpunkte keine genauen Aussagen treffen. In Abbildung 6.11 sind die Einzelbeiträge der Sauerstoffspezies für Pt(322) gezeigt. Von Beginn des Experimentes an beobachtet man eine Abnahme der *oxygen 2*-Bedeckung mit gleich bleibender Steigung bis 600 K; danach folgt eine starke Abnahme mit einer maximalen Steigung bei etwa 700 K. Die *oxygen 1*-Spezies zeigt eine leichte Zunahme bis 700 K, um dann bei etwa der gleichen Temperatur wie *oxygen 2* von der Oberfläche zu verschwinden. Der oxidisch gebundene Sauerstoffanteil (*oxygen 3*) nimmt ab 700 K zu und bleibt im Bereich von 1000 – 1200 K näherungsweise konstant.

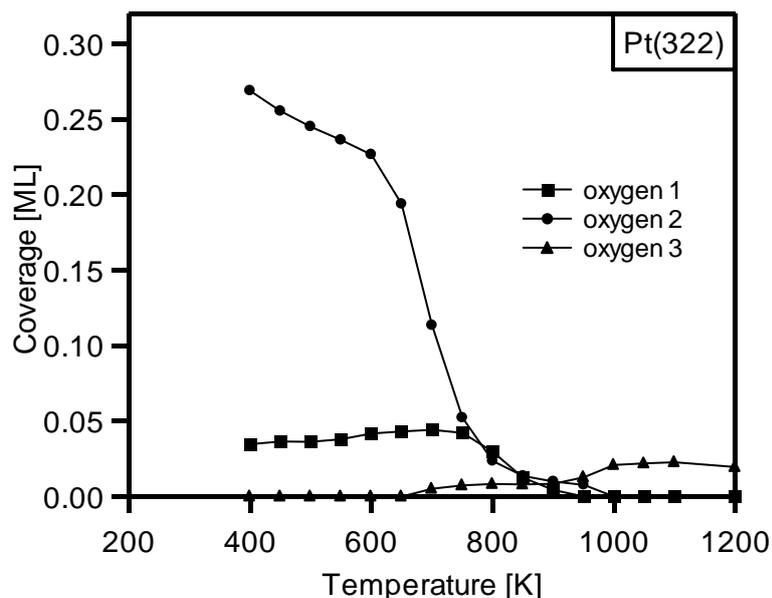


Abb. 6.11: Bedeckungen der drei Sauerstoffspezies auf Pt(322) während des Heizens von 400 bis 1200 K.

Für beide Oberflächen kann man sagen, vorausgesetzt die Annahme der oxidischen Bindung des Beitrages bei 530,7 eV ist richtig, dass der Sauerstoff auch an den Stufen zum größten Teil nicht ionisch gebunden ist. Dies steht somit in Widerspruch zu den Rechnungen von Feibelman et al. [102], wo für die Bindung der Sauerstoffatome vor allem zu Platinstufenatomen ionischer Bindungscharakter ermittelt wird. Über einen molekular gebundenen Anteil des Sauerstoffs auf den gestuften Oberflächen lässt sich aus den O 1s-Spektren keine Aussage treffen, da die Bindungsenergie des oxidischen auf Pt(322) und des molekularen Sauerstoffs auf Pt(111) übereinander liegen. Über das unterschiedliche Temperaturverhalten dieser beiden Spezies hingegen ist eine Unterscheidung möglich: Bei tiefen Temperaturen kann man den Beitrag der molekularen Adsorption, bei hohen Temperaturen einer oxidischen Spezies zuordnen.

6.2.3.3 Indirekte Bestimmung der Adsorptionsplätze des Sauerstoffs

Als weitere Möglichkeit, die Sauerstoffschichten auf beiden gestuften Oberflächen zu charakterisieren, wurden bei niedrigen Temperaturen (<150 K) Koadsorptionsexperimente mit CO durchgeführt. Dazu wurde jeweils zuerst Sauerstoff bei <150 K adsorbiert, bis 300 K geheizt und anschließend bei <150 K CO angeboten. Während der CO-Adsorption wurden C 1s-Spektren aufgezeichnet, da man dort durch die gute Unterscheidbarkeit der einzelnen CO-Adsorptionsplätze besonders gut sehen kann, wo der Sauerstoff gebunden ist, oder zumindest welche Plätze er für die CO-Adsorption blockiert. Bei diesen niedrigen Temperaturen konnte

durch QMS eine Reaktion beider Adsorbate zu Kohlendioxid ausgeschlossen werden. Das CO wurde direkt über den Molekularstrahl mit einem Druck von $5,3 \cdot 10^{-8}$ mbar angeboten.

In Abbildung 6.12 sind die jeweiligen CO-Gesamtbedeckungen für beide Oberflächen gegen die Adsorptionszeit aufgetragen.

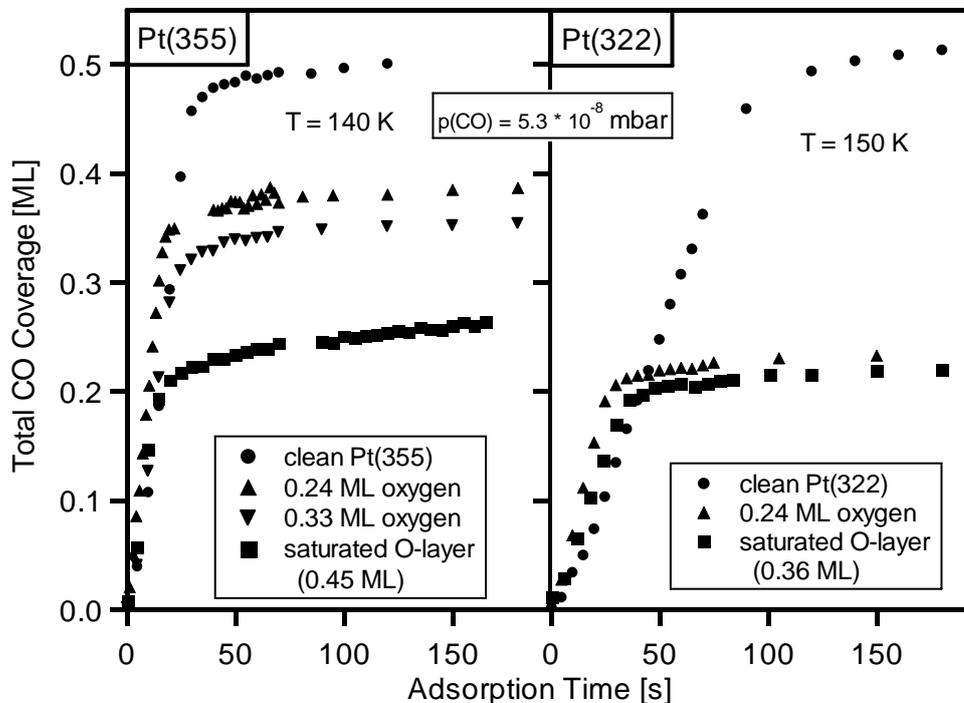


Abb. 6.12: CO-Gesamtbedeckungen aus den C 1s-Spektren während der CO-Koadsorption auf unterschiedliche Sauerstoffmengen auf Pt(355) und Pt(322) bei Temperaturen von 140 und 150 K.

Auf der sauberen Pt(355)-Fläche wurde eine CO-Endbedeckung von 0,50 ML und auf Pt(322) von 0,52 ML erzielt. Beide CO-Bedeckungsangaben sind für die hier gezeigten Messungen gemacht, beide liegen aber im Rahmen des Fehlers von $\pm 0,02$ ML bei den in Kapitel 5 angegebenen Werten. Die entsprechende, in der Legende angegebene Sauerstoffmenge, wurde aus O 1s-XP-Spektren bestimmt. Alle gezeigten Sauerstoffsichten in Abbildung 6.12 wurden über direkte Adsorption mittels Molekularstrahl präpariert. Auf Pt(355) beobachtet man für zunehmende Sauerstoffmengen (0,24 – 0,45 ML) eine stetig fallende CO-Menge von 0,39 über 0,36 bis zu 0,26 ML auf der gesättigten Sauerstoffschicht. Auf Pt(322) ist der Einfluss von 0,24 ML Sauerstoff auf die CO-Adsorption im Vergleich zu Pt(355) wesentlich größer. Die CO-Gesamtmenge verringert sich auf 0,24 ML, wird also mehr als halbiert. Dafür ist auf Pt(322) der Unterschied zur gesättigten Sauerstoffschicht geringer: Die noch adsorbierbare CO-Menge sinkt lediglich noch um 0,02 ML ab. Über mögliche Änderungen der Haftfaktoren von den sauberen und den sauerstoffvorbelegten Platinoberflächen kann hier keine Aussage gemacht werden.

Auf Pt(322) wird also durch die gleiche Menge an Sauerstoff (0,24 ML) für die CO-Adsorption wesentlich mehr Platz blockiert als auf Pt(355). In Abbildung 6.13 sind die Koadsorptionsexperimente für die Stufen- und Terrassenadsorptionsplätze getrennt gezeigt.

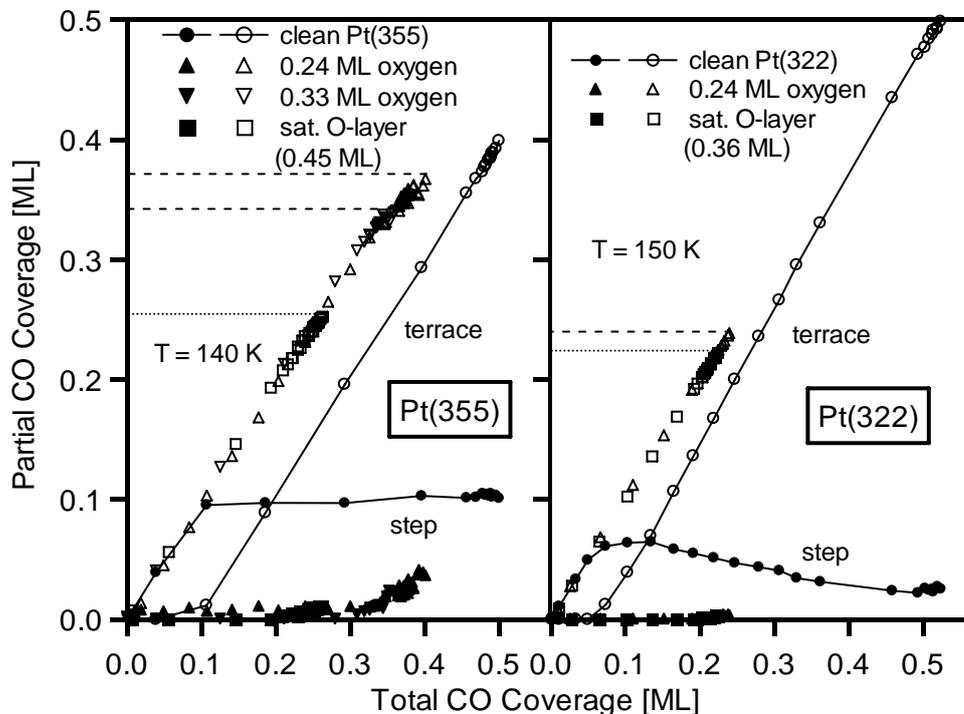


Abb. 6.13: CO-Bedeckungen auf Stufen und Terrassen auf den mit unterschiedlichen Sauerstoffmengen vorbelegten gestuften Oberflächen. Links ist die Darstellung für Pt(355), rechts für Pt(322).

Für die sauberen Oberflächen sieht man das bekannte CO-Adsorptionsverhalten. Sobald jedoch Sauerstoff vorhanden ist, startet die CO-Adsorption direkt auf den Platinterrassen, ohne die Stufen zu besetzen. Für alle Sauerstoffmengen kann man das Übereinanderfallen der CO-Adsorptionskurven beobachten; lediglich die CO-Endbedeckung auf den Terrassen und Stufen ist verschieden. Die Terrassenbedeckung auf Pt(322) wird für 0,24 ML Sauerstoff halbiert (gestrichelte Linie), während sie auf Pt(355) gerade einmal um 0,04 ML sinkt (obere gestrichelte Linie). Auf den (100)-Stufen der Pt(322)-Oberfläche ist eine CO-Adsorption bei Sauerstoffvorbelegung nicht möglich. Auf den (111)-Stufen der Pt(355)-Oberfläche ist bei großer CO-Gesamtbedeckung eine Stufenadsorption für die CO-Moleküle bis zu 0,04 ML erkennbar. Für 0,33 ML Sauerstoff auf Pt(355) sinkt die CO-Terrassenbedeckung um 0,03 ML (untere gestrichelte Linie); erst bei einer Sauerstoffmenge von 0,45 ML wird ein starker Abfall in der CO-Terrassenbedeckung auf 0,25 ML (gepunktete Linie) beobachtet. Daraus lässt sich folgern, dass der Sauerstoff auf Pt(355) für Mengen bis 0,33 ML vorrangig an den Stufen gebunden ist und erst für Mengen zwischen 0,33 und 0,45 ML auch die Terrassen besetzt.

Stefanov et al. [104] haben unter Reaktionsbedingungen (300 – 400 K) winkelabhängige Flugzeitmessungen des Reaktionsproduktes CO₂ auf Pt(113) durchgeführt. Von Matsushima et al. [105] wurden vergleichbare Experimente auch für Pt(112) gemacht. Es wurden jeweils unterschiedliche Sauerstoff- und CO-Mengen koadsorbiert und dann während des Heizens durch die unterschiedlichen Bindungswinkel auf Stufen und Terrassen der Reaktionsplatz des reagierenden Sauerstoffs (CO ist mobiler, deswegen wird von einer Reaktion am Adsorptionsplatz des Sauerstoffs ausgegangen) bestimmt. Die Sauerstoffbedeckung wurde von 0,10 bis 0,35 ML variiert; die von CO von 0,08 bis 0,54 ML. Bei den besprochenen Reaktionswegen wurde zwischen zwei Regimen unterschieden: $\theta_{\text{O}} > \theta_{\text{CO}}$ und $\theta_{\text{O}} < \theta_{\text{CO}}$. Für $\theta_{\text{O}} < \theta_{\text{CO}}$ findet die Reaktion hauptsächlich auf den Terrassen statt, da die CO-Moleküle den Sauerstoff von den Stufen verdrängen können. Für $\theta_{\text{O}} > \theta_{\text{CO}}$ wird neben der Reaktion auf den Terrassen auch eine Reaktion auf den Stufen beobachtet. Die Autoren erklären dies damit, dass zwei CO-Moleküle nötig sind, um ein Sauerstoffatom von den Platinstufen auf die Terrassen zu verschieben, wo anschließend die Reaktion stattfindet. Bei hoher Sauerstoffbedeckung sind dort aber die Plätze schon durch andere Sauerstoffatome belegt, so dass dann die Reaktion auch an den Platinstufen stattfindet.

Legt man die Annahme zugrunde, dass die Adsorptionsplätze des Sauerstoffs bei niedrigeren Proben Temperaturen die gleichen wie bei den Reaktionsbedingungen bei Stefanov et al. sind [104], so erklärt sich das beobachtete CO-Adsorptionsverhalten folgendermaßen: Die CO-Menge, die auf die mit Sauerstoff vorbelegte Pt(355)-Oberfläche adsorbiert werden kann, ist größer als bei (mit gleicher Sauerstoffmenge (0,24 ML) vorbelegter) Pt(322), da auf Pt(355) der Großteil der Sauerstoffatome an den Platinstufen gebunden ist und somit große Teile der Terrassen noch als Adsorptionsfläche zur Verfügung stehen. Für große CO-Bedeckung wird es dann möglich, einzelne Sauerstoffatome durch den CO-Überschuss von den Stufen zu verdrängen, was zu einer teilweisen Besetzung mit CO führt. Auf Pt(322) ist der Hauptteil des Sauerstoffs auf den Terrassen gebunden, aber die Stufen sind mit gleicher Dichte wie die Terrassen besetzt. Somit ist erstens auf den Terrassen weniger Platz für die CO-Adsorption übrig und es sind darüber hinaus die möglichen Adsorptionsplätze für den Sauerstoff, der durch CO-Überschuss von den Stufen auf die Terrassen verdrängt werden könnte, schon mit Sauerstoff besetzt. Aus diesem Grund ist es auf Pt(322) nicht möglich, bei Sauerstoffvorbelegung O von den Stufen zu verdrängen und im Anschluss CO auf die Platinstufen zu adsorbieren.

Eine genauere Betrachtung der Molekülverteilung auf den Terrassen ist in Abbildung 6.14 für beide Oberflächen gezeigt.

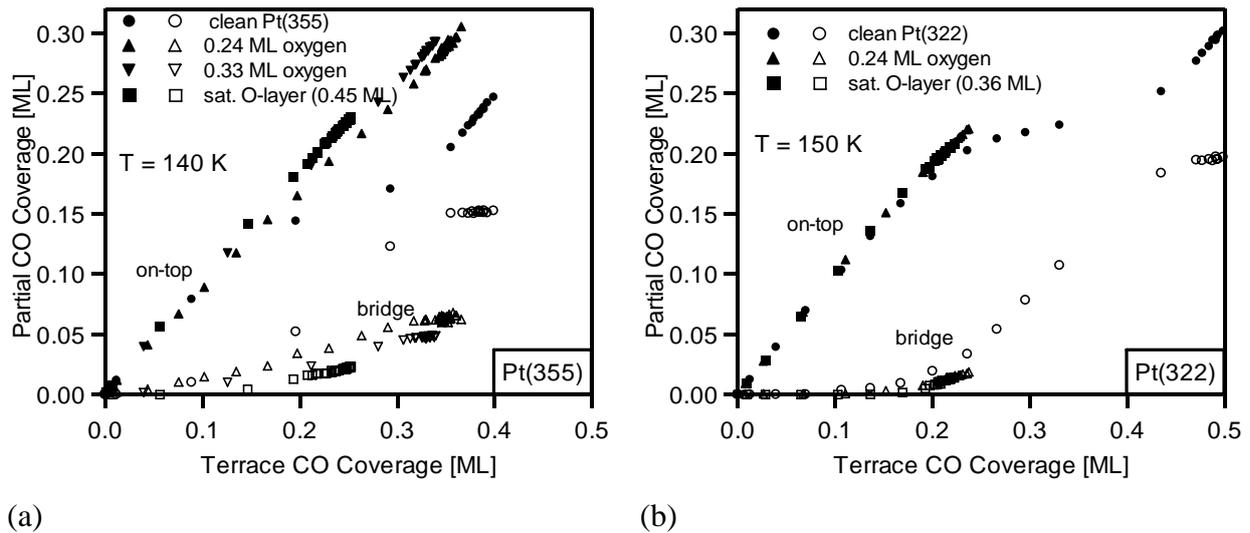


Abb. 6.14: (a) Verteilung der CO-Moleküle auf Terrasse-on-top- und Terrasse-bridge-Plätze auf der sauerstoffvorbedeckten Pt(355)-Oberfläche. (b) Das Gleiche für Pt(322).

Bei Pt(355) steigt die CO-Bedeckung der *Terrasse-on-top*-Plätze von 0,25 ML (saubere Oberfläche) auf 0,31 ML für Sauerstoffvorbelegung an; die CO-Bedeckung des *Terrasse-bridge*-Platzes sinkt von 0,15 auf 0,06 ML. Also ändert sich hauptsächlich die CO-Verteilung auf den Terrassen, wohingegen die Gesamtterrassenbedeckung näherungsweise konstant bleibt.

Dies ist bei Pt(322) anders. Dort wird die CO-Gesamtterrassenbedeckung durch die Anwesenheit von 0,24 ML Sauerstoff halbiert. Die CO-Moleküle nehmen, vergleichbar zu Pt(111) [8,86] fast nur *on-top*-Plätze ein. Für Pt(111) wird eine Koadsorbatstruktur vorgeschlagen, bei der Sauerstoff in den Tetraederlücken (fcc-Plätzen) sitzt und CO *on-top*-Plätze besetzt. Da die Besetzung der *Terrasse-on-top*-Plätze für die saubere und die sauerstoffvorbelegte Oberfläche gleichermaßen von statten geht, kann man von einer gleichmäßigen Sauerstoffverteilung auf den Terrassen ausgehen.

Bei Pt(355) kann das Ansteigen der *Terrasse-on-top*-Platzbedeckung dahingehend interpretiert werden, dass durch die Anordnung der Sauerstoffatome entlang der Stufen eine Verschmälerung der Terrassenbreite mit einhergeht. Durch diese Platzreduktion werden ähnlich der Hochbedeckungsstrukturen auf Pt(111) [73] oder des Vergleichs zweier gestufter Oberflächen mit verschiedenen breiten Terrassen [5] eher *Terrasse-on-top*- als *Terrasse-bridge*-Plätze mit CO besetzt.

Für eine Sauerstoffvorbelegung von 0,24 ML auf Pt(355) wurde versucht, ob es möglich ist, durch erhöhten Druck mehr CO-Moleküle auf die Gesamtoberfläche zu pressen und ob es möglich ist, die CO-Verteilung zwischen Stufen und Terrassen zu ändern. Die CO-Gesamtbedeckung beträgt für beide Drücke ($5,3 \cdot 10^{-8}$ und $2,5 \cdot 10^{-7}$ mbar) 0,40 ML. In

Abbildung 6.15 werden die Stufen- und Terrassenbedeckungen für beide CO-Drücke als Funktion der CO-Gesamtbedeckung gezeigt.

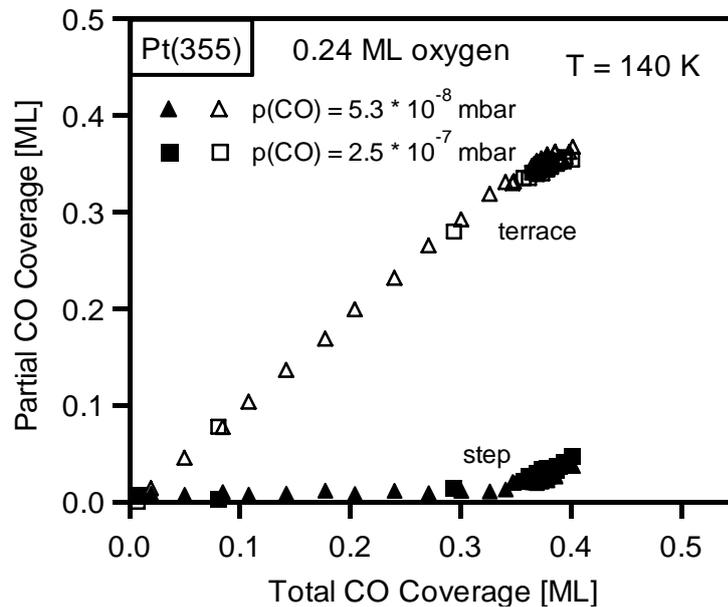


Abb. 6.15: Verteilung der CO-Moleküle auf Stufen und Terrassen als Funktion der CO-Gesamtbedeckung. Der CO-Druck betrug einmal $5,3 \cdot 10^{-8}$ mbar und einmal $2,5 \cdot 10^{-7}$ mbar.

Die Bedeckung auf den für CO-Sättigung wieder besetzbaren Platinstufenatomen kann durch den erhöhten Druck nicht vergrößert werden. Dadurch kann eine weitere Verdrängung des Sauerstoffs von den Stufen durch CO ausgeschlossen werden. Eine Reaktion wird bei diesen Temperaturen auch trotz des hohen CO-Drucks nicht beobachtet.

6.2.4 Adsorptionsmodell des Sauerstoffs auf Pt(355) und Pt(322)

Bevor Adsorptionsmodelle vorgeschlagen werden, sollen hier kurz die Ergebnisse über die Sauerstoffadsorption zusammengefasst werden:

Die O 1s-Bindungsenergie hat für O/Pt(355) den niedrigsten Wert von den drei Systemen (O auf Pt(355), Pt(322) und Pt(111)). Daraus lässt sich nach den DFT-Berechnungen von Wang et al. [66] schliessen, dass auf dieser Oberfläche ein sehr großer Anteil des Sauerstoffs auf den Stufen gebunden ist. Auf Pt(322) liegt vergleichsweise mehr Sauerstoff auf den Terrassen gebunden vor. Bei einer Sauerstoffbedeckung von 0,24 ML befindet sich auf Pt(355) fast der komplette Sauerstoff an den Stufen, während sich bei gleicher Sauerstoffmenge auf Pt(322) eine p(2×2)-Struktur auf den Terrassen ausbildet. Aber auch auf Pt(322) sind bei dieser Sauerstoffbedeckung die Stufen für die CO-Adsorption blockiert. Auf Pt(355) werden die Terrassen für die CO-Adsorption nennenswert erst ab 0,33 ML Sauerstoff blockiert, vorher liegt fast ausschließlich stufengebundener Sauerstoff vor.

Aufgrund dieser Erkenntnisse über die Sauerstoffadsorption auf Pt(355) und Pt(322) werden hier mögliche Adsorbatstrukturen der Sauerstoffatome auf beiden Oberflächen vorgeschlagen. In Abbildung 6.16 sind Kugelbilder gezeigt, die zeigen, wie der Sauerstoff bei der jeweiligen Sättigungsbedeckung auf den Oberflächen verteilt sein könnte.

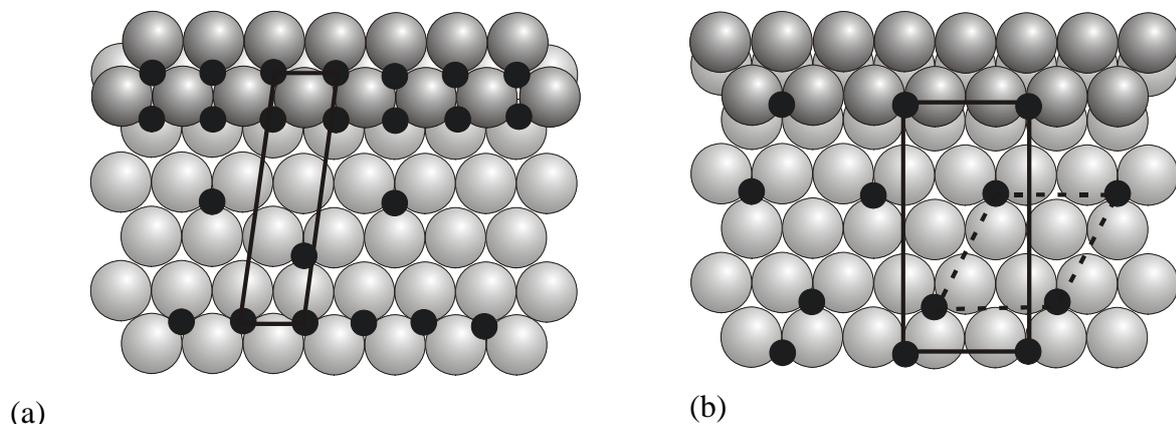


Abb. 6.16: Strukturvorschlag zur Verteilung der Sauerstoffatome auf Pt(355) (a) und auf Pt(322) (b).

Auf Pt(355) sind die Sauerstoffatome in Reihen entlang der Stufenreihen angeordnet. Dies ist zum einen in Anlehnung an die DFT-Rechnungen für Pt(332) eingezeichnet [66], zum anderen gibt dies auch die gemessenen O 1s-Daten wieder. Dort wird für Pt(355) nur ein Beitrag im Spektrum (im Gegensatz zu Pt(322), wo drei Beiträge unterscheidbar sind) gemessen. Dieser eine Beitrag legt die Vermutung nahe, dass sich sämtliche Sauerstoffatome in einer relativ ähnlichen chemischen Umgebung befinden: Alle in Abbildung 6.16 a) eingezeichneten Atome sind dreifach gebunden, wobei sich jeweils zwei der drei Platinatome in der Stufenreihe befinden. Auch die Koadsorptionsdaten der C 1s-XP-Spektren lassen sich erklären: Durch diese Anordnung erhält man eine Verringerung der Terrassenbreite, die in der vorrangigen Besetzung von *Terrasse-on-top*-Plätzen und weniger von *Terrasse-bridge*-Plätzen resultiert. Die eingezeichnete Einheitszelle enthält fünf Platinatome mit zwei adsorbierten Sauerstoffatomen pro Stufenatom, was zu einer Bedeckung von 0,40 ML führt. Zum Erreichen der in O 1s-Spektren bestimmten maximalen Bedeckung von 0,45 ML müssen sich also noch vereinzelt Sauerstoffatome auf den Terrassen befinden. Dagegen sind bei der „Standardprozedur“, die für die Untersuchung der Reaktion angewandt wurde und die zu einer Sauerstoffbedeckung von 0,25 – 0,30 ML ($T(\text{ads.}) = 1$ Minute; CO-Fluss: 10 sccm; $T(\text{Probe}) < 150$ K) führt, einige der eingezeichneten Atome nicht vorhanden.

Für Pt(322) sind die Sauerstoffatome als $p(2 \times 2)$ -Struktur auf den Terrassen (Elementarzelle gestrichelt) eingezeichnet; die Platinstufen sind mit der gleichen Adsorbatdichte besetzt. Die an den Stufenreihen gebundenen Atome befinden sich in

Anlehnung an die DFT-Rechnungen von Feibelman [102] in *Stufe-bridge*-Plätzen. Die Elementarzelle umfasst hier neun (sieben Terrassenatome, 2 Stufenatome) Platinatome. Ein Sauerstoffatom auf dem *Stufe-bridge*-Platze ergibt eine lokale Bedeckung von 0,5 ML, was in einer effektiven Bedeckung auf die gesamte Oberfläche bezogen von 0,10 ML resultiert. Auf den Terrassen sind zwei Sauerstoffatome in der Elementarzelle vorhanden, was eine lokale Bedeckung von 0,29 ML ergibt. Als effektive Terrassenbedeckung erhält man 0,23 ML. Die so ermittelte Gesamtbedeckung beträgt 0,33 ML, also etwas weniger als die aus O 1s-Daten bestimmten 0,36 ML als Sättigungsbedeckung.

6.3 Reaktion von CO mit O

6.3.1 Temperatur-programmierte Reaktion

Die bei weitem häufigste Methode [71,78,100,104-108] die CO-Oxidation unter Ultrahochvakuumbedingungen (UHV) zu untersuchen besteht darin, beide Reaktanden bei niedrigen Temperaturen zu koadsorbierten und dann während die Probe mit einer linearen Heizrate geheizt wird, die Entstehung des CO₂ im Massenspektrometer (TPR: „temperature-programmed reaction“) zu verfolgen; eventuell überschüssige und desorbierende Edukte werden ebenfalls detektiert.

Für die Reaktion auf Pt(111) wird beim Vorliegen einer perfekten p(2×2)-Anordnung der Sauerstoffatome (koadsorbiert mit *on-top* gebundenen CO-Molekülen) nur ein CO₂ Desorptionsspek bei 320 K [108,109] detektiert. Wenn geringe Mengen an Sauerstoffmolekülen oder in ungeordneter Struktur gebundene Sauerstoffatome vorliegen, beobachtet man im TPR-Spektrum weitere CO₂-Desorptionsspeaks bei 125 (molekular) und 225 bzw. 260 K (ungeordnet). Mit „ungeordnet“ ist hier gemeint, dass es vereinzelt zur Besetzung von den energetisch relativ ungünstigen (um 0.47-0.50 eV ungünstiger) hcp-Plätzen mit Sauerstoffatomen kommt, was zu einer näheren Anordnung von O und CO führt [108,109].

Für verschiedene gestufte Platinoberflächen (Pt(112) [71,78,105], Pt(113) [104,105], Pt(335) [78,100,107], Pt(557) [106]) wurden ebenfalls solche Untersuchungen durchgeführt. Zur genaueren Bestimmung der jeweiligen Reaktionsplätze wurden die TPR-Messungen mit anderen Methoden wie EELS, ESDIAD, LEED, winkelabhängige Flugzeitmessungen des Produkts und Isotopenmarkierungsexperimenten kombiniert.

Die übereinstimmend gefundenen Aussagen sind im Folgenden zusammengefasst: Die Reaktion findet bei niedrigeren Temperaturen, verglichen zur Reaktion in der p(2×2)-Struktur

angeordneten O + CO-Struktur auf Pt(111), statt. Im Gegensatz zu Pt(111) liegt auf gestuften Oberflächen an den Stufenreihen eine Besetzung nach dem Ausschlussprinzip vor. Dies bedeutet, dass man keine Koadsorption von O und CO bei niedrigen Temperaturen an den Stufenreihen, sondern die ausschließliche Besetzung mit Sauerstoffatomen vorliegen hat. Als Reaktionsplatz wird der Adsorptionsplatz des Sauerstoffatoms angegeben, zu dem unter Reaktionsbedingungen die CO-Moleküle diffundieren. Der Reaktionsplatz ist von der Bedeckung sowohl des Sauerstoffs als auch des Kohlenmonoxids abhängig: Für große Sauerstoffbedeckungen (nahe der jeweiligen Sättigungsbedeckung) wird vorrangig eine Reaktion an den Stufenreihen beobachtet. Wird die Sauerstoffbedeckung während der Reaktion kleiner oder wird von Anfang an weniger Sauerstoff adsorbiert und dafür eine größere CO-Menge, findet die Reaktion hauptsächlich auf den Terrassen statt. Wie schon früher erwähnt, ist es zwei CO-Molekülen zusammen möglich, ein Sauerstoffatom von den Stufen zu verdrängen. Somit sind die Stufenadsorptionsplätze nicht per se die bevorzugten Reaktionsplätze für die Oxidation. Dies wird auch durch die berechnete Reaktionsgeometrie von Szabó et al. [71] unterstützt: Die C-Pt-Bindung hat wie für die *on-top*-Plätze bei Pt(111) für gestuftes Pt(112) eine Länge von 2,05 Å auf Stufen und Terrassen. Es wurden die Abstände des Kohlenstoffs des CO-Moleküls vom Sauerstoffatom in verschiedenen Anordnungen berechnet. Für Pt(111) wurde ein Abstand von 1,8 Å berechnet; für die Pt(112)-Oberfläche wurde jeweils der Abstand für ein CO-Molekül, das sich auf *Stufe-on-top*-Plätzen befindet, gerechnet. Für Sauerstoffatome, die sich oben auf der Terrasse in Stufennähe in fcc- bzw. hcp-Plätzen befindet wird ein Abstand von 2,6 bzw. 3,0 Å angegeben. Für Sauerstoff, der in der Stufenebene in vierfach gebundenen Plätzen sitzt, ergibt sich der längste Abstand mit 3,1 Å. Hierbei muss allerdings gesagt werden, dass sich die Annahme eines vierfach gebundenen Adsorptionsplatzes in der Stufenebene nicht mit den neueren Rechnungen von Feibelman [102] oder Wang [66] deckt.

Auf Pt(355) wurde in der Molekularstrahlapparatur die CO-Oxidation ebenfalls mittels eines TPR-Experiments untersucht. Dazu wurde zuerst Sauerstoff bei <120 K für 3 Minuten bei einem Hintergrunddruck von $7 \cdot 10^{-8}$ mbar dosiert, anschließend wurde über den Molekularstrahl direkt CO mit einem Druck von $7,3 \cdot 10^{-8}$ mbar für 100 Sekunden (ergibt auf der sauberen Oberfläche die Sättigungsbedeckung) bei 90 K koadsorbiert. Für die folgende Reaktion wurde die Probe mit einer linearen Heizrampe von 5 K/s geheizt und die möglicherweise überschüssigen Edukte sowie das Produkt im Massenspektrometer detektiert. In Abbildung 6.17 sind die Spektren für CO₂, CO und O₂ gezeigt.

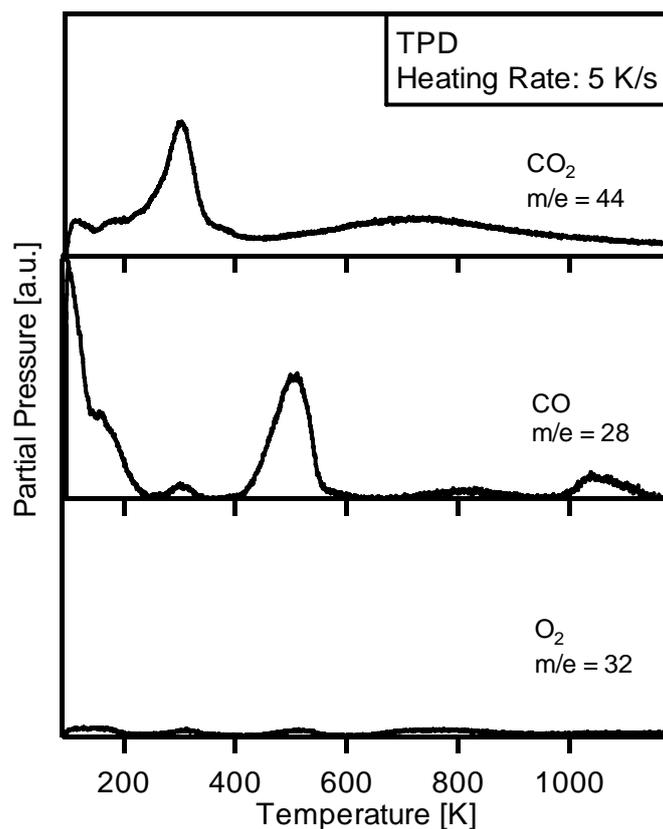


Abb. 6.17: CO_2 -, CO - und O_2 -TPD-Spektren (von oben nach unten) nach der Koadsorption von CO und O bei 90 K auf $\text{Pt}(355)$.

Bei CO_2 kann man drei Peaks bei 115, 180 und 300 K und einen sehr breiten Beitrag bei etwa 700 K erkennen. Für $\text{Pt}(335)$ [107] werden Peaks bei 160 K ($\text{O}_2^- + 2 \text{CO}_{\text{Terrasse}}$), 200 K ($\text{O}_{\text{step}} + \text{CO}_{\text{terrace}}$), 290 K ($\text{O}_{\text{terrace}} + \text{CO}_{\text{terrace}}$) und 350 K ($\text{O}_{\text{step}} + \text{CO}_{\text{step}}$) beobachtet. Die Zuordnung der Peaks zu den entsprechenden Reaktionen wurde mittels IRA-Spektren getroffen, die jeweils vor und nach dem Heizen auf die jeweilige Temperatur aufgenommen wurden. Die Peaks für die $\text{Pt}(355)$ -Oberfläche liegen nicht bei genau den gleichen Temperaturen wie für $\text{Pt}(335)$ bei Xu et al. [107]. Diese beiden gestuften Oberflächen haben allerdings auch unterschiedliche Stufenorientierung. Durch den Vergleich der Temperaturen könnte man dennoch auf der $\text{Pt}(355)$ -Oberfläche von folgenden Reaktionen ausgehen: $\text{O}_2^- + 2 \text{CO}_{\text{Terrasse}}$ und als Hauptreaktionsweg: $\text{O}_{\text{terrace}} + \text{CO}_{\text{terrace}}$. Der breite Beitrag im CO_2 -TPR-Spektrum bei 700 K wird für $\text{Pt}(111)$ [110] auch beobachtet und dort der Reaktion am Probenhalter, Manipulator oder sonst wo in der Kammer zugeschrieben. Dadurch, dass die Temperaturen bei unserem und dem Experiment von Xu et al. [107] nicht exakt übereinstimmen, kann die getroffene Zuordnung der Peaks bei uns natürlich auch falsch sein. Denkbar wäre eine Reaktion auf den Terrassen allerdings schon, da hier mit großem CO -Überschuss gearbeitet wurde und dementsprechend die Sauerstoffatome vom CO auf die Terrassen „geschoben“ werden könnten.

Im CO-Spektrum kann man neben dem als „Überschwinger“ bekannten Peak [44] bei 100 K noch für niedrige (<300 K) Temperaturen das Zerfallsmuster von CO₂ im Massenspektrometer anhand der kleinen Peaks bei genau den gleichen Temperaturen, wo bei der Masse von CO₂ auch Moleküle detektiert wurden, erkennen. Die hauptsächliche CO-Desorption wird bei 510 K, also der Desorptionstemperatur von CO-Molekülen, die auf Stufenplätzen gebunden waren, gemessen. Bei 800 und 1080 K werden noch geringfügige Mengen an rekombinativ desorbierten Molekülen detektiert. Also reagieren alle auf den Terrassen gebundenen CO-Moleküle weg, der CO-Überschuss sitzt an den Stufenreihen. Anhand des O₂-Spektrums kann kein Sauerstoffüberschuss festgestellt werden.

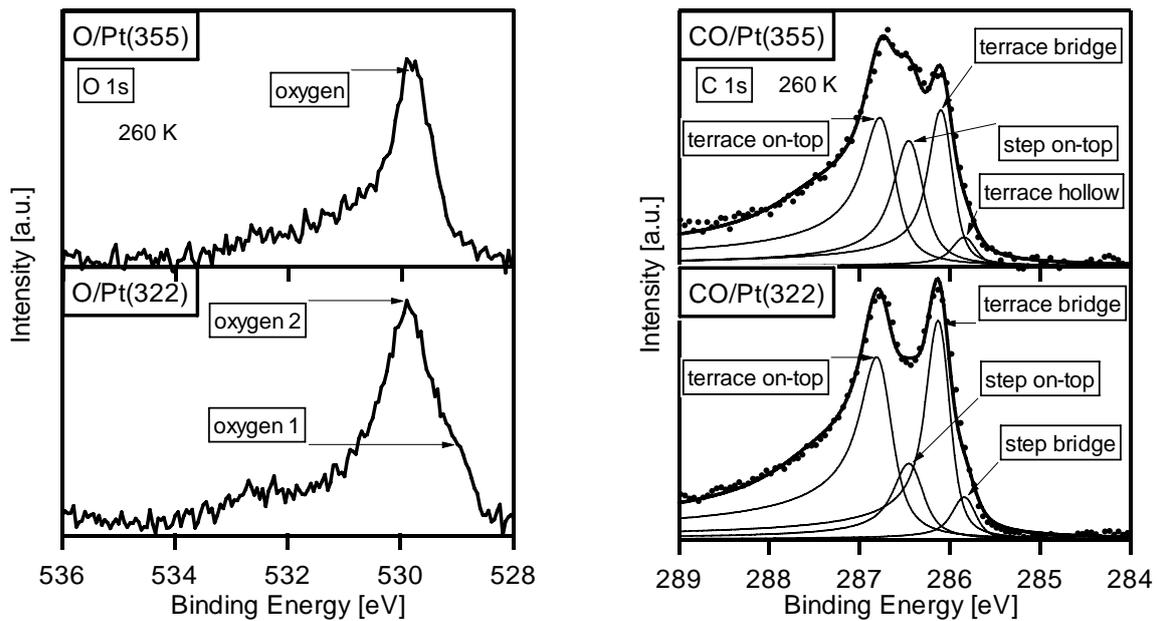
6.3.2 Isotherme Reaktion

Als weitere, in der Literatur wesentlich seltener durchgeführte Möglichkeit [8,66,86,111], die CO-Oxidation zu untersuchen, bietet sich die isotherme Reaktion an. Dazu wird eine definierte Menge atomaren Sauerstoffs auf der Oberfläche deponiert und anschließend bei einer bestimmten Reaktionstemperatur CO angeboten. Die Reaktion wird entweder über die Detektion des Produktes mittels Massenspektrometer (QMS) [111,112] oder mittels XP-Spektroskopie [8,66,86] auf der Oberfläche verfolgt. Für Pt(355) wurden beide Möglichkeiten (QMS-Untersuchungen im Detail, siehe Bachelorarbeit von D. Kiessling [82]) genutzt, auf Pt(322) wurde die Reaktion mittels XPS untersucht.

Zu Beginn eines solchen isothermen Experimentes wurde zunächst eine Schicht atomaren Sauerstoffs präpariert. Dies geschah bei allen hier gezeigten Daten über direkte Adsorption mittels Überschalldüsenmolekularstrahl bei Temperaturen kleiner 180 K und einem Fluss von 10 sccm (ergibt etwa einen Druck von $8,8 \cdot 10^{-7}$ mbar) für 60 Sekunden, gefolgt von einmaligem Heizen auf 300 K. Es wurde durch eine Vielzahl an Sauerstoffschichtpräparationen auf der Pt(355)-Oberfläche nachgewiesen, dass durch diese direkte Adsorption die gleiche Menge an Sauerstoff auf der Oberfläche gebunden wird, wie durch die ebenfalls durchgeführte Präparation aus dem Hintergrunddruck ($5 \cdot 10^{-8}$ mbar für drei Minuten). Die zuletzt genannte Methode wurde in der Arbeit von Martin Kinne [8,86] zur Darstellung einer p(2×2)-Sauerstoffstruktur auf Pt(111) angewandt.

Auf eine Sauerstoffschicht, die wie oben beschrieben präpariert wurde, wird anschließend bei einer bestimmten Temperatur ebenfalls mittels Molekularstrahl CO angeboten. Zur Verfolgung der Reaktion auf der Oberfläche wurden während der CO-Dosierung O 1s- und C 1s-XP-Spektren aufgezeichnet. Als willkürlich gewähltes Beispiel

sind in Abbildung 6.18 a) die O 1s-Daten für beide Oberflächen von der frisch präparierten Sauerstoffschicht vor der Reaktion bei 260 K gezeigt. In Abbildung 6.18 b) sind jeweils die letzten Spektren nach erfolgter, vollständiger Reaktion bei 260 K und einem CO-Druck von $1,3 \cdot 10^{-6}$ mbar gezeigt. Die Intensitäten der einzelnen Beiträge in den gezeigten C 1s-Spektren stimmt näherungsweise mit denen bei der CO-Adsorption mit einem CO-Druck von $1,3 \cdot 10^{-6}$ mbar bei 200 K (Pt(355)) und bei 175 K (Pt(322)) auf der jeweiligen Oberfläche ohne Sauerstoff überein. Die Daten für genau die gleiche Temperatur (260 K) gibt es nicht.



(a)

(b)

Abb. 6.18: (a) O 1s-Spektren der atomaren Sauerstoffschicht vor der Reaktion auf Pt(355) (oben) und Pt(322) (unten). (b) C 1s-Spektren der CO-Moleküle auf Pt(355) (oben, nach 360 Sekunden, vollständige Reaktion) und Pt(322) (unten, nach 480 Sekunden, vollständige Reaktion) nach der Reaktion bei 260 K.

Zur quantitativen Auswertung der Reaktion wurden sowohl O 1s- als auch C 1s-Datensätze herangezogen. Bei der Auswertung der O 1s-Daten wurde darauf verzichtet, die *oxygen 3* genannte, sehr schwach intensive Spezies mit einer Bindungsenergie von 530,7 eV in der mathematischen Anpassung der Daten mit zu berücksichtigen, da sie bei Anwesenheit von CO auf der Oberfläche nicht mehr auflösbar ist. Für die Beschreibung der Sauerstoffmenge auf Pt(355) wurde somit nur ein Peak, für die auf Pt(322) zwei Peaks (*oxygen 1* und *oxygen 2*) verwendet. Die Verfolgung der Zunahme an CO auf der Oberfläche wurde aufgrund der bereits schon des Öfteren erwähnten schlechteren Analysierbarkeit der O 1s-Daten auch im C 1s-Bindungsenergiebereich durchgeführt.

Als variable Parameter, anhand derer die Reaktion untersucht wurde, dienten die Reaktionstemperatur und der CO-Druck, der durch den Molekularstrahl von $5,3 \cdot 10^{-8}$ bis zu $1,3 \cdot 10^{-6}$ mbar variiert wurde.

6.3.2.1 Druckabhängigkeit der CO-Oxidation

Hierzu wurden für beide Oberflächen bei einer Reaktionstemperatur von 275 K die CO-Drücke von $5 \cdot 10^{-8}$ bis zu $1 \cdot 10^{-6}$ mbar variiert. Ziel dieser Untersuchungen war es, herauszufinden, ob man Bedingungen finden kann, bei denen ausschließlich der Reaktionsschritt von adsorbiertem O + CO untersucht werden kann. Dazu ist es notwendig, dass man nicht andere Schritte wie die CO-Adsorption oder Diffusion als Geschwindigkeitsbestimmende Schritte vorgeschaltet hat.

Auf beiden Oberflächen wurde, um vergleichbare Voraussetzungen vorzufinden, die Sauerstoffschicht nach der gleichen Prozedur präpariert. Dadurch lagen zu Beginn der Messung auf beiden Oberflächen die gleichen Sauerstoffmengen von 0,24 – 0,30 ML vor.

In Abbildung 6.19 sind für beide Oberflächen die jeweiligen Sauerstoffbedeckungen (erhalten durch quantitative Analyse der O 1s-XP-Spektren) als Funktion der Reaktionszeit, also der Zeit, in der mittels Molekularstrahl CO-Moleküle bei unterschiedlichem Druck angeboten wurden, gezeigt. Für einen CO-Druck von $5,3 \cdot 10^{-8}$ mbar auf den Oberflächen kann man in der Sauerstoffbedeckung für die ersten 10 (Pt(355)) bzw. 18 Sekunden (Pt(322)) näherungsweise einen konstanten Wert erkennen, erst danach ist eine Sauerstoffabnahme beobachtbar. Für alle höheren CO-Drücke wird eine sofortige Abnahme ersichtlich.

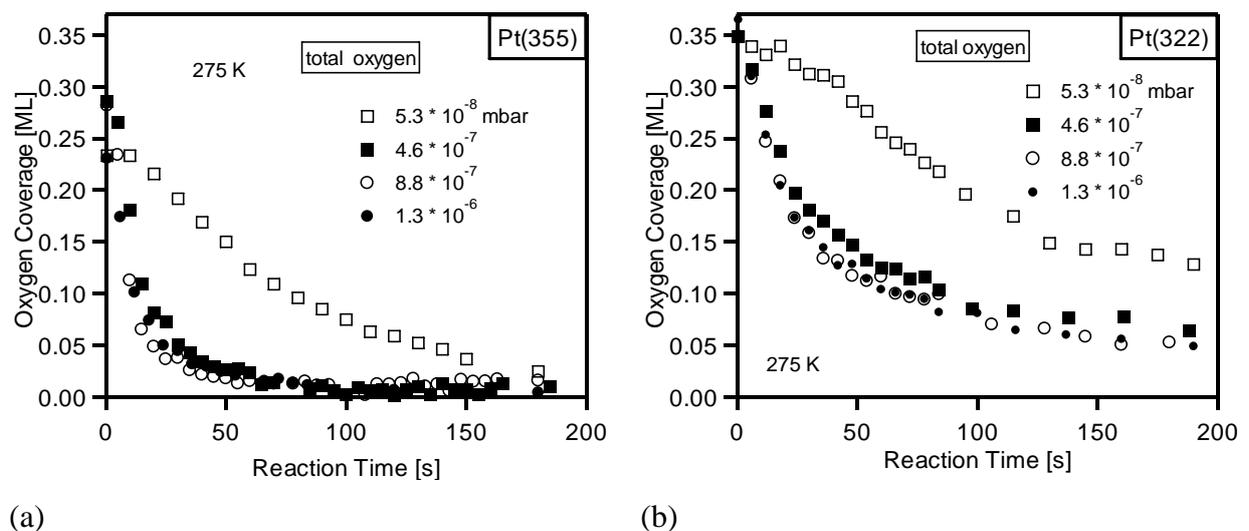


Abb. 6.19: Sauerstoffbedeckung auf Pt(355) (a) und auf Pt(322) (b) als Funktion der Reaktionszeit für unterschiedliche CO-Drücke bei einer Reaktionstemperatur von 275 K.

Auf beiden Oberflächen lässt sich eine Sättigung in der Geschwindigkeit, mit der die Sauerstoffbedeckung abnimmt, erkennen. Die Sauerstoffabnahme läuft bei $8,8 \cdot 10^{-7}$ und $1,3 \cdot 10^{-6}$ mbar CO-Druck etwa gleichschnell ab. Dies bedeutet, dass es für $1,3 \cdot 10^{-6}$ mbar und Reaktionstemperaturen von 275 K oder geringer möglich ist, aus der Sauerstoffabnahme direkt Rückschlüsse über die Reaktionsgeschwindigkeit zu treffen, ohne die CO-Adsorptionsrate mit zu berücksichtigen.

Für Pt(355) wurde die CO-Oxidation, wie oben schon erwähnt, auch über Massenspektrometernmessungen im Rahmen der Bachelorarbeit von Daniel Kiessling untersucht [82]. Die Ergebnisse zur Druckabhängigkeit sollen hier zusammengefasst noch einmal wiedergegeben werden. Bei diesen Untersuchungen wurde der mit Sauerstoff vorbelegten Pt(355)-Oberfläche CO mit verschiedenen Drücken bei 275 K angeboten und das entstehende CO_2 mittels QMS detektiert. In Abbildung 6.20 sind die CO_2 -Partialdrücke gegen die Reaktionszeit aufgetragen. Bei den gezeigten Kurven ist der Untergrundwert vor dem „Öffnen“ des CO-Strahls auf Null gesetzt. Des Weiteren wurde noch eine Korrektur durchgeführt, die den „Blindanteil“ der CO_2 -Menge beinhaltet [82]. Darunter ist diejenige Menge an detektiertem CO_2 gemeint, die auch dann gemessen wird, wenn vor dem Anbieten

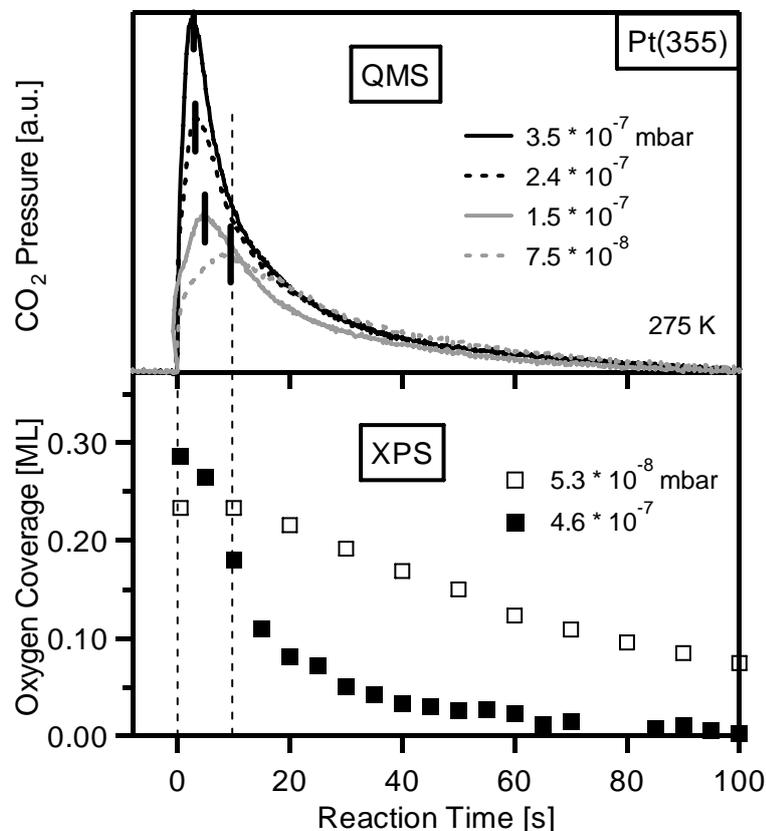


Abb. 6.20: CO_2 -Druck während der Reaktion bei 275 K mit unterschiedlichen CO-Drücken auf Pt(355) (oben). Unten sind die beiden Datensätze aus Abbildung 6.19 gezeigt, die den CO-Druckbereich umfassen, der bei den oben gezeigten QMS-Messungen umfasst wurde.

von CO kein Sauerstoff auf die Probe vorgegeben wurde; also aus der Reaktion von CO mit noch in der Kammer vorrätigem Sauerstoff stammt.

Im unteren Abschnitt dieser Abbildung sind zum Vergleich die beiden XPS-Datensätze gezeigt, die den CO-Druckbereich, der in der Molekularstrahlapparatur für die QMS-Messungen erreicht werden kann, umspannen. Die linke gestrichelte Linie gibt den Zeitpunkt an, an dem jeweils der CO-Molekularstrahl „angeschaltet“ wird und auf die mit Sauerstoff vorbelegte Oberfläche trifft. Die rechte gestrichelte Linie (bei 10 Sekunden) zeigt den Start der Sauerstoffabnahme bei der XPS-Messung mit einem CO-Druck von $5,3 \cdot 10^{-8}$ mbar an. Bei sämtlichen im oberen Teil der Abbildung gezeigten Massenspektrometerdaten kann man innerhalb der ersten Sekunde einen sehr steilen Anstieg auf etwa die Hälfte des jeweils erreichten Maximums erkennen. Dieser unmittelbar auftretende Anstieg wurde auch bei Libuda et al. [112] und Piccolo et al. [113] beobachtet. Er wird dort durch die schnelle Bildung eines CO-Precursor-Zustandes, aus dem sich sehr schnell CO_2 bilden kann, erklärt. Danach ändert sich die Steigung der CO_2 -Entwicklung. Je niedriger der CO-Druck, desto flacher ist die Kurve bis zum Erreichen einer maximalen CO_2 -Produktionsrate. Vor dem Erreichen des Maximums befindet man sich im Bereich eines Sauerstoffüberschusses, danach im Bereich des CO-Überschusses [112]. Man hat anhand der Dauer und der Steigung bis zum Erreichen des Maximums ein Maß für die CO-Druckabhängigkeit der CO_2 -Produktionsrate. In Abbildung 6.21 sind die Zeit bis zum Erreichen des Maximums und die Steigung bis dahin als Funktion des CO-Druckes aufgetragen.

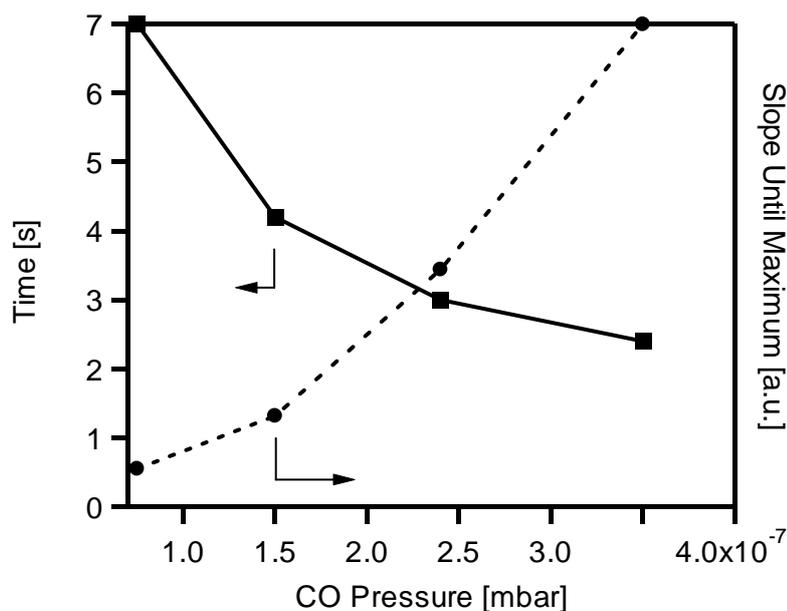


Abb. 6.21: Auftragung der Dauer bis zum Erreichen des Maximums während der CO_2 -QMS-Messungen als Funktion des CO-Druckes. Rechts ist die Steigung bis zum Erreichen dieses Maximums gezeigt.

Gerade an dem starken Anstieg der Steigung bis $3,5 \cdot 10^{-7}$ mbar kann man den Einfluss der CO-Adsorption/Diffusion auf die Reaktion sehen, wobei wahrscheinlich die Adsorption den größeren Einfluss hat. Dies kann man sich anhand des Reaktionswegs auf der Pt(111)-Oberfläche am anschaulichsten vorstellen [8,86,114]: In der p(2×2)-Sauerstoffstruktur können CO-Moleküle noch *on-top*-Plätze besetzen. Erst wenn ausreichend CO-Moleküle auf der Oberfläche sind, so dass auch die Plätze in direkter Nachbarschaft der Reaktionsplätze (Adsorptionsplätze des Sauerstoffs) mit CO besetzt sind, kann die Oxidation starten. Für niedrige CO-Drücke ist somit die Dauer des „Auffüllens“ der nichtreaktiven CO-Adsorptionsplätze geschwindigkeitsbestimmend.

Bei der Zeit bis zum Erreichen des Maximums deutet sich Sättigung an. Es ist davon auszugehen, dass man sich bei einem Druck von $1,3 \cdot 10^{-6}$ mbar auf alle Fälle im Bereich der Sättigung befindet.

Für beide Platinoberflächen wurde die CO-Druckabhängigkeit auch mittels C 1s-XP-Spektren untersucht. Hierbei ist es durch die gute Unterscheidbarkeit der einzelnen CO-Adsorptionsplätze möglich, Aussagen über einen eventuellen Reaktionspfad zu treffen. In Abbildung 6.22 ist die jeweilige Besetzung der CO-Adsorptionsplätze als Funktion der Reaktionszeit für die verschiedenen CO-Drücke gezeigt. Bei Pt(322) ist die Summe beider Stufenadsorptionsplätze aufgetragen. Die zugehörigen O 1s-Daten, die die Sauerstoffabnahme zeigen sind in Abbildung 6.19 gezeigt. Hier sind nur die Sauerstoffbedeckungen für CO-Drücke von $5,3 \cdot 10^{-8}$ und $1,3 \cdot 10^{-6}$ mbar noch mit eingezeichnet.

Aus den in Abbildung 6.13 gezeigten CO + O Koadsorptionsexperimenten bei Temperaturen, wo noch keine Reaktion stattfindet ($T < 150$ K), ist bekannt, dass der Sauerstoff auf beiden Oberflächen die Stufenplätze anfänglich für die CO-Adsorption blockiert. Da hier auf Pt(355) für alle CO-Drücke die Stufenplätze (zusammen mit den *Terrasse-on-top*-Plätzen) als erstes mit CO besetzt werden, kann man im Rückschluss sagen, dass die Reaktion an den Stufenplätzen zu Beginn vorherrschend ist. Auf Pt(322) werden die Stufenplätze geringfügig später als die *Terrasse-on-top*-Plätze mit CO besetzt.

Die Steigung der Bedeckungskurven verläuft (außer für $5,3 \cdot 10^{-8}$ mbar) allerdings für die *Terrasse-on-top*-Plätze steiler als für die Stufenplätze. Auf Pt(111) wurde für die *on-top*-Plätze ebenfalls eine sofortige Besetzung beobachtet, die Bedeckung steigt aber auch dort noch langsam (von den sofort erreichten 0,24 auf 0,30 ML) bei fortschreitender Reaktion bei 280 K und einem CO-Druck von $1,3 \cdot 10^{-6}$ mbar [8,86].

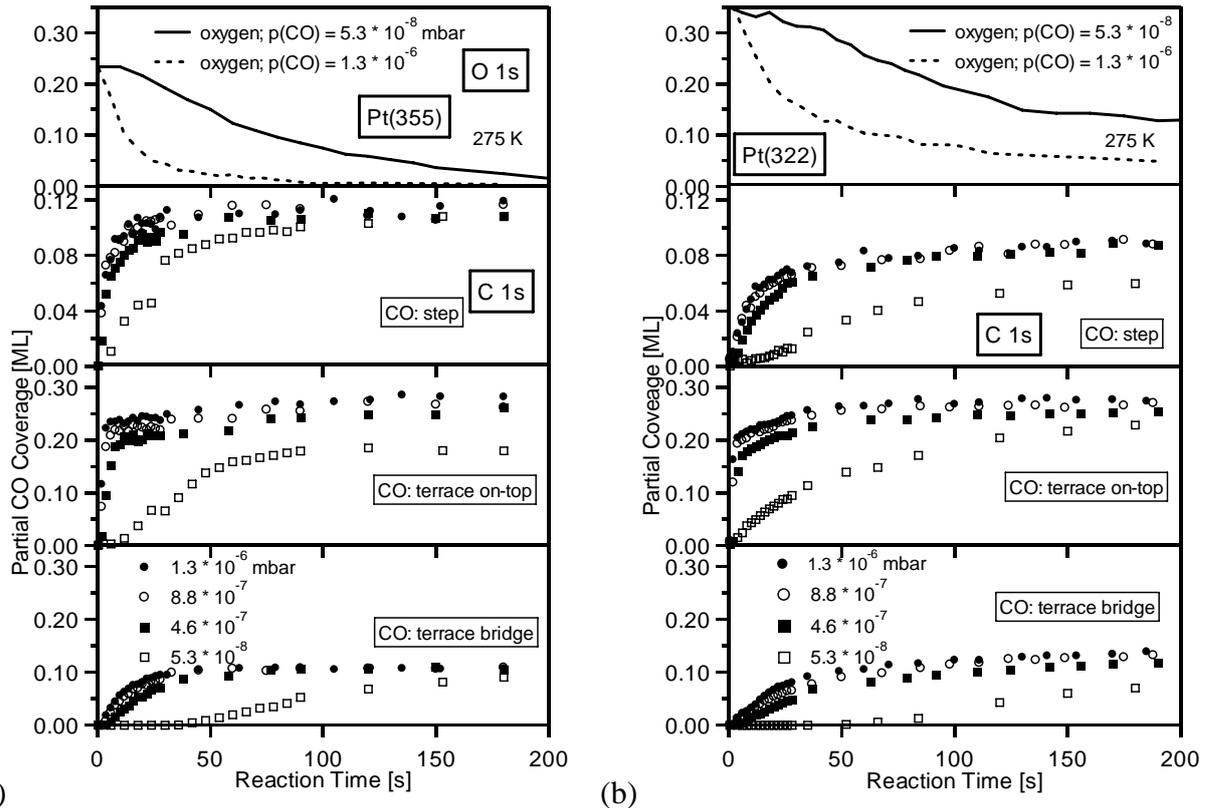


Abb. 6.22: CO-Bedeckungen der Stufen-, Terrasse-on-top- und Terrasse-bridge-Plätze auf Pt(355) (a) und Pt(322) (b) während der CO-Oxidation bei 275 K für verschiedene CO-Drücke. Die Sauerstoffbedeckungen sind für beide Oberflächen und den höchsten und niedrigsten CO-Druck jeweils oben in der Abbildung gezeigt.

Ein ähnliches Verhalten wird auch für die *Terrasse-on-top*-Plätze beider gestufter Oberflächen beobachtet, wobei dies das „normale“ Adsorptionsverhalten bei erhöhtem CO-Druck ist und nichts mit der CO-Oxidation zu tun hat. Dieses Adsorptionsverhalten von CO auf beiden gestuften Oberflächen ist später in Abbildung 6.24 für ähnliche Adsorptionstemperaturen und einen CO-Druck von $1,3 \cdot 10^{-6}$ mbar auf den sauberen Flächen und unter Reaktionsbedingungen gezeigt.

Wenn man die Form der Kurven für Pt(355) und Pt(322) vergleicht, sieht man, dass auf Pt(355) für sämtliche CO-Adsorptionsplätze und CO-Drücke (außer $5,3 \cdot 10^{-8}$ mbar) wesentlich schneller eine eindeutige Sättigung erreicht wird, während für Pt(322), mit Ausnahme des *Terrasse-on-top*-Platzes, langsamer und nicht so abrupt Sättigung erreicht wird. Vor allem bei den *Terrasse-bridge*-Plätzen wird ein deutlicher Unterschied zwischen beiden Oberflächen erkennbar: Während bei Pt(355) für CO-Drücke größer $4,6 \cdot 10^{-7}$ mbar schon nach 50 Sekunden Sättigung erreicht ist, sieht man für Pt(322) ein der Pt(111)-Oberfläche ähnliches Verhalten, nämlich ein flacheres Ansteigen der *Terrasse-bridge*-Bedeckung. Anhand der eingezeichneten Sauerstoffbedeckung kann man sehen, dass auf Pt(322) die Abnahme an Sauerstoff, im Gegensatz zu Pt(355), gerade für lange

Reaktionszeiten sehr langsam von statten geht. Bei Pt(355) kann man eine Abnahme bis auf 0 ML Sauerstoff im betrachteten Zeitfenster erkennen.

Dies ist durch die vermutlich stark unterschiedliche Verteilung der Sauerstoffatome auf beiden gestuften Oberflächen erklärbar: Während für Pt(322) (wie auch bei Pt(111)) eine $p(2 \times 2)$ -O-Überstruktur beobachtet wird, kann man bei Pt(355) eher von einer Anordnung der Sauerstoffatome entlang der Stufenreihen ausgehen. Für eine $p(2 \times 2)$ -Struktur ist bekannt [8], dass dort nur *on-top*-Plätze und keine *bridge*-Plätze neben den Sauerstoffatomen mit CO besetzt werden können. Für eine Besetzung der *bridge*-Plätze muss also erst Sauerstoff abreagiert sein. Bei Pt(355) mit einer Sauerstoffanordnung ausschließlich entlang der Stufen (für 0,24 – 0,30 ML Sauerstoff) ist immer noch ein kleiner, schmalerer Teil der Terrassen übrig, auf dem CO in *Terrasse-bridge*-Plätzen gebunden werden kann, obwohl sich auf der Oberfläche noch Sauerstoff befindet.

In Abbildung 6.23 ist die CO-Adsorption während der Reaktion auf den beiden Stufenplätzen der Pt(322)-Oberfläche gezeigt.

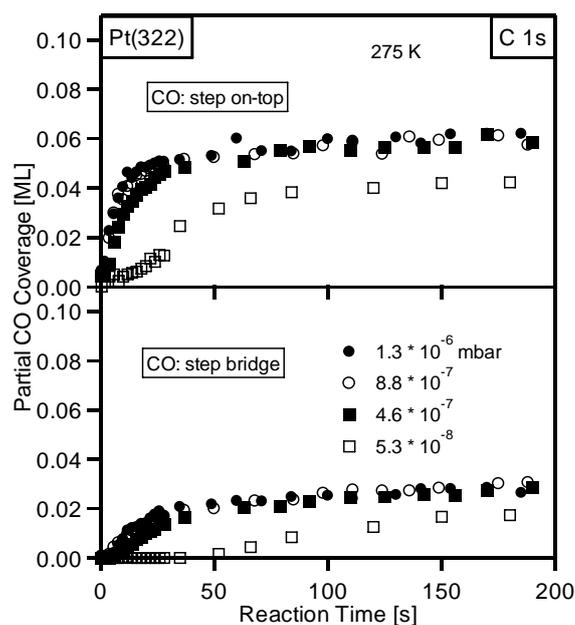


Abb. 6.23: CO-Bedeckung der Stufe-on-top- und Stufe-bridge-Plätze auf Pt(322) während der Reaktion bei 275 K für verschiedene CO-Drücke.

Hier sieht man, dass für beide Adsorptionsplätze die der Temperatur entsprechende Sättigungsbdeckung an CO (siehe Kapitel 5.3) erreicht wird, die auch für den hohen CO-Druck von $1,3 \cdot 10^{-6}$ mbar nicht weiter erhöht werden kann.

Wie bereits weiter oben angesprochen, soll nun die Adsorption auf den sauberen Flächen mit der CO-Adsorption unter Reaktionsbedingungen verglichen werden. In

Abbildung 6.24 ist die Platzbesetzung für beide Oberflächen für einen CO-Druck von $1,3 \cdot 10^{-6}$ mbar und näherungsweise vergleichbaren Substrattemperaturen gezeigt.

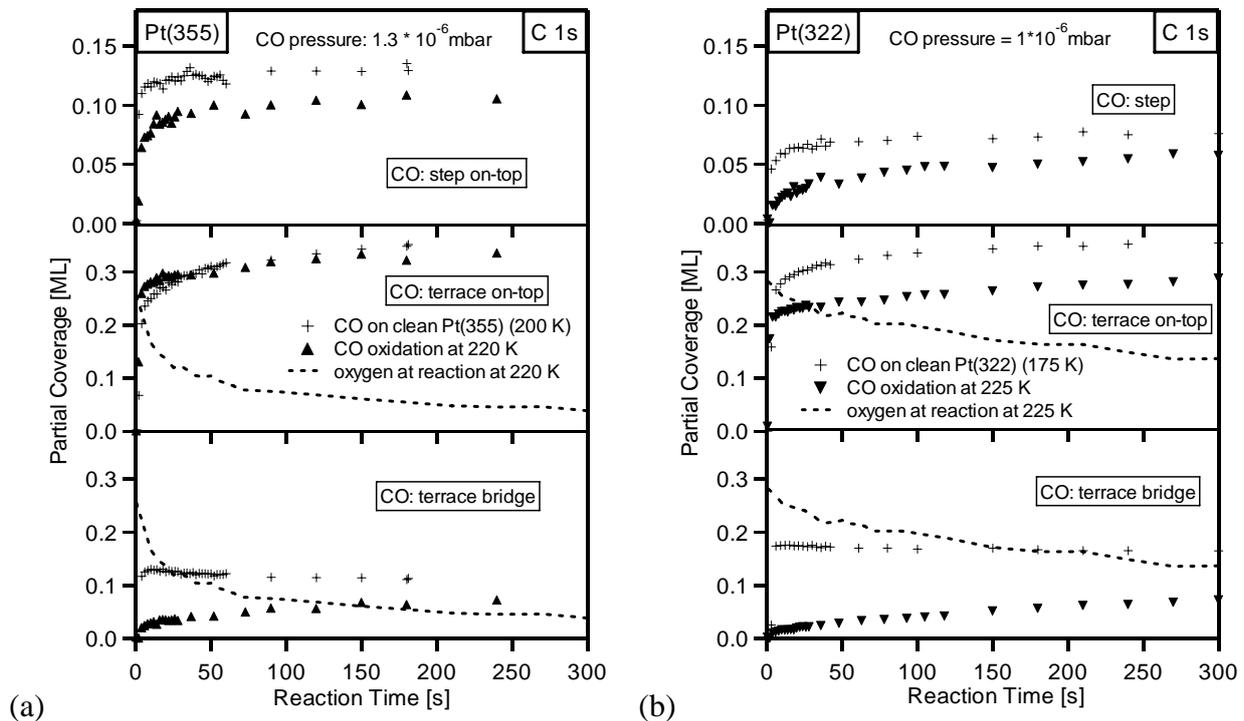


Abb. 6.24: (a) CO-Bedeckungen auf den Stufen-, Terrasse-on-top- und Terrasse-bridge-Plätzen für die CO-Adsorption bei 200 K auf der sauberen Pt(355)-Fläche und während der Reaktion bei 220 K. (b) CO-Bedeckungen auf den Stufen-, Terrasse-on-top- und Terrasse-bridge-Plätzen für die CO-Adsorption bei 175 K auf der sauberen Pt(322)-Fläche und während der Reaktion bei 225 K. Der CO-Druck betrug für alle gezeigten Messungen $1,3 \cdot 10^{-6}$ mbar.

Die größten Unterschiede für beide Oberflächen kann man bei den Stufen- und den *Terrasse-bridge*-Plätzen ausmachen. Im Fall der Pt(355)-Oberfläche kann man auf den *Terrasse-on-top*-Plätzen eigentlich keinen Unterschied erkennen, die Besetzung der *Terrasse-bridge*-Plätze hingegen geschieht wesentlich langsamer, da, wenn die Fläche mit Sauerstoff vorbelegt ist, dieser erst wegagieren muss. Bei der Besetzung der *Terrasse-on-top*-Plätze der Pt(322)-Oberfläche kann man das langsamere Erreichen der gleichen Sättigungsbedeckung von 0,35 ML dadurch erklären, dass die Reaktion auf Pt(322) bei 225 K langsamer als auf Pt(355) abläuft und sich deswegen über einen längeren Zeitraum noch eine beträchtliche Menge an Sauerstoff auf der Oberfläche befindet. Die langsamere Reaktion auf Pt(322) erkennt man auch bei den *Terrasse-bridge*-Plätzen. Diese werden während der Reaktion langsamer besetzt als auf Pt(355).

In Abbildung 6.25 sind die beiden Stufenadsorptionsplätze getrennt dargestellt. Die Besetzung des *Stufe-on-top*-Platzes ist sehr wenig von der Anwesenheit des Sauerstoffs beeinflusst. Bei den *Stufe-bridge*-Plätzen kann zwar eine gleiche Endbedeckung festgestellt

werden, die Dauer bis sie erreicht wird, ist stark vom abwesenden (und weg reagierenden) Sauerstoff abhängig.

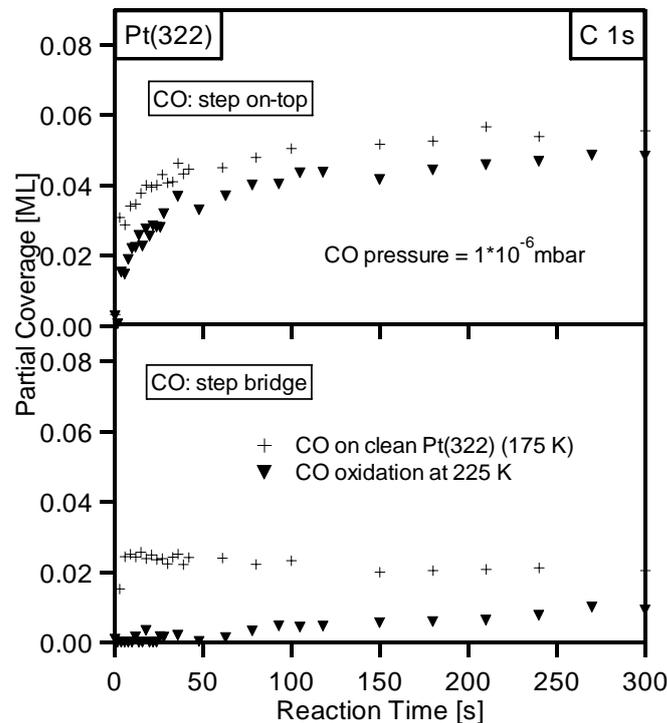


Abb. 6.25: CO-Bedeckungen auf den Stufe-on-top- und Stufe-bridge-Plätzen für die CO-Adsorption bei 175 K auf der sauberen Pt(322)-Fläche und während der Reaktion bei 225 K. Der CO-Druck betrug für alle gezeigten Messungen $1,3 \cdot 10^{-6}$ mbar.

Man kann daraus erkennen, dass die Sauerstoffatome, die sich laut Feibelman auf Stufe-bridge-Plätzen befinden, vor allem die Besetzung der Stufe-bridge-Plätze mit CO verhindern, wohingegen es offensichtlich möglich ist, Stufe-on-top-Plätze mit CO zu besetzen.

6.3.2.2 Vergleich der CO-Oxidation auf Pt(355), Pt(322) und Pt(111)

Hier soll exemplarisch für eine Reaktionstemperatur die CO-Oxidation auf Pt(355), Pt(322) und Pt(111) verglichen werden. Bei einem CO-Druck von $1,3 \cdot 10^{-6}$ mbar wurde die Reaktion auf Pt(111) bei 280 K und auf den gestuften Oberflächen bei 275 K verfolgt. Die Ergebnisse der quantitativen Auswertung der O 1s-Spektren sind für die Sauerstoffabnahme in Abbildung 6.26 gegen die Reaktionszeit aufgetragen.

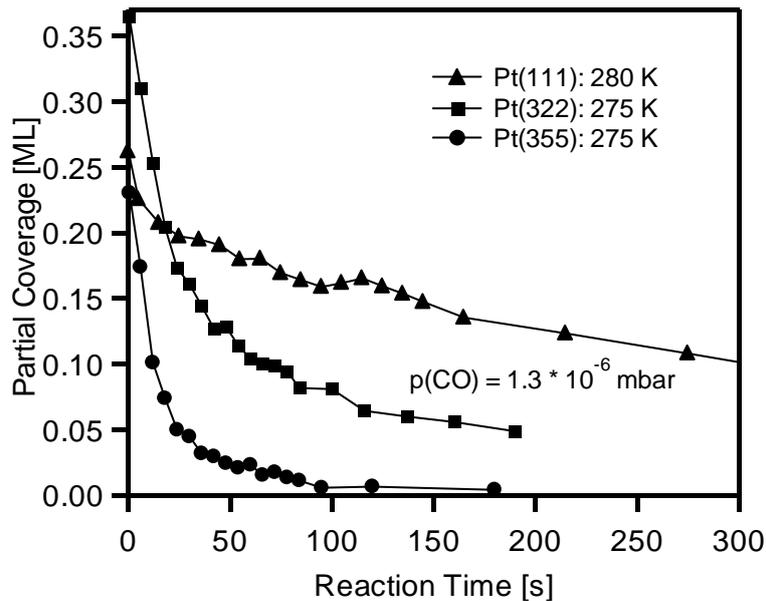


Abb. 6.26: Sauerstoffabnahme als Funktion der Reaktionszeit für die CO-Oxidation auf Pt(355) und Pt(322) (jeweils bei 275 K) und auf Pt(111) (280 K).

Anhand der Sauerstoffbedeckung kann man erstens sehen, dass auf den drei Oberflächen unterschiedliche Anfangsbedeckungen vorliegen und dass auf beiden gestuften Oberflächen eine schnellere Sauerstoffabnahme als bei Pt(111) auftritt. Ein Vergleich der Dauern, bis auf den drei Flächen eine willkürlich gewählte Sauerstoffrestmenge von 0,10 ML erreicht wird, ergibt folgende Zeiten: Pt(355): 12 Sekunden; Pt(322): 66 Sekunden und Pt(111): 335 Sekunden. Die Reaktion geht somit auf der Pt(355)-Fläche am schnellsten; auf Pt(322) dauert sie 6-mal so lang. Zur Reaktionsgeschwindigkeit auf Pt(111) liegt ein Faktor 28 dazwischen. Dieser reine Zeitvergleich beinhaltet die Annahme, dass die Anfangsbedeckung keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat. Wenn man die Dauer betrachtet, die es auf den einzelnen Oberflächen benötigt, um eine Sauerstoffmenge von 0,15 ML (vom Reaktionsbeginn gemessen) „wegzureagieren“, erhält man folgende Zeitangaben: Pt(355): 15 Sekunden; Pt(322): 18 Sekunden und Pt(111): 275 Sekunden. Bei der Betrachtung der Dauer um 0,10 ML Sauerstoff ausgehend von einer jeweiligen Menge von 0,17 ML wegreagieren zu lassen, kommen folgende Ergebnisse heraus: Pt(355): 6 Sekunden; Pt(322): 86 Sekunden und Pt(111): 340 Sekunden. Dies bedeutet, dass die Reaktion auf Pt(111) zu jedem Zeitpunkt der Reaktion langsamer als auf den gestuften Oberflächen abläuft. Für die gestuften Oberflächen untereinander läuft die Reaktion zu Beginn ähnlich schnell ab, während bei weiterem Fortschreiten der Reaktion auf Pt(322) die Geschwindigkeit im Vergleich zu Pt(355) langsamer wird.

Man kann sehen, dass es auf Pt(111) am Anfang der Reaktion einen sehr steilen Abfall in der Sauerstoffbedeckung gibt. Die Geschwindigkeit ist vergleichbar zu der auf den

gestuften Oberflächen. Dieser „schnelle“ Reaktionskanal auf Pt(111) läuft an Defektstrukturen ab [8,86]. Die weitere Reaktion hingegen ist auf Pt(111) wesentlich langsamer als bei den gestuften Oberflächen.

Durch diesen Vergleich kann die These, dass die Reaktionsrate auf gestuften Oberflächen immer kleiner ist als auf glatten Flächen [115], die vor 30 Jahren aufgestellt wurde, widerlegt werden. Man ist davon ausgegangen, dass die Dissoziation der Sauerstoffmoleküle auf den Stufen zwar schneller geht, die Atome aber zu stark gebunden sind, als dass eine schnelle Reaktion zu CO₂ erwartet werden kann. Es scheint aber eher so zu sein, dass nicht allein die Bindungsenergie der Sauerstoffatome zur Oberfläche für die Reaktionsgeschwindigkeit entscheidend ist, sondern andere Faktoren wie die geometrische Anordnung der Reaktanden oder das „Reservoir“ an reaktiven Sauerstoffatomen bedeutender sind. Mit diesem Reservoir sind diejenigen Sauerstoffatome gemeint, die an den Stufen gebunden sind. Denn dort liegt keine Koadsorption von O und CO wie auf Pt(111), sondern ausschließlich O vor. Und es ist denkbar, dass der dort gebundene Sauerstoff ähnlich reaktiv wie der Anteil der Atome in hcp-Plätzen auf Pt(111) ist, für die eine erhöhte Reaktivität vorausgesagt [109] wird.

Für die umgekehrte Reihenfolge bei der Experimentdurchführung (zuerst CO-Adsorption, anschließend Sauerstoff anbieten) wurden für Pt(411) von Lewis et al. Aktivierungsenergien für eine Reaktion nach 1. Ordnung bei unterschiedlichen Sauerstoffdrücken bestimmt [116]. Es wurden stark variierende Werte (von 0,11 – 1,05 eV) für unterschiedliche CO- und Sauerstoffmengen ermittelt. Es wurden verschiedene Reaktionswege (entweder auf den Stufen oder auf den Terrassen) für die verschiedenen Reaktionsbedingungen gefunden. Diese große Spannbreite an Aktivierungsenergien zeigt, dass es offensichtlich auf gestuften Oberflächen sehr viel mehr auf die Durchführung des Experiments ankommt als bei glatten Oberflächen und dass es wohl nicht möglich ist, eine allgemein gültige vergleichende Aussage (über die komplette Reaktionsdauer oder den kompletten Sauerstoffbedeckungsbereich) über die Reaktivität von gestuften und glatten Oberflächen zu treffen.

6.3.2.3 Temperaturabhängigkeit der CO-Oxidation

Nachdem in Kapitel 6.3.2.1 gezeigt werden konnte, dass es durch den Überschalldüsenmolekularstrahl möglich ist, die Reaktion bei 275 K unabhängig von der CO-

Adsorptions- bzw. Diffusionsrate zu untersuchen, soll hier die Reaktion für verschiedene Temperaturen bei einem konstanten CO-Druck von $1,3 \cdot 10^{-6}$ mbar untersucht werden.

In Abbildung 6.27 sind zunächst die Ergebnisse der quantitativen Auswertung der O 1s-XPS-Daten für Pt(355) und Pt(322) als Funktion der Reaktionszeit für verschiedene Reaktionstemperaturen aufgetragen.

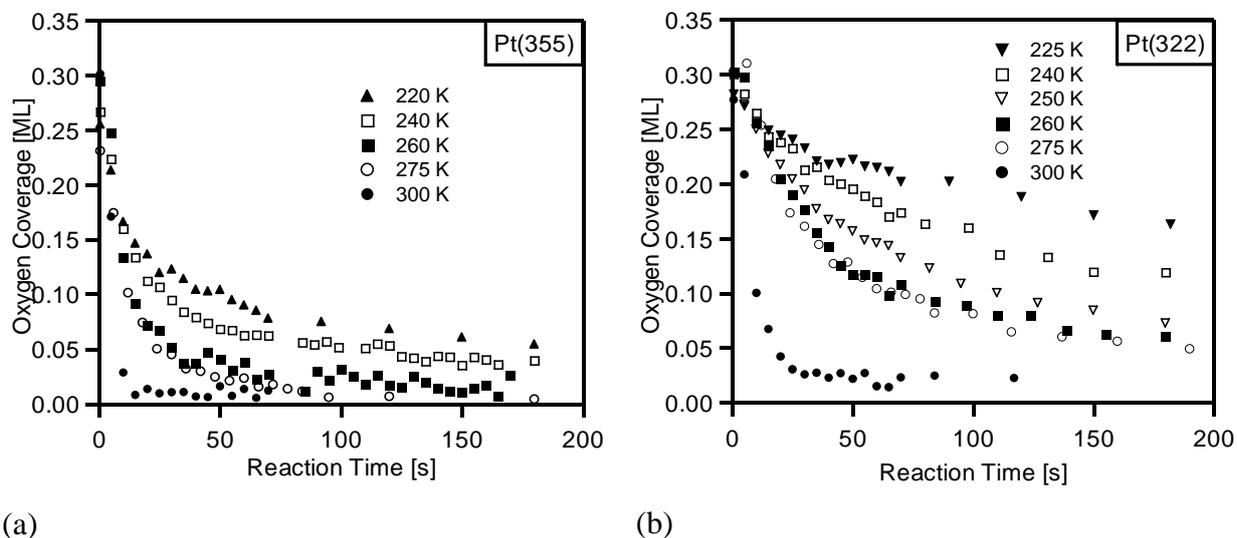


Abb. 6.27: Sauerstoffabnahme als Funktion der Reaktionszeit für Reaktionstemperaturen von 220 – 300 K auf Pt(355) (a) und auf Pt(322) (b).

Für Pt(322) ist jeweils die Summe der beiden Sauerstoffspezies gezeigt. Auf beiden Oberflächen kann man für steigende Reaktionstemperaturen eine schnellere Abnahme der Sauerstoffbedeckung beobachten; die Reaktion geht also für höhere Temperaturen schneller. Bei der höchsten Temperatur (300 K) sind die Unterschiede zwischen Pt(355) und Pt(322) relativ gering, größer werden die Unterschiede für kleinere Temperaturen. Die Reaktion bei 220 K auf Pt(355) ist ähnlich schnell wie die bei 260 K auf Pt(322).

In Abbildung 6.28 sind die Sauerstoffabnahmen für Pt(322) getrennt für die beiden Spezies aufgetragen. Bei der Spezies *oxygen 1* kann man bei genauerer Betrachtung einen Abfall auf etwa 0,02 – 0,03 ML (für 275 – 225 K) bis 65 Sekunden (275 K) bzw. 200 Sekunden (225 K) erkennen; diese Sauerstoffbedeckung bleibt dann relativ konstant. Für *oxygen 2* ist auch später noch eine Abnahme für Temperaturen größer 260 K zu beobachten. Die Anfangsbedeckungen der beiden Sauerstoffspezies haben ungefähr ein Verhältnis von etwa 3 zu 1 zueinander. Wenn die Vorstellung, die in Kapitel 6.2.5 bezüglich der Anordnung der Sauerstoffatome auf Pt(322) (p(2×2) auf den Terrassen und mit der gleichen Teilchendichte in *bridge*-Position auf den Stufen) richtig ist, sind *oxygen 2* diejenigen Sauerstoffatome, die auf den Terrassen gebunden sind und *oxygen 1* ist auf den Stufen gebunden.

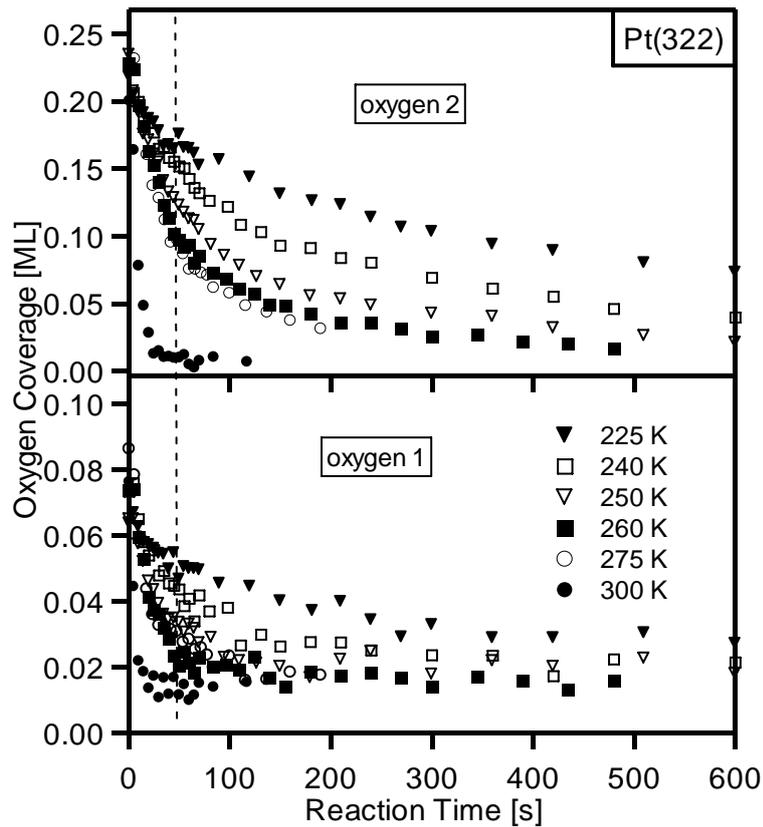


Abb. 6.28: Bedeckung für die beiden Sauerstoffspezies auf Pt(322) während der Reaktion für Temperaturen von 225 – 300 K. Die Bedeckungsskalen sind für die beiden Sauerstoffspezies unterschiedliche.

Die *oxygen 2*-Spezies beinhaltet aber zwei chemisch leicht verschiedene Sauerstoffatome (siehe Abbildung 6.16 b): solche, die sich auf einem fcc-Platz in der Terrassenmitte befinden und solche, bei denen der fcc-Platz auch Platinatome an den Stufen beinhaltet. Somit zählen zu *oxygen 2* auch Sauerstoffatome, die durch die ähnlichere chemische Umgebung der Sauerstoffatome auf Pt(355) als „stufengebunden“ zählen könnten. Dies würde die unterschiedlichen Steigungen der Kurven von *oxygen 2* erklären.

Auch bei diesen Experimenten zur Temperaturabhängigkeit wurde die CO-Adsorption in dem C 1s-Bindungsenergiebereich verfolgt. Dies ist für beide Oberflächen in Abbildung 6.29 gezeigt.

Die *Terrasse-on-top*-Plätze werden auf beiden Oberflächen innerhalb der ersten 20 Sekunden temperaturunabhängig gesättigt. Bei Pt(355) nimmt die Bedeckung dieses Adsorptionsplatzes kontinuierlich mit steigender Temperatur ab; auf Pt(322) hingegen gibt es keine Abnahme der Sättigungsbdeckung der *Terrasse-on-top*-Plätze für steigende Reaktionstemperaturen. Die Abnahme der *Terrasse-on-top*-Bedeckung auf Pt(355) wird aber bei der jeweiligen Temperatur durch eine verstärkte Besetzung der *Terrasse-bridge*-Plätze kompensiert.

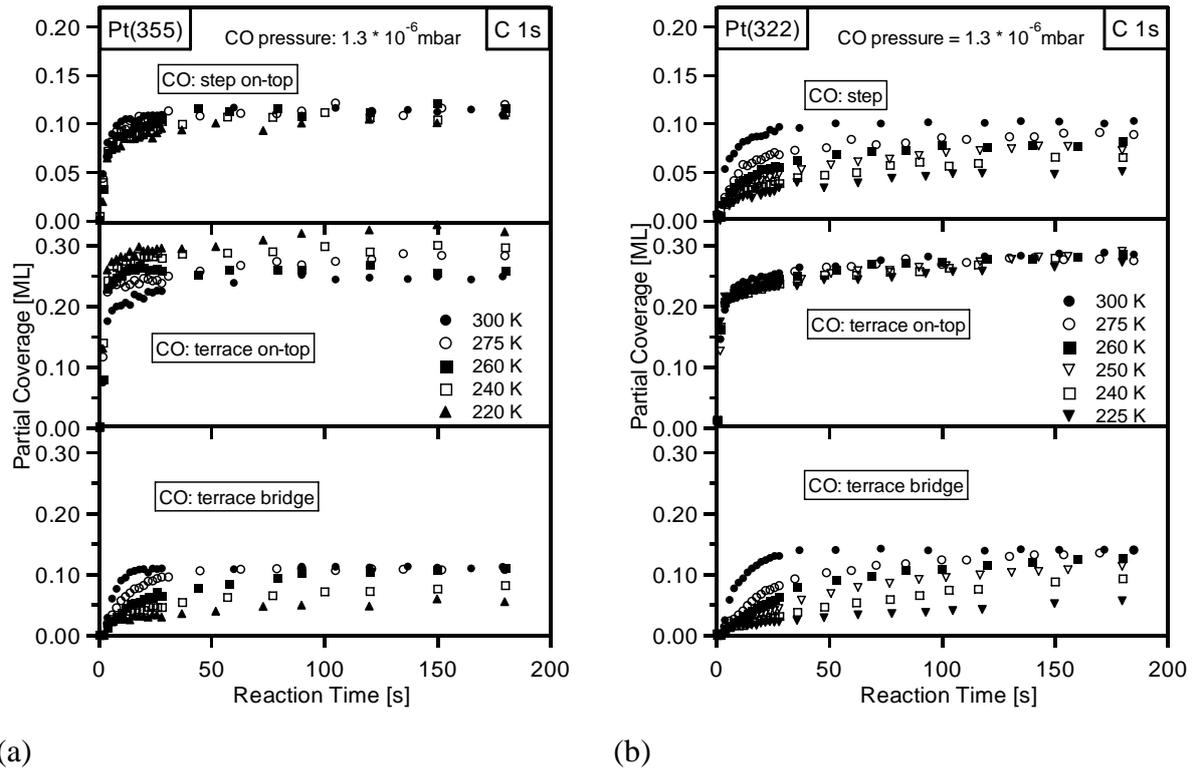


Abb. 6.29: CO-Bedeckung in Stufen-, Terrasse-on-top- und Terrasse-bridge-Plätzen während der Reaktion auf Pt(355) (a) und Pt(322) (b) für Reaktionstemperaturen von 220 – 300 K.

Wenn man sich die Sauerstoffbedeckungen während der Reaktion auf Pt(355) im gleichen Zeitfenster ansieht, erkennt man, dass nach einer Reaktionszeit von z.B. 150 Sekunden bei 220 K noch 0,06 ML Sauerstoff auf der Oberfläche ist. Wenn man von einer Anordnung der Sauerstoffatome entlang der Stufenreihen ausgeht, führt dies zu einer Verschmälerung der Terrassenbreite. Dies erklärt die bevorzugte Besetzung der *Terrasse-on-top*-Plätze für niedrige Reaktionstemperaturen und das Absinken dieser Bedeckung für steigende Temperaturen.

Bei der CO-Adsorption auf den (100)-Stufen von Pt(322) gibt es einen wesentlich größeren Temperatureinfluss verglichen mit Pt(355). Bei Pt(355) erreicht man auf den *Stufe-on-top*-Plätzen ziemlich schnell Sättigung. Bei den (100)-Stufen ist die Dauer, bis Sättigung erreicht wird, sehr unterschiedlich für die einzelnen Temperaturen. Zeitlich gesehen den größten Unterschied für die verschiedenen Reaktionstemperaturen zwischen beiden Oberflächen bis zum Erreichen der Sättigungsbdeckung hat man für die *Terrasse-bridge*-Plätze.

In Abbildung 6.30 ist die CO-Adsorption auf den beiden Stufenplätzen von Pt(322) getrennt gezeigt. Bei 300 K erreichen beide Stufenplätze nach 24 Sekunden nahezu CO-Sättigung.

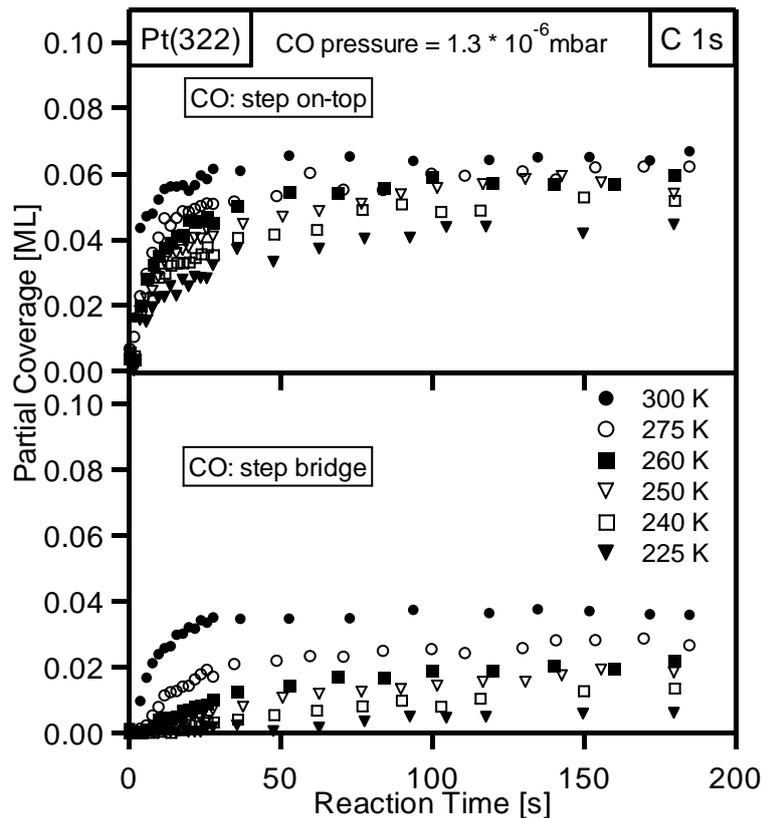


Abb. 6.30: CO-Bedeckung der Stufe-on-top- und Stufe-bridge-Plätze auf Pt(322) während der Reaktion zwischen Temperaturen von 225 bis 300 K.

Die Bestimmung dieser Zeitangabe wurde für 90 % des maximal erreichten Wertes getroffen. Für niedrigere Reaktionstemperaturen werden Unterschiede in der Sättigungsdauer für beide Stufenplätze bemerkbar. Die Besetzung des *Stufe-bridge*-Platzes wird länger durch den Sauerstoff „gestört“ als die des *Stufe-on-top*-Platzes, was somit genauso ist, wie auf den Terrassen. Der Unterschied zwischen Stufen und Terrassen ist allerdings, dass bei niedrigen Temperaturen (<150 K) auf den Terrassen eine teilweise Koadsorption von beiden Reaktanden möglich ist, während auf den Stufen ausschließlich Sauerstoff gebunden wird. Dies heißt, auf den Stufen muss für die Besetzung beider Adsorptionsplätze erst Sauerstoff wegreaktiert sein.

6.3.2.4 Quantitative Analyse der CO-Oxidation auf Pt(355) und Pt(322)

In diesem Kapitel soll versucht werden, anhand der Messungen, bei denen wegen des ausreichend hohen CO-Drucks die Reaktionsgeschwindigkeit von der CO-Adsorption unabhängig ist, Aussagen bezüglich der Aktivierungsenergie und möglicher Reaktionsmechanismen oder Reaktionspfade zu treffen. Die hier gewonnenen Erkenntnisse

werden dann im Einzelnen mit den kinetischen Daten zur CO-Oxidation auf Pt(111) [8,86] verglichen.

Dazu wurden jeweils nur Messungen bei Reaktionstemperaturen von 260 K und niedriger herangezogen. Bei den Messungen bei 300 und 275 K sind aufgrund der Reaktionsgeschwindigkeit zu Beginn der Reaktion nur sehr wenige Messpunkte vorhanden; außerdem ist es für diese Temperaturen nicht ausreichend gesichert, dass die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von der CO-Adsorption ist.

In der vorliegenden Arbeit wurde durch CO₂-Adsorptionsexperimente auf Pt(355) gezeigt, dass unter Reaktionsbedingungen das Reaktionsprodukt CO₂ auf alle Fälle sofort von der Oberfläche desorbiert und deswegen nicht weiter beachtet werden muss. In Abbildung 6.31 sind C 1s- und O 1s-XP-Spektren von der direkten CO₂-Adsorption mittels Molekularstrahl (10 sccm) auf Pt(355) bei 107 K gezeigt. In Abschnitt a) ist gezeigt, dass CO₂ sogar bei 107 K schon desorbiert, sobald der Druck des Molekularstrahls abgeschaltet wird. Die C 1s-Bindungsenergie für CO₂ liegt bei 290,06 eV, die O 1s-Bindungsenergie bei 534,95 eV.

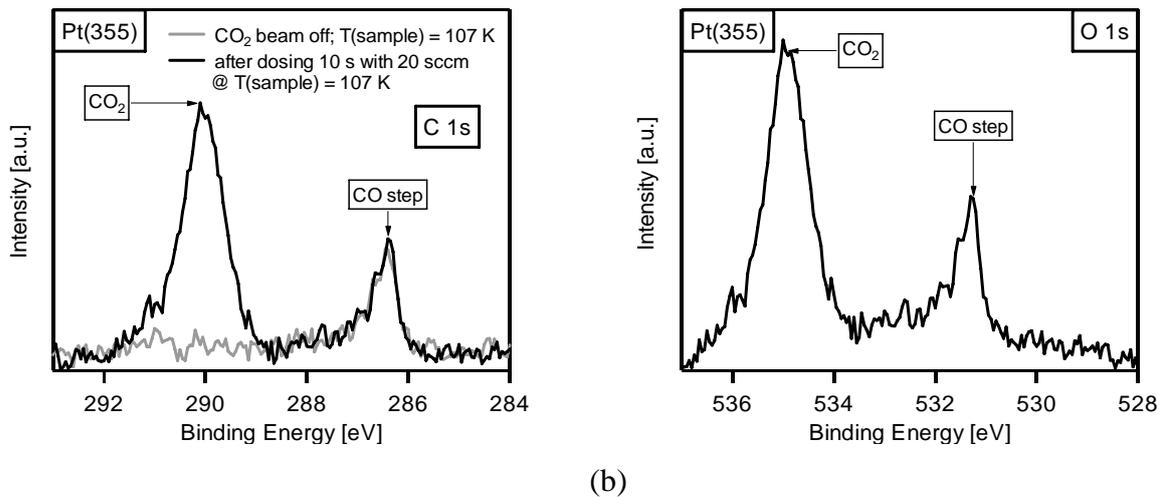


Abb. 6.31: (a) C 1s-Spektren von CO₂ auf Pt(355) (schwarzes Spektrum) und nachdem der CO₂-Strahl abgeschaltet wurde und kein CO₂ mehr auf der Oberfläche ist (graues Spektrum). (b) O 1s-Spektrum von CO₂ auf Pt(355).

Wenn also CO-Überschuss (Bodenstein-Näherung [18]) vorliegt, kann man die Geschwindigkeitskonstante durch die Sauerstoffabnahme bestimmen, da auch das Produkt bei den Reaktionstemperaturen sofort nach Entstehung von der Oberfläche desorbiert.



Das allgemeine Geschwindigkeitsgesetz für die Sauerstoffabnahme ergibt sich für oben genannte Rahmenbedingungen zu:

$$\frac{d\theta_o}{dt} = -k\theta_o^\alpha \quad (\text{Gl. 6.3})$$

In der integralen Form sieht diese Gleichung folgendermaßen aus:

$$\theta_o = \left[\theta_o^{1-\alpha} \Big|_{t=0} - (1-\alpha)kt \right]^{\frac{1}{1-\alpha}}, \quad (\text{Gl. 6.4})$$

wobei α die Reaktionsordnung und k die Geschwindigkeitskonstante sind.

Für die CO-Oxidation auf Pt(111) wurde eine Reaktionsordnung von $\frac{1}{2}$ ermittelt. Diese Reaktionsordnung wurde durch eine Reaktion an den Rändern von CO + O Inseln (deren Fläche proportional zum Quadrat des Umfangs ist) erklärt [8,86,114].

Die Ermittlung einer Reaktionsordnung durch Anpassen einer allgemeinen Geschwindigkeitsgleichung an die Messdaten ist aber nur möglich, wenn in dem Bereich nur ein Reaktionspfad vorhanden ist. Sobald verschiedene, nicht voneinander trennbare Wege möglich sind, kann man keine für die komplette Reaktion gültige Reaktionsordnung und Geschwindigkeitskonstante ermitteln.

Im Folgenden sollen für beide gestufte Oberflächen Vorschläge zur quantitativen Analyse der CO-Oxidation gezeigt werden. Hierbei ist zu beachten, dass es sich rein um Vorschläge handelt, die keinen Anspruch auf uneingeschränkte Gültigkeit erheben. Es soll lediglich gezeigt werden, wie man vielleicht die Daten auswerten könnte.

6.3.2.4.a Kinetik der CO-Oxidation auf Pt(355)

Um Aussagen über die Kinetik der CO-Oxidation auf der Pt(355)-Oberfläche zu machen, wurden hier sämtliche Informationen, die in den vorangegangenen Kapiteln erhalten wurden, herangezogen:

Die Sauerstoffatome sind an den Platinstufenreihen entlang angeordnet. Wie in Abbildung 6.16 im Kapitel 6.2.5 zu sehen, gibt es zwei Sauerstoffatomarten, die sich in leicht verschiedener chemischer Umgebung befinden: In fcc-Plätzen oben in der Nähe der Stufenreihe und in der (111)-Ebene der Stufen. In den O 1s-XP-Spektren reicht dieser Unterschied nicht aus, damit zwei getrennte Photoemissionslinien detektiert werden können.

Auch hier wird, wie im Fall der TPR-Experimente, die in der Literatur auf gestuften Platinoberflächen durchgeführt wurden (siehe Kapitel 6.3.1), davon ausgegangen, dass der Bindungsplatz des Sauerstoffs der Platz ist, an dem die Reaktion stattfindet, da die Mobilität der CO-Moleküle wesentlich größer ist und sie somit schneller zu den Sauerstoffatomen diffundieren können als umgekehrt.

Anhand der C 1s-XPS-Daten zur Reaktion und denen zur Koadsorption bei niedrigen Temperaturen kann man unterschiedliche Reaktionspfade ausmachen. So kann man die Dauer bestimmen, die nötig ist, damit unter Reaktionsbedingungen die *Stufe-on-top*-Plätze mit CO gesättigt sind. Die schnelle Stufenabsättigung mit CO bedeutet, dass der dort gebundene Sauerstoff höchstwahrscheinlich abreagiert ist und diese Plätze anschließend mit CO-Molekülen besetzt werden können. Wo genau der Sauerstoff gebunden war, lässt sich nicht exakt beantworten; nach teilweise erfolgter Reaktion müssen jedenfalls die *Stufe-on-top*-Plätze oben auf den Stufen frei für die CO-Adsorption sein. In Tabelle 6.1 sind die aus den C 1s-XPS-Daten ermittelten Zeiten bis zum Erreichen von 90 % der Sättigungsbedeckung der *Stufe-on-top*-Plätze gezeigt.

Reaktionstemperatur	<i>Stufe-on-top</i>
260 K	20 s
240 K	60 s
220 K	90 s

Tab. 6.1: Dauer bis zum Erreichen von 90 % der jeweiligen Sättigungsbedeckung der Stufe-on-top-Plätze.

Aus den oben erwähnten Gründen sind hier nur die Messungen bei Temperaturen kleiner 260 K in Betracht gezogen worden. Die so gewonnenen Zeiten wurden verwendet, um die Auswertung der Reaktion anhand der O 1s-XPS-Daten zur Sauerstoffbedeckung durchzuführen. Dazu wurde die Reaktion in einen Anteil der „Stufenreaktion“ innerhalb der Zeit, die bis zur Sättigung der Stufen mit CO vergeht und in einen Anteil der „Restreaktion“, der wahrscheinlich vorrangig auf den Terrassen stattfindet, unterteilt.

In Abbildung 6.32 sind die Datenpunkte, die aus der quantitativen Auswertung der O 1s-XPS-Daten erhalten wurden, für die Reaktionstemperaturen von 260, 240 und 220 K für Pt(355) gezeigt. Die durchgezogenen Linien (mit einer Farbkodierung, die der jeweiligen Reaktionstemperatur entspricht) zeigen das Fittergebnis der Anpassung von Gleichung 6.4 an diese Daten für die so genannte Stufenreaktion. Die gestrichelten Linien zeigen die Restreaktion.

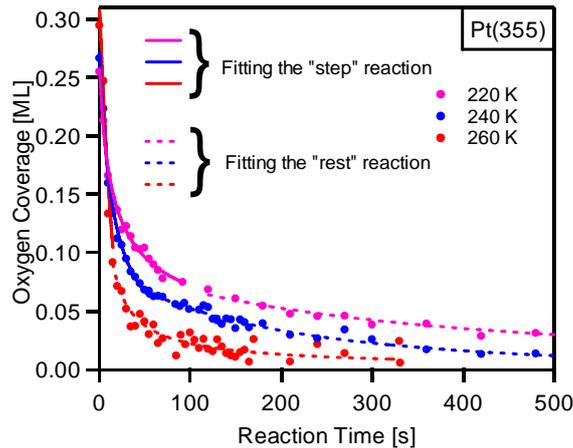


Abb. 6.32: Anpassen von Gleichung 6.4 an die Sauerstoffbedeckung auf Pt(355). Der Fit wurde anhand der C 1s-Daten in Stufen- (durchgezogene Linien) und Restreaktion (gestrichelte Linien) unterteilt.

Man sieht, dass die Datenpunkte gut durch den Fit über die komplette Reaktionsdauer („Stufenreaktion“ und „Restreaktion“) beschrieben werden. In Tabelle 6.2 sind die so erhaltenen Werte bei der Stufen- und der Restreaktion für die Geschwindigkeitskonstante k und die Reaktionsordnung a bezüglich des Sauerstoffs aufgelistet.

Reaktionstemperatur	k_{Stufen}	a_{Stufen}	k_{Rest}	a_{Rest}
260 K	0,04	0,68	0,92	2,25
240 K	0,31	2,15	0,01	1,34
220 K	1,29	3,16	0,02	1,70

Tab. 6.2: Geschwindigkeitskonstanten und Reaktionsordnungen für die Stufen- und die Restreaktion.

Man kann anhand dieser Werte erkennen, dass es so nicht möglich ist, die Sauerstoffabnahme für die Stufenreaktion konsistent zu beschreiben, da zunehmende Geschwindigkeitskonstanten für kleiner werdende Temperaturen nicht sinnvoll sind. Vielmehr ist es so, dass sich beim Fitten die beiden Parameter k und a gegenseitig beeinflussen und es dadurch zu sinnlosen Ergebnissen kommt. Obwohl durch die Experimente zur Abhängigkeit der Reaktion von dem CO-Druck gezeigt werden konnte, dass die angebotene CO-Menge eigentlich zu einer Unabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom CO-Druck ausreichen sollte, kann es aber trotzdem der Fall sein, dass durch die relativ dicht gepackten Sauerstoffstrukturen an den Stufenreihen die CO-Diffusion gerade in diesem Anfangsstadium der Reaktion eine entscheidende Rolle spielt. Dies bedeutet, dass gerade während der Stufenreaktion wahrscheinlich keine einheitliche Reaktionsordnung vorliegt, was die größer werdenden Geschwindigkeitskonstanten für kleiner werdende Reaktionstemperaturen erklären würde.

Die Schwankungen in den erhaltenen Werten für die Restreaktion sind nicht ganz so groß wie im Fall der Stufenreaktion, aber auch hier zeigt sich, dass das Anfitten der Daten nicht wie im Fall der CO-Oxidation auf Pt(111) [8,86] zu einem so eindeutigen Ergebnis bezüglich k und a führt. Dies liegt wahrscheinlich an mehreren Faktoren: Auf Pt(355) liegen im Gegensatz zu Pt(111) chemisch leicht unterschiedlich gebundene Sauerstoffatome vor; gleiches gilt für die CO-Moleküle, für die es auf Pt(355) einen Adsorptionsplatz mehr gibt, über den mehr Reaktionswege denkbar sind. Auch die Diffusion des Sauerstoffs zwischen den Adsorptionslätzen auf Stufen und Terrassen, die für den vollständigen Reaktionsverlauf denkbar ist, führt wahrscheinlich dazu, dass die vielen Reaktionswege gekoppelt sind und durch eine rein zeitliche Aufteilung nicht voneinander zu trennen sind.

Tendenziell kann man aber für die Restreaktion als Ergebnis dieser mathematischen Anpassung von Gleichung 6.4 an die Datenpunkte eine Reaktion 2. Ordnung erkennen.

Erklären kann man sich diese Reaktionsordnung nach einem formalkinetischen Ansatz eigentlich nicht. Denn wenn man davon ausgehen würde, dass eine Parallelreaktion der beiden, in leicht unterschiedlicher chemischer Umgebung vorliegenden, Sauerstoffatome stattfindet, würde das nicht in die Reaktionsordnung, sondern additiv bei der Geschwindigkeitskonstante eingehen [18]. Eine Reaktion 2. Ordnung spricht eher für einen sehr komplizierten Reaktionsweg, bei dem wahrscheinlich die Anordnung der Sauerstoffatome auf der Oberfläche und ihre unterschiedliche „Erreichbarkeit“ für die CO-Moleküle ausschlaggebend sind.

In Abbildung 6.33 ist das Ergebnis des Anfittens eines Geschwindigkeitsgesetzes 2. Ordnung an die Restreaktion gezeigt.

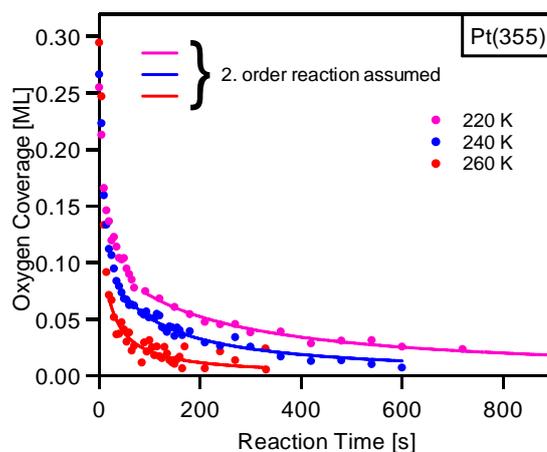


Abb. 6.33: Anfitten eines Geschwindigkeitsgesetzes 2. Ordnung an die Restreaktion auf Pt(355).

Auch hier werden die Daten gut von den Fitkurven beschrieben. Durch diesen Fit erhält man folgende Geschwindigkeitskonstanten für Temperaturen von 260 bis 220 K: 0,39 und 0,11 und 0,05. Das Ergebnis einer Auswertung nach der Arrhenius-Gleichung ist in Abbildung 6.34 gezeigt.

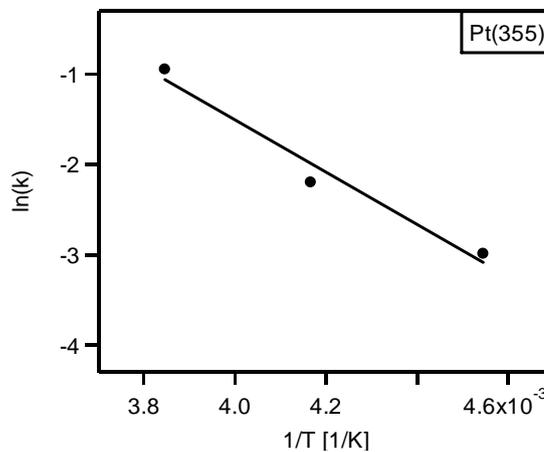


Abb. 6.34: Arrhenius-Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten für die Restreaktion auf Pt(355).

Dadurch wird eine Aktivierungsenergie für die Restreaktion von 250 meV erhalten. Der Vergleich mit der Aktivierungsenergie von 530 meV auf Pt(111) [8,86] zeigt, dass die Reaktion auf Pt(355) nach dieser Auswertung eine kleinere Aktivierungsenergie hat.

Um eine Vorstellung zu bekommen, wie es während der Reaktion auf der Oberfläche aussieht, sollen hier in Abbildung 6.35 anhand intuitiv erhaltener Kugelmodellvorstellungen mögliche Reaktionswege/plätze gezeigt werden.

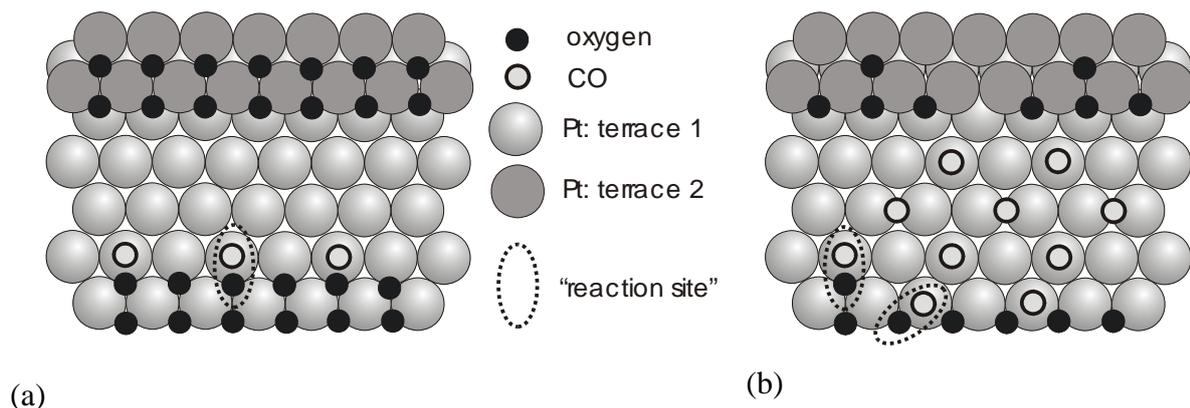


Abb. 6.35: Kugelbildmodell für die Stufenreaktion (a) und die Restreaktion (b) auf Pt(355).

Wie anhand des Bildabschnitts a) erkennbar ist, blockiert der Sauerstoff zu Beginn der Reaktion die Platinstufenatome, so dass zuerst diejenigen Sauerstoffatome in den fcc-Plätzen nahe den Stufen abreagieren (gestrichelt als Reaktionsplatz markiert) müssen, damit die CO-Moleküle die *Stufe-on-top*-Plätze besetzen können. Eine anfängliche Reaktion von CO mit den Sauerstoffatomen in der (111)-Ebene der Stufen ist eher unwahrscheinlich, da dazu die

CO-Moleküle die Platinatome der letzten, schon teilweise verdeckten Terrassenreihe besetzen müssten. Dies ist sterisch gesehen ungünstig.

In Bildabschnitt b) sieht man gestrichelt eingezeichnet die beiden möglichen Reaktionsplätze während der „Restreaktion“. Damit hat man wahrscheinlich einen komplett verschiedenen Reaktionsweg auf Pt(355) verglichen zu der Reaktion ausgehend von den Rändern der CO + O Inseln auf Pt(111).

6.3.2.4.b Kinetik der CO-Oxidation auf Pt(322)

Der Ansatz der Herangehensweise an die kinetische Auswertung der CO-Oxidation auf Pt(322) war ein anderer verglichen zu Pt(355).

Da bei Pt(322) für die reine CO-Adsorption eine Temperatur- und Bedeckungsabhängigkeit (siehe Kapitel 4.2) festgestellt wurde, und man diese unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen nicht ausschließen kann, ist der Fehler, den man bei der Reaktionsunterteilung nach den C 1s-XPS-Daten zur CO-Adsorption macht, vermutlich groß. Des Weiteren ist die Bestimmung des Erreichens der jeweiligen Sättigungsbedeckung schwierig, da gerade für die (zur quantitativen Analyse herangezogenen) Reaktionstemperaturen von 260 K und kleiner teilweise nie CO-Sättigung erreicht wird.

Deswegen wurde hier zuerst keine zeitliche Unterteilung der Reaktion vorgenommen, da es hier möglich ist, die verschiedenen Sauerstoffspezies im O 1s-XP-Spektrum zu unterscheiden. Die *oxygen 2*-Spezies wurde in Kapitel 6.2.5 der Terrassenadsorption zugeordnet, *oxygen 1* befindet sich an den Stufen. Das mathematische Anpassen nach Gleichung 6.4 an die Datenpunkte führt zu einer guten Beschreibung der Messpunkte (hier nicht gezeigt). Die Werte für die Geschwindigkeitskonstante k und die Reaktionsordnung a sind in Tabelle 6.3 für *oxygen 2* und für *oxygen 1* zusammengestellt.

Reaktionstemperatur	$k_{\text{oxygen 2}}$ (Terrassen)	$a_{\text{oxygen 2}}$ (Terrassen)	$k_{\text{oxygen 1}}$ (Stufen)	$a_{\text{oxygen 1}}$ Stufen)
260 K	0,10	1,96	9,60	2,97
250 K	0,10	2,13	73,18	3,78
240 K	0,07	2,32	51,31	3,89
225 K	0,05	2,57	68,05	4,30

Tab. 6.3: Geschwindigkeitskonstanten und Reaktionsordnungen für die Reaktion von *oxygen 2* und *oxygen 1*.

Für die Reaktion auf den Terrassen (*oxygen 2*) werden sinnvolle Werte für die Geschwindigkeitskonstanten erhalten; als Reaktionsordnung erhält man wieder etwa 2. Die Reaktion auf den Stufenreihen ist so nicht zu bearbeiten, es kommen stark schwankende Werte sowohl für k als auch für a heraus. Bei genauer Betrachtung kann man bei der Sauerstoffbedeckung der Stufen (gezeigt in Abbildung 6.36) für jede Reaktionstemperatur einen Zeitpunkt erkennen, ab dem keine Reduktion der Bedeckung mehr erkennbar ist. Solch ein gerader Verlauf ist durch ein Geschwindigkeitsgesetz nicht zu beschreiben. Deswegen wurden die Daten noch mal angefitet. Für die Terrassenreaktion (*oxygen 2*) wurde die erhaltene Reaktionsordnung von zwei festgehalten und die Stufenreaktion wurde nur soweit angefitet, wie noch eine Sauerstoffreduzierung festgestellt werden konnte (in Abbildung 6.36 durch die schwarze durchgezogene Linie markiert).

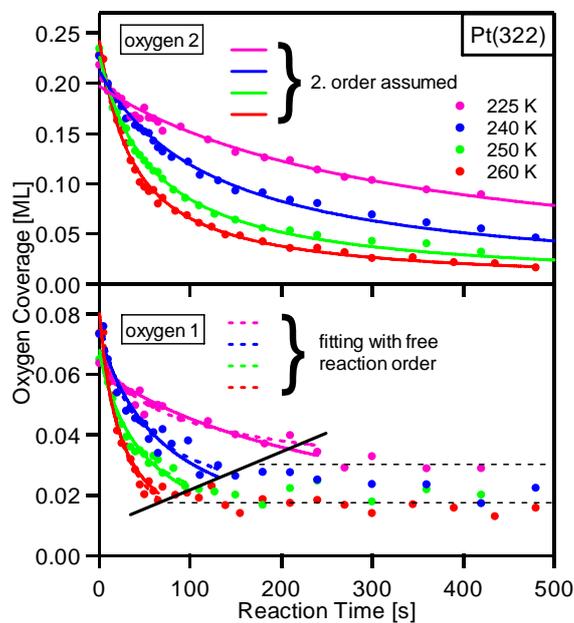


Abb. 6.36: Anpassen eines Geschwindigkeitsgesetzes 2. Ordnung (durchgezogene Linien) und der Gleichung 6.4 (gestrichelte Linien) an die Bedeckungen der beiden Sauerstoffspezies auf Pt(322).

Die schwarzen gestrichelten Linien im unteren Teil der Abbildung sind lediglich zur leichteren Erkennung der nicht mehr (oder nur sehr schwach für die beiden niedrigsten Temperaturen) stattfindenden Abnahme der Sauerstoffbedeckung an den Stufen eingezeichnet. Die bunten gestrichelten Linien stellen den durchgeführten Fit mit variabler Reaktionsordnung nur bis zu der schrägen schwarzen Linie dar. Ebenfalls in Abbildung 6.37 sind als durchgezogene bunten Linien die Fitergebnisse für die Stufen- und die Terrassenreaktion (*oxygen 1* und *oxygen 2*) als Reaktion 2. Ordnung gezeigt. Die Ergebnisse dieses Fits sind in Tabelle 6.4 gezeigt.

Reaktionstemperatur	$k_{\text{oxygen 1}}$ (bis Linie)	$a_{\text{oxygen 1}}$ (bis Linie)	$k_{\text{oxygen 2}}$ (2. Ordnung)	$k_{\text{oxygen 1}}$ (2. Ordnung)
260 K	0,45	1,89	0,11	0,11
250 K	1,18	2,43	0,07	0,07
240 K	3,81	2,98	0,04	0,04
225 K	574,98	5,02	0,02	0,02

Tab. 6.4: Geschwindigkeitskonstanten und Reaktionsordnungen für die Reaktion von oxygen 1 bis zur schwarzen Linie. Für oxygen 2 wurde eine Reaktionsordnung von 2 angenommen.

Der Fit mit variabler Reaktionsordnung führt auch auf Pt(322), wie auf Pt(355) für die Stufenreaktion zu keinem befriedigendem Ergebnis.

Aus den Geschwindigkeitskonstanten für eine Reaktion nach 2. Ordnung für oxygen 2 und oxygen 1 wurde durch eine Arrhenius-Auftragung (gezeigt in Abbildung 6.37) die Aktivierungsenergie für die Stufenreaktion (oxygen 1) und die Terrassenreaktion (oxygen 2) getrennt erhalten.

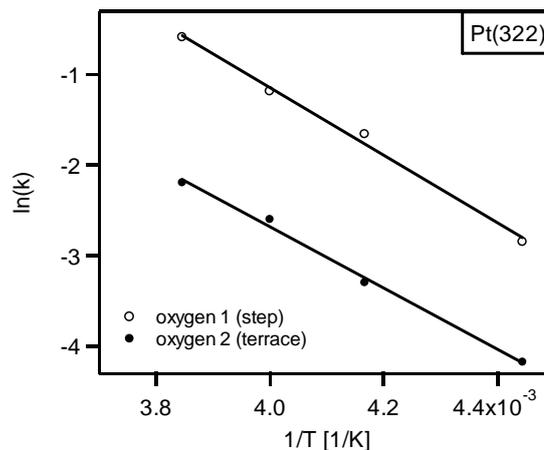


Abb. 6.37: Arrhenius-Auftragung für die Reaktion auf den Stufen und Terrassen von Pt(322).

Für die Stufenreaktion ergibt sich eine Aktivierungsenergie von 320 meV und für die Terrassenreaktion von 290 meV. Die höhere Aktivierungsenergie für die augenscheinlich schneller ablaufende Stufenreaktion verglichen zur Terrassenreaktion zeigt den wesentlich größeren Fehler, den man bei der Auswertung der Stufenreaktion macht.

Vergleicht man die Aktivierungsenergie für die Terrassenreaktion auf Pt(322) mit der für die Restreaktion auf Pt(355), so ist diejenige für Pt(355) etwas kleiner. Dies steht im Einklang mit dem reinen Vergleich der Zeit in der eine bestimmte Menge an Sauerstoff auf den beiden Oberflächen weg reagiert (siehe Kapitel 6.3.2.2).

Als Beweis, dass die Reaktion auf Pt(322) trotz vorliegender $p(2 \times 2)$ -Sauerstoffüberstruktur nicht nach dem gleichen Reaktionsweg wie an den Inselrändern auf Pt(111) abläuft, sind in Abbildung 6.38 die gefitteten Kurvenverläufe für die Restreaktion gezeigt, die man bei einer Reaktion nach $\frac{1}{2}$ Ordnung (wie auf Pt(111)) erhalten würde.

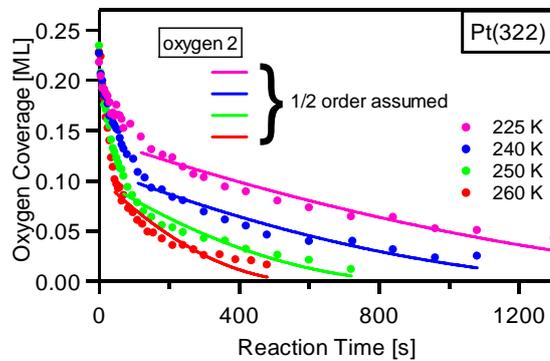


Abb. 6.38: Fit eines Geschwindigkeitsgesetzes 0,5. Ordnung an die Restreaktion auf den Terrassen von Pt(322).

Wie man sieht, passt der Fit nicht sehr gut mit den Daten überein: Daraus folgt, dass man im Unterschied zur glatten Pt(111)-Oberfläche vermutlich keine Reaktion an Inselrändern vorliegen hat.

Auch für Pt(322) sollen als Vorstellungshilfe über die Verhältnisse während der Reaktion Kugelmodelle dienen. In Abbildung 6.39 a) ist eine bildhafte Momentaufnahme während der Reaktion an den Platinstufen gezeigt, die Reaktion auf den Terrassen ist in Abschnitt b) dargestellt.

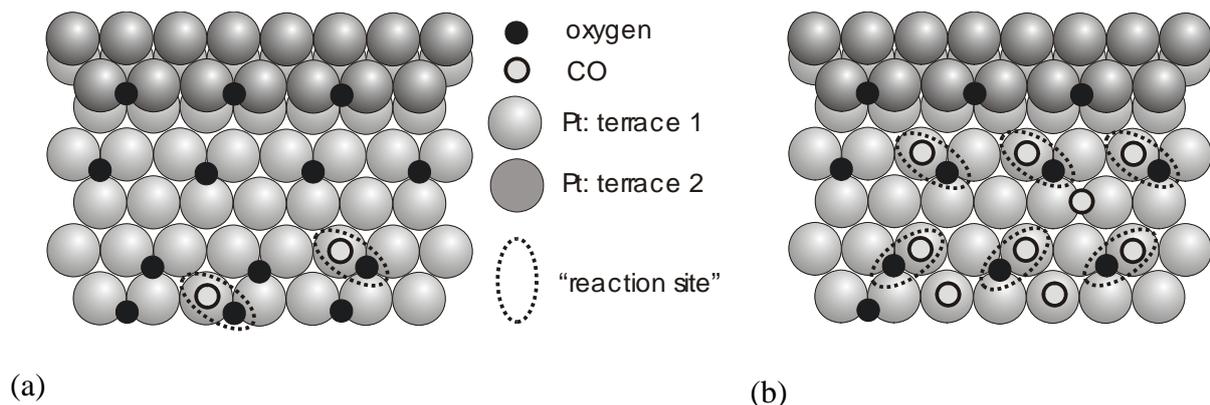


Abb. 6.39: Kugelbildmodelle für die anfänglich stattfindende Reaktion auf Pt(322) (a) und gegen Ende der Reaktion (b).

Im Gegensatz zu Pt(355) sind in a) während der Stufenreaktion die *Stufe-on-top*-Plätze weniger durch Sauerstoffatome "abgeschirmt". Dadurch ist es den CO-Molekülen möglich, sowohl die rein an Stufenatomen gebundenen Sauerstoffatome zu erreichen als auch diejenigen, bei denen nur ein Stufenatom an dem Muldenplatz beteiligt ist. Die letztgenannten Sauerstoffatome kann man somit sowohl der Stufenreaktion als auch der Terrassenreaktion

zuordnen. Während dieser (gezeigt in b)) hat man wahrscheinlich unterschiedliche Reaktivitäten für die gerade besprochenen Sauerstoffatome und für diejenigen, welche in der Mitte der Terrasse gebunden sind.

Zusammenfassend kann man sagen, dass die unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten auf beiden gestuften Platinoberflächen wohl aus der sehr verschiedenen Anordnungen des Sauerstoffs auf beiden Flächen (Pt(355): entlang der Stufen; Pt(322): $p(2 \times 2)$ -Struktur auf den Terrassen und besetzte Stufen) und aus dem stark variierenden CO-Adsorptionsverhalten herrühren. Intuitiv dürfte eher die Anordnung der Sauerstoffatome den Ausschlag geben. Auch die Diffusion des Sauerstoffs zwischen den Terrassen und Stufen, die für den vollständigen Reaktionsverlauf denkbar ist, führt wahrscheinlich dazu, dass die vielen Reaktionswege gekoppelt sind. Genauere Aussagen können aber wohl nur nach genauer theoretischer Beschreibung der Vorgänge auf der jeweiligen Oberfläche gemacht werden. Die Anwendung eines Geschwindigkeitsgesetzes für eine Reaktion 2. Ordnung bezüglich des Sauerstoffs liefert für die „Restreaktion“ (hauptsächlich auf Terrassen) grobe Werte, die in die richtige Richtung gehen. Vergleicht man die erhaltenen Aktivierungsenergien für die Reaktion auf den Terrassen mit der für Pt(111), so sieht man, dass die Aktivierungsenergie für beide gestufte Oberflächen etwa halb so groß ist, wie die für Pt(111).

7 Dekoration der gestuften Platinoberflächen mit Silber

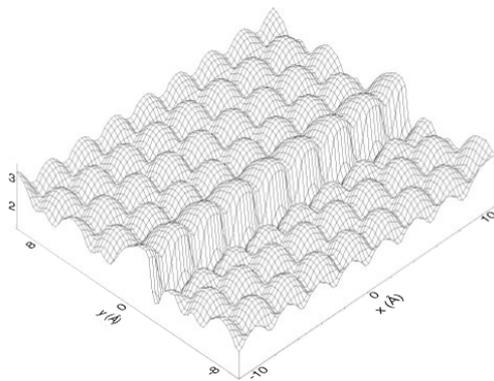
7.1 Allgemeines

Wie allein schon in diesem Arbeitskreis mehrfach [15,17,45,117-119] gezeigt, kann man die Eigenschaften von Einkristalloberflächen gezielt durch das Aufbringen dünner (bis zu einigen Monolagen starken) Metallschichten verändern. Als Eigenschaften gemeint sind hier das Adsorptions- und Desorptionsverhalten verschiedenster Moleküle sowie die Reaktionsgeschwindigkeit von Oberflächenreaktionen.

In den vorherigen Kapiteln dieser Arbeit wurde das Adsorptions- und Desorptionsverhalten von Kohlenmonoxid, sowie dessen Oxidation zu Kohlendioxid auf beiden gestuften Platinoberflächen besprochen. Hier soll nun die Abscheidung unterschiedlicher Silbermengen auf diese Oberflächen und die damit verbundene Auswirkung auf das Adsorptions- und Desorptionsverhalten auf derart veränderten Oberflächen besprochen werden.

Silber als abzuschcheidendes Metall wurde aus zwei Gründen gewählt:

- Aus früheren Arbeiten [36,54,60,120] ist bekannt, dass Silber auch auf gestuften Oberflächen keine Legierung mit Platin eingeht. Es lässt sich im Gegensatz zu Gold, welches leicht intermetallische Verbindungen mit Platin [60] bildet, durch Heizen auf 1100 K wieder von der Oberfläche entfernen. Dies ist ein rein praktischer Grund, da somit schneller hintereinander verschiedene Experimente durchgeführt werden können, ohne die Oberfläche zeitaufwändig durch Argon-Ionenbeschuss zu reinigen.
- Wissenschaftlich interessanter ist der zweite Punkt. Gambardella et al. [36,54,120] konnten durch STM-Untersuchungen zeigen, dass sich Silber auf der gestuften Pt(997)-Oberfläche bevorzugt unten an die Platinstufen anlagert. Dies wurde auch rechnerisch mittels DFT-Kalkulationen unter Anwendung eines semi-empirischen Potentials [121] bestätigt. Die Ergebnisse dieser Rechnung sind in einer Potentialdiagrammkarte für Co auf Pt(997) und tabellarisch für Ag/Pt(997) in Abbildung 7.1 dargestellt. Die große Wahrscheinlichkeit, dass sich das Silber unten an die Stufenkante abscheidet, ist für uns insbesondere deswegen verlockend, da somit getestet werden kann, inwiefern der Einfluss der unterschiedlichen Stufenorientierung auf die CO-Adsorption sich auch nach Belegung der Oberfläche mit Silber erkennen lässt oder andererseits möglicherweise sogar komplett verschwindet.



	Ag/Pt(997)
E_T [eV]	-2,14
E_S [eV]	-2,68
ΔE [eV]	0,14
ΔH_S [eV]	0,39

Abb. 7.1: links: Potentialdiagramm für ein Co-Adatom auf der Pt(997)- Oberfläche. Rechts: Bindungsenergie eines Ag-Atoms auf den Terrassen (E_T), an den Stufen (E_S), Korrigationsenergie (Platzwechsellenergie; hier gleichbedeutend mit der Diffusionsenergie) auf den Terrassen (ΔE) und Ehrlich-Schwobel Barriere (Energiebarriere an den Stufen) (ΔH_S) [36].

7.1.1 Das Wachstum von Silber auf glatten Platinoberflächen

Als Ausgangspunkt soll hier zunächst das Wachstum von Silber auf der glatten Pt(111)-Oberfläche besprochen werden.

Das Wachstum von Silber auf Pt(111) wurde schon von einigen Forschern untersucht [60,122-124]. Silber wächst in einem weiten Temperaturbereich pseudomorph auf Pt(111) auf, ohne eine Legierung einzugehen [60,122-124]. Das pseudomorphe Wachstum bis zur Monolage konnte mittels LEED-Untersuchungen gezeigt werden [124]. Für größere Silbermengen wurde für eine Präparationstemperatur von 300 K ein Wachstum nach Stranski-Krastanov gefunden. Das Silber wurde jeweils bei einer Temperatur von 300 K auf die Pt(111)-Oberfläche abgeschieden. Für Silbermengen bis zur vollständigen Ausbildung der Monolage zeigt das Ag-TPD-Spektrum einen Desorptionsspeak bei 1042 K. Die Multilagendesorption findet bei 970 K statt [124]. In der gleichen Arbeit wurde das Wachstum auch mit Hilfe der Röntgenphotoelektronenspektroskopie untersucht. Für unterschiedliche Silbermengen wurde das Ag $3d_{5/2}$ -XPS-Signal aufgezeichnet. Von kleinen Silbermengen an wird eine Intensitätszunahme des Signals bei einer gleich bleibenden Bindungsenergie von 367,68 eV beobachtet. Dies wird mit der Ausbildung einer kompletten Silberschicht (Monolage) interpretiert. Für höhere Silbermengen erhöht sich die Bindungsenergie bis auf maximal 386,05 eV für 15 ML Silber. Dieser Wert wird dort auch als Bindungsenergie im Volumen eines Silberkristalls angegeben. Palacio et al. [125] geben dafür einen leicht verschiedenen Wert von 368,10 eV an. Das Schieben des Ag $3d_{5/2}$ -Signals mit zunehmender Silberbedeckung (größer eine Monolage) wird für Ag auf Pt(111) [124] mit der

Superposition des Signals der ersten Silberschicht mit Signalen darauf folgender Schichten erklärt. Beide XPS-Untersuchungen [124,125] zeigen, dass sich die Bindungsenergie des Pt 4f-Signals, welches ebenfalls gemessen wurde, mit steigender Silbermenge nicht ändert.

Neben der Pt(111)-Oberfläche wurde das Wachstum von Silber auch auf der Pt(100)-Fläche [126] untersucht. Dort führt das Aufbringen von Silbermengen im Submonolagenbereich bei 300 K zur Ausbildung von dreidimensionalen Inseln, die sich erst bei Heizen auf 350 K zu einer pseudomorphen Schicht umordnen. Die XPS-Untersuchungen in dieser Arbeit geben als Bindungsenergie des Ag 3d_{5/2}-Peaks für die Silbermonolage auf der rekonstruierten Pt(100)-5×20-Oberfläche 367,55 eV an. Die Bindungsenergie in Multilagen liegt bei 368,10 eV. Vergleicht man die Bindungsenergie für jeweils eine Monolage Silber auf einer Pt(111)- mit einer Pt(100)-Oberfläche (367,68 vs. 367,55 eV), erkennt man einen höheren Wert der Bindungsenergie der Elektronen im Ag 3d-Niveau auf der Pt(111)-Oberfläche. Ob diese durch strukturelle Änderungen hervorgerufene Bindungsenergie-differenz auch für das Wachstum von Silber auf der Pt(355)- und der Pt(322)-Oberflächen mit den jeweiligen (111)- bzw. (100)-orientierten Stufen einen Einfluss hat, wird später gezeigt.

7.1.2 Wachstum von Silber auf Pt(355) in der Literatur

Das Wachstum von Silber auf Pt(355) wurde bisher nur von Davies et al. [60] mittels Auger-Spektroskopie, LEED und TPD untersucht. Aus den Auger-Daten wurde bei 300 K ein Wachstum nach dem Volmer-Weber-Modus ermittelt. Die ebenfalls durchgeführten LEED-Untersuchungen ergeben, wie für Pt(111) [124], ein pseudomorphes Wachstum. Silber-TPD-Spektren zeigen maximal zwei Desorptionsmaxima, die sich schon vor der Ausbildung einer Monolage Silber auf der Oberfläche ausbilden [60]. Bis 0,50 ML Ag wird ein Peak bei 1030 K (Heizrate $\beta = 30$ K/s) beobachtet, der für eine Monolage zu einem breiten Peak mit einem Plateau von 980 – 1080 K anwächst. Der Multilagensdesorptionspeak wird für 1,30 ML Ag deutlich erkennbar mit einer Desorptionstemperatur von 1020 K. Die qualitative Auswertung der TPD-Daten ergibt eine Bindungsenergie für Ag-Pt von 283 kJ/mol, die damit um 29 kJ/mol stärker ist als die Ag-Ag Bindung mit 254 kJ/mol, die aus der Sublimationsenergie bestimmt wurde [60]. Die Bedeckungseichung wurde von Davies et al. anhand des Vergleichs der Ag-TPD-Peakflächen mit Daten von Pt(111), welches ein Ag-Wachstum nach dem Stranski-Krastanov-Modus aufweist, gemacht. Bei der CO-Adsorption auf der mit Silber vorbelegten Pt(355)-Oberfläche bei einer Temperatur von 300 K wird in den CO-TPD-Spektren eine lineare Abnahme der CO-Menge auf Ag/Pt(355) mit steigender Silbermenge

beobachtet. Allerdings wird auch für eine Monolage Silber auf Pt(355) noch 10% der CO-Sättigungsbedeckung auf der sauberen Oberfläche im Massenspektrometer detektiert. Diese Restmenge bleibt von Davies unkommentiert, für vergleichbare Untersuchungen auf Pt(111) [124] wird dies der CO-Adsorption auf der Probenrückseite zugeschrieben. Eine andere mögliche Erklärung hierfür ist, dass durch das ermittelte Volmer-Weber-Wachstum noch kleine silberfreie Platinstellen übrig bleiben, auf denen noch geringe Mengen an CO adsorbieren können. Eine dritte Möglichkeit ist die Adsorption geringer CO-Mengen an den Rändern von aufgewachsenen Silberinseln, wie es im Fall des Systems Ag/Ru(0001) vorkommt [17].

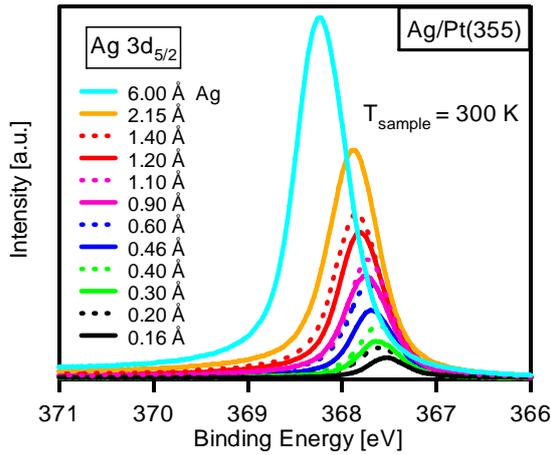
7.2 Wachstum von Silber auf Pt(355) und Pt(322)

7.2.1 Schichtpräparation

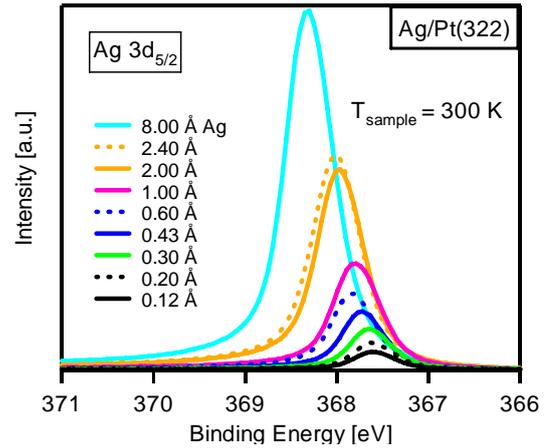
Das Silber wurde mittels eines Elektronenstoß-Verdampfers (Typ EFM 3 von Omicron) aus einem Molybdän-Tiegel auf die jeweilige Platinoberfläche verdampft. Die Verdampfungsrate des Silbers wurde vor jeder Präparation durch eine Schwingquarzmikrowaage, die während dieser Kalibrierung an die Stelle der Probe gestellt wurde, bestimmt. Sie betrug jeweils 0,40 – 0,50 Å/min. Der Verdampfer stand jeweils senkrecht zur makroskopischen Oberfläche. Aufgrund von Literaturangaben [36,60,124,126], die übereinstimmend das pseudomorphe Wachstum von Silber auf verschiedenen Platinoberflächen bei 300 K propagieren, wurden auch unsere Präparationen meist bei 300 K durchgeführt. Wenn eine abweichende Temperatur gewählt wurde, wird dies extra vermerkt.

7.2.2 Silberwachstum auf Pt(355) und Pt(322)

Jede präparierte Silberschicht wurde direkt im Anschluss mittels Ag 3d- und Pt 4f-XP-Spektren charakterisiert. In Abbildung 7.2 sind die Ag 3d_{5/2}-Spektren für verschiedene Silbermengen auf Pt(355) und Pt(322) dargestellt. Die jeweils abgeschiedene Silbermenge wird in der Legende als Wert einer nominellen Silberschichtdicke in Å, die mit Hilfe der Schwingquarzmikrowaage ermittelt wurde, angegeben.



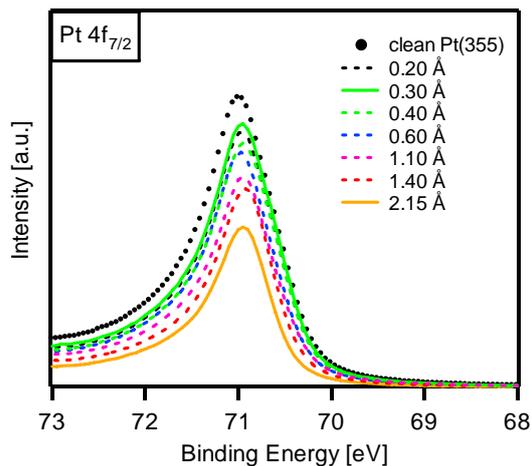
(a)



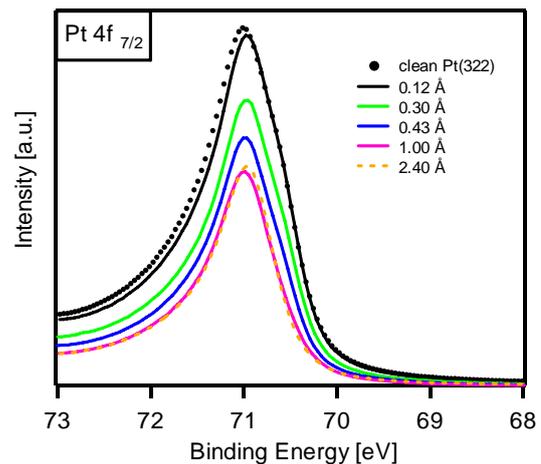
(b)

Abb. 7.2: Ag 3d-Spektren für verschiedene Silbermengen, die auf Pt(355) (a) und Pt(322) (b) bei 300 K abgeschieden wurden.

Die Intensitätsskalen umfassen für beide Spektrenserien den gleichen Bereich. Die Bindungsenergieskalen sind, wie immer, auf die Lage der Fermikante normiert. Für beide Oberflächen erkennt man sowohl die Intensitätszunahme des Ag 3d_{5/2}-Signals als auch eine Verschiebung desselben in Richtung höherer Energien mit zunehmender Silbermenge. Wie anhand Abbildung 7.3 erkennbar, ist für beide Oberflächen in den Pt 4f-Spektren keine nennenswerte Bindungsenergieverschiebung für die verschiedenen Silbermengen erkennbar, wodurch eine Legierungsbildung bei der gewählten Präparations-temperatur von 300 K ausgeschlossen werden kann.



(a)



(b)

Abb. 7.3: Pt 4f-Spektren für unterschiedliche Silbermengen auf Pt(355) (a) und Pt(322) (b).

Für beide Oberflächen kann aber das Verschwinden der Schulter des Pt 4f-Peaks, der den Oberflächenzuständen zugeordnet wird, beobachtet werden. Bei den XPS-Untersuchungen an Ag/Pt(111) [124] wird bis zur Ausbildung der Monolage keine Verschiebung des Ag 3d-

Peaks beobachtet. Dies bedeutet, dass die beobachtete Verschiebung (siehe Abbildung 7.2) auf die Stufen zurückzuführen ist.

Gambardella hat in seiner Dissertation [36] gezeigt, dass zum einen der atomare Bindungsenergieunterschied für Silber auf einem Platz unten an einer Stufenkante ((111)-Orientierung) und auf einem Terrassenplatz ((111)-Orientierung) der Pt(997)-Oberfläche 580 meV beträgt. Zum anderen konnte er für die gleiche Oberfläche durch STM-Bilder zeigen, dass sich kleine Silbermengen bei einer Präparationstemperatur von 300 K unten an die Stufenkante einer (111)-orientierten Stufe anordnen. Wenn dies auch bei der Pt(355)- und der Pt(322)-Oberfläche der Fall ist, bedeutet dies, dass, wie man an den kleineren Bindungsenergien für kleine Silbermengen sehen kann, der Einfluss der Platinatome in direkter Nähe der Silberatome dahingehend ist, dass eine erhöhte Anzahl (oder Ausprägung) an Pt-Ag-Wechselwirkungen und eine kleinere Anzahl an Ag-Ag-Wechselwirkungen die Bindungsenergie der Elektronen im Ag 3d-Niveau erniedrigt. Dies wird später aber noch eingehender anhand von Silberschicht-Präparationen bei unterschiedlichen Temperaturen betrachtet. Für eine Silbermonolage auf Pt(111) [124] wird eine Bindungsenergie von 367,68 eV angegeben. Als Bindungsenergie im Ag 3d-Niveau im Volumen eines Ag-Kristalls wird ein Wert von 368,05 eV angegeben. Vergleicht man den Wert für die Ag-Monolage mit unseren für Pt(355) (367,88 eV für ca. eine Monolage (0,93 ML; Bedeckungsseichung siehe Kapitel 7.2.2.3)) und Pt(322) (368,00 eV für 1,04 ML), so liegen unsere Bindungsenergien bei signifikant höheren Werten. Normiert man allerdings die Werte bei einer Monolage Silber jeweils auf die gemessenen Bindungsenergien für das Volumen eines Ag-Kristalls (bei uns: 368,30 eV), so liegen die Ag 3d-Bindungsenergie von Silber auf Pt(322) (367,75 eV) und Pt(355) (367,63 eV) um den Wert für Ag auf Pt(111).

In Abbildung 7.4 ist die integrierte Fläche des Ag 3d_{5/2}-XPS-Signals gegen die Silbermenge (angegeben als nominelle Schichtdicke in Å) aufgetragen. Hier fällt das nahezu exakte Übereinanderfallen der Kurven für beide Oberflächen auf. Bis zu einer nominellen Silberschichtdicke von etwa 2 Å kann man einen nahezu linearen Anstieg (gestrichelt dargestellt) erkennen. Für Pt(355) wurde der Modus, in dem Silber auf der Oberfläche aufwächst, durch Davies et al. [60] anhand Auger-Spektroskopie ermittelt. Für diesen Wachstumsmodus (Volmer-Weber) würde man in Abbildung 7.4 ein exponentielles Anwachsen der Fläche erwarten (durchgezogene Linie), da durch das dreidimensionale Wachstum übereinander liegende Ag-Atome vorkommen, die zu einer Dämpfung des XPS-Signals und damit einer geringeren Fläche desselbigen führen.

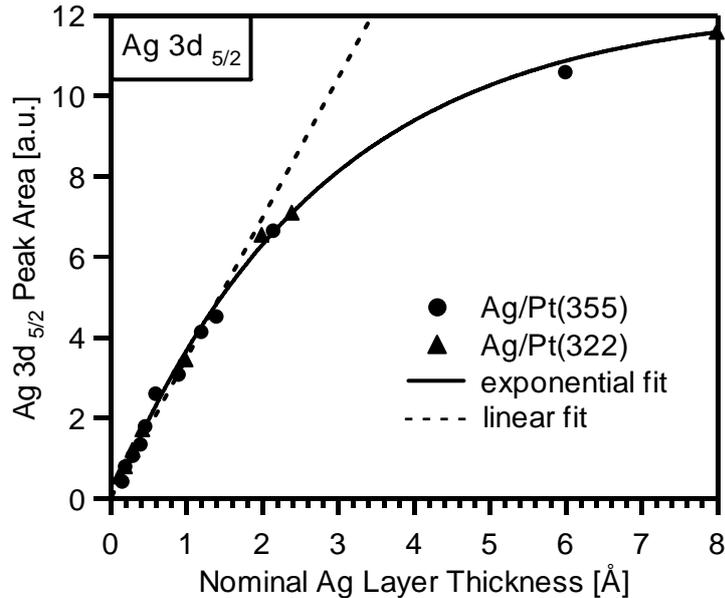


Abb. 7.4: Fläche unter dem Ag 3d_{5/2}-Peak aufgetragen gegen die nominelle Silberschichtdicke.

Eine Schichtdicke von etwa 2,00 – 2,40 Å könnte theoretisch der Wert sein, der zur Ausbildung einer Monolage benötigt wird. Was man jedoch sehr schön anhand Abbildung 7.4 sehen kann, ist die sehr gute Reproduzierbarkeit der Schichtpräparation. In diese Abbildung sind Daten aus insgesamt drei verschiedenen Messzeiten eingegangen. Die nominelle Silberschichtdicke, ermittelt mittels Schwingquarzwage, korreliert somit sehr gut mit der gemessenen Intensität des Ag 3d-XPS-Signals. Dies kann auch als Indiz dafür gewertet werden, dass der Silberfluss aus dem Verdampfer zumindest für den Zeitraum der benötigt wird, um nach Ermittlung der Verdampfungsrate des Verdampfers, mit der Schichtpräparation zu beginnen, konstant ist.

Neben den im Folgenden gezeigten XPS-Untersuchungen zum Silberwachstum auf Pt(355) und Pt(322) wurden für die Pt(322)-Fläche in der im Rahmen dieser Arbeit mitbetreuten Diplomarbeit von R. Streber noch Ag-TPD-Messungen und CO-Titrationsexperimente durchgeführt [127]. Durch die gute Trennung der Desorptionsmaxima von Mono- und Multilagenpeak im Ag-TPD-Spektrum ist es möglich, auch so diejenige Silbermenge, die für die Ausbildung einer Monolage benötigt wird, zu bestimmen.

7.2.2.1 CO-Titrationsexperimente auf Ag/Pt(355) und Ag/Pt(322) mit XPS

Hier werden die CO-Titrationsexperimente [128] anhand der C 1s-XP-Spektren für Pt(355) und Pt(322) gezeigt. Aufgetragen ist hier in Abbildung 7.5 das Integral des C 1s-Spektrums für die jeweilige, gesättigte CO-Schicht, adsorbiert bei Temperaturen von 120 – 130 K auf

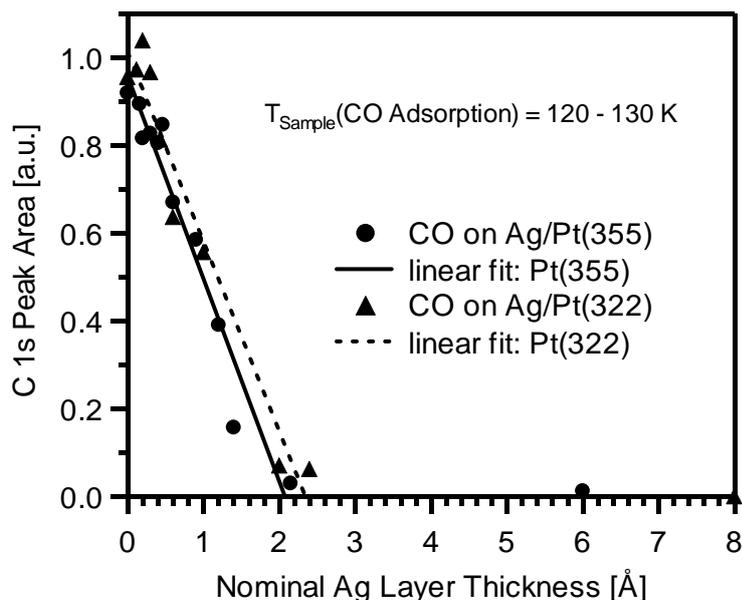


Abb. 7.5: Fläche unter den C 1s-Peaks für die CO-Adsorption auf der mit Silber vorbelegten Pt(355)- und Pt(322)-Oberfläche als Funktion der nominellen Silberschichtdicke.

den mit unterschiedlichen Silbermengen vorbelegten Platinoberflächen gegen die Silbermenge, angegeben als nominelle Schichtdicke in Å.

Hier lässt sich für beide Oberflächen ein linearer, mit gleich bleibender Steigung verlaufender, Abfall an C 1s-Peakintensität von der jeweiligen sauberen Oberfläche bis hin zu der mit einer Silbermenge von etwas mehr als 2,00 Å belegten Oberfläche beobachten. Die hier noch beobachtete Restmenge an CO (3 % der Sättigungsbedeckung auf Pt(355); 6 % der Sättigungsbedeckung auf Pt(322)) deutet ansatzweise darauf hin, dass die Silberschichten nicht vollständig geschlossen sind. Wenn man aber diese geringe Restmenge an CO außer Acht lässt und eine Gerade (schwarze durchgezogene Linie für die Pt(355)-Daten und gestrichelte Linie für die Pt(322)-Daten in Abbildung 7.5) in diese Messpunkte fittet und somit diejenige Silbermenge erhält, die benötigt wird, um eine geschlossene Lage Silber aufzuwachsen, erhält man für Pt(355) einen Wert von 2,1 Å und für Pt(322) 2,4 Å. Die Mittelwertbildung aus beiden Werten ergibt etwa 2,3 Å. Also kann aus dieser CO-Titration eine nominelle Schichtdicke einer Monolage Silber auf beiden Platinoberflächen von 2,3 Å zugeordnet werden. Dies bedeutet, dass die mittels Schwingquarzmikrowaage erhaltenen nominellen Silberschichtdicken in Å sehr gut mit der theoretischen Schichtdicke einer pseudomorphen Silberschicht auf Platin (2,27 – 2,36 Å) übereinstimmen.

7.2.2.2 Auswertung der Ag-XPS-Daten

In Abschnitt 7.2.2 wurden die Ag 3d-Spektren für unterschiedliche Silberschichtdicken gezeigt. Hier soll nun versucht werden, anhand einer quantitativen Auswertung dieser Spektren weitere Informationen über das Wachstum des Silbers auf den beiden gestuften Oberflächen zu erhalten. Dazu wurden die einzelnen Spektren durch ein Linienprofil (Faltung aus Gauß und Doniac-Šunjić-Funktion (siehe Kapitel 3)) angepasst, wobei nur die Gaußbreite, ermittelt aus der Fermikante, festgehalten wurde, alle anderen Parameter wurden frei variiert. In Abbildung 7.6 ist ein Beispiel eines angepassten Linienprofils (Fit) zu sehen.

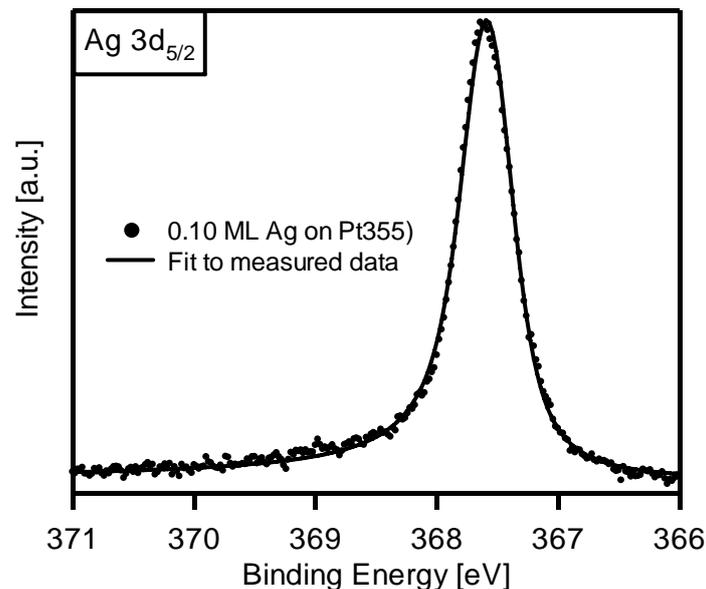


Abb. 7.6: Beispiel eines Fits der Ag 3d-Spektren anhand der 0,10 ML starken Ag-Schicht auf Pt(355).

Die Bindungsenergien, die aus solchen Fits erhalten wurden, sind in Abbildung 7.7 für beide gestufte Oberflächen gegen die Silbermenge als Schichtdicke in Å aufgetragen.

Die Ag 3d-Bindungsenergien umfassen einen Bereich von 367,58 – 368,29 eV für alle untersuchten Silberschichten. Man beobachtet ein gleichmäßiges Verschieben der Bindungsenergien für größer werdende Silbermengen auf beiden Platinoberflächen.

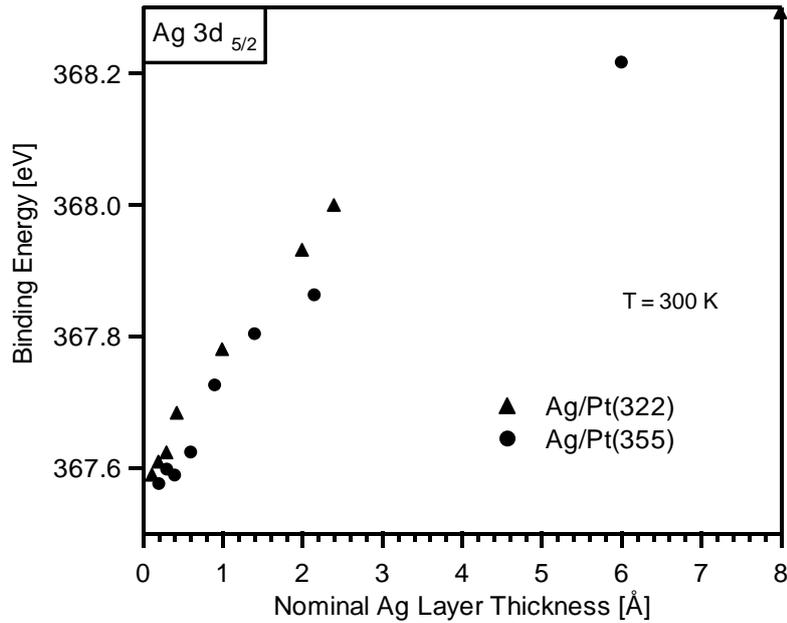


Abb. 7.7: Ag 3d-Bindungsenergie als Funktion der nominellen Silberschichtdicke auf Pt(355) und Pt(322).

In Abbildung 7.8 sind die Fitparameter gezeigt, die aus dem Fit der Ag 3d-Spektren, die bei unterschiedlichen Silbermengen auf den beiden Oberflächen aufgenommen wurden, erhalten werden.

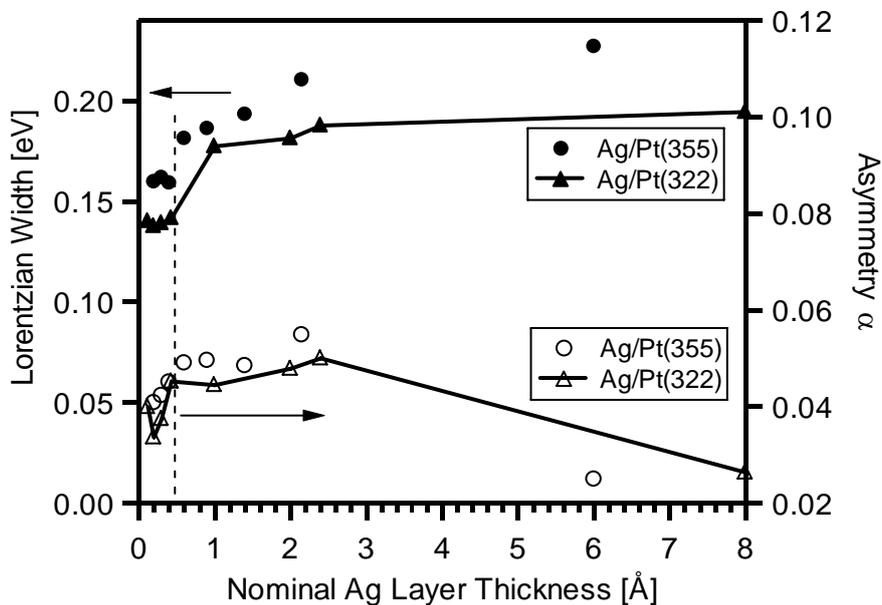


Abb. 7.8: Lorentzbreite und Asymmetrie der angefitzten Ag 3d-Spektren für unterschiedliche Ag-Mengen (bei 300 K präpariert) auf Pt(355) und Pt(322).

Es sind jeweils die Lorentzbreite und der der Asymmetriefaktor α gegen die nominelle Silberschichtdicke in Å aufgetragen. Bei der Lorentzbreite ist für kleine Silbermengen ein konstanter Wert zu beobachten, der auf beiden Oberflächen zwischen einer Silbermenge von 0,43 und 0,60 Å (gestrichelte Linie) stark und bis zum jeweils letzten Messpunkt nur noch

leicht ansteigt. Der Asymmetriefaktor zeigt ein ähnliches Verhalten, nur schwankt er für kleine Silbermengen wesentlich stärker und sinkt für $6,00 - 8,00 \text{ \AA}$ wieder ab. Eine Verbreiterung (=Vorhandensein zweier, leicht verschiedener Ag Spezies, die im Ag 3d-Spektrum nicht ausreichend aufgelöst werden können) des Ag 3d-Peak zwischen $0,43$ und $0,60 \text{ \AA}$ spricht dafür, dass sich in diesem Bereich der Übergang von einer Anordnung der Silberatome entlang der Stufenreihen („Monoreihe“) hin zu Insel- (oder Halbinsel-) artigem Wachstum vollzieht. Die gleichmäßige Verteilung der Monoreihen auf den einzelnen Terrassen konnte zumindest für die Pt(355)-Oberfläche mit einer abgeschiedenen Silbermenge von $0,30 \text{ \AA}$ bei 300 K mittels LEED-Untersuchungen anhand der gleich bleibenden Terrassenbreite nachgewiesen werden. In Abbildung 7.9 ist eine LEED-Aufnahme bei $137,0 \text{ eV}$ gezeigt.

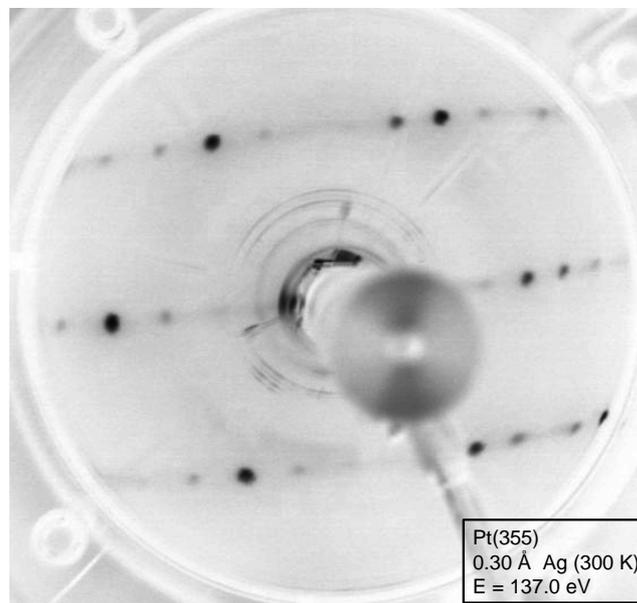


Abb. 7.9: LEED-Bild ($E = 137,0 \text{ eV}$) von einer nominell $0,3 \text{ \AA}$ dicken Silberschicht auf Pt(355).

Die LEED-Reflexe der Pt(355)-Oberfläche sind ähnlich scharf wie bei der sauberen Oberfläche zu erkennen. Dies ist konsistent mit den Schlussfolgerungen von Gambardella [36], der ein pseudomorphes Aufwachsen des Silbers bei 300 K auf der gestuften Pt(997)-Oberfläche postuliert hat. Der von Davies et al. durch Auger-Untersuchungen ermittelte Volmer-Weber-Wachstumsmodus auf Pt(355) steht zu diesen Ergebnissen in Widerspruch [60]. Die Auswertung der Abstände der aufgespalteten Reflexe ergibt eine Terrassenbreite von $4,0$ Atomreihen pro Terrasse. Dieser Wert stimmt im Rahmen des Messfehlers mit der Terrassenbreite auf der sauberen Pt(355)-Oberfläche ($4,23$) überein.

Für sehr große Silbermengen ($6,00$ bzw. $8,00 \text{ \AA}$) wird für beide Platinoberflächen ein stark erhöhter Untergrund im LEED-Bild beobachtet. In Abbildung 7.10 sind die

entsprechenden LEED-Aufnahmen gezeigt. Die Stufenstruktur ist also nach dem Aufbringen einer relativ dicken Silberschicht nur noch schwach im LEED-Bild zu erkennen.

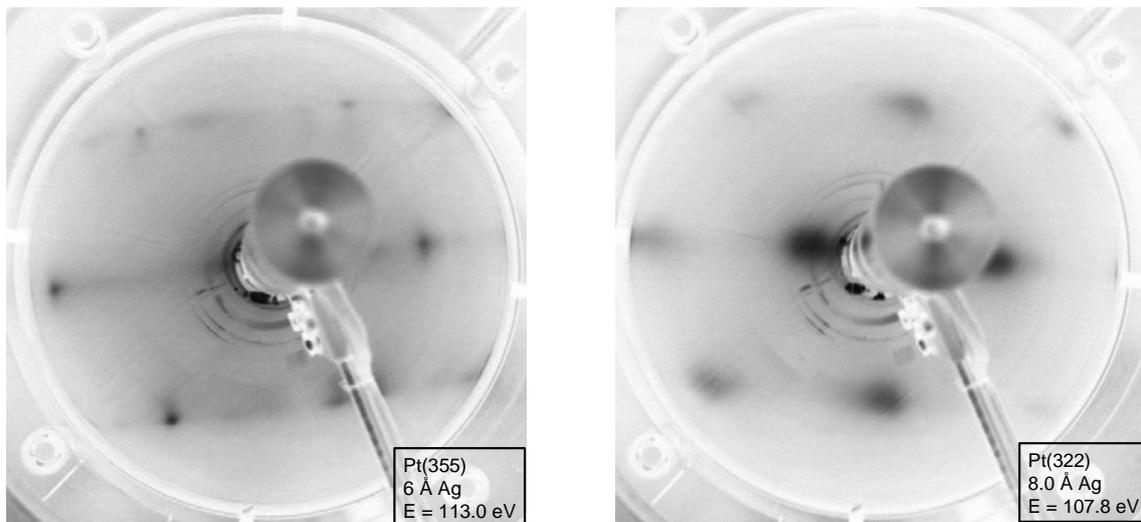


Abb. 7.10: (a) LEED-Bild ($E = 113,0 \text{ eV}$) von 6 \AA Silber auf Pt(355). (b) LEED-Bild ($E = 107,8 \text{ eV}$) von 8 \AA auf Pt(322).

7.2.2.3 Bedeckungseichung für Silber auf Pt(355) und Pt(322)

Aus der Vergrößerung der Lorentzbreite des Ag 3d-Peaks für Silberschichtdicken von $0,43$ und $0,60 \text{ \AA}$ auf beiden Platinoberflächen wird diesem Bereich der Übergang von dem Aufwachsen des Silbers entlang der Stufen hin zur Ausbildung von Silber(halb)inseln zugeordnet. Dem Wert von $0,46 \text{ \AA}$ auf der Pt(355)-Oberfläche als tatsächlichem Messwert wird die Ausbildung einer Monoreihe zugeordnet. Dieser Monoreihe wird eine Bedeckung von $0,20 \text{ ML}$ ($1/5 \text{ ML}$), bezogen auf die Atomanzahl einer Pt(111)-Oberfläche, zugeordnet. Durch diese Definition erhält man als nominelle Schichtdicke für eine Silbermonolage einen Wert von $2,3 \text{ \AA}$ ($5 \times 0,46 \text{ \AA}$). Dieser Wert stimmt mit demjenigen überein, der in Abschnitt 7.2.2.1 durch CO-Titration für eine Silbermonolage ermittelt wurde.

Will man diese Silbermengenangaben in ML mit Literaturwerten vergleichen, muss man berücksichtigen, dass es dort unterschiedliche Definitionen von Monolagen gibt. So ist die Definition von 1 ML in der Veröffentlichung von Davies et al. [60] mit unserer konform, bei Gambardella [36] hingegen wird eine Monolage so definiert, dass von der Anzahl der vorhandenen Oktaederlücken, die bei pseudomorphem Wachstum besetzt werden, auf jeder Terrasse ausgegangen wird. Dies würde für Pt(355) zum Beispiel bedeuten, dass man dort nur vier Reihen Silber abscheiden kann, die als eine vollständige Schicht gelten. Also kann man die dort angegebenen Silbermengen nicht direkt mit unseren vergleichen. Ab hier erfolgt die

Angabe der abgeschiedenen Silbermenge auf den Oberflächen als Wert in ML, errechnet durch die Definitionen von Davies et al. [60] und uns.

7.2.2.4 Silberwachstum bei unterschiedlichen Temperaturen

Die meisten Silberschichten wurden bei einer Temperatur von 300 K präpariert. Dies geschah, da für diese Temperaturen pseudomorphes Wachstum auf Pt(111) [124] und Pt(355) [60] beobachtet wurde, es aber noch zu keiner Legierungsbildung zwischen den beiden Metallen kommt. In Abbildung 7.11 sind die Ag 3d-Spektren für drei verschiedene Silbermengen, abgeschieden bei entweder 300 K (durchgezogenen Linien) oder 120 K (gestrichelte Linien) auf der Pt(355)-Oberfläche, gezeigt.

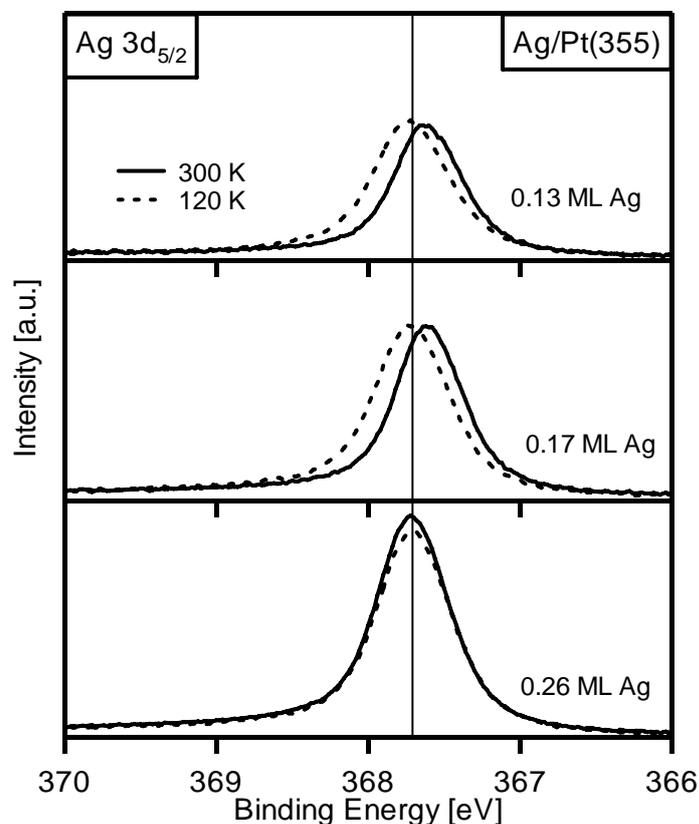


Abb. 7.11: Ag 3d_{5/2}-Spektren für 0,13, 0,17 und 0,26 ML Ag auf Pt(355). Die Präparationstemperatur betrug 300 K (durchgezogene Linien) bzw. 120 K (gestrichelte Linien).

Für kleine Silbermengen (0,13 und 0,17 ML) sieht man einen Bindungsenergieunterschied von 140 – 120 meV für die Schichten, die bei unterschiedlichen Temperaturen präpariert wurden. Gambardella [36] konnte anhand von STM-Bildern zeigen, dass Silber, aufgebracht bei Temperaturen kleiner 150 K, zwar genügend Mobilität besitzt, um die Platinstufen zu erreichen, es werden aber keine Monoreihen ausgebildet, sondern weitere Silberatome ordnen

sich an denjenigen Silberatomen an, die an den Platinstufen gebunden sind. Dies führt zur Ausbildung von Halbinseln an den Platinstufen. Somit hat man relativ viele Silberatome, die in der Mehrheit von anderen Silberatomen anstatt von Platinatomen, wie es bei Silbermonoreihen der Fall wäre, umgeben sind. Dies ist für die Pt(355)-Oberfläche anhand der verschiedenen Ag 3d-Bindungsenergien in Abbildung 7.11 ebenfalls so zu erkennen. Für kleine Silbermengen, die bei 300 K aufgebracht wurden, hat man kleinere Bindungsenergien (= mehr Pt-Ag-Wechselwirkungen) als bei der gleichen Silbermenge, aufgebracht bei 120 K. Für 0,26 ML Ag lässt sich aber schon kein Unterschied mehr beobachten, da sich hier anscheinend auch bei 300 K relativ viele Silberatome als Inseln (oder Doppelreihen) angeordnet auf den Platinterrassen befinden. Bei dem Ag 3d-Peak der 0,26 ML Ag-Schicht (300 K) kann allerdings auch keine Schulter auf der Niederenergieseite beobachtet werden, die darauf hindeuten würde, dass sich die ganze Menge von 0,20 ML (= Silbermenge einer perfekten Monoreihe) tatsächlich in einer Reihe anordnet. Es scheint eher so zu sein, dass es schon vorher einige Silberatome gibt, die in einer zweiten Reihe angeordnet werden, bevor sich eine komplette, perfekte Monoreihe ausbildet.

Für die Pt(322)-Oberfläche ist das Silberwachstum anhand der Ag 3d-XP-Spektren in Abbildung 7.12 dargestellt.

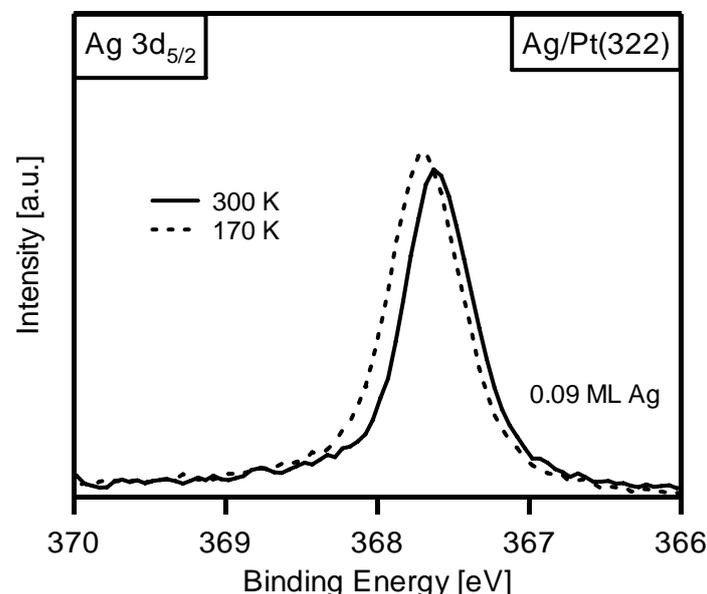


Abb. 7.12: Ag 3d_{5/2}-Spektren für 0,09 ML Ag einmal bei 300 K (durchgezogene Linie) und einmal bei 170 K (gestrichelte Linie) aufgebracht auf Pt(322).

Hier beträgt der Bindungsenergieunterschied zwischen den beiden unterschiedlich präparierten Silberschichten nur 100 meV. Den geringeren Bindungsenergieunterschied für eine kleine Menge (0,09 ML Ag) Silber für unterschiedliche Präparationstemperaturen könnte man dahingehend deuten, dass der Einfluss der (100)-orientierten Platinstufen auf

Silberatome, die sich in unmittelbarer Nähe befinden, geringer ist als der Einfluss von (111)-orientierten Stufen im Fall der Pt(355)-Oberfläche. Dies bedeutet, dass bei einer Monoreihe Silber auf Pt(322) der Einfluss der Stufenatome auf die Silberatome geringer ist als der Einfluss der (111)-Stufenatome der Pt(355) auf eine Monoreihe Silber.

7.3 Adsorption von CO auf den beiden mit Silber beschichteten Platinoberflächen

7.3.1 CO-Adsorption auf dem abgeschiedenen Silber

Wie bereits im Abschnitt 7.2 zum Silberwachstum erwähnt, adsorbiert CO bei Temperaturen oberhalb 100 K nicht auf dünnen Silberschichten, aufgebracht auf anderen Metallen [60,122-124]. Bei Ag(111) weist das CO-TPD-Spektrum einen Multilagenpeak bei 38 K und einen Monolagenpeak bei 52 K auf [129]. Sogar von einer gestuften Ag(221) Oberfläche [130] desorbieren die CO-Moleküle unterhalb 100 K.

Für das Schichtsystem Ag/Ru(0001) [17] allerdings wurden für die Adsorption bei 85 K sehr geringe Mengen CO gefunden, die der Adsorption auf Silberinselrändern zugeschrieben wurden. Im Folgenden soll nun besprochen werden, ob ähnliches bei den untersuchten, gestuften Platinoberflächen auch vorkommt. Die CO-Adsorption auf den mit Silber belegten Oberflächen wurde mittels C 1s-, O 1s- und Ag 3d-XP-Spektren verfolgt. In Abbildung 7.13 ist ein C 1s-Spektrum inklusive Fit für die CO-Adsorption bei 109 K auf 0,20 ML Ag, aufgebracht auf Pt(355), gezeigt.

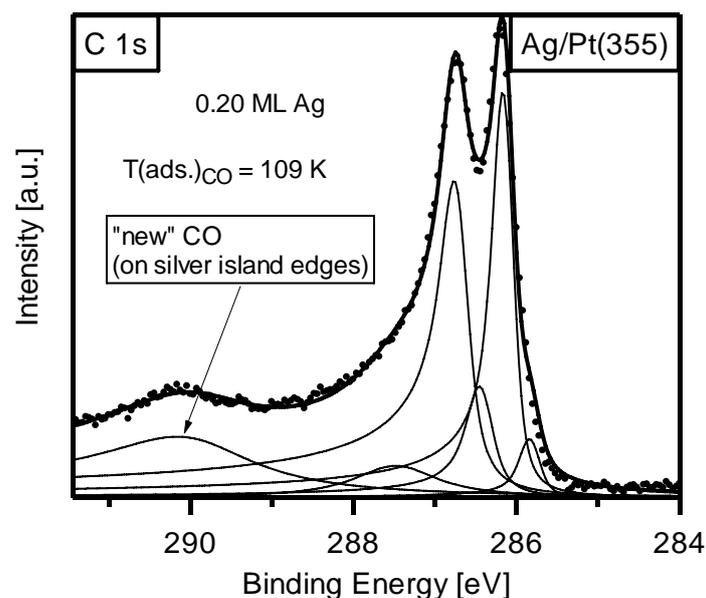


Abb. 7.13: C 1s-Spektrum nach der CO-Adsorption bei 109 K auf 0,20 ML Ag auf Pt(355). Mit eingezeichnet sind die angefitzten Linienprofile der einzelnen CO-Adsorptionsplätze.

Neben den bekannten Beiträgen im C 1s-Spektrum für die unterschiedlichen CO-Adsorptionsplätze auf der Pt(355)-Oberfläche ist der zusätzliche Beitrag bei etwa 290,10 eV extra gekennzeichnet. Dieses exemplarisch gezeigte Spektrum steht für alle C 1s-Spektren, die für unterschiedliche Silbermengen auf der Pt(355)-, der Pt(322)- und der Pt(111)-Oberfläche aufgenommen wurden. Es wurden zwar nicht immer die C 1s-Spektren bis zu einer Bindungsenergie von 291 eV aufgezeichnet, aber der Anstieg bis 290 eV ist immer erkennbar, wenn CO auf einer silberbelegten Oberfläche adsorbiert wurde. Bei der CO-Adsorption auf den sauberen Oberflächen wurde dieser Beitrag, auch bei hohem CO-Druck, nicht beobachtet.

Interessant ist dieser Beitrag insbesondere deswegen, da man hier ein schönes Beispiel eines elektronisch nicht abgeschirmten Zustandes im XP-Spektrum sieht. Hier ist die Lage des $2\pi^*$ -Orbitals des CO-Moleküls relativ zur Lage des Fermi-Niveaus des Silbers so, dass kein Elektronentransfer vom Silber in das $2\pi^*$ -Orbital stattfinden kann. Dadurch entsteht durch das Entfernen des Elektrons ein Ion. Dieses „zieht“ das entfernte Elektron leicht zurück, was zu einer Verringerung seiner kinetischen und damit zu einer Erhöhung der gemessenen Bindungsenergie führt. Dies kann man an der relativ hohen Bindungsenergie von 290,10 eV sehen.

In Abbildung 7.14 ist ein O 1s-Spektrum, diesmal für die Pt(322)-Oberfläche, von der CO-Adsorption bei 133 K auf 0,19 ML Ag gezeigt.

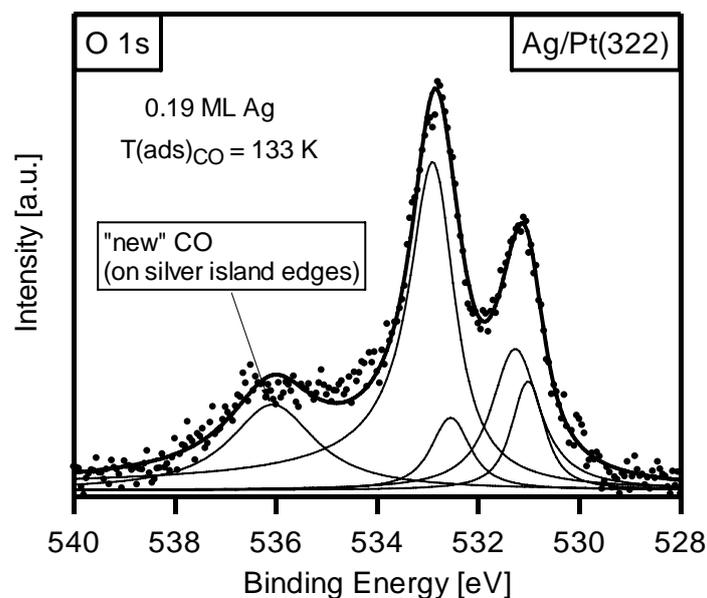


Abb. 7.14: O 1s-Spektrum nach der CO-Adsorption bei 133 K auf 0,19 ML Ag auf Pt(322). Mit eingezeichnet sind die angefitzten Linienprofile der einzelnen CO-Adsorptionsplätze.

Auch im O 1s-Spektrum ist ein zusätzlicher Beitrag bei 536 eV zu erkennen, der der CO-Adsorption auf Inselrändern zugeordnet werden kann. Diese Zuordnung, wie auch die im C 1s-Spektrum, geschah aufgrund der Beobachtung, dass in allen Bindungsenergiebereichen der entsprechende Beitrag bei Temperaturen bis 150 K (bei Pt(355) und 170 K bei Pt(322)) verschwindet (gezeigt für Pt(355) anhand von Ag 3d-XP-Spektren in Abbildung 7.15). Die „normale“ Desorptionstemperatur von CO von den gestuften und auch von der glatten Platinoberfläche liegt oberhalb 290 K, somit muss das CO vom Silber bzw. Silberinselrändern desorbieren.

In Abbildung 7.15 ist anhand von Ag 3d-Spektren, die während eines TPXPS-Experimentes von CO/Ag/Pt(355) aufgenommen wurden, gezeigt, dass der dort den CO-Molekülen auf Silberinselrändern entsprechende Beitrag (Schulter bei 368,30 eV; markiert durch einen schwarzen Pfeil) schon bis zu einer Temperatur von 150 K verschwindet.

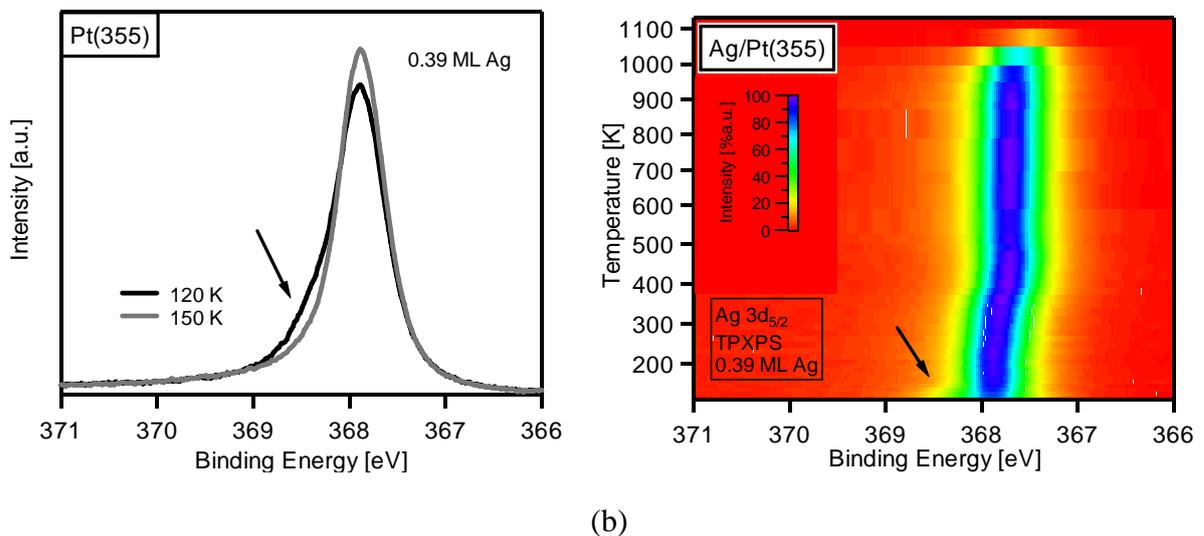


Abb. 7.15: (a) Ag 3d-Spektrum während eines TPXPS-Experimentes von CO/Ag/Pt(355) bei 120 (schwarz) und 150 (grau) K. (b) Density plot der O 1s-Peakintensität als Funktion der Temperatur von 120 – 1200 K. Blau bedeutet, dass eine hohe Intensität vorliegt; rot zeigt geringe Intensität an.

Die Ag 3d-Spektren sind in b) als Funktion der Temperatur in Form einer Farbkodierung ihrer Peakintensität aufgetragen („density plot“). Blau bedeutet hier, dass eine hohe Intensität vorliegt; rot zeigt geringe Intensität an.

Die quantitative Auswertung der C 1s-Spektren für die auf dem Silber gebundenen CO-Moleküle ist nicht durchgängig möglich, da die Spektren nicht immer im dafür notwendigen Bindungsenergiebereich gemessen wurden. Deshalb werden die in Abbildung 7.16 gezeigten O 1s-Daten, die im ausreichenden Bindungsenergiebereich gemessen wurden, qualitativ ausgewertet. Des Weiteren könnte man nur durch die relativ willkürliche Wahl des Skalierungsfaktors (als *on-top* angenommen, da CO auf Ag(221) [130] in *on-top*-Plätzen

gebunden ist) sowohl bei den C 1s- als auch den O 1s-Daten zu einer Bedeckungsangabe in ML kommen, weshalb eine solche Auswertung unterbleibt.

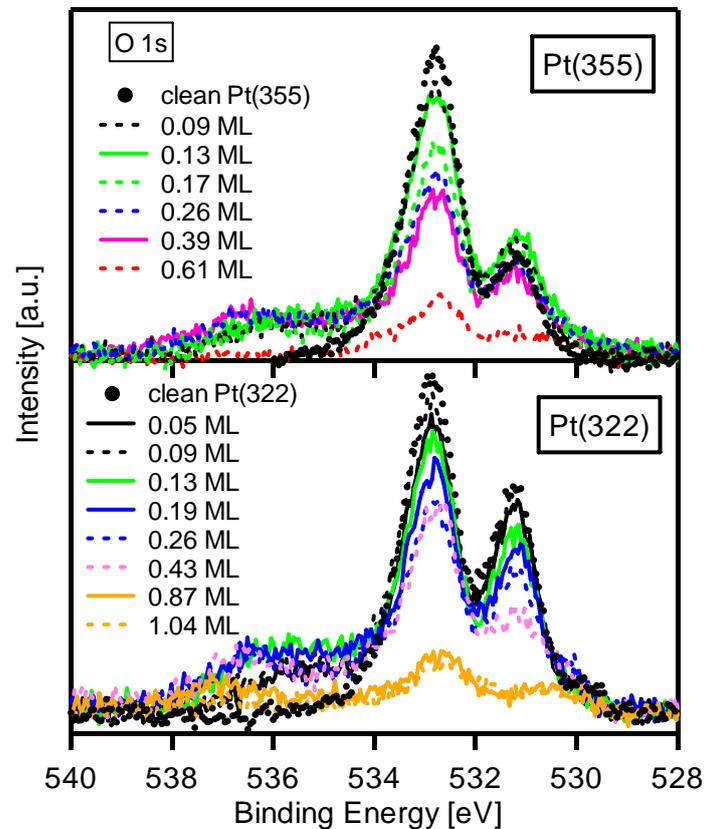


Abb. 7.16: O 1s-Spektren nach der CO-Adsorption bei 120 – 135 K auf unterschiedlichen Silbermengen auf Pt(355) (oben) und Pt(322) (unten).

Die Intensitätsskalen zeigen für beide Oberflächen den gleichen Bereich. Wie sich hier erkennen lässt, sind in den O 1s-XP-Spektren die Beiträge, die der CO-Adsorption auf der silberfreien Platinfläche einerseits und auf den Silberinselrändern andererseits entsprechen, besser getrennt als in den C 1s-Spektren. Im Bindungsenergiebereich von 528 – 534,5 eV sieht man die Beiträge der CO-Adsorption auf der silberfreien Platinfläche. Man kann dort eine Abnahme der Intensität mit Zunahme der Silbermenge für beide Oberflächen erkennen. Für höhere Bindungsenergien sieht man die CO-Adsorption auf den Silberinselrändern. In diesem Bindungsenergiebereich erkennt man einen Peak, sobald sich Silber auf der Oberfläche befindet; erst für die jeweils größte Silbermenge auf den beiden Oberflächen verliert dieser Peak an Intensität. Damit für diese Auswertung keine unnötigen Annahmen bezüglich der Peakform und des Skalierungsfaktors gemacht werden müssen, wird hier zur Analyse der Spektren lediglich einmal von 528 – 534,5 eV und einmal von 534,5 – 539 eV integriert. Das Ergebnis dieser aufgeteilten Integrale ist in Abbildung 7.17 zu sehen.

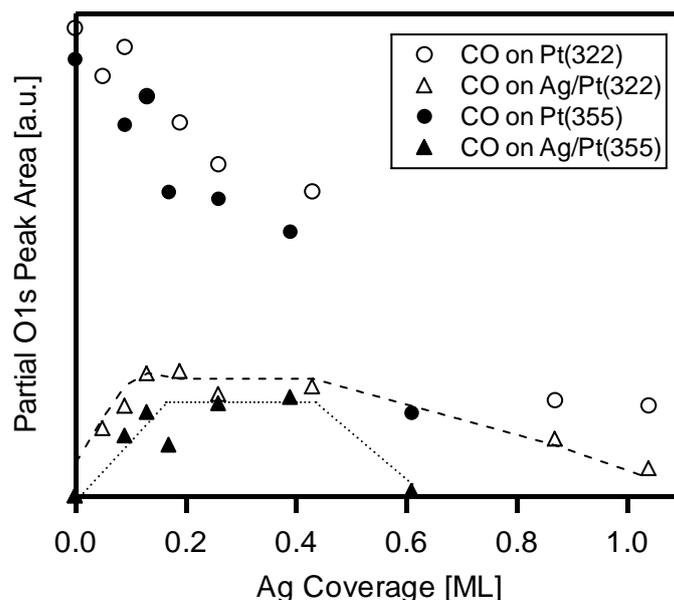


Abb. 7.17: Integral der O 1s-Peakfläche im Bindungsenergiebereich von 528 bis 534,5 eV (CO auf Pt) und von 534,5 bis 539 eV (CO auf Ag) als Funktion der Silberbedeckung auf Pt(322) (offene Symbole) und Pt(355) (ausgefüllte Symbole). Die gepunkteten und gestrichelten Linien sollen grob den Verlauf der Daten für die Adsorption auf den Silberinselrändern veranschaulichen.

Für die CO-Adsorption auf dem silberfreien Teil der jeweiligen Platinoberfläche sieht man den schon aus den CO-Titrationsexperimenten bekannten Verlauf: Je mehr Silber auf der jeweiligen Oberfläche aufgebracht wurde, desto weniger CO kann dort (auf der silberfreien Fläche) adsorbieren. Schon für kleine Mengen an Silber ist der Beitrag im O 1s-Spektrum, der der CO-Adsorption auf den Silberinselrändern zugeordnet wird, zu erkennen. Auf beiden Oberflächen hat man in etwa das gleiche Verhältnis von CO auf Pt und CO auf Ag. Für 0,1 ML Silber adsorbieren etwa 16 % des CO auf den Silberinselrändern; bei 0,4 ML Ag sind es ca. 36 %, was aber ausschließlich an der kleiner werdenden CO-Menge auf den Platinflächen liegt; der CO-Anteil auf dem Silber ändert sich nicht stark, was dafür spricht, dass sich das CO nicht auf dem kompletten Silber verteilt, sondern ausschließlich die Ränder besetzt. Für sehr große Silbermengen geht der CO-Anteil auf den Silberinselrändern gegen Null, da nun weniger Ränder vorhanden sind, weil die Inseln zusammenwachsen. Somit kann hierdurch die Beobachtung von S. Kneitz für das System CO/Ag/Ru(0001) [17] auch für die Systeme CO/Ag/Pt(355) und CO/Ag/Pt(322) bestätigt werden.

Dass die CO-Adsorption auf den Silberrändern nichts mit der Anwesenheit von Stufen auf der Platinoberfläche zu tun hat, konnte durch das Aufbringen von 0,09 ML Ag auf Pt(111) bei 300 K und der anschließenden CO-Adsorption bei 130 K gezeigt werden. In Abbildung 7.18 ist die Schulter im Ag 3d-XP-Spektrum nach der CO-Adsorption erkennbar.

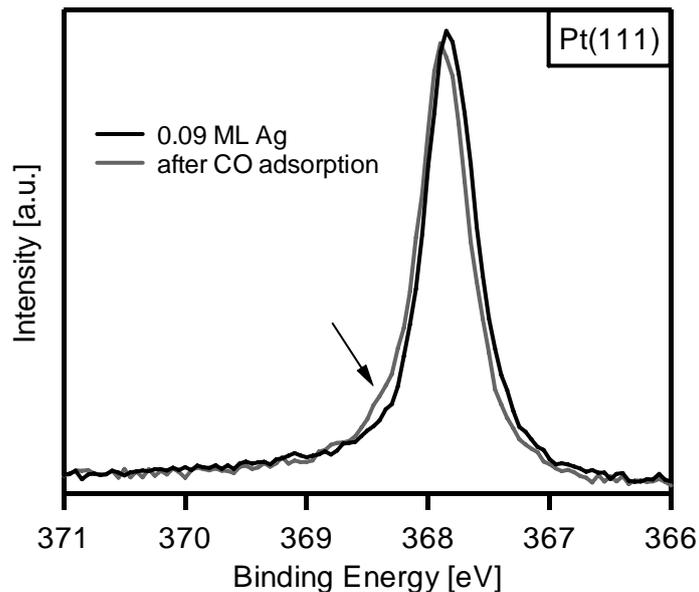


Abb. 7.18: Ag $3d_{5/2}$ -Spektren der sauberen Silberschicht (0,09 ML; schwarz) und nach der CO-Adsorption (grau).

Im Weiteren wird das auf Silberinselrändern adsorbierte CO aber nicht mehr betrachtet, da vorrangig das CO-Adsorptionsverhalten auf den Platinoberflächen interessiert. Da sich für die übrigen Beiträge in den C 1s-Spektren kein Einfluss ergeben hat, ob nun der Beitrag bei 290,10 eV „mitgefittet“ wurde oder nicht, wurde er zwar meistens mitberücksichtigt (um den Startpunkt der Besetzung dieses Zustandes zu erhalten), aber nicht in die quantitative Bestimmung der CO-Gesamtbedeckung miteinbezogen, da diese nur auf dem Platin adsorbiertes CO enthalten sollte. Weiteres zur CO-Adsorption auf den Silberinselrändern auf Pt(322) findet sich in der Diplomarbeit von R. Streber [127].

7.3.2 CO-Adsorption auf den silberfreien Stellen der gestuften Platinoberflächen

In diesem Kapitel soll der Einfluss des Silbers auf das Adsorptionsverhalten des Kohlenmonoxids auf den gestuften Platinoberflächen behandelt werden. In Abbildung 7.19 sind exemplarisch zwei CO-Adsorptionsexperimente auf einer Silberbedeckung von 0,20 und 0,19 ML auf Pt(355) und Pt(322) anhand von C 1s-Rohdaten gezeigt.

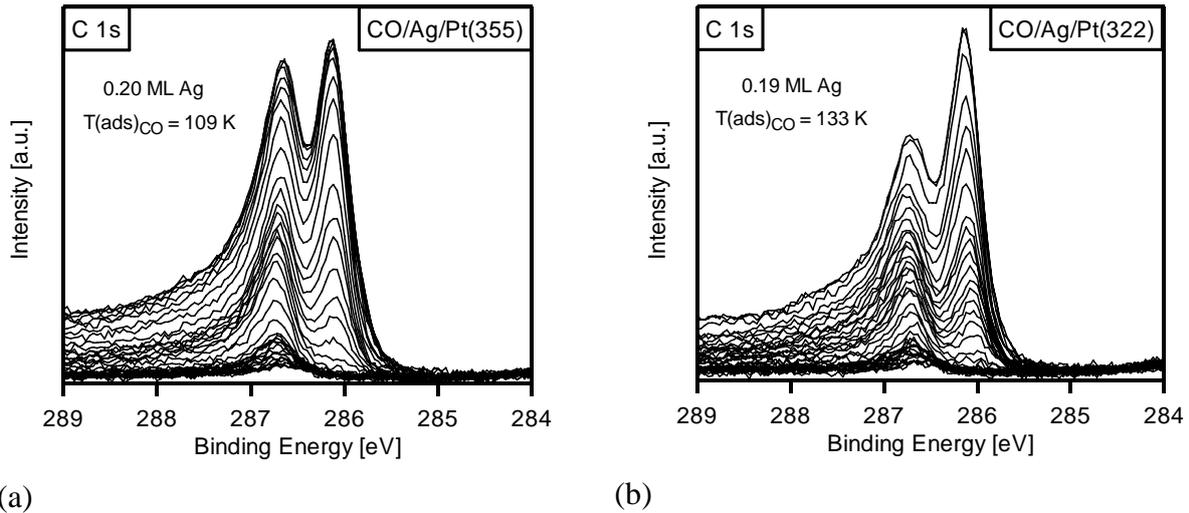


Abb. 7.19: C 1s-Spektren während der CO-Adsorption auf 0,20 ML Ag auf Pt(355) (a) und auf 0,19 ML Ag auf Pt(322) (b).

Vergleicht man diese Rohdaten mit denjenigen der CO-Adsorption auf den jeweiligen sauberen Oberflächen (siehe Kapitel 4), so erkennt man auf den ersten Blick die fehlende Besetzung der Stufenadsorptionsplätze.

Wie man schon anhand der gezeigten Flächen der C 1s-Spektren (siehe Abbildung 7.5 in Kapitel 7.2.2.1 zur CO-Titration mittels XPS) und in Abbildung 7.16 und 7.17 anhand der O 1s-Daten gesehen hat, nimmt die CO-Gesamtmenge, die auf den silberfreien Teilen der Platinoberflächen adsorbiert werden kann, mit zunehmender Silbermenge ab. Da es offensichtlich zu einer Veränderung des bedeckungsabhängigen Adsorptionsverhaltens durch das Silber kommt, sollen nun die einzelnen CO-Adsorptionsplätze der Reihe nach besprochen werden.

7.3.2.1 CO-Adsorption auf den Stufenplätzen der beiden Platinoberflächen

Da man für die verschiedenen Silbermengen unterschiedlich große, silberfreie Platinflächen auf den Oberflächen hat, sind die partiellen CO-Bedeckungen jeweils als Funktion der CO-Gesamtbedeckung aufgetragen. Durch diese Auftragung ist man unabhängig von leicht variierenden CO-Drücken in der Analysenkammer für verschiedene Messzeiten und erhält für jede CO-Gesamtbedeckung immer direkt die entsprechende Menge an CO auf dem jeweiligen Adsorptionsplatz.

In Abbildung 7.20 ist die CO-Adsorption auf den Platinstufen der Pt(355)- und der Pt(322)-Oberfläche, dekoriert mit unterschiedlichen Silbermengen, bei Temperaturen

zwischen 120 und 135 K (jeweilige Temperaturen für die verschiedenen CO-Adsorptionsexperimente) gezeigt.

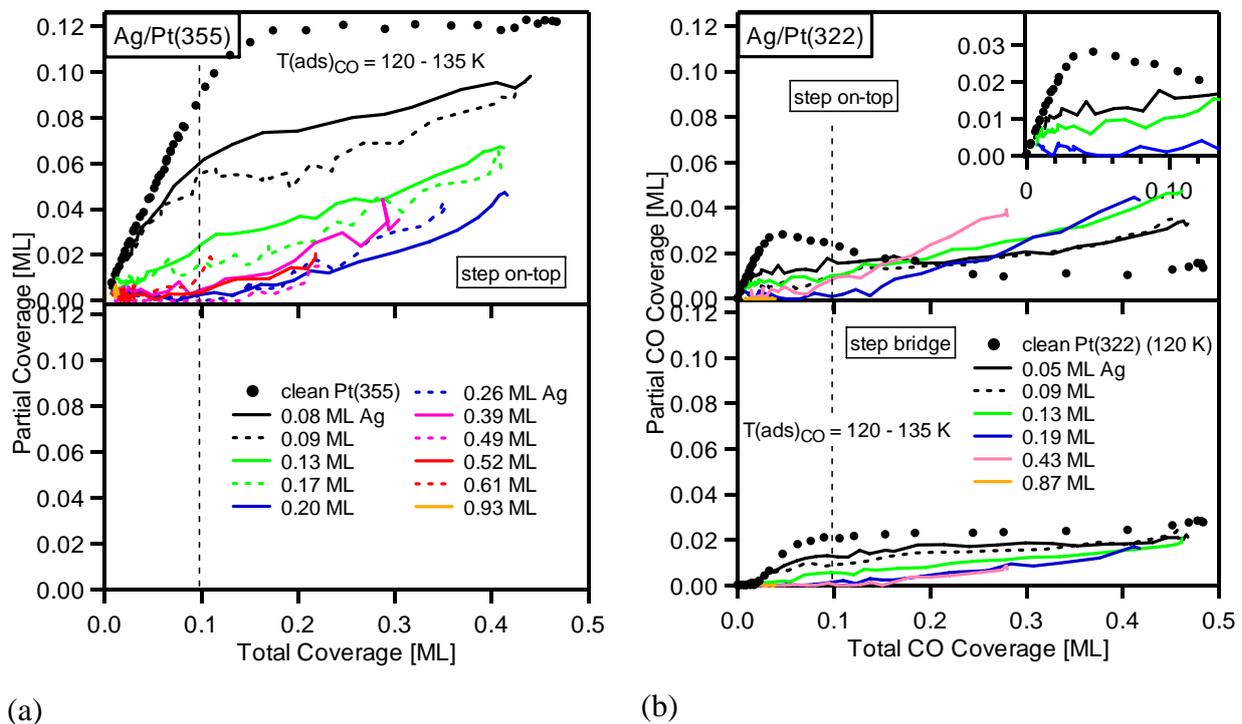


Abb. 7.20: (a) CO-Bedeckung des Stufe-on-top-Platzes auf Pt(355) als Funktion der CO-Gesamtbedeckung für verschiedene Silberschichten. (b) CO-Bedeckung des Stufe-on-top-(oben) und Stufe-bridge-Platzes (unten) auf Pt(322) als Funktion der CO-Gesamtbedeckung für verschiedene Silberschichten.

Auf die gestrichelten Linien bei einer CO-Gesamtbedeckung von 0,10 ML wird später eingegangen.

Für die Pt(355)- und die Pt(322)-Oberfläche sind jeweils gepunktet noch einmal die Adsorptionsverläufe, wie sie auf den sauberen Oberflächen vorkommen, eingezeichnet. Man erkennt für beide saubere Oberflächen das bekannte Verhalten; es werden für kleine Bedeckungen von Anfang an die Stufenplätze besetzt. Bei der Pt(322)-Oberfläche geschieht dies nach der Reihenfolge: *Stufe-on-top* vor *Stufe-bridge*. Bei einer Gesamtbedeckung von etwa 0,18 ML CO erreicht man auf der Pt(355)-Fläche eine Sättigung der Stufenadsorptionsplätze. Für die Pt(322)-Fläche erkennt man die aus Kapitel 5.3 bekannte Variation in der Bedeckung des *Stufe-on-top*-Platzes.

Sobald auch nur sehr kleine Silbermengen auf die Oberflächen aufgebracht werden, ändert sich das CO-Adsorptionsverhalten deutlich. Bis zu einer Silbermenge von 0,09 ML auf Pt(355) bleibt zwar die anfängliche Steigung der Kurven erhalten, die maximale CO-Bedeckung an den Stufen sinkt aber auf 0,09 ML. Dies entspricht immerhin noch 75 % der maximalen Stufenbedeckung an CO, obwohl man mit 0,09 ML Ag, ausgehend von 0,20 ML

Ag für eine Silbermonoreihe, nominell die Silbermenge für fast eine „halbe“ Monoreihe aufgebracht hat. Dies deutet darauf hin, dass zumindest bei Anwesenheit von CO-Molekülen das Silber nicht vollständig als Reihe an den (111)-Platinstufen angeordnet ist. Bei der Pt(322)-Oberfläche ist für kleine Silbermengen, bis 0,09 ML, die Steigung der Kurven für kleine CO-Gesamt mengen gleich wie bei der sauberen Oberfläche (wie dies für kleine Bedeckungen vergrößert in Abbildung 7.20 b) dargestellt ist), bei der Bedeckung des *Stufe-on-top*-Platzes gibt es für alle Silberschichten kein bedeckungsabhängiges Maximum mehr. Vielmehr beobachtet man ein langsames Ansteigen der Bedeckung, bis bei Sättigungsbedeckung ein Wert von 0,04 ML (Maximum der Bedeckung auf der sauberen Oberfläche in diesem Temperaturbereich) erreicht wird. Im Fall der *Stufe-bridge*-Plätze ändert sich die Kurvenform durch das Aufbringen von Silber für kleine CO- und Ag-Mengen nicht. Die CO-Endbedeckung dieses Bindungsplatzes bleibt für Silbermengen bis 0,09 ML annähernd gleich (0,02 bis 0,03 ML CO). Dies deutet darauf hin, dass sich zumindest für hohe CO-Bedeckungen das Silber nicht direkt an den Platinstufen befindet, wo es die CO-Adsorption behindern könnte.

Auf der Pt(355)-Oberfläche beobachtet man für steigende Silbermengen bis 0,20 ML ein stetiges Absinken der CO-Bedeckung des *Stufe-on-top*-Platzes für kleine CO-Gesamtbedeckungen (bis 0,13 ML CO), bis kein CO mehr auf den Platinstufen gesehen wird. Ab einer CO-Gesamtbedeckung von 0,13 ML werden aber wieder *Stufe-on-top*-Plätze mit CO besetzt; als Endbedeckung wird für 0,20 ML Ag immerhin noch ein Wert von 0,05 ML CO erreicht. Dies spricht dafür, dass sich das Silber während der Präparation bei 300 K auf der Pt(355)-Oberfläche tatsächlich in einer relativ perfekten Monoreihe an den Stufen angeordnet hat (und dadurch die Platinstufen für die CO-Adsorption passiviert), es aber für steigende CO-Bedeckungen umgeordnet wird. Man hat also für große CO-Mengen auf der Oberfläche vermutlich Silber angeordnet in Halbinseln an den Platinstufen vorliegen.

Bei der Pt(322)-Oberfläche werden ebenfalls bei einer Silbermenge von 0,19 ML ab einer CO-Gesamtbedeckung von 0,13 ML wieder die Stufenplätze besetzt. Die maximalen CO-Bedeckungen beider Stufenplätze erreichen auch für diese Silbermenge noch die Werte, die bei dieser Adsorptionstemperatur erreicht werden können. Die Bedeckung des *Stufe-on-top*-Platzes erreicht sogar noch für eine Silbermenge von 0,43 ML die 0,04 ML CO; die Bedeckung des *Stufe-bridge*-Platzes hingegen erreicht mit 0,01 ML CO nicht mehr den maximalen Wert. Dies deutet darauf hin, dass Silber bis zu 0,19 ML für CO-Sättigungsbedeckung wahrscheinlich komplett von den Platinstufenreihen weg geschoben

wird; die Menge von 0,43 ML Ag hingegen ist offensichtlich zu groß, als dass überhaupt kein Einfluss zumindest auf die Besetzung der *Stufe-bridge*-Plätze beobachtbar ist.

7.3.2.2 CO-Adsorption auf den Terrassenplätzen der beiden Platinoberflächen

Das CO-Adsorptionsverhalten auf den Terrassen ist in Abbildung 7.21 gezeigt.

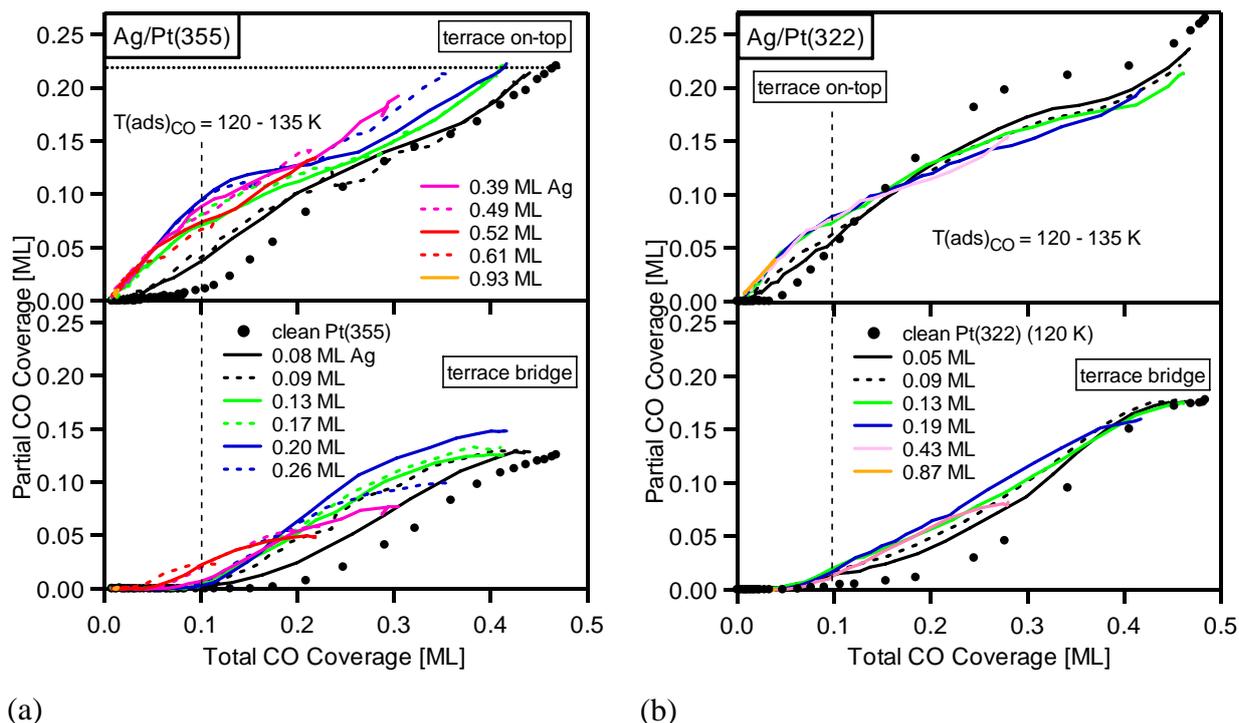


Abb. 7.21: CO-Bedeckung der Terrassenplätze als Funktion der CO-Gesamtbedeckung für verschiedene Silberschichten auf Pt(355) (a) und Pt(322) (b).

Auch hier sind wieder die Kurven des Adsorptionsverhaltens auf den silberfreien Oberflächen gepunktet zum Vergleich mit eingezeichnet. Bei der Pt(355)-Oberfläche wird der *Terrasse-on-top*-Platz für steigende Silbermengen schon für kleinere CO-Bedeckungen besetzt als bei der sauberen Oberfläche. Ab 0,13 ML Ag wird der *Terrasse-on-top*-Platz schon ab Beginn der CO-Adsorption besetzt. Bis zu einer Silbermenge von 0,26 ML bleibt die CO-Sättigungsbedeckung im *Terrasse-on-top*-Platz konstant auf dem Wert von 0,22 ML (wie durch die dünne gepunktete Linie in Abbildung 7.21 a) oben angedeutet) der silberfreien Oberfläche. Auf den ersten Blick ist dies nicht verständlich, da durch die abgeschiedene Silbermenge die freie Platinfläche immer kleiner wird. Die gleich bleibende *Terrasse-on-top*-Platzbedeckung lässt sich dadurch erklären, dass das CO trotz abgeschiedenem Silber weiterhin die *Stufe-on-top*-Plätze besetzt, man im C 1s-XP-Spektrum jedoch die Beiträge

nicht mehr nach Platinstufen- und Platinterrassenatom unterscheiden kann. Dies lässt sich anhand des d-Band-Modells plausibel zeigen: Durch die Anlagerung der Silberatome direkt an die Platinstufenatome werden letztere elektronisch weitgehend abgesättigt. Dies führt dazu, dass CO-Moleküle, die auf solchen *Stufe-on-top*-Plätzen adsorbieren, eine sehr ähnliche chemische Umgebung vorfinden, wie es bei einem Terrassenplatinatom der Fall wäre. Das CO-Molekül „sieht“ ein Platinatom, das von neun Nächsten-Nachbar-Atomen umgeben ist. Die Adsorption von CO auf Platinstufenatomen, an die eine Monoreihe Silber angelagert ist, wird auch von Gambardella [36,54] für die Pt(997)-Oberfläche in STM-Bildern beobachtet. Dies wurde dort auch für kleinere Silbermengen (0,06 ML) getestet. Es wurde beobachtet, dass die CO-Adsorption auf Platinstufenatomen startet, die silberfrei sind; erst für größere CO-Mengen werden dann auch die Platinstufenatome, die mit Silber koordiniert sind, besetzt. Für die Pt(355)-Oberfläche gilt dies (die bevorzugte Besetzung der silberfreien Platinstufenatome) auch für Silbermengen bis zu 0,09 ML und einer CO-Gesamtbedeckung von 0,13 ML. Für steigende Silbermengen wird eine gleichzeitige Besetzung der silberfreien und der silberdekorierten Platinstufenatome beobachtet.

Bei der Pt(322)-Oberfläche scheint es auch so zu sein, dass für kleine CO-Gesamtbedeckungen bis zu einer Silbermenge von 0,13 ML zuerst die *Stufe-on-top*-Plätze besetzt werden, die kein Silber als Nachbar haben. Dort lässt sich aber aufgrund der sehr geringen CO-Bedeckung dieses Adsorptionsplatzes schlechter eine Aussage treffen.

Für die Besetzung des *Terrasse-on-top*-Platzes auf der Pt(322)-Oberfläche (siehe Abbildung 7.21 b)) wird ein anderes Verhalten als für Pt(355), beobachtet. So sinkt die maximale Bedeckung dieses Bindungsplatzes bei CO-Sättigungsbedeckung auch schon für kleinste Silbermengen. Dies spricht gegen ein CO-Molekül, welches auf einem durch Silber abgesättigten Platinstufenatom adsorbiert ist („elektronische Veränderung des *Stufe-on-top*-Platzes“) und deswegen im C 1s-XP-Spektrum bei der Bindungsenergie des *Terrasse-on-top*-Platzes Intensität aufweist. Die Besetzung der *Terrasse-on-top*-Plätze startet auf der Pt(322)-Oberfläche für steigende Silbermengen bei kleineren CO-Gesamt mengen verglichen mit der silberfreien Oberfläche. Dies kann aber bei der Pt(322)-Oberfläche verschiedene Gründe haben: Entweder es liegt hier, wie bei den (111)-Stufen, eine elektronische Veränderung der Platinstufenatome zu „Terrassenatomen“ (im C 1s-XPS) vor, was für die CO-Sättigungsbedeckung nicht mehr vorliegt, da dort das Silber vollständig von den Platinstufen entfernt wurde; oder die Platinstufenatome werden, sobald Silber neben ihnen gebunden ist, nicht mehr besetzt, was zu einer früheren (für kleinere CO-Gesamtbedeckungen beginnenden) Besetzung der *Terrasse-on-top*-Plätze führt. Für die Silberabscheidung auf Pt(100) [126]

wurde eine adsorbatinduzierte Rekonstruktion der (100)-Oberfläche ((5×20)-Rekonstruktion) beobachtet. Es wäre auch eine Änderung der Anordnung der (100)-Stufen der Pt(322)-Oberfläche („Herausziehen“ einzelner Atome) durch das angelagerte Silber denkbar, die dazu führt, dass das CO nicht mehr auf solchen Platinatomen adsorbiert.

Die Bedeckung des *Terrasse-bridge*-Platzes bleibt auf Pt(355) mit 0,13 ML konstant bis zu einer Silbermenge von 0,20 ML, wobei gerade der Wert für die 0,20 ML Ag mit 0,15 ML CO im *Terrasse-bridge*-Platz etwas höher, aber immer noch im Rahmen des Fehlers liegt. Die CO-Bedeckung im *Terrasse-bridge*-Platz auf der Pt(322)-Oberfläche bleibt ebenso konstant auf dem Wert der silberfreien Oberfläche (0,18 ML; auch hier leichte Abweichung der Bedeckung für 0,19 ML Ag um 0,02 ML CO). Dies bedeutet, dass die CO-Bedeckungen in den *Terrasse-bridge*-Plätzen keinerlei Einfluss der steigenden Silberbedeckungen bis 0,20 ML zeigen. Es scheint also möglich zu sein, dass ein CO-Molekül auch in direkter Nähe der Silberatome noch *Terrasse-bridge*-Plätze besetzen kann. Für die CO-Adsorption auf silberfreien, gestuften Oberflächen zeigt sich für eine Verringerung der Terrassenbreite, wie Xu et al. [5] durch direkten Vergleich von Pt(335) und Pt(112) gezeigt haben, eine damit einhergehende Verringerung der *Terrasse-bridge*-Platzbedeckung.

Hier zeigt die Verkleinerung der zur Verfügung stehenden Terrassenfläche auf beiden gestuften Oberflächen zuerst keinen Einfluss in der Bedeckung der *Terrasse-bridge*-Plätze und unterscheidet sich damit gravierend von dem CO-Adsorptionsverhalten ohne die Anwesenheit von Silber.

Die C 1s-Spektren der CO-Adsorption auf den silberfreien Teilen beider Oberflächen lassen sich also durch eine Verschiebung der Ag-Atome bei großer CO-Bedeckung erklären: Auf Pt(355) werden die Silberatome von der Anordnung entlang der Stufen (Silbereihen) zu Halbinseln, die sich an den Stufenreihen anordnen, verschoben. Auf Pt(322) geht diese Verschiebung bis zur Ausbildung kompletter Silberinseln auf den Terrassen. Dieser Erklärungsansatz wird im folgenden noch durch weitere Daten untermauert.

7.3.3 Vergleich der CO-Besetzungsverhältnisse für kleine CO-Mengen

7.3.3.1 Verhalten auf Pt(355)

Hier soll nun für ausgewählte Silber- und CO-Bedeckungen das CO-Adsorptionsverhalten, wie es im C 1s-XP-Spektrum nachvollzogen werden kann, anhand einfacher Kugelmodelle anschaulich gemacht werden. Angefangen wird mit einer CO-Gesamtbedeckung kleiner 0,10 ML CO für Ag/Pt(355), da hier noch keine *Terrasse-bridge*-Plätze mit CO besetzt werden und man somit nur zwei Adsorptionsplätze berücksichtigen muss. Das bedeutet, man bewegt sich in den Abbildungen 7.20 a) und 7.21 a) jeweils links von der eingezeichneten gestrichelten Linie. In Abbildung 7.22 sind die CO-Bedeckungen der einzelnen

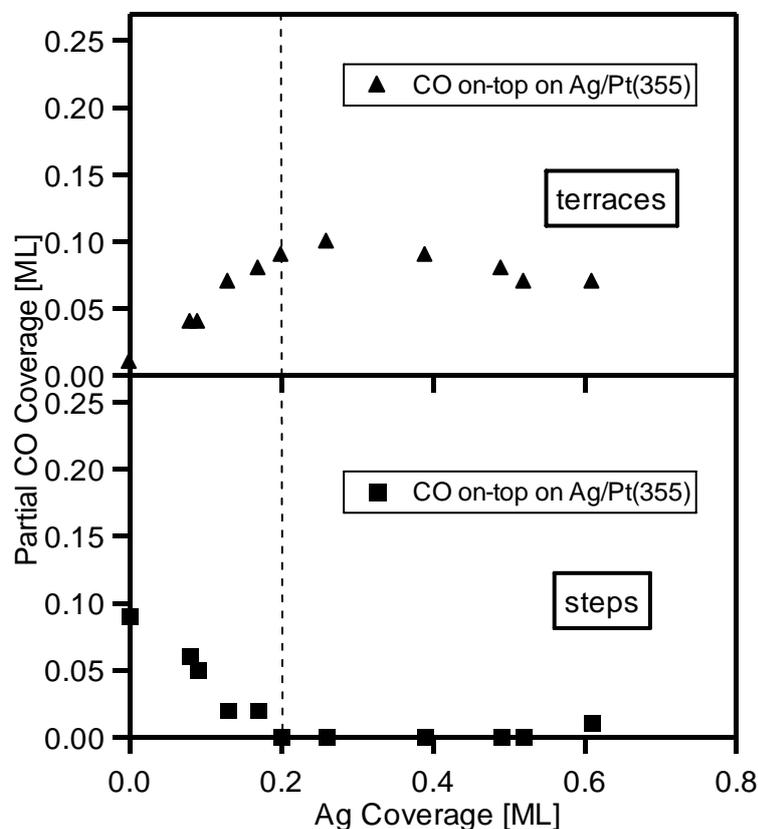


Abb. 7.22: CO-Bedeckungen auf den Terrasse-on-top-Plätzen (oben) und auf den Stufe-on-top-Plätzen (unten) auf Pt(355) als Funktion der Silbermenge für eine CO-Gesamtbedeckung von etwa 0,10 ML.

Adsorptionsplätze als Funktion der Silbermenge bei einer CO-Gesamtbedeckung von etwa 0,10 ML gezeigt. Besprochen wird diese Abbildung zusammen mit Abbildung 7.23.

In Abbildung 7.23 ist ein Kugelmodell gezeigt, welches das CO-Adsorptionsverhalten bei 0,10 ML CO-Gesamtbedeckung beschreibt. Für dieses, sowie alle weiteren hier gezeigten

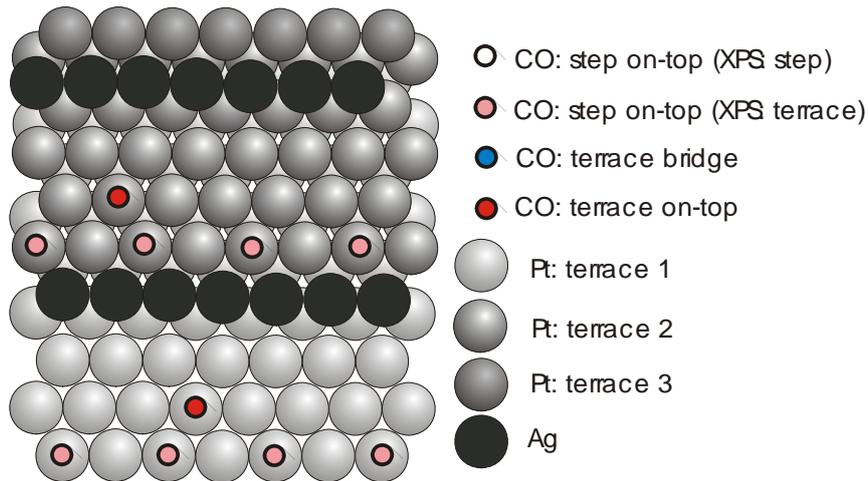


Abb. 7.23: Kugelbild für die Anordnung der CO-Moleküle und der Silberatome auf Pt(355) für kleine CO- und Silbermengen.

Kugelmodelle gilt, dass die Anordnung der CO-Moleküle auf den Terrassen willkürlich ist und lediglich einen Eindruck über die gemeinsame Anordnung der Ag-Atome und der CO-Moleküle gewonnen werden soll.

Durch die Anordnung des Silbers unten entlang der Platinstufen, wie es der Energetik auf einer (111)-gestuften Platinoberfläche entspricht ($\Delta E(\text{untere Stufenkante} - \text{Terrasse}) = 540 \text{ meV}$ [36]), ist der elektronische Einfluss des Silbers auf die ehemaligen Platinstufenatome so groß, dass die Silberatome wie normale „Nächste-Nachbarn“ erscheinen. Dadurch hat ein ehemaliges Platinstufenatom anstatt seiner sieben Nachbaratome nun, ebenso wie ein „Platinterrassenatom“, neun (oder mindestens acht, wenn die Silberreihe gerade dort endet) Nachbaratome. Somit gibt es CO-Moleküle, die zwar auf den „alten“ Platinstufen sitzen (in Abbildung 7.23 rosa dargestellt), im C 1s-Spektrum hingegen durch die elektronische Absättigung der Platinstufen nicht mehr von Kohlenmonoxid, welches auf den *Terrasse-on-top*-Plätzen gebunden ist, unterscheidbar sind. Man beobachtet in Abbildung 7.22 bei einer Gesamtbedeckung von 0,10 ML CO mit zunehmender Silbermenge eine Abnahme des C 1s-Beitrags bei 286,43 eV (CO auf *Stufe-on-top*) und eine genau gegenläufige Zunahme des Beitrags bei 286,80 eV (*Terrasse-on-top*). Für die Silbermenge, die für die Ausbildung einer (nahezu) perfekten Monoreihe benötigt wird (0,20 ML Ag), ist keine Intensität (siehe Abbildung 7.22) des XPS-Beitrags bei 286,43 eV mehr beobachtbar, wohingegen bei dem der Terrassenadsorption zugeordneten XPS-Signal eine relative, maximale CO-Besetzung vorhanden ist. Für noch größere Silbermengen nimmt auch dort die Bedeckung ab, da nun die silberfreien Platinterrassen zunehmend kleiner werden.

7.3.3.2 Verhalten auf Pt(322)

Das CO-Adsorptionsverhalten auf der Pt(322)-Oberfläche, die mit verschiedenen Mengen Silber vorbelegt ist, soll nun analog besprochen werden. Dazu sind in Abbildung 7.24 zusätzlich zu den in Abbildung 7.22 gezeigten Daten der Pt(355)-Fläche noch die Bedeckungen der einzelnen Adsorptionsplätze für Pt(322) als Funktion der Silbermenge aufgetragen.

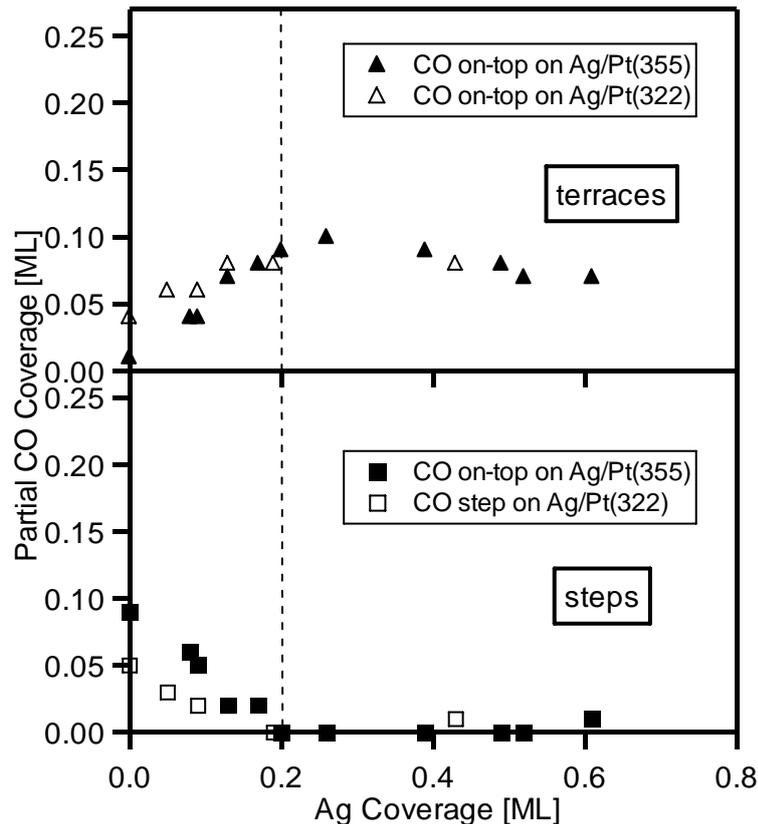


Abb. 7.24: CO-Bedeckungen der Stufen- (unten) und Terrassenplätze (oben) als Funktion der Ag-Menge für Pt(355) (ausgefüllte Symbole) und Pt(322) (offene Symbole) für eine CO-Gesamtbedeckung von etwa 0,10 ML.

Für Silbermengen von Null bis zur Monoreihe sieht man einen leichten Anstieg der *Terrasse-on-top*-Bedeckung und auf den Stufen einen Abfall von 0,05 ML auf 0 ML CO. Die weitere Besprechung von Abbildung 7.24 wird für Pt(322) im weiteren ebenfalls mit Abbildung 7.25 gemeinsam durchgeführt.

In Abbildung 7.25 ist ein einfaches Kugelmodell für die silberbelegte Pt(322)-Oberfläche mit einer CO-Gesamtbedeckung von etwa 0,10 ML gezeigt. Auch hier wurden die Silberatome gemäß dem pseudomorphen Wachstum wieder in die Oktaederlücken gesetzt, was aber aufgrund der anderen Schnittrichtung zur Herstellung der gestuften Oberfläche auf der Pt(322)-Oberfläche zu einer „anderen“ Koordination der Silberatome führt:

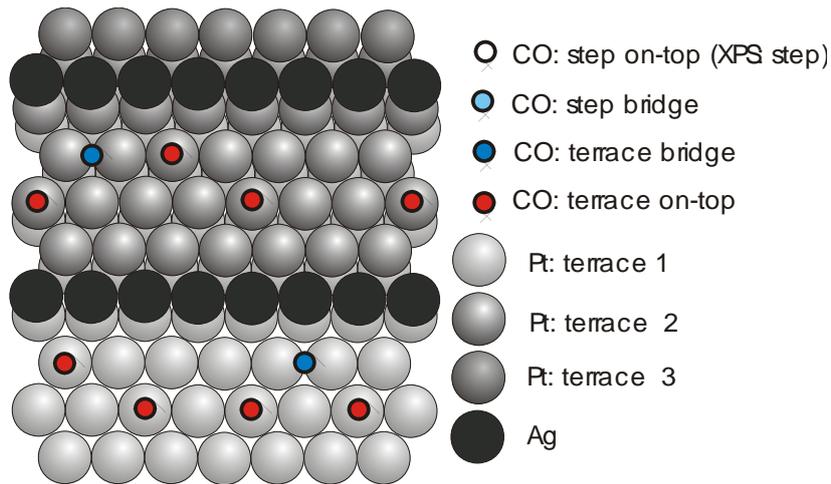


Abb. 7.25: Kugelbild für die Verteilung der CO-Moleküle und Silberatome für kleine CO- und Silber-Mengen auf Pt(322).

Hier sind zwei Platinatome der letzten teilweise verdeckten Terrassenreihe und ein Platinatom der vorletzten komplett freiliegenden Terrassenreihe involviert, während dies bei den Oktaederlücken neben den (111)-Stufen auf Pt(355) genau andersherum angeordnet ist. Dies bedeutet, dass die chemische Umgebung (hier gegeben als die jeweilige Anzahl der Nächste-Nachbar-Atome) für die kristallographisch gesehen gleichen Muldenplätze durch unterschiedliche Stufenorientierung leicht verschieden ist.

Für eine CO-Gesamtbedeckung von 0,10 ML erkennt man in Abbildung 7.24 ein Absinken der Besetzung der Stufenplätze schon für die kleinste aufgebrauchte Silbermenge (0,05 ML), im Gegenzug erhöht sich die Besetzung der *Terrasse-on-top*-Plätze. Dies kann dahingehend gedeutet werden, dass auch hier ähnlich der Pt(355)- und Pt(997)-Oberfläche [36] die Platinatome der Stufenanteile, an denen kein Silber sitzt, für die CO-Adsorption günstiger scheinen. Da auf der Pt(322)-Oberfläche aber schon für den silberfreien Fall wesentlich weniger CO in diesen *Stufe-on-top*-Plätzen adsorbiert, sieht man hier den relativen Einfluss von, auch nur sehr wenig, Silber deutlicher (da die CO-Bedeckung halbiert wird) als auf der Pt(355)-Oberfläche.

Die Reihenfolge, in der CO die vorhandenen Adsorptionsplätze auf der sauberen Pt(322)-Oberfläche einnimmt folgt dieser Tendenz: *Stufe-on-top* vor *Stufe-bridge* vor *Terrasse-on-top* vor *Terrasse-bridge*. Diese Reihenfolge ändert sich schon für kleinste Silbermengen. Die „fehlende“ CO-Menge, die auf den *Stufe-on-top*- und *Stufe-bridge*-Plätzen weniger adsorbiert, wird durch eine Zunahme der Besetzung des *Terrasse-on-top*-Platzes ausgeglichen. Somit kann zumindest für den *Stufe-bridge*-Platz eine elektronische Veränderung im C 1s-Spektrum hin zu einem *Terrasse-bridge*-Platz ausgeschlossen werden und man kann hier von einem tatsächlichen Platzwechsel ausgehen. Als eventuell in Betracht

zu ziehender Grund hierfür könnte die schon erwähnte Änderung der Anordnung der (100)-orientierten Platinstufen sein. Eine „elektronische Veränderung“ (im C 1s-XP-Spektrum beobachtete) der Platinstufenatome in Terrassenatome, wie sie auch für CO-Sättigungsbedeckung auf der silberbelegten Pt(355)-Oberfläche beobachtet wurde, lässt sich für die Pt(322)-Oberfläche für kleine CO-Bedeckungen auf den *Stufe-on-top*-Plätzen weder bestätigen noch widerlegen. Wie schon erwähnt, kann dies aber für die *Stufe-bridge*-Plätze ausgeschlossen werden. Gambardella hat für die Sauerstoffadsorption auf Pt(779) (mit (100)-Stufen) durch STM-Untersuchungen festgestellt, dass sobald eine Monoreihe Silber auf dieser Oberfläche abgeschieden wurde, sich keine Sauerstoffatome auf der ehemaligen Platinstufenreihe finden lassen [54]. Für CO wurde dies bei (100)-Stufen leider nicht untersucht. Aufgrund dieser beiden Anhaltspunkte (Änderung der Stufenanordnung und STM-Untersuchungen für Sauerstoffatome auf Pt(779)) wurden in Abbildung 7.25 keine CO-Moleküle auf die ehemaligen Stufenreihen gesetzt. Ein eindeutiger Beweis für diese Platzbesetzung kann hier aber nicht erbracht werden. Dies könnte nur durch STM-Untersuchungen geklärt werden.

7.3.4 Vergleich der CO-Besetzungsverhältnisse für Sättigungsbedeckung

Die Besetzungsverhältnisse für CO-Sättigungsbedeckung sind in Abbildung 7.26 für beide Oberflächen als Funktion der Silbermenge vergleichend zusammengestellt. Im oberen Abschnitt sind die CO-Gesamtbedeckungen, im unteren Abschnitt die Stufen- und Terrassenbedeckung gegen die Silbermenge aufgetragen.

Die CO-Gesamtbedeckung nimmt für beide Platinoberflächen gleichermaßen mit steigender Silbermenge ab. Für Pt(355) erkennt man das Absinken der CO-Stufenbedeckung bis ein Plateau bei 0,20 ML Ag erreicht wird. Ein weiteres Absinken wird erst für Silberbedeckungen größer 0,5 ML beobachtet. Die CO-Bedeckung auf den Terrassen der Pt(355)-Oberfläche bleibt ebenfalls bis zu einer Silbermenge von 0,20 ML konstant. Als Erklärung dient die elektronische Veränderung der Platinstufenatome in den Terrassenatomen gleichwertige Platinatome.

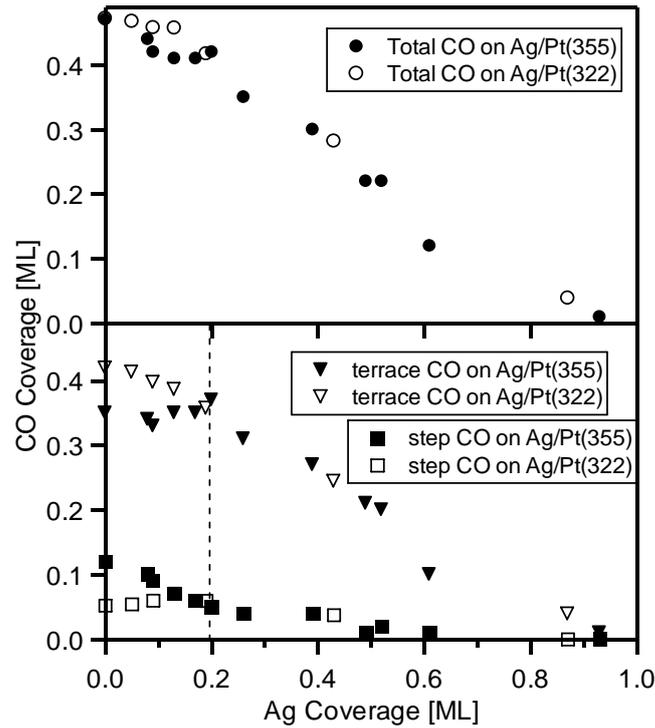


Abb. 7.26: CO-Gesamtbedeckung (oben) und Terrassen- und Stufenbedeckung (unten) als Funktion der Silbermenge für Pt(355) (ausgefüllte Symbole) und Pt(322) (offene Symbole).

In Abbildung 7.27 sind die Bedeckungen aufgeschlüsselt nach den einzelnen Adsorptionsplätzen gezeigt.

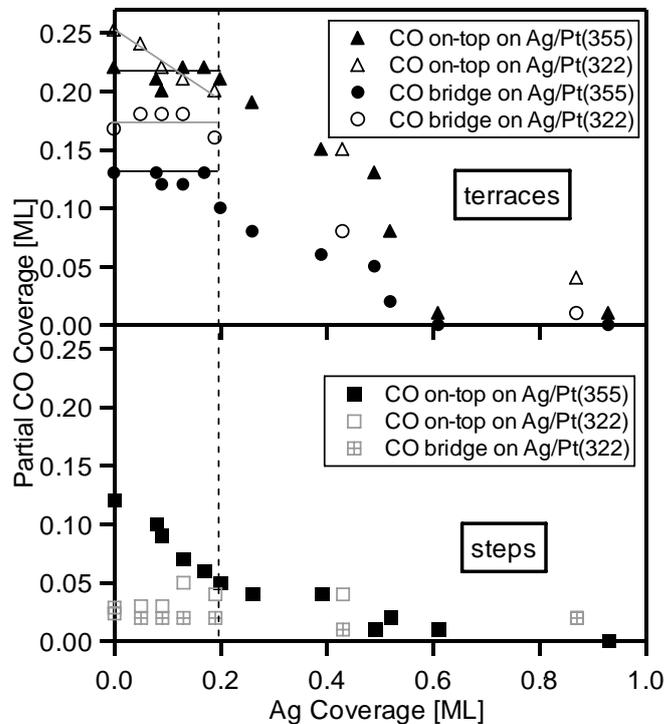


Abb. 7.27: CO-Bedeckung der Terrasse-on-top- und Terrasse-bridge-Plätze (oben) und der Stufenplätze (unten) als Funktion der Silbermenge auf Pt(355) (ausgefüllte Symbole) und Pt(322) (offene Symbole).

Die beiden Stufenplätze auf der Pt(322)-Fläche zeigen beide eine relativ konstante, aber recht kleine, Bedeckung bis zu einer Silbermenge von 0,43 ML. Die Besetzung der *Terrasse-bridge*-Plätze beider Oberflächen bleibt bis 0,20 ML Ag konstant auf dem Wert der jeweiligen silberfreien Oberfläche. Die CO-Menge in *Terrasse-on-top*-Plätzen der Pt(355)-Oberfläche bleibt ebenfalls konstant bis 0,20 ML Ag, was durch die elektronische Veränderung der ehemaligen Stufenatome kommt. Die Zunahme der Silbermenge auf der Pt(322)-Oberfläche spiegelt sich direkt in der Abnahme der Bedeckung der *Terrasse-on-top*-Plätze wider.

In Abbildung 7.28 ist ein Kugelbild für die Verhältnisse bei CO-Sättigungsbedeckung auf der mit Silber vorbelegten Pt(355)-Oberfläche gezeigt.

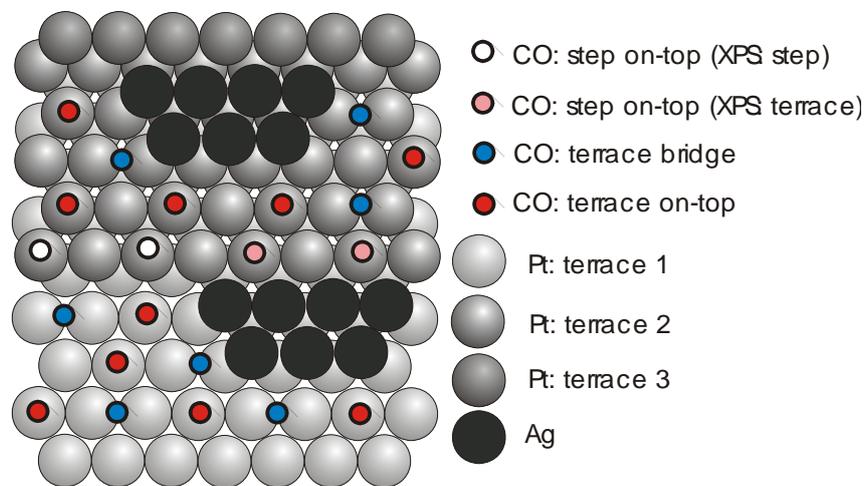


Abb. 7.28: Kugelbild für die Anordnung der CO-Moleküle und Silberatome für CO-Sättigungsbedeckung auf Pt(355).

Die mit 50 % der Sättigungsbedeckung der sauberen Platinoberfläche noch sehr hohe Bedeckung der Stufenplätze spricht gegen eine perfekt ausgebildete Ag-Monoreihe. Eher scheint es so zu sein, dass eine Umordnung der Silberatome auf den Platinterrassen stattfindet. Eine Betrachtung der Energetik der verschiedenen Prozesse, die in einer solchen Umorientierung involviert wären, ergibt folgendes Bild: Wie Davies et al. [60] anhand der Sublimationsenergie von Silber und der Ag-TPD-Auswertung bestimmt haben, beträgt der Energieunterschied zwischen Ag-Ag- und Pt-Ag-Wechselwirkungen für das System Ag/Pt(355) 25 kJ/mol. Demgegenüber steht der Bindungsenergieunterschied von 33,5 kJ/mol zwischen CO-Molekülen, die (anhand CO-TPD-Messungen für Sättigungsbedeckung ermittelt) an Stufen oder Terrassen gebunden sind. In einer so einfach gehaltenen Rechnung ergibt sich ein Energiegewinn von 8,5 kJ/mol, wenn die CO-Moleküle teilweise Silberatome von Platinstufenatomen verdrängen und dafür die energetisch günstigeren „reinen“ Stufenplätze besetzen. Die Korrugationsenergie für den Platzwechsel (Diffusionsenergie)

von Silberatomen auf Pt(997) [36] fällt mit 2,24 kJ/mol vermutlich auch auf Pt(355) nicht sehr stark ins Gewicht. Dies bedeutet, es sollte aus energetischer Sicht für die gesamte Anordnung aller Atome und CO-Moleküle auf der Pt(355)-Oberfläche günstiger sein, wenn sich die Silberatome in Halbinseln auf den Terrassen anordnen und es somit mehreren CO-Molekülen ermöglichen, die Stufenplätze einzunehmen. Es scheint für diese adsorbatinduzierte (CO-induzierte) Reorganisation allerdings ein gewisser „CO-Druck“ notwendig zu sein, da die Platzwechsel erst ab einer CO-Gesamtbedeckung von 0,13 ML beobachtbar sind.

Analog zur Pt(355)-Oberfläche soll für die Pt(322)-Oberfläche das CO-Adsorptionsverhalten für CO-Sättigungsbedeckung anhand eines Kugelbildes (gezeigt in Abbildung 7.29) besprochen werden.

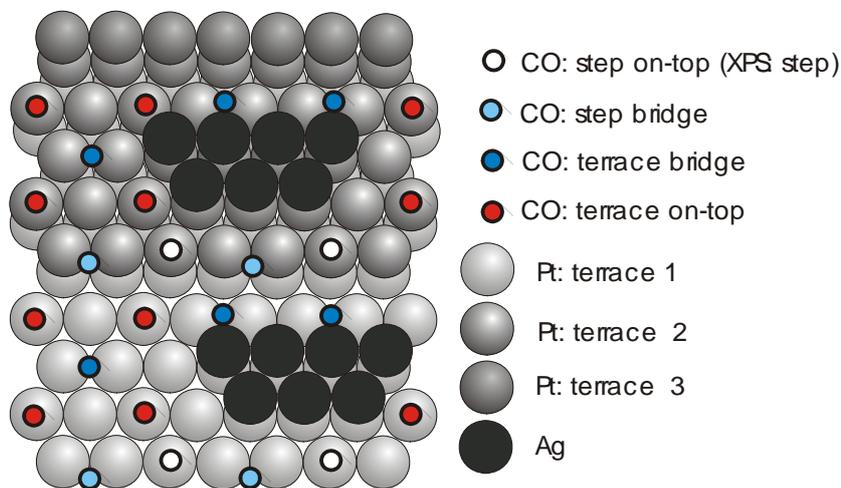


Abb. 7.29: Kugelbild für die Anordnung der CO-Moleküle und Silberatome für CO-Sättigungsbedeckung auf Pt(322).

Die Besetzung der Platinstufen mit der bei dieser CO-Adsorptionstemperatur maximal möglichen Bedeckung der Stufenplätze spricht dafür, dass die Silberatome für CO-Sättigungsbedeckung vollständig von den Platinstufenreihen entfernt worden sind. Die gleichgroße Bedeckung der *Terrasse-bridge*-Plätze mit 0,13 ML Ag wie auf den silberfreien Terrassen spricht dafür, dass auch in unmittelbarer Nähe zu den Silberatomen *Terrasse-bridge*-Plätze besetzt werden können, wie in Abbildung 7.29 gezeigt. Eine Besetzung dieser „eingequetschten“ Adsorptionsplätze würde auch die, verglichen mit Pt(355), größere Änderung der C 1s-Bindungsenergie des *Terrasse-bridge*-Platzes (Datenpunkte nicht gezeigt) für steigende CO-Bedeckungen erklären.

7.3.5 Einfluss des Kohlenmonoxids auf das Silber

Wie im vorangegangenen Kapitel besprochen, lassen sich die erhaltenen Ergebnisse der mittels C 1s-XP-Spektroskopie untersuchten CO-Adsorption auf die beiden Systeme Ag/Pt(355) und Ag/Pt(322) nur mit einer Umordnung der Silberatome, induziert durch das Kohlenmonoxid, auf den jeweiligen Platinoberflächen erklären. Diese Umordnungen sollten sich auch auf die Ag 3d-Spektren auswirken, wenn sie umfangreich genug sind. In Abbildung 7.30 sind jeweils zwei Ag 3d-Spektren für die Pt(355)- und zwei für die Pt(322)-Oberfläche gezeigt.

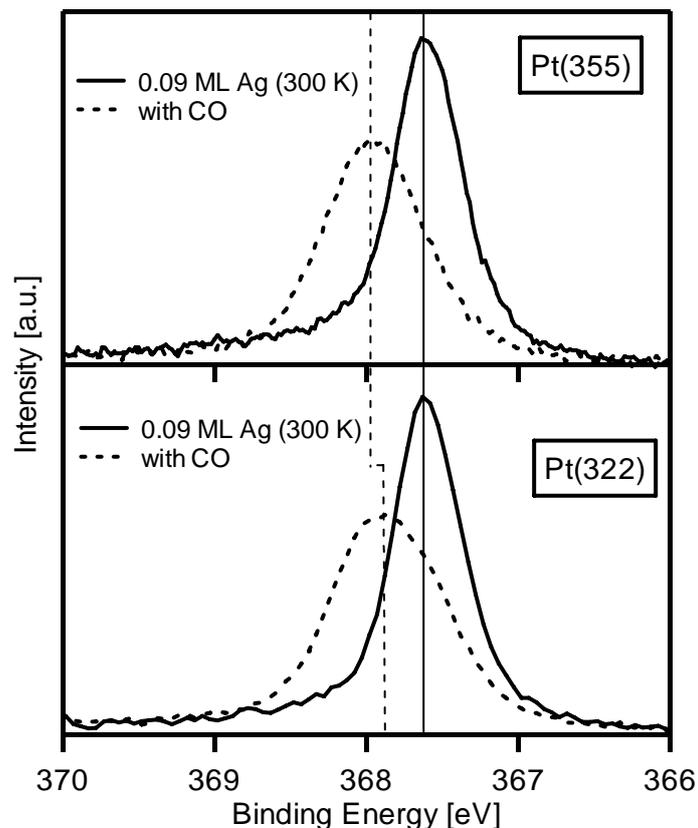


Abb. 7.30: Ag $3d_{5/2}$ -Spektren von der sauberen 0,09 ML Ag-Schicht (durchgezogene Linien) auf Pt(355) (oben) und Pt(322) (unten) und nach der CO-Adsorption (gestrichelte Linien).

Die schwarze durchgezogene Linie zeigt das Spektrum direkt nach der Schichtpräparation (jeweils 0,09 ML Ag) bei 300 K. Die Bindungsenergie im Ag 3d-Niveau liegt mit 367,63 eV für beide Oberflächen bei der gleichen Energie. Nach der CO-Adsorption verschiebt sich der Peak zu höheren Bindungsenergien (367,95 eV für Pt(355) und 367,88 eV für Pt(322)). Diese Werte liegen im Bereich, in dem die Bindungsenergien liegen, wenn man Silberschichten (ohne CO) präpariert, bei denen es bereits zur Ausbildung von Multilagen kommt. Zur Ausbildung von Multilagen wird es natürlich bei so kleinen Ag-Mengen wie 0,09 ML nicht kommen. Vielmehr sieht man hier auch noch den Einfluss der CO-Moleküle auf die

Silberatome. Dies unterstützt die C 1s-Daten und kann ebenso dahingehend gedeutet werden, dass die CO-Moleküle das abgeschiedene Silber umordnen. Die etwas kleinere Bindungsenergie im Ag 3d-Spektrum für die CO-gesättigte Ag/Pt(322)-Oberfläche könnte als Indiz herangezogen werden, dass hier das Silber komplett auf die Platinterrasse verschoben wird. Dadurch liegen weniger Pt-Ag-Wechselwirkungen vor, was zu einer niedrigeren Ag 3d-Bindungsenergie führt.

Für eine derartige Umstrukturierung scheint es irrelevant, wo sich das Silber vor der CO-Adsorption befunden hat. In Abbildung 7.31 ist dies für die Pt(355)-Oberfläche dargestellt.

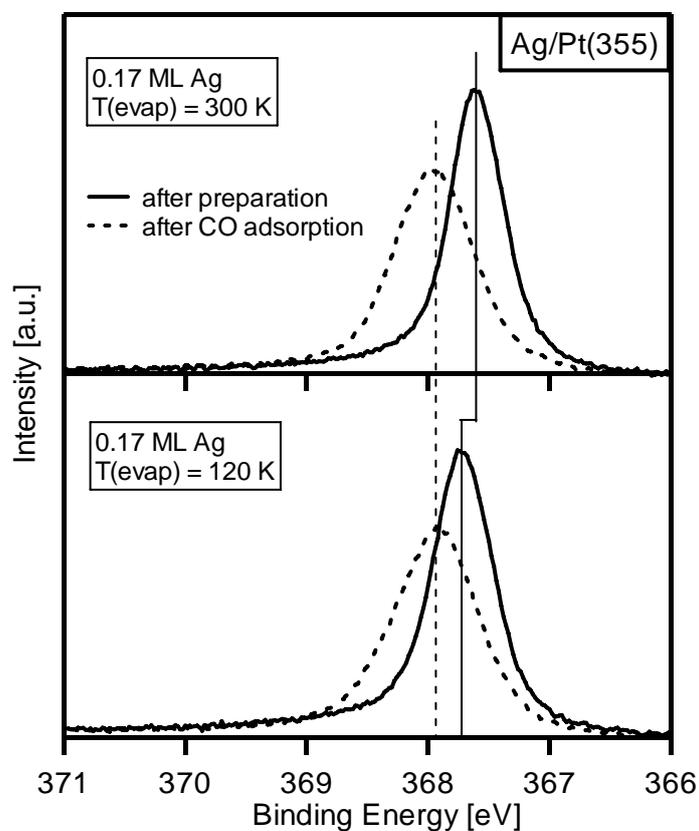


Abb. 7.31: Ag $3d_{5/2}$ -Spektren für die saubere 0,17 ML Ag-Schicht (durchgezogene Linien) die bei 300 K (oben) und bei 120 K (unten) auf Pt(355) aufgebracht wurde. Die Spektren nach der CO-Adsorption sind gestrichelt dargestellt.

Man erkennt die Bindungsenergieverschiebung von 120 meV für die beiden Silberschichten, die bei verschiedenen Temperaturen präpariert wurden (durchgezogene Linie) und die übereinstimmenden, bei höheren Werten liegenden Bindungsenergien nach der CO-Adsorption (gestrichelte Linie). Man beobachtet also für eine Silbermenge von 0,17 ML nach der CO-Adsorption keinen Unterschied mehr im Ag 3d-XP-Spektrum für 300 K und 120 K.

In Abbildung 7.32 sind die Ag 3d-Spektren für verschieden große Silbermengen auf den beiden Platinoberflächen, jeweils nach der CO-Adsorption bei Temperaturen von 120 - 130 K, gezeigt.

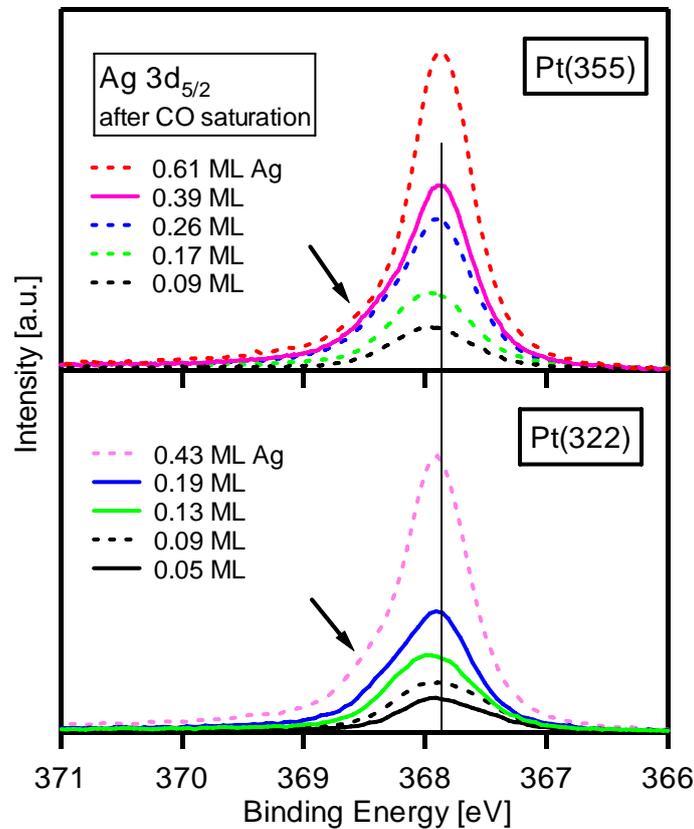


Abb. 7.32: Ag 3d_{5/2}-Spektren nach der CO-Adsorption auf unterschiedlichen Silberschichten auf Pt(355) (oben) und auf Pt(322) (unten).

Die Intensitätsskala zeigt für beide Oberflächen den gleichen Bereich. Nach der CO-Adsorption liegt die Bindungsenergie für die gezeigten Ag-Schichten bei etwa dem gleichen Wert: Nach Sättigung hat das Silber unabhängig von der Ag-Menge die gleichen Wechselwirkungen auf beiden Oberflächen. Die Bindungsenergie liegt für beide Oberflächen bei höheren Werten verglichen mit den Silberschichten ohne CO. Die leicht erniedrigte Ag 3d-Bindungsenergie, die in Abbildung 7.30 für Pt(322) im Vergleich zu Pt(355) bei einer Schicht von 0,09 ML Ag beobachtet wurde, lässt sich anhand Abbildung 7.47 für größere Silbermengen nicht erkennen. Man kann also in den Ag 3d-XP-Spektren nicht erkennen, ob man auf der Pt(322)-Oberfläche tatsächlich nach der CO-Adsorption sämtliche Silberatome von den Platinstufenreihen weg gerückt hat, während sich die Silberatome auf der Pt(355)-Oberfläche (zumindest nach den C 1s-XPS-Daten) in Halbinseln an den Stufenatomen angeordnet haben. Der Einfluss des Kohlenmonoxids auf die Silberatome ist offensichtlich größer als der Einfluss der Platinstufenatome.

Durch die Pfeile sind die bereits in Kapitel 7.3.1 besprochenen Schultern in den Peaks markiert, die dort der CO-Adsorption auf den Rändern der Silberinseln zugeordnet wurden.

In Abbildung 7.33 und 7.34 sind die Auswirkungen der CO-Adsorption auf das Ag 3d-XP-Spektrum auf Pt(355) und Pt(322) während eines CO-Adsorptionsexperiments gezeigt.

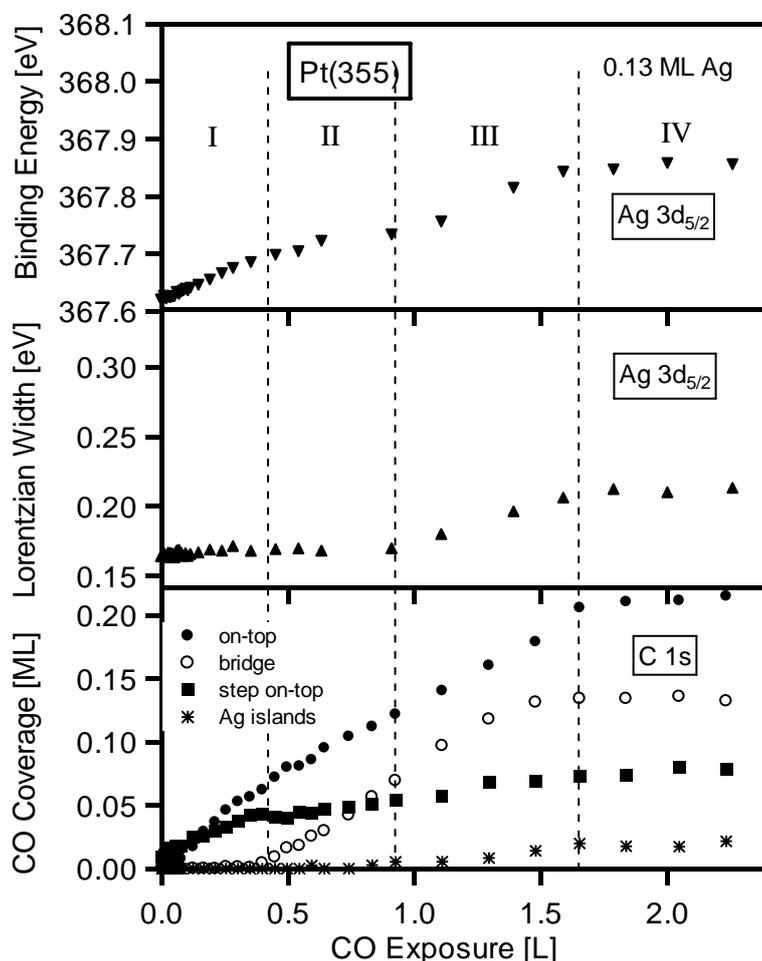


Abb. 7.33: Bindungsenergie und Lorentzbreite des Ag $3d_{5/2}$ -Peaks und die CO-Bedeckung der einzelnen Plätze (von oben nach unten) für die CO-Adsorption auf einer 0,13 ML Ag-Schicht auf Pt(355).

Die CO-Adsorption auf 0,13 ML Ag auf Pt(355) wurde im C 1s- und im Ag 3d-Bindungsenergiebereich verfolgt. Die eingezeichneten gestrichelten Linien repräsentieren einzelne Schritte der CO-Adsorption, wie sie im C 1s-Bereich erkannt werden. Bereich I zeigt die Besetzung von *Stufe-on-top*- und *Terrasse-on-top*-Plätzen, in Bereich II fängt die Besetzung der *Terrasse-bridge*-Plätze an. Am Beginn des Bereichs III werden die Inselränder der Silberinseln mit CO besetzt und im letzten Bereich erreichen alle Bindungsplätze Sättigung. Im oberen und mittleren Teil dieser Abbildung sind die Bindungsenergie und die Lorentzbreite des Ag 3d-Niveaus anhand der Fitergebnisse gezeigt. Im Bereich I und II wird ausschließlich eine Bindungsenergieverschiebung beobachtet. Sobald die Silberinseln mit CO

besetzt werden, ist die Steigung dieser Bindungsenergieverschiebung wesentlich steiler und es wird eine Verbreiterung des Ag 3d_{5/2}-Peaks anhand der Lorentzbreite sichtbar.

In Abbildung 7.34 ist für eine Silbermenge von 0,19 ML auf Pt(322) das gleiche wie in Abbildung 7.33 für Pt(355) dargestellt.

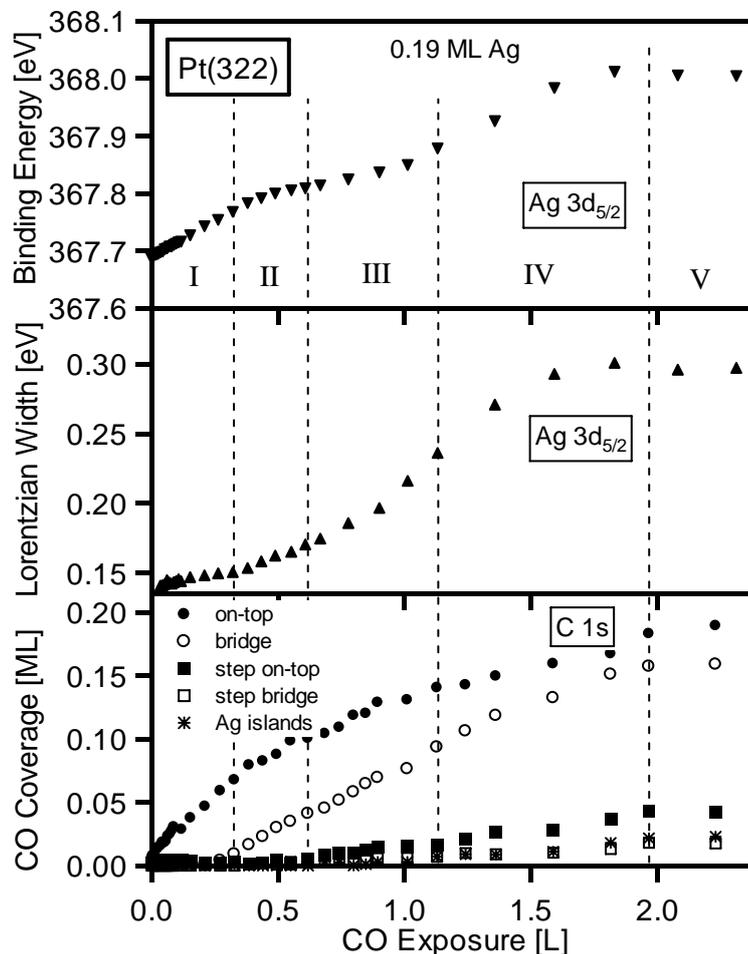


Abb. 7.34: Bindungsenergie und Lorentzbreite des Ag 3d_{5/2}-Peaks und die CO-Bedeckung der einzelnen Plätze (von oben nach unten) für die CO-Adsorption auf einer 0,19 ML Ag-Schicht auf Pt(322).

Hier kommt lediglich ein Bereich mehr dazu, da die Besetzung der Stufenplätze aufgrund der größeren Silbermenge getrennt von der Besetzung der *Terrasse-on-top*-Plätze startet. Für alle Bindungsplätze der CO-Moleküle wird im Ag 3d-Spektrum sowohl eine Bindungsenergieverschiebung als auch eine Peakverbreiterung beobachtet. Besonders groß sind die Änderungen, sobald die Platinstufen wieder besetzt werden können und die Besetzung der Silberinselränder beginnt. Im Unterschied zu Pt(355) wird hier eine Vergrößerung der Lorentzbreite beobachtet, wenn die *Terrasse-bridge*-Plätze besetzt werden. Auch die Besetzung der Stufenplätze hat eine größere Auswirkung auf die Lorentzbreite als bei der Pt(355)-Fläche.

7.4 Einfluß von Ag auf die Desorption von CO

7.4.1 CO-Gesamtbedeckung

Das Desorptionsverhalten des Kohlenmonoxids von den silberdekorierten Platinoberflächen wurde durch Temperatur-programmierte XP-Spektroskopie (TPXPS) untersucht. Da Silber bei wesentlich höheren Temperaturen (>900 K) als CO desorbiert, kann auch während der CO-Desorption noch der Einfluss des Silbers beobachtet werden. In Abbildung 7.35 sind die CO-Gesamtbedeckungen auf beiden Platinoberflächen, die mit unterschiedlichen Mengen an Silber belegt sind, als Funktion der Temperatur gezeigt.

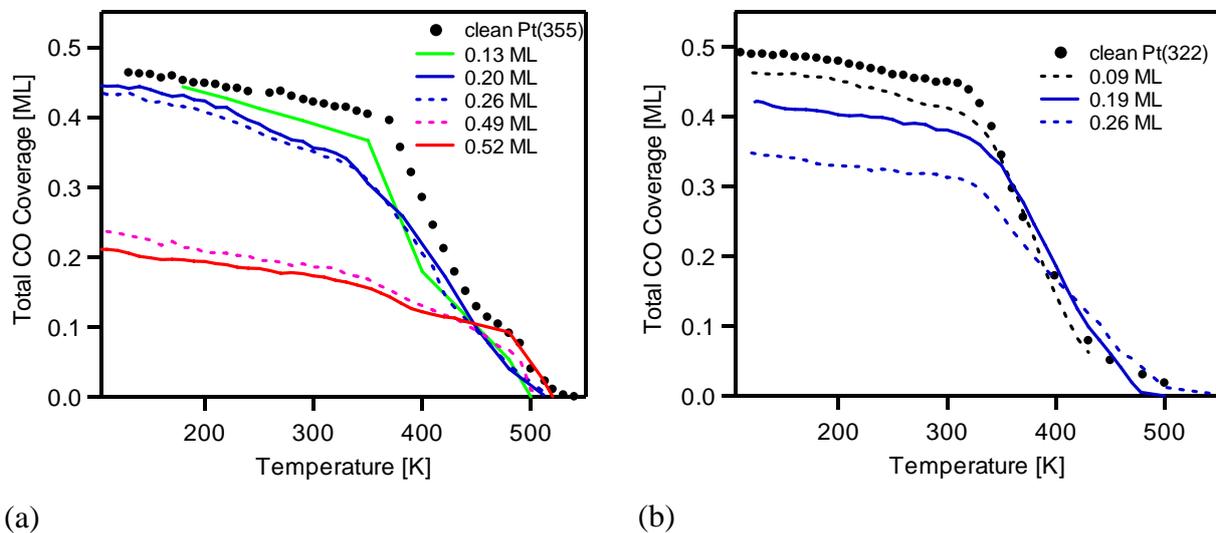


Abb. 7.35: CO-Gesamtbedeckung als Funktion der Temperatur für verschiedene Silbermengen auf Pt(355) (a) und Pt(322) (b).

Die jeweiligen Startbedeckungen entsprechen bis auf $\pm 0,01$ ML dem letzten Spektrum des Adsorptionsexperiments. Bei der Messung für 0,26 ML Ag auf Pt(322) muss allerdings bedacht werden, dass diese Silberschicht von vornherein mit Kohlenstoff verunreinigt war, deswegen wurde sie auch bei dem Kapitel zur CO-Adsorption nicht verwendet. Die CO-Gesamtbedeckung passt auch dort in die Reihenfolge der fallenden CO-Bedeckung bei steigender Silberbedeckung. Aufgrund fehlender Messpunkte für höhere Temperaturen wurde für die silberfreie Pt(355)-Oberfläche die Desorption einer anderen CO-Schicht gewählt, als die in den Abbildungen zur CO-Adsorption gezeigt wurde. Für beide silberfreien Oberflächen (gepunktet dargestellt) sieht man die bekannte leichte Abnahme der Gesamtbedeckung für Temperaturen von 120 – 330 K (bzw. 370 K), die wie im Fall von Pt(111) der photonenstimulierten Desorption zugeschrieben wird [8]. Der Vergleich der

Startbedeckungen der ähnlichen Silberschichten von 0,20 und 0,19 ML auf den beiden gestuften Oberflächen zeigt, dass mit 0,44 bzw. 0,42 ML eine ähnliche CO-Bedeckung vorliegt. Verglichen mit den jeweiligen silberfreien Flächen wurde auf der Pt(322)-Oberfläche durch die Aufbringung des Silbers etwas mehr CO „verdrängt“ als auf Pt(355), wo der fehlende Platz auf den Terrassen durch die elektronische Veränderung der Platinstufenatome ziemlich gut kompensiert wird.

Was die Steigung der Kurven der Desorption von den silberbedeckten Schichten angeht, beobachtet man für Pt(322) eine ähnliche Steigung aller Kurven bis 330 K, wo deutlich erkennbar die eigentliche Desorption startet; wohingegen für die silberbedeckte Pt(355)-Oberfläche bis 0,26 ML Ag eine bei kleineren Temperaturen (von 370 auf 330 K) beginnende Desorption im Vergleich zur silberfreien Oberfläche beobachtet werden kann. Auf Pt(355) ist für Silbermengen bis 0,49 ML die CO-Desorption bis 500 K beendet; bei einer Silbermenge von 0,52 ML endet die Desorption bei der gleichen Temperatur wie im silberfreien Fall. Bei der Silberschicht mit 0,52 ML wurde allerdings, im Gegensatz zu allen anderen Messungen, nicht mit einer linearen Heizrampe, sondern manuell in größeren Schritten geheizt, wodurch ein anderes Verhalten hervorgerufen werden könnte.

Auf Pt(322) endet die Desorption bei vergleichbaren Temperaturen für alle Silbermengen. Im Folgenden soll nun wie für die CO-Adsorption auch für die Desorption das Verhalten für die verschiedenen Bindungsplätze einzeln besprochen werden. Begonnen wird mit den Stufenplätzen.

7.4.2 Desorption aus Stufenadsorptionsplätzen

In Abbildung 7.36 sind die jeweiligen CO-Bedeckungen der Stufenplätze für die Pt(355)- (in a)) und die Pt(322)- (in b)) Oberfläche als Funktion der Temperatur gezeigt.

Bei silberfreiem Pt(355) liegt das Desorptionsmaximum (hier: Punkt größter Steigung) bei etwa 500 K; für die silberbedeckte Oberfläche sinkt das Maximum auf minimal 480 K (0,52 ML Ag). Für 0,13 ML Ag erkennt man die gleiche Kurvenform wie für die silberfreie Fläche, die maximale CO-Bedeckung liegt bei 67 % der silberfreien Fläche. Es liegt also zu Beginn des Heizens der nach der CO-Adsorption erreichte Zustand auf der Oberfläche vor: kleine Silbermengen sind durch Einwirkung der CO-Moleküle von den Platinstufen auf die Terrassen verschoben worden.

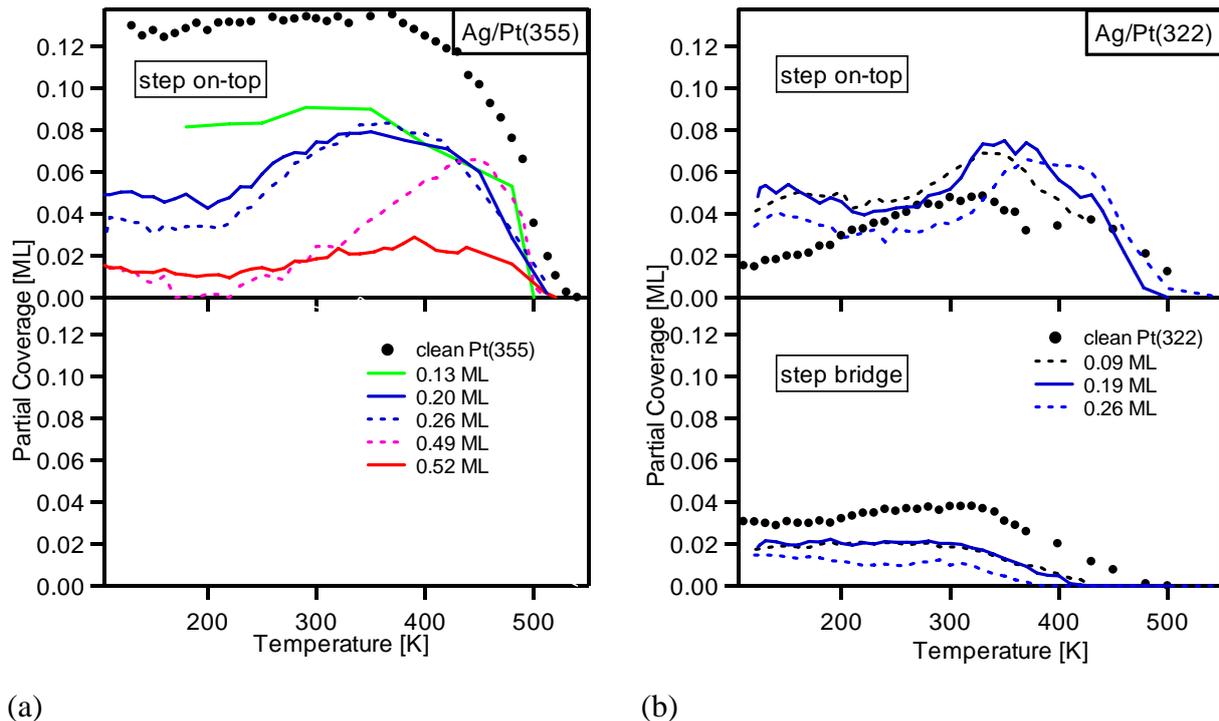


Abb. 7.36: CO-Bedeckung der Stufenplätze als Funktion der Temperatur für verschiedene Silbermengen auf Pt(355) (a) und Pt(322) (b).

Für Silbermengen von 0,20 bis 0,49 ML kann ein Anstieg der Stufenbedeckung von Temperaturen ab 200 – 220 K um ca. 0,03 ML CO (0,20 ML Ag) bis 0,08 ML CO (0,49 ML Ag) beobachtet werden. Diese Beobachtung bedeutet, dass es durch Heizen der Oberfläche und der Anwesenheit der CO-Moleküle weiterhin möglich ist, noch mehr Silberatome von den Platinstufenreihen weg auf die Terrassen umzuordnen, wodurch zunehmend mehr CO an silberfreien Platinstufenatomen gebunden werden kann. Die Menge von 0,52 ML Ag ist offenbar zu groß, als dass hier noch Umorientierungen der Silberatome auf den Terrassen im gleichen Ausmaß wie bei den geringeren Silbermengen möglich sind.

Für die Pt(322)-Oberfläche beobachtet man für CO-Moleküle auf *Stufe-on-top*-Plätzen für steigende Temperaturen ein Anwachsen der Bedeckung um 0,02 – 0,03 ML. Dies geschieht allerdings unabhängig von der aufgetragenen Silbermenge, lediglich die Temperatur bei der der Anstieg beginnt, steigt von 170 K auf 300 K. Das Desorptionsmaximum der *Stufe-on-top*-Plätze bleibt für alle Silbermengen konstant bei 450 K. Für den *Stufe-bridge*-Platz kann hingegen eine Abhängigkeit des Desorptionsmaximums von der Silbermenge beobachtet werden: Je mehr Silber auf der Oberfläche ist, umso früher desorbiert das CO. Da wahrscheinlich schon während der CO-Adsorption die Silberatome vollständig von den (100)-Stufen auf die Mitte der Terrassen umgeordnet wurden, beobachtet man nun also während der Desorption die bekannte Diffusion zwischen Stufen- und Terrassenadsorptionsplätzen. Der *Stufe-bridge*-Platz ist von dieser Diffusion nicht betroffen.

7.4.3 Desorption aus Terrassenadsorptionsplätzen

In Abbildung 7.37 sind die CO-Bedeckungen der beiden Terrassenadsorptionsplätze gegen die Temperatur aufgetragen.

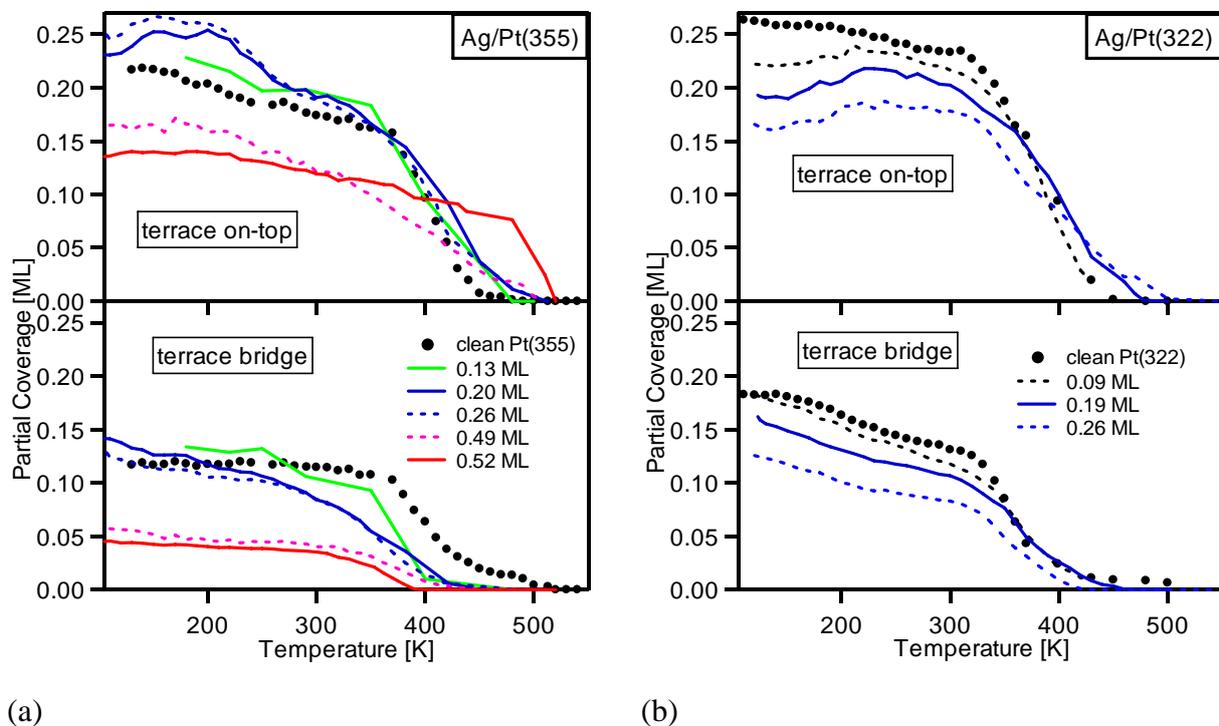


Abb. 7.37: CO-Bedeckungen der Terrasse-on-top- und Terrasse-bridge-Plätze als Funktion der Temperatur für verschiedene Silberschichten auf Pt(355) (a) und Pt(322) (b).

Auf Pt(355) liegt die Bedeckung für die Anfangstemperatur im *Terrasse-on-top*-Platz bis zu einer Silbermenge von 0,26 ML (im Rahmen des Fehlerbalkens) mit ca. 0,22 ML CO bei annähernd gleichen Werten. Für die 0,20 und die 0,26 ML Silberschicht werden von 100 – 200 K kleinere Schwankungen in den Bedeckungen von *Terrasse-on-top*- und *Terrasse-bridge*-Plätzen beobachtet. Für größere Silbermengen lässt sich dies nicht mehr erkennen. Zwischen 200 und 350 K kann man anhand der Bedeckung der *Terrasse-on-top*-Plätze und den *Stufe-on-top*-Plätzen (siehe Abbildung 7.36) den Platzwechsel der Silberatome von den Platinstufen weg auf die Terrassenmitte hin erkennen. Das Desorptionsmaximum ist für den *Terrasse-on-top*-Platz aufgrund der stark unterschiedlichen Steigung für die verschiedenen Silbermengen schwer zu bestimmen, die Temperatur, bei der sich kein CO mehr auf diesen Plätzen befindet, verschiebt sich allerdings mit zunehmender Silbermenge auf Pt(355) zu höheren Temperaturen (von 470 K zu 510 K). Es ist möglich, dass man es hier mit zunehmender Silbermenge vermutlich mit CO-Molekülen zu tun hat, die auf silberdekorierten Platinstufenatomen (also elektronisch veränderten Stufenatomen) adsorbiert sind und offensichtlich dementsprechend bei der Temperatur desorbieren wie die CO-Moleküle von

silberfreien Stufenatomen. Dies ist auch in Abbildung 7.38 in CO-TPD-Spektren für zwei Silberschichten (0,08 und 0,43 ML Ag) zu sehen. Diese hohe Desorptionstemperatur ist zumindest nach dem d-Band-Modell nicht einsichtig ist. So sollte der Überlapp der CO-Orbitale mit dem schmäleren d-Band eines Stufenatoms wesentlich stärker sein als im Fall eines Platinstufenatoms, welches mit Silberatomen abgesättigt ist und deswegen im C 1s-XP-Spektrum wie ein Terrassen-gebundenes Molekül wirkt.

Das Desorptionsverhalten der CO-Moleküle aus den *Terrasse-bridge*-Plätzen (in Abbildung 7.37) weicht für die silberdekorierten stark von der silberfreien Pt(355)-Fläche ab. Auf Pt(355) ohne Silber bleibt die CO-Bedeckung bis 370 K absolut konstant, während für die mit Silber vorbelegte Oberfläche schon bei niedrigen Temperaturen eine Entleerung dieses Adsorptionsplatzes beobachtet wird. Die Temperatur, bei der kein CO-Molekül in *Terrasse-bridge*-Plätze mehr auf der Oberfläche gefunden wird, sinkt mit 50 – 100 K im Vergleich zur silberfreien Oberfläche rapide mit zunehmender Silbermenge ab. Es scheinen die CO-Moleküle, die in sehr naher Nachbarschaft zu den Silberinseln gebunden sind, wesentlich schwächer auf der Platinoberfläche gebunden zu sein als ohne die Anwesenheit von Silber.

Für Pt(322) ergibt sich auf den Terrassen folgendes Bild: Für alle untersuchten Silberschichten beobachtet man bis 230 K einen Austausch von CO-Molekülen in *Terrasse-bridge*- zu *Terrasse-on-top*-Plätzen um etwa 0,02 ML CO. Ein derartiger Austausch wird für die silberfreie Oberfläche nicht beobachtet. Die Desorptionsmaxima für beide Bindungsplätze liegen für alle Silbermengen wesentlich näher an der Desorptionstemperatur für die silberfreie Oberfläche als dies bei der Pt(355)-Fläche der Fall ist. Es wird ebenfalls wie bei Pt(355) für höhere Temperaturen, verglichen mit der silberfreien Oberfläche, bei Anwesenheit von Silber noch CO in *Terrasse-on-top*-Plätzen gefunden. Über die tatsächliche Koordination dieser CO-Moleküle kann man leider mit unseren Methoden keine Aussage treffen. Dies ist vermutlich nur durch STM-Untersuchungen mit entsprechender Auflösung möglich.

7.4.4 TPD-Untersuchungen zur CO-Desorption

Die CO-Desorption wurde für einige Silberschichten mit TPD-Messungen untersucht. In Abbildung 7.38 sind die Ergebnisse für beide gestuften Oberflächen gezeigt.

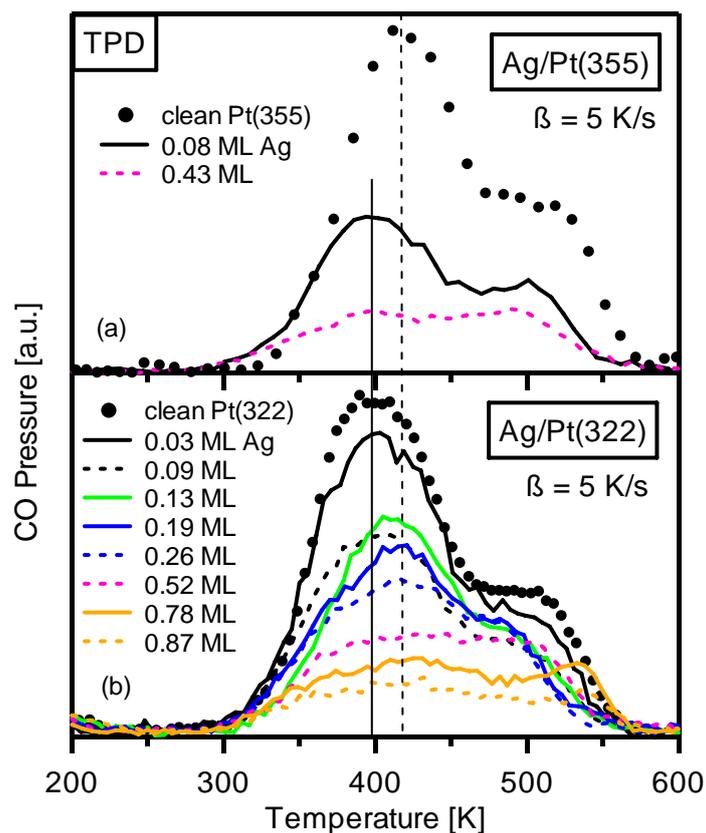


Abb. 7.38: CO-TPD-Spektren für verschiedene Silbermengen auf Pt(355) (oben) und Pt(322) (unten).

Man kann die unterschiedlichen Desorptionstemperaturen für die beiden silberfreien gestuften Oberflächen erkennen. Sobald Silber auf der Oberfläche ist, verschiebt die Position des Terrassen- und Stufendesorptionspeaks für beide Oberflächen. Interessanterweise verschiebt das Maximum für die Desorption von den Terrassen für die mit Silber belegte Pt(355)-Fläche auf den Wert der silberfreien Pt(322)-Oberfläche und das Maximum der Terrassendesorption für die mit Silber belegte Pt(322)-Fläche auf den Wert der silberfreien Pt(355)-Fläche. Für sämtliche Silbermengen tritt aber Desorption von Terrassen- und Stufenadsorptionsplätzen auf.

Bei allen hier gezeigten TPD-Spektren wurde das CO aus dem Hintergrund adsorbiert. Dadurch ist, im Gegensatz zur direkten Adsorption mittels Molekularstrahl, nicht automatisch gesichert, dass nur die Desorption von der Probenvorderseite beobachtet wird. Es könnten somit auch CO-Moleküle, die auf der Rückseite oder dem Probenseitenrand adsorbiert sind mit gemessen werden. Für Pt(355) wurde überprüft, wie viel CO auf der Rückseite gebunden werden kann, indem der Molekularstrahl direkt auf die Rückseite gerichtet wurde und anschließend ein CO-TPD-Spektrum aufgenommen. Dieses ist in Abbildung 7.39 gezeigt.

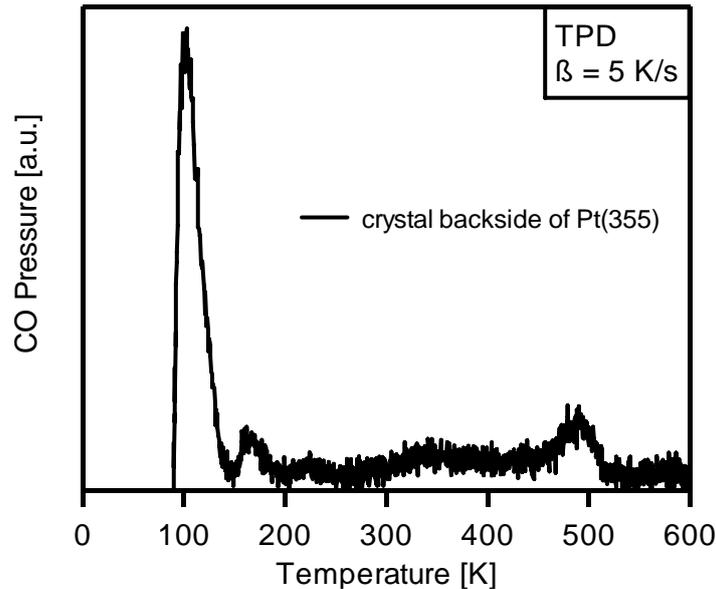


Abb. 7.39: CO-TPD-Spektrum nach der „CO-Adsorption“ auf der Rückseite des Pt(355)-Kristalls.

Man kann sehen, dass die Peakfläche bei den Desorptionsmaxima der Terrassen- und Stufendesorption zusammen verglichen mit der Peakfläche des „Überschwingers“ relativ klein ist. Somit kann ausgeschlossen werden, dass der Fehler in der Bedeckungsbestimmung trotz indirekter Adsorption groß ist.

Zur quantitativen Auswertung der TPD-Spektren aus Abbildung 7.38 wurden jeweils zwei Gauß-Kurven in die Spektren gefittet. Hier wurde auf die Auswertung mit der Pseudo-Voigt-Funktion [89], wie für die bedeckungsabhängigen CO-TPD-Spektren auf der Pt(355)-Oberfläche [44], verzichtet, da der Wert der Asymmetrie für ein TPD-Spektrum einer gesättigten CO-Schicht nicht bestimmt werden kann, und somit größere Fehler gemacht werden, als bei der Anwendung symmetrischer Funktionen. In Abbildung 7.40 sind die Desorptionstemperaturen und die auf die jeweiligen Gesamtflächen normierten Peakflächen des Terrassen- und des Stufenbeitrags im TPD-Spektrum gegen die Silbermenge aufgetragen. Für die Desorption aus den Stufenplätzen kann man für die Pt(322)-Oberfläche für sehr große Silbermengen eine leichte Erhöhung der Temperatur (500 – 535 K) beobachten, während die Desorption der Terrassen für alle Silbermengen bei relativ gleich bleibender Temperatur (400 – 420 K) stattfindet. Das Verhältnis der auf die Gesamtfläche normierten Peakflächen bleibt auf beiden Oberflächen für sämtliche Silbermengen mit 4 zu 1 (Terrasse zu Stufe) konstant. Für die silberfreien Oberflächen liegt es etwa bei 3 zu 1.

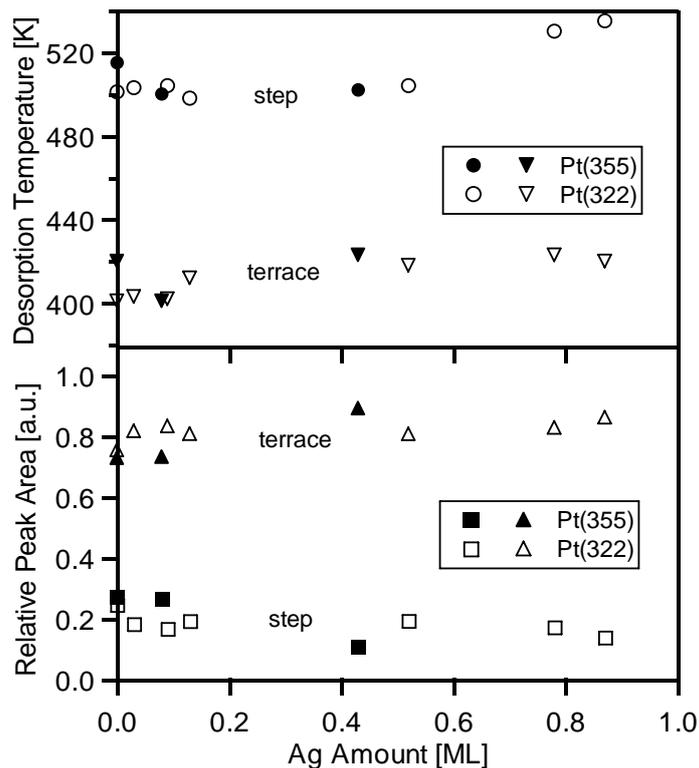


Abb. 7.40: Ergebnisse nach Anfitzen zweier Gauß-Funktionen für Terrassen- und Stufendesorption von unterschiedlichen Silbermengen auf Pt(355) (ausgefüllte Symbole) und Pt(322) (offene Symbole).

Diese Ergebnisse stehen in Kontrast zu den CO-TPD-Untersuchungen von Davies et al. [60] auf Pt(355). Dort wurden gleich bleibende Temperaturen für die Desorption aus den Stufenplätzen und absinkende Temperaturen für die Desorption von den Terrassen (420 auf 400 K) gemessen. Die Autoren behaupten, dass hauptsächlich der Terrassenpeak an Intensität verliert, wogegen die Desorption aus Stufenplätzen von den steigenden Silbermengen (0 – 0,5 ML) unbeeinflusst bleibt. Der Schluss daraus ist laut Davies, dass die Silberatome ausschließlich auf den Terrassen gebunden sind und keinen Einfluss auf die CO-Moleküle an den Stufen haben. Bei Davies et al. [60] wird nicht klar, wie die TPD-Spektren ausgewertet wurden. Wenn man eine sehr qualitative Auswertung der reinen Peakhöhen auf die TPD-Spektren von Davies et al. anwendet, erhält man für die Stufendesorption keinen konstanten Wert, auch das Verhältnis von Terrassen- und Stufenbeitrag schwankt eher, als dass eine eindeutige Aussage getroffen werden kann.

Zusammenfassend lässt sich zu diesem Kapitel sagen, dass sich das CO-Adsorptionsverhalten auf Pt(355) und Pt(322) in Anwesenheit von Silber stark angleicht. Die in Kapitel 5 beobachteten Unterschiede im CO-Adsorptionsverhalten werden, besonders ab einer Silbermenge von ca. 0,20 ML, gering. Diese Angleichung wird durch ein doch deutlich unterschiedliches Verhalten der Silberatome auf der jeweiligen Oberfläche hervorgerufen.

8 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die Wechselwirkung von CO-Molekülen mit regelmäßig gestuften Platinoberflächen untersucht. Es wurden zwei ähnliche Oberflächen, die nominell gleich breite Terrassen (mit (111)-Orientierung) besitzen und sich lediglich in der Orientierung ihrer Stufen ((111) vs (100)) unterscheiden, verwendet. Wo es möglich war, wurden die Ergebnisse mit denen für Pt(111) verglichen, um den Einfluss der Stufenreihen genauer zu studieren. Durch LEED-Messungen konnte die theoretische Terrassenbreite von fünf Atomreihen für die Pt(355)- und die Pt(322)-Oberfläche ziemlich genau bestätigt werden. Als experimentelle Methoden wurde hauptsächlich die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie in Kombination mit einem Überschalldüsenmolekularstrahl verwendet. Im Folgenden sollen nun die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit für die einzelnen Themenbereiche zusammengefasst werden.

CO-Adsorption auf Pt(355)

Die Analyse der C 1s-XP-Spektren erlaubt eindeutig die Unterscheidung zwischen Stufen- und Terrassenadsorptionsplätzen. Auf den Terrassen (die (111)-Orientierung besitzen) wurden zwei Photoemissionslinien bei den gleichen Bindungsenergien wie im Fall der Pt(111)-Oberfläche gefunden, die damit ebenfalls CO-Molekülen in *on-top*- und *bridge*-Plätzen zugeordnet werden. Auf den Stufen (die ebenfalls (111)-Orientierung haben) werden die CO-Moleküle in *on-top*-Plätzen adsorbiert.

Im Gegensatz zur glatten Pt(111)-Oberfläche bildet sich auf Pt(355) keine geordnete Adsorbatstruktur aus. Die CO-Moleküle sind in einem Verhältnis von etwa eins zu drei zwischen Stufen und Terrassen auf der Oberfläche verteilt. Mit einer Gesamtbedeckung von 0,47 ML kann auf Pt(355) bei 130 K weniger CO als auf Pt(111) (0,55 ML bei 109 K) gebunden werden. Es zeigte sich, dass es auf Pt(355) keinen Einfluss der Adsorptionstemperatur (untersucht von 115 – 290 K) auf die Molekülverteilung auf der Oberfläche gibt. Die Reihenfolge der Platzbesetzung geht folgendermaßen von statten: *Stufe-on-top* vor *Terrasse-on-top* vor *Terrasse-bridge*. Die günstige Energetik der Stufenadsorptionsplätze zeigte sich ebenfalls in den TPD-Spektren, wo sich zwei Desorptionsmaxima bei 400 und 505 K ausbilden, die der Desorption von Terrassen und Stufen zugeordnet werden. Bedeckungsabhängige TPD-Untersuchungen belegen die für kleine CO-Mengen stattfindende Stufendesorption. Durch Erhöhung des CO-Drucks während der Adsorption war es möglich,

zusätzliche CO-Moleküle auf den Terrassen zu binden, während auf den Stufen schon bei Adsorption aus dem Hintergrund Sättigung erreicht wird.

CO-Adsorption auf Pt(322)

Im Fall der Adsorption auf der Pt(322)-Oberfläche konnte aus den C 1s-Spektren, wie auch für Pt(355), für die Terrassen die Adsorption auf *Terrasse-on-top*- und *Terrasse-bridge*-Plätzen festgestellt werden. Auf den Stufenreihen, die hier anders als bei Pt(355) eine (100)-Orientierung besitzen, erfolgt die Adsorption auf zwei Plätzen (*Stufe-on-top* und *Stufe-bridge*). Die Reihenfolge in der Platzbesetzung ist die Folgende: *Stufe-on-top* vor *Stufe-bridge* vor *Terrasse-on-top* vor *Terrasse-bridge*.

Der große Unterschied zwischen beiden gestuften Oberflächen ist, dass sich auf den Terrassen der Pt(322)-Oberfläche eine geordnete $c(4 \times 2)$ -Überstruktur bei der CO-Adsorption bei 200 K ausbildet (also wie auf Pt(111)) und dass das Adsorptionsverhalten, wie auch die Gesamtbedeckung, auf Pt(322) zwischen 120 und 290 K von der Temperatur abhängt. Bei niedrigen Temperaturen (120 K) liegt die Gesamtbedeckung mit 0,50 ML zwischen Pt(355) und Pt(111). Das bedeckungs- und temperaturabhängige Besetzungsverhalten der *Terrasse-on-top*- und *Terrasse-bridge*-Plätze zeigt für mittlere Bedeckungen sehr große Übereinstimmungen zwischen Pt(322) und Pt(111).

Für alle untersuchten Adsorptionstemperaturen wurden zuerst die Stufenplätze besetzt: Dabei wird für den *Stufe-on-top*-Platz für Temperaturen kleiner 200 K ein Maximum in der Bedeckung (ca. 0,05 ML) durchlaufen und für hohe CO-Gesamtbedeckungen nimmt die partielle Bedeckung dieses Platzes wieder ab. Bei Sättigungsbedeckung für niedrige Adsorptionstemperaturen liegt, verglichen mit Pt(355), mehr CO auf den Terrassen gebunden vor. Auf den Stufen nimmt die Bedeckung der Stufenplätze von Pt(322) für CO-Sättigungsbedeckung von 120 bis 290 K zu. In keinem Fall wird aber die Stufenbedeckung von Pt(355) erreicht. Zumindest für die Adsorption bei 200 K, wo die geordnete Adsorbatstruktur auf den Terrassen ausgebildet wurde, ist der Gewinn in der Energie des Gesamtsystems, den die CO-Moleküle durch die Einnahme einer geordneten Struktur erhalten, wahrscheinlich der Grund für die geringere Stufenbedeckung. Ebenso wie bei Pt(355) ist es hier möglich, durch Erhöhung des Drucks zusätzliche CO-Moleküle auf den Terrassen zu binden.

CO-Oxidation auf beiden gestuften Oberflächen

Für die CO-Oxidation wird meist ein Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus angenommen. Dazu müssen alle Reaktanden auf der Oberfläche adsorbiert sein, damit die Reaktion stattfinden kann. Deswegen wurde zuerst die Adsorption von atomarem Sauerstoff auf beiden gestuften Oberflächen untersucht. Dabei zeigte sich, dass sowohl auf Pt(355) als auch auf Pt(322) bei gleichen Bedingungen mehr Sauerstoffatome gebunden werden können, als auf der glatten Pt(111)-Oberfläche. Mit einer maximalen Bedeckung von 0,42 ML konnte auf Pt(355) noch etwas mehr als auf Pt(322), mit 0,36 ML, adsorbiert werden. Die maximale Bedeckung auf Pt(111) bei der gleichen Adsorptionstemperatur (300 K) beträgt 0,25 ML. Auch in der Verteilung der Atome zeigten sich große Unterschiede zwischen den gestuften Oberflächen: Auf Pt(355) ordnen sich die Atome hauptsächlich in einer sehr komprimierten Anordnung entlang der Stufenreihen an, während sich auf den Terrassen der Pt(322)-Oberfläche eine $p(2 \times 2)$ -Struktur ausbildet; die Stufen werden aber auch hier besetzt, wahrscheinlich mit der gleichen Teilchendichte wie auf den Terrassen.

Die Reaktion wurde in Abhängigkeit des CO-Drucks und der Reaktionstemperatur untersucht: Dazu wurde immer eine Sauerstoffschicht von 0,25 – 0,30 ML (um untereinander und auch mit Pt(111) vergleichbare Sauerstoffmengen auf den Oberflächen zu haben) präpariert und anschließend bei einer bestimmten Temperatur und einem bestimmten Druck CO mittels Molekularstrahl angeboten. Die Reaktion auf der Oberfläche wurde durch C 1s- und O 1s-XP-Spektren verfolgt, das Reaktionsprodukt im Massenspektrometer nachgewiesen.

Es zeigte sich, dass die Geschwindigkeit der Sauerstoffabnahme, welche ein Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit ist, bei 275 K auf Pt(355) größer als auf Pt(322) ist. Die Reaktion auf Pt(111) hingegen läuft (abgesehen von einem „schnellen“ Reaktionspfad an Defektstellen zu Beginn der Reaktion) noch wesentlich langsamer ab.

Des Weiteren wurde der Versuch einer formalkinetischen Analyse der Sauerstoffabnahme für Reaktionstemperaturen von 260 – 220 K unternommen. Für diesen Temperaturbereich konnte nachgewiesen werden, dass keine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der CO-Adsorption besteht. Durch Anpassen eines Geschwindigkeitsgesetzes an einzelne Bereiche der Reaktion wurden Reaktionsordnungen und Aktivierungsenergien bestimmt. Für die komplette Reaktion, wie im Fall von Pt(111), war dies nicht möglich. Durch die Vielzahl an Bindungsplätzen von Sauerstoff und CO auf den gestuften Oberflächen liegen offensichtlich mehrere, verschiedene, parallel ablaufende und miteinander gekoppelte Reaktionspfade vor.

Dekoration der gestuften Platinoberflächen mit Silber

Das Wachstum von Silber auf beiden gestuften Oberflächen wurde mittels XPS und TPD untersucht. Silber wächst in beiden Fällen bei 300 K pseudomorph und für kleine Silbermengen (etwa $<0,20$ ML) eindimensional in Reihen von den Stufen ausgehend.

Auf den silberdekorierten Oberflächen wurde die CO-Adsorption bei Temperaturen kleiner 135 K mittels C 1s-XP-Spektren untersucht. Durch die gute Unterscheidbarkeit zwischen Stufen- und Terrassenadsorptionsplätzen war es möglich, adsorptionsplatzspezifisch die Auswirkungen des Silbers auf die CO-Adsorption zu studieren. Auf beiden Oberflächen zeigt sich für alle Silbermengen bei kleinen CO-Gesamtbedeckungen ($<0,13$ ML) eine graduelle Abnahme des C 1s-Beitrags, der den Stufenplätzen zugeordnet wird. Für Pt(355) ist es wahrscheinlich, dass zwar weiterhin die *Stufe-on-top*-Plätze besetzt werden, es aber im C 1s-Spektrum durch die elektronische Absättigung der Platinstufenatome durch die anwesenden Silberatome so wirkt, als würden die CO-Moleküle auf Terrassenatomen adsorbiert sein. Bei Pt(322) ist es wahrscheinlicher, dass die ehemaligen Stufenatome nicht mehr von den CO-Molekülen besetzt werden.

Für steigende CO-Bedeckungen bis zur jeweiligen Sättigungsbedeckung werden auf Pt(355) und Pt(322) große Umordnungen der Silberatome beobachtet: Aus energetischen Gründen tritt auf beiden Oberflächen ein Platzwechsel der sich direkt an den Stufen befindlichen Silberatome hin zur Terrassenmitte auf. Vor allem durch die CO-Bedeckung auf den Stufenplätzen bei Sättigungsbedeckung kann man im Fall der Pt(355)-Fläche die Ausbildung von Halbinseln an den Stufen erkennen, wohingegen sich bei Pt(322) Inseln auf den Terrassen ausbilden und somit die Platinstufen wieder komplett für die CO-Adsorption zur Verfügung stehen.

Während der Desorption der CO-Moleküle kann man auf Pt(355) eine Fortführung dieser Halbinselbildung erkennen, auf Pt(322) wird kein Unterschied zum Desorptionsverhalten im silberfreien Fall beobachtet.

9 Anhang

Beschreibung der in dieser Arbeit aufgeführten, gestuften Oberflächen

Beschreibung der in dieser Arbeit besprochenen gestuften Oberflächen nach der Nomenklatur von Van Hove und Somarjai [4]:

Pt(122)	Pt(S)-[4(111)×(111)]
Pt(355)	Pt(S)-[5(111)×(111)]
Pt(332)	Pt(S)-[6(111)×(111)]
Pt(997)	Pt(S)-[9(111)×(111)]

Tab. 9.1.: Gestufte Oberflächen, deren Stufenebene (111)-Orientierung besitzt.

Pt(113)	Pt(S)-[2(111)×(100)]
Pt(112)	Pt(S)-[3(111)×(100)]
Pt(335)	Pt(S)-[4(111)×(100)]
Pt(322)	Pt(S)-[5(111)×(100)]
Pt(557)	Pt(S)-[6(111)×(100)]
Pt(779)	Pt(S)-[8(111)×(100)]

Tab. 9.2.: Gestufte Oberflächen, deren Stufenebene (100)-Orientierung besitzt.

Pt(210)	Pt(S)-[2(111)×(110)]
Pt(321)	Pt(S)-[3(111)×(311)]
Pt(411)	abwechselnd Pt(S)-[2(100)×(111)] und Pt(S)-[3(100)×(111)]

Tab. 9.3.: Gestufte Oberflächen, deren Stufenebenen verschiedene Orientierungen besitzen.

Pt(531)	Pt{531} ^{R,S}
---------	------------------------

Tab. 9.4.: Nach den Cahn-Ingold-Prelog-Regeln [131] modifizierte Nomenklatur zur Beschreibung chiraler Oberflächen: Hier wird die Reihenfolge der Anordnung von (111)-, (100)- und (110)-Ebenen, aus denen sich eine Ecke an einer Stufe zusammensetzt beschrieben. Die Wertigkeit dieser Ebenen folgt der oben angeführten Reihenfolge.

10 Literaturverzeichnis

- [1] J.S. Luo, R.G. Tobin, D.K. Lambert, G.B. Fisher, C.L. DiMaggio, *Surf. Sci.* 274 (1992) 53.
- [2] J. Pancir, I. Haslingerova, P. Nachtigall, *Chem. Phys.* 119 (1988) 289.
- [3] R.K. Brandt, R.G. Greenler, *Chem. Phys. Lett.* 221 (1994) 219.
- [4] M.A. Van Hove, G.A. Somorjai, *Surf. Sci.* 92 (1980) 489.
- [5] J. Xu, J.T. Yates, *Surf. Sci.* 327 (1995) 193.
- [6] D.A. King, M.G. Wells, *Surf. Sci.* 29 (1972) 454.
- [7] D.A. King, M.G. Wells, *Prog. Roy. Soc.* A339 (1974) 245.
- [8] M. Kinne, PhD Thesis, Universität Erlangen-Nürnberg, 2004.
- [9] M. Kinne, T. Fuhrmann, C.M. Whelan, J.F. Zhu, J. Pantförder, M. Probst, G. Held, R. Denecke, H.-P. Steinrück, *J. Chem. Phys.* 117 (2002) 10852.
- [10] R.J. Baxter, P. Hu, *J. Chem. Phys.* 116 (2001).
- [11] T. Engel, G. Ertl, *Adv. Catal.* 28 (1979) 1.
- [12] T. Matshushima, *J. Catal.* 55 (1978) 337.
- [13] T. Matshushima, *Surf. Sci.* 79 (1979) 63.
- [14] R.L. Palmer, J.N. Smith, *J. Chem. Phys.* 60 (1974) 1453.
- [15] M.P. Engelhardt, PhD Thesis, Universität Erlangen-Nürnberg, 2003.
- [16] T. Fuhrmann, PhD Thesis, Universität Erlangen-Nürnberg, 2005.
- [17] S. Kneitz, PhD Thesis, Universität Würzburg, 1998.
- [18] G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, (Wiley-VCH, Weinheim), 1997.
- [19] B. Tränkenschuh, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg, 2002.
- [20] R. Becker, *Theorie der Wärme*, (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York), 1961.
- [21] D. Briggs, M.P. Seah, *Practical Surface Analysis*, (John Wiley & Sons Ltd., Chichester), 1983.
- [22] J.W. Niemantsverdriet, *Spectroscopy in Catalysis*, (VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim), 1993.
- [23] H. Bubern, J.C. Rivière, *Surface and thin film analysis*, (VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim), 2002.
- [24] A. Einstein, *Annalen der Physik* 17 (1905) 132.
- [25] M. Henzler, W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, (Teubner Verlag, Stuttgart), 1994.
- [26] C.S. Fadley, *Surface Science Reports* 19 (1993) 231.
- [27] S. Doniach, M. Sunjic, *J. Phys.* 3 (1970) 285.
- [28] F. Bondino, G. Comelli, F. Esch, A. Locatelli, A. Baraldi, S. Lizzit, G. Paolucci, R. Rosei, *Surf. Sci.* 459 (2000) L467.
- [29] Polanyi, Wigner, *J. Appl. Phys.* 32 (1961) 1.
- [30] A. Baraldi, M. Barnaba, B. Brena, D. Cocco, G. Comelli, S. Lizzit, G. Paolucci, R. Rosei, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 76 (1995) 145.
- [31] K. Christmann, *Introduction to Surface Physical Chemistry*, (Steinkopf, Springer, Darmstadt, New York), 1991.
- [32] L. de Broglie, *Phil. Mag.* 47 (1924) 446.
- [33] H. Lüth, *Surfaces and Interfaces of Solid Materials*, (Springer Verlag, Berlin), 1995.
- [34] G. Ertl, J. Küppers, *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*, (VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim), 1985.
- [35] E. Bauer, *Z. Kristallogr.* 110 (1958) 372.
- [36] P. Gambardella, PhD Thesis, École polytechnique fédérale de Lausanne, 2000.
- [37] J.W. Matthews, A.E. Blakeslee, *J. Crystal Growth* 27 (1974) 118.

- [38] A.R. West, *Grundlagen der Festkörperchemie*, (VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim), 1992.
- [39] V. Großmann, PhD Thesis, Universität Bremen, 2000.
- [40] A.F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Berlin, New York), 1995.
- [41] J.K. Norskov, Rep. Prog. Phys. 53 (1990) 1253.
- [42] I. Toyoshima, G.A. Somorjai, Cat. Rev. Sci. Eng. 19 (1979) 105.
- [43] R. Denecke, M. Kinne, C.M. Whelan, H.-P. Steinrück, Surf. Rev. Lett. 9 (2002) 797.
- [44] N. Fritsche, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg, 2004.
- [45] J. Gemeinhardt, Diplomarbeit, Universität Würzburg, 1998.
- [46] I.N. Bronstein, K.A. Semendjajew, *Taschenbuch der Mathematik*, (Teubner, Stuttgart), 1991.
- [47] H. Froitzheim, H. Hopster, H. Ibach, S. Lehwald, Appl Phys 13 (1977) 147.
- [48] I. Zasada, M.A. van Hove, Surf. Rev. Lett. 7 (2000) 15.
- [49] H. Hopster, H. Ibach, Surf. Sci. 77 (1978) 109.
- [50] O. Björneholm, A. Nilsson, H. Tillborg, P. Bennich, A. Sandell, B. Hernnäs, C. Puglia, N. Maartensson, Surf. Sci. 315 (1994) L983.
- [51] M. Christen, *Die stofflichen Grenzen des Wachstums*, Neue Züricher Zeitung, 7.12.2005, Zürich.
- [52] P. Finnie, H. Homma, Surf. Sci. 500 (2002) 437.
- [53] W. Hackbusch, H.R. Schwarz, E. Zeidler, *Teubner-Taschenbuch der Mathematik*, (Teubner Verlagsgesellschaft, Leipzig), 1996.
- [54] P. Gambardella, M. Blanc, H. Brune, K. Kuhnke, K. Kern, Phys. Rev. B 61 (2000) 2254.
- [55] K. Christmann, G. Ertl, Surf. Sci. 60 (1976) 365.
- [56] A.-M. Lanzillotto, S.L. Bernasek, J. Chem. Phys. 84 (1985) 3553.
- [57] B.E. Hayden, K. Kretzschmar, A.M. Bradshaw, R.G. Greenler, Surf. Sci. 149 (1985) 394.
- [58] J.F. Lang, R.I. Masel, Surf. Sci. 167 (1985) 261.
- [59] M.R. McClellan, J.L. Gland, F.R. McFeeley, Surf. Sci. 112 (1981) 63.
- [60] P.W. Davies, M.A. Quinlan, G.A. Somorjai, Surf. Sci. 121 (1982) 290.
- [61] D.K. Lambert, R.G. Tobin, Surf. Sci. 232 (1990) 149.
- [62] H.R. Siddiqui, X. Guo, I. Chorkendorff, J.T. Yates, Surf. Sci. 191 (1987) L813.
- [63] G. Apai, R.C. Baetzold, P.J. Jupiter, A.J. Viescas, I. Lindau, Surf. Sci. 134 (1983) 122.
- [64] S.C. Creighan, R.J. Mukerji, A.S. Bolina, D.W. Lewis, W.A. Brown, Catal. Lett. 88 (2003) 39.
- [65] R.J. Mukerji, A.S. Bolina, W.A. Brown, Surf. Sci. 527 (2003) 198.
- [66] J.G. Wang, W.X. Li, M. Borg, A. Mikkelsen, T.M. Pedersen, E. Lundgren, J. Weissenrieder, J. Klikovits, M. Schmid, B. Hammer, J.N. Andersen, Phys. Rev. Lett. 95 (2005) 256102.
- [67] P. Légaré, G. Lindauer, L. Hilaire, G. Maire, J.-J. Ehrhardt, J. Jupille, A. Cassuto, C.L. Guillot, J., Surf. Sci. 198 (1988) 69.
- [68] J. Gustafson, M. Borg, A. Mikkelsen, S. Gorovikov, E. Lundgren, J.N. Andersen, Phys. Rev. Lett. 91 (2003) 056102.
- [69] M.A. Henderson, A. Szabo, J.T. Yates, Jr., J. Chem. Phys. 91 (1989) 7245.
- [70] M. Kinne, T. Fuhrmann, J.F. Zhu, B. Tränkenschuh, R. Denecke, H.P. Steinrück, Langmuir 20 (2004) 1819.
- [71] A. Szabó, M.A. Henderson, J.T. Yates, Jr., J. Chem. Phys. 96 (1992) 6191.
- [72] G. Held, J. Schuler, W. Sklarek, H.-P. Steinrück, Surf. Sci. 398 (1998) 154.
- [73] B.N.J. Persson, M. Tüshaus, A.M. Bradshaw, J. Chem. Phys. 92 (1990) 5034.
- [74] D.A. Shirley, Phys. Rev. B 5 (1972) 4709.

- [75] A. Föhlisch, N. Wassdahl, J. Hasselström, O. Karis, D. Menzel, N. Martensson, A. Nilsson, *Phys. Rev. Lett.* 81 (1998) 1730.
- [76] M. Neeb, J.-E. Rubensson, M. Biermann, W. Eberhardt, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 67 (1994) 261.
- [77] H.M. Köppe, A.L.D. Kilcoyne, J. Feldhaus, A.M. Bradshaw, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 75 (1995) 97.
- [78] J.T. Yates, *J. Vac. Sci. and Technol. A* 13 (1995) 1359.
- [79] D.V. Heyd, R.J. Scharff, J.T. Yates, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 6939.
- [80] M.A. Henderson, A. Szabo, J.T. Yates, Jr., *J. Chem. Phys.* 91 (1989) 7255.
- [81] H. Orita, N. Itoh, Y. Inada, *Surf. Sci.* 571 (2004) 161.
- [82] D. Kiessling, Bachelor Thesis, Universität Erlangen-Nürnberg, 2004.
- [83] J. Liu, M. Xu, T. Nordmeyer, F. Zaera, *J. Chem. Phys.* 99 (1995) 6167.
- [84] G. Ertl, M. Neumann, K.M. Streit, *Surf. Sci.* 64 (1977) 393.
- [85] C.T. Campbell, G. Ertl, H. Kuipers, J. Segner, *Surf. Sci.* 107 (1981) 207.
- [86] M. Kinne, T. Fuhrmann, C. Whelan, J.F. Zhu, R. Denecke, H.P. Steinrück, *J. Chem. Phys.* 120 (2004) 7113.
- [87] W.D. Mieher, W. Ho, *J. Chem. Phys.* 99 (1993) 9279.
- [88] A. Cudok, H. Froitzheim, M. Schulze, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 13682.
- [89] R. Neubauer, C.M. Whelan, R. Denecke, H.P. Steinrück, *J. Chem. Phys.* 119 (2003) 1.
- [90] R.W. McCabe, L.D. Schmidt, *Surf. Sci.* 65 (1977) 189.
- [91] J. Xu, P. Hendriksen, J.T. Yates, *J. Chem. Phys.* 97 (1992) 5250.
- [92] D.M. Collins, W.E. Spicer, *Surf. Sci.* 69 (1977) 85.
- [93] I. Villegas, M.J. Weaver, *J. Chem. Phys.* 101 (1994) 1648.
- [94] J. Ma, X. Xiao, M.M.T. Loy, *Surf. Sci.* 436 (1999) L661.
- [95] G. Blyholder, *J. Phys. Chem.* 68 (1964) 2772.
- [96] R.G. Greenler, F.M. Leibsle, R.S. Sorbello, *Phys. Rev. B* 32 (1985) 8431.
- [97] J.-S. McEwen, S.H. Payne, H.J. Kreuzer, M. Kinne, R. Denecke, H.-P. Steinrück, *Surf. Sci.* 545 (2003) 47.
- [98] H.-D. Jakobke, H. Jeschkeit, *Fachlexikon ABC Chemie*, (Verlag Harri Deutsch, Frankfurt/Main), 1987.
- [99] A. Winkler, X. Guo, H.R. Siddiqui, P.L. Hagans, J.T. Yates, *Surf. Sci.* 201 (1988) 419.
- [100] D.C. Skelton, R.G. Tobin, D.K. Lambert, C.L. DiMaggio, G.B. Fisher, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 964.
- [101] G. Held, L.B. Jones, E.A. Seddon, D.A. King, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 6159.
- [102] P.J. Feibelman, S. Esch, T. Michely, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 2257.
- [103] H. Steininger, S. Lehwald, H. Ibach, *Surf. Sci.* 123 (1982) 264.
- [104] P.K. Stefanov, Y. Ohno, T. Yamanaka, Y. Seimiya, K. Kimura, T. Matsushima, *Surf. Sci.* 416 (1998) 305.
- [105] T. Matsushima, H. Akiyama, A. Lesar, H. Sugimura, G.E.D. Torre, T. Yamanaka, Y. Ohno, *Surf. Sci.* 386 (1997) 24.
- [106] Y. Ohno, J.R. Sanchez, A. Lesar, T. Yamanaka, T. Matsushima, *Surf. Sci.* 382 (1997) 221.
- [107] J. Xu, J.T. Yates, *J. Chem. Phys.* 99 (1993) 725.
- [108] J. Yoshinobu, M. Kawai, *J. Chem. Phys.* 103 (1995) 3220.
- [109] N.V. Petrova, I.N. Yakovkin, *Surf. Sci.* 578 (2005) 162.
- [110] J.L. Gland, E.B. Kollin, *J. Chem. Phys.* 78 (1983) 963.
- [111] F. Zaera, J.Y. Liu, M.D. Xu, *J. Chem. Phys.* 106 (1997) 4204.
- [112] J. Libuda, I. Meusel, J. Hoffmann, J. Hartmann, L. Piccolo, C.R. Henry, H.-J. Freund, *J. Chem. Phys.* 114 (2001) 4669.
- [113] L. Piccolo, C. Becker, C.R. Henry, *Appl. Surf. Sci.* 164 (2000) 156.

- [114] J. Wintterlin, S. Völkening, T.V.W. Janssens, T. Zambelli, G. Ertl, *Science* 278 (1997) 1931.
- [115] H. Hopster, H. Ibach, G. Comsa, *J. Catal.* 46 (1977) 37.
- [116] H.D. Lewis, D.J. Burnett, A.M. Gabelnick, D.A. Fischer, J.L. Gland, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 21847.
- [117] C. Ammon, PhD Thesis, Universität Erlangen-Nürnberg, 2002.
- [118] M.P. Engelhardt, T. Fuhrmann, G. Held, R. Denecke, H.P. Steinrück, *Surf. Sci.* 512 (2002) 107.
- [119] S. Kneitz, J. Gemeinhardt, H. Koschel, G. Held, H.-P. Steinrück, *Surf. Sci.* 435 (1999) 27.
- [120] P. Gambardella, M. Blanc, K. Kuhnke, K. Kern, F. Picaud, C. Ramseyer, C. Girardet, C. Barreateau, D. Spanjaard, M.C. Desjonqueres, *Phys. Rev. B* 64 (2001) 045404/1.
- [121] P. Gambardella, (unpublished).
- [122] H. Röder, R. Schuster, H. Brune, K. Kern, *Phys. Rev. Lett.* 71 (1993) 2086.
- [123] H. Röder, K. Bromann, H. Brune, K. Kern, *Surf. Sci.* 376 (1997) 13.
- [124] T. Härtel, U. Strüber, J. Kueppers, *Thin Solid Films* 229 (1993) 163.
- [125] C. Palacio, P. Ocón, P. Herrasti, D. Díaz, A. Arranz, *J. Electroanal. Chem.* 545 (2003) 53.
- [126] U. Strüber, A. Kastner, J. Küppers, *Thin Solid Films* 250 (1994) 101.
- [127] R. Streber, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg, 2006.
- [128] C. Ammon, G. Held, J. Pantförder, H.P. Steinrück, *Surf. Sci.* 482-485 (2001) 886.
- [129] W. Hansen, M. Bertolo, K. Jacobi, *Surf. Sci.* 253 (1991) 1.
- [130] J. Lee, J.-G. Lee, J.T.J. Yates, *Surf. Sci.* 594 (2005) 20.
- [131] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen*, (Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg), 1996.

Danksagung

An dieser Stelle soll allen Personen gedankt werden, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

- Prof. Dr. H.-P. Steinrück für die Möglichkeit diese Arbeit in seiner Arbeitsgruppe durchzuführen. Besonders möchte ich mich für die sehr gute Betreuung dieser Arbeit und die viele Zeit für Diskussionen bedanken.
- PD Dr. R. Denecke für die sehr intensive Betreuung dieser Arbeit und für das Bereitstellen der wichtigen Dinge (Gesamtüberblick, Reparaturen an der Anlage, das Übernehmen der Tagschicht) während der Messzeiten bei BESSY II.
- Prof. Dr. J. Libuda für die Übernahme der Zweitkorrektur, trotz der großen Seitenzahl dieser Arbeit.
- Dr. T. Fuhrmann, Dr. M. Kinne und C. Papp für die Verschönerung vieler Messzeiten („Sonne“, „Sand“ und „Haus“ lassen grüssen) und sonstiger „Ausflüge“ während der Promotion. Ohne sie wäre es nicht mal der halbe Spaß gewesen.
- N. Fritsche, D. Kiessling, J. Schöck und R. Streber für die Anfertigung ihrer jeweiligen Diplom- oder Bachelorarbeiten, die mir dadurch einiges an Arbeit abgenommen haben. Ebenso danke ich ihnen für die freundschaftliche Zusammenarbeit.
- Allen Mitarbeitern der Werkstatt für die sehr schnelle und präzise Erledigung meiner, unter Umständen nicht immer exakt vorgetragenen, Wünsche.
- H.-P. Bäumler für die Hilfe bei sämtlichen Elektronik- und sonstigen Problemen. Ohne ihn wäre bestimmt einiges nicht oder nicht so schnell gegangen.
- Den Mitgliedern des Arbeitskreises für die jeweiligen Beiträge zu einem insgesamt sehr angenehmen Arbeitsklima. Dem Klima persönlich danke ich besonders für die tollen Bergwanderungen.
- Meinen Eltern und meinem Bruder, die mich immer unterstützt haben.

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Tränkenschuh
Vorname: Barbara
Geburtstag: 09.01.1977
Geburtsort: Erlangen
Familienstand: ledig

Schulbildung:

1983 – 1987: Grundschule Kersbach
1987 – 1996: Ehrenbürg-Gymnasium Forchheim

Studium:

11/1996 – 04/2002: Studium der Chemie an der Universität Erlangen-Nürnberg
12/1998: Vordiplom
04/2002: Hauptdiplom

Promotion:

seit 06/2002: Lehrstuhl für Physikalische Chemie II
Universität Erlangen-Nürnberg

Erlangen, den 12.07.2006