

Spektroskopische
Untersuchungen zum Adsorptions- und
Desorptionsverhalten von Methanol auf
Palladium(111) und
Pd-Sn/Pd(111)-Oberflächenlegierungen

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Thomas Schmidt

aus

Koblenz

Bonn 2007

Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen
Fakultät der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

1. Referent: Prof. Dr. K. Wandelt
2. Referent: Prof. Dr. M. Sokolowski

Angefertigt am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

Tag der Promotion: 15. November 2007

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Experimenteller Aufbau.....	3
2.1	Die UPS-Kammer.....	3
2.1.1	Der Methanol-Doser	5
2.1.2	Der Zinnverdampfer	6
2.2	Die FTIR-Kammer	7
2.2.1	Die UHV-Hauptkammer	7
2.2.2	Das Infrarotspektrometer	9
3	Spektroskopische Methoden.....	11
3.1	Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES).....	11
3.2	Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)	13
3.3	Ultraviolett-Photoelektronen-Spektroskopie (UPS)	15
3.4	Thermische Desorptionsspektroskopie (TDS)	19
3.5	Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (IRRAS)	22
3.5.1	Grundlagen der Infrarotspektroskopie.....	22
3.5.2	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIRS)	25
3.5.3	Infrarotspektroskopie an Metalloberflächen	26
4	Charakterisierung der Oberflächen.....	31
4.1	Das System Palladium/Zinn	31
4.1.1	Das Element Palladium.....	31
4.1.2	Das Element Zinn.....	31

4.2	Reinigung und Präparation der Probenoberfläche	32
4.2.1	Präparationsmethode A	32
4.2.2	Präparationsmethode B	32
4.2.3	Präparationsmethode C	33
4.3	Die reine Palladium(111)-Oberfläche	34
4.4	Zinnwachstum auf Palladium	36
4.5	Herstellung der Pd-Sn/Pd(111)-Oberflächen	38
4.5.1	Charakterisierung der Pd ₂ Sn/Pd(111)-Oberflächenlegierung mit ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Überstruktur	40
4.5.2	Charakterisierung der Pd ₃ Sn/Pd(111)-Oberflächenlegierung mit p(2 × 2) -Überstruktur	42
4.6	Unterschiede in der Herstellung der Pd-Sn/Pd(111)-Oberflächen	45
4.7	Elektronische Struktur der Pd-Sn/(Pd111)-Oberflächenlegierungen	46
5	Methanol-Adsorption auf Palladium(111)	49
5.1	Eigenschaften und Bindungsverhältnisse von Methanol	49
5.2	TDS-Untersuchungen	51
5.2.1	Methanol TDS m/e = 31 (CH ₃ OH)	51
5.2.2	Wasserstoff TDS m/e = 2 (H ₂)	52
5.2.3	Kohlenmonoxid TDS m/e = 28 (¹² CO) und m/e = 29 (¹³ CO)	54
5.3	UPS-Untersuchungen	55
5.3.1	Methanol Helium(I)-Dosisserie	55
5.3.2	Methanol Helium(I)-Temperserie	61
5.3.3	Methanol Helium(II)-Temperserie	63
5.3.4	CO-Helium(II)-Dosisserie	64
5.4	IR-Untersuchungen	65
5.5	Diskussion der Ergebnisse	71

6	Methanol-Adsorption auf Pd₃Sn/Pd(111)	79
6.1	TDS-Untersuchungen auf Pd ₃ Sn/Pd(111)	79
6.1.1	D4-Methanol TDS m/e = 35 (CD ₃ OD).....	79
6.1.2	Wasserstoff TDS m/e = 2 (H ₂)	81
6.1.3	Deuterium TDS m/e = 4 (D ₂) und CO TDS m/e = 28	81
6.2	UPS-Untersuchungen auf Pd ₃ Sn/Pd(111)	83
6.2.1	D4-Methanol Helium(I)-Dosisserie	83
6.2.2	D4-Methanol Helium(I)-Temperserie	85
6.2.3	D4-Methanol Helium(II)-Temperserie	87
6.2.4	CO-Adsorption auf Pd ₃ Sn/Pd(111)	88
6.3	Diskussion der Ergebnisse.....	89
7	Methanol-Adsorption auf Pd₂Sn/Pd(111)	91
7.1	TDS-Untersuchungen auf Pd ₂ Sn/Pd(111)	91
7.1.1	Methanol TDS m/e = 31(CH ₃ OH).....	91
7.1.2	Wasserstoff TDS m/e =2 (H ₂)	92
7.2	UPS-Untersuchungen auf Pd ₂ Sn/Pd(111)	93
7.2.1	Methanol Helium(I)-Dosisserie	93
7.2.2	Methanol Helium(II)-Dosisserie	95
7.2.3	Methanol Helium(I)-Temperserie	97
7.2.4	Methanol Helium(II)-Temperserie	98
7.3	Diskussion der Ergebnisse.....	99
8	Zusammenfassung	101
9	Literaturverzeichnis	105

1

Einleitung

Die Kenntnis der Oberflächenbeschaffenheit von Metallen, der Bindungen von Adsorbaten (z.B. von organischen Molekülen) an diese und die Bildung von Reaktions- und Zerfallsprodukten ist für die heterogene Katalyse von größter Wichtigkeit. Eine genaue Charakterisierung solcher Systeme wird durch Messungen im Ultrahochvakuum (UHV) ohne Störungen von außen realisiert, d.h. ohne Verunreinigungen, wie z.B. Sauerstoff, Kohlenmonoxid und Schwefeloxide, die eine Messung beeinflussen können. Unter UHV Bedingungen können elektronenstrahlbasierte spektroskopische Methoden zum Einsatz kommen, mit deren Hilfe eine Aussage über die oben aufgeführten Merkmale getroffen werden kann. Um also chemische Reaktionen, die unter Normalbedingungen auf Metalloberflächen ablaufen, besser verstehen zu können, werden oft zuerst die Ergebnisse aus dieser Grundlagenforschung herangezogen.

Eine äußerst wichtige Rolle bei dieser Thematik spielt dabei die Entwicklung von „Modell-Katalysatoren“. Es handelt es sich hier um den Versuch, bereits reaktive Oberflächen zu modellieren, um zu einem besseren Verständnis über den tatsächlichen Verlauf von Reaktionen an katalytisch wirksamen Grenzflächen zu gelangen. Hierfür werden in der Forschung unter anderem Oxid-Filme als Trägermaterialien auf Einkristallen erzeugt, die es erlauben, gezielt Metallcluster aufzubringen. An solchen wohldefinierten Modell-Träger-Katalysatoren können heterogen katalysierte Reaktionen durchgeführt und studiert werden. Eine andere Art, Einkristalloberflächen zu modifizieren, ist die Herstellung von Legierungsoberflächen. Hier spielt der sogenannte Ensemble-Effekt eine Rolle, durch den ein Adsorbat mitunter in eine Position gezwungen wird, in der eine Reaktion erst möglich oder ggf. unterdrückt werden kann. Oberflächen können somit reaktiver oder selektiver, d.h. spezifischer für bestimmte Reaktionstypen gestaltet

werden, um so zuverlässige Informationen unter wohldefinierten Bedingungen zu erhalten.

Bimetallische Legierungen in Form von Platin/Ruthenium finden bereits als Katalysator in Brennstoffzellen Anwendung. Da neben den gewünschten Produkten auch unerwünschte Nebenprodukte wie z.B. CO entstehen, die den Katalysator vergiften und somit die Leistung der Brennstoffzellen herabsetzen können, ist die Erforschung möglichst unempfindlicher Katalysatoren ebenso wichtig wie die Ermittlung eines geeigneten Wasserstofflieferanten (Precursormolekül). In der Regel wird in klassischen Brennstoffzellen der Wasserstoff aus Erdgas oder Benzin über Reformier gewonnen. Der Einsatz von Methanol oder Ameisensäure soll jedoch einen Reformier, mit dessen Hilfe bisher der Wasserstoff für Brennstoffzellen gewonnen wurde, auf Dauer verdrängen, was zum Teil in der Entwicklung schon geschieht.

Ziel dieser Arbeit war es, durch die Dotierung der Palladium(111)-Oberfläche mit Zinnatomen definierte Oberflächenlegierungen herzustellen und ihre katalytische Wirksamkeit auf den Zerfall von Methanol zu untersuchen. Die Arbeit gliedert sich in acht Kapitel. Nach der Einleitung folgt in Kapitel 2 eine Beschreibung der UHV-Kammern, an denen die Messungen mit den in Kapitel 3 erläuterten spektroskopischen Methoden erfolgten. In Kapitel 4 wird eine Charakterisierung der beteiligten Elemente sowie eine genaue Beschreibung der verwendeten Oberflächen gegeben. Die Auswertung der erzielten Messergebnisse erfolgt in den Kapiteln 5, 6 und 7 mit entsprechender Diskussion am Schluss jedes Kapitels. Zum Abschluss der Arbeit findet sich in Kapitel 8 eine Zusammenfassung der zuvor präsentierten Ergebnisse.

2

Experimenteller Aufbau

Die vorliegende Arbeit beschreibt Messungen mit zwei verschiedenen Palladiumkristallen derselben Oberflächen-Orientierung, der (111)-Ebene, die an zwei unterschiedlichen UHV-Kammern durchgeführt wurden. Die ersten Ergebnisse wurden dabei an der „UPS-Kammer“ mit den Methoden der Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED), der Thermischen Desorptions-Spektroskopie (TDS), der Ultraviolett-Photoelektronen-Spektroskopie (UPS) und der Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) gewonnen. Anschließend konnten die schon erzielten Daten durch Messungen an der „FTIR-Kammer“ mit der Infrarot-Reflexions-Absorptionsspektroskopie (IRRAS) ergänzt werden.

2.1 Die UPS-Kammer

In dieser Kammer aus rostfreiem Edelstahl wird mittels einer Turbomolekularpumpe (500 l/s) mit vorgeschalteter Drehschieberpumpe nach zwei Tagen Ausheizen bei einer Temperatur von 420 K und dem Ausgasen aller Filamente ein Vakuum mit einem Druck von $5 \cdot 10^{-10}$ mbar erzeugt. Eine zwischengeschaltete Öldiffusionspumpe verbessert die Saugleistung für den stets in der Kammer vorhandenen Wasserstoff. Mit der ebenfalls an die Kammer angeschlossenen Titan-Sublimationspumpe wird schließlich ein Enddruck von $2 \cdot 10^{-10}$ mbar erzielt. In der Hauptkammer erfolgt die Messung des Drucks durch ein Heißkathoden-Ionisationsmanometer und im Gaseinlasssystem mit einem Kaltkathoden-Ionisationsmanometer der Firma Balzers. Eine genaue Darstellung der verschiedenen Pumpen und Systeme findet sich in Abbildung 2-1.

Die verwendeten Gase weisen eine Reinheit von 99,999% auf und werden über Leckventile aus Druckdosen dosiert. Die Exposition einer genau definierten Gasmenge erfolgt durch eine zeitliche Integration des Partialdrucks des eingelas-

senen Gases in der Hauptkammer und wird in der Einheit Langmuir (L) mit $1L = 10^{-6} \text{ Torr} \cdot \text{s}$ angegeben.

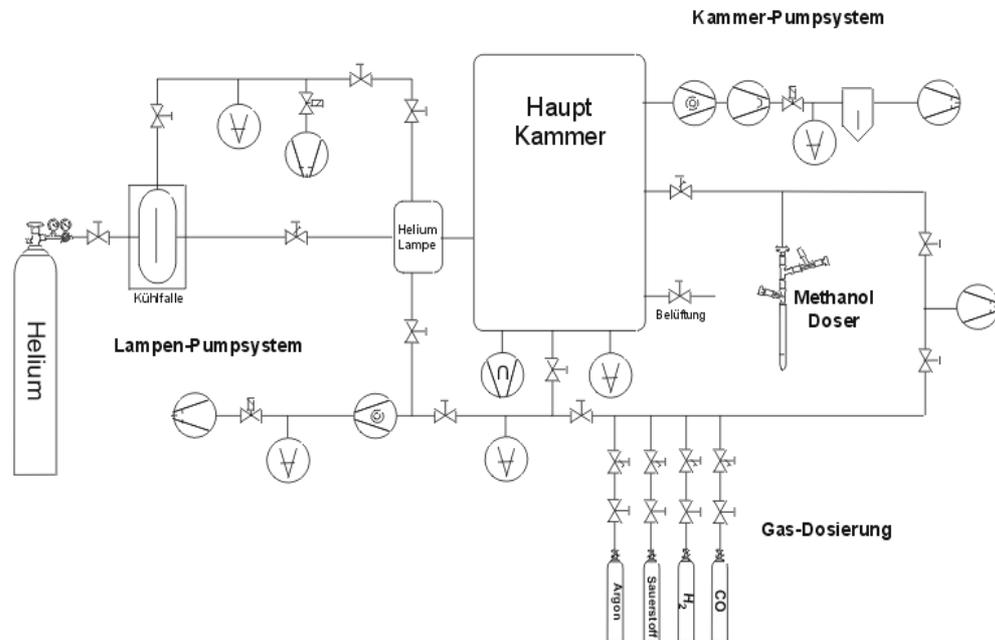


Abb. 2-1:
Gassystem
der UPS-
Kammer

Die für die UPS-Messung benötigte Strahlung wird mittels einer Gasentladungslampe erzeugt. Hierzu wird Heliumgas über ein differentielles Pumpsystem (Lampen-Pumpsystem in Abb. 2-1), an dessen Ende eine zweite Turbomolekularpumpe (150 l/s) und eine Drehschieberpumpe sitzen, geleitet und durch Anlegen von Hochspannung gezündet. Da während des Lampenbetriebs Helium in die Kammer gelangt, wird das aus der Druckgasflasche entnommene Helium durch eine mit flüssigem Stickstoff gefüllte Kühlfalle geleitet. Das Helium erreicht somit einen sehr hohen Reinheitsgrad, sodass die Probe nicht mit den im Gas enthaltenen Verunreinigungen kontaminiert wird. Eine Restgasanalyse ermöglicht das dafür an der Kammer angebrachte Quadrupolmassenspektrometer (QMS), welches ebenfalls zur Lecksuche an der Apparatur und zur Durchführung thermischer Desorptionsexperimente von Nutzen ist (s. Kap. 3.4 Abb. 3-6). Für die Bewegung der Probe in der Kammer sorgt ein Manipulator, der drei Freiheitsgrade in x-, y- und z-Richtung besitzt und die Möglichkeit der Rotation bietet. Ebenso kann der Neigungswinkel des Probenhalters (Flip) verändert werden, sodass die Probe optimal vor dem entsprechenden Spektrometer positioniert werden kann.

Die Probe ist seitlich geschlitzt und zwischen zwei Tantaldrähten ($d = 0,25 \text{ mm}$) eingespannt, die an Molybdänbügeln angepunktet sind (s. auch Kap. 3.4 Abb. 3-6). Weiterhin steht der Probenhalter durch eine Kupferlitze in Kontakt mit dem Kühlfinger eines Helium-Refrigerators (Kaltkopf), der Temperaturen bis zu 17 K ermöglicht. Durch Thermostrahlung und thermischen Kontakt des Probenhalters mit dem Manipulator wird jedoch eine Temperatur von 50 K nicht unterschritten. Diese reicht aber für die hier beschriebenen Experimente, bei denen

tiefe Temperaturen erforderlich sind, völlig aus. Die Temperaturkontrolle erfolgt über ein Thermoelement vom Typ K (Ni/Cr-Ni) und einen EURO THERM Temperaturregler (s. auch Kap. 2.1.2).

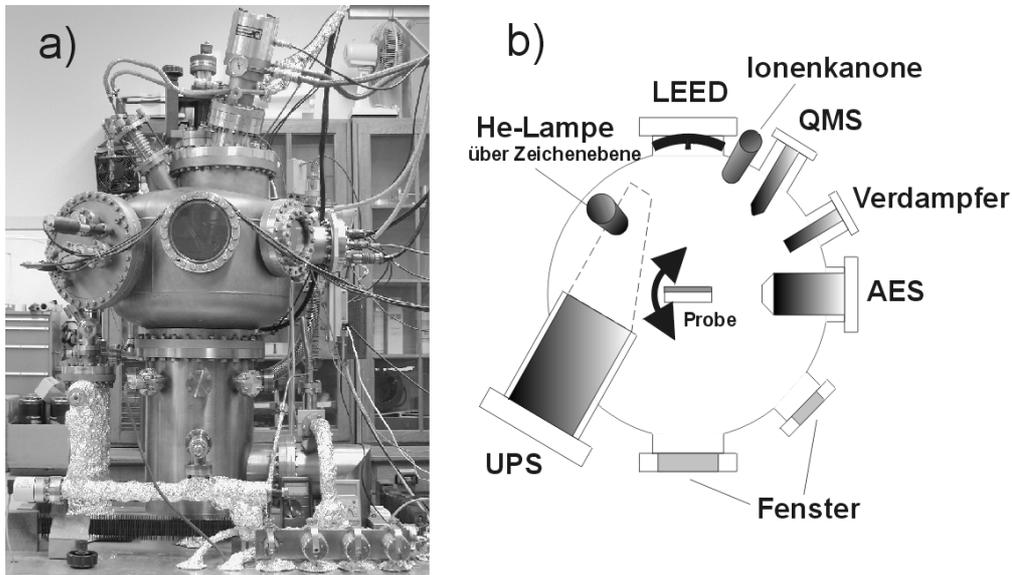


Abb. 2-2:
a) UPS-Kammer mit Gaseinlasssystem im Vordergrund
b) UPS-Kammer im Querschnitt (Draufsicht)

Zur Probenreinigung steht am System eine Ionenkanone zur Verfügung, mit der die Probenoberfläche durch Argonionenbeschuss abgetragen wird. Nähere Beschreibungen der in Abbildung 2-2 aufgezeigten spektroskopischen Methoden finden sich in Kapitel 3.

2.1.1 Der Methanol-Doser

Das Dosieren von unter Normalbedingungen flüssigen Substanzen an der UPS-Kammer, gestattet eine dafür entworfene Glasvorrichtung, der Glasdoser (s. Abb. 2-3), in welchen die flüssige Substanz eingefüllt wird. Der Doser ist zur Durchführung von Experimenten über ein Feindosierventil an der UHV-Kammer angebracht. Glasdoser und Feindosierventil sind über eine Steigleitung miteinander verbunden, welche mit einem weiteren Ventil verschlossen ist, an dessen Ende eine Drehschieberpumpe sitzt. Diese ermöglicht das Abpumpen von Gasen oder Dämpfen in der Steigleitung bis auf etwa $1 \cdot 10^{-2}$ mbar. Dadurch wird es möglich z. B. Methanol in die evakuierte Steigleitung zu entlassen. Zusätzliches Erhitzen erhöht den Dampfdruck über der Flüssigkeit, sodass der mögliche Anteil von Verunreinigungen in der Dampfphase minimiert wird. Nach dem Befüllen der Steigleitung mit Methanoldampf kann Methanol, über das Feindosierventil an der Kammer und den Kammerdruck gesteu-



Abb. 2-3:
 Glasdoser mit Feindosierventil

ert, zur Adsorption auf Palladium dosiert werden. Bei Betrachtung einer Dampfdruck-Kurve wird klar, dass eigentlich bei diesen Drucken in der Steigleitung kein Erwärmen nötig ist, um Methanol in die Dampfphase zu bringen. Bei Normalbedingungen (1,013 bar; 25°C Raumtemperatur) beträgt der Siedepunkt von reinem Methanol 65°C (s. Abb. 2-4). Wird der Druck bis auf etwa $1 \cdot 10^{-2}$ mbar erniedrigt, was in etwa dem Druck in der Steigleitung nach dem Evakuieren mittels der Drehschieberpumpe entspricht, sinkt die Siedetemperatur von Methanol auf unter 0°C ab. Dies bedeutet, dass Methanol bereits bei einer Temperatur von 25°C innerhalb der Glasvorrichtung und einem Druck von 0,15 bar in die Gas- bzw. Dampfphase übertritt, also keine weitere Temperaturerhöhung notwendig ist.

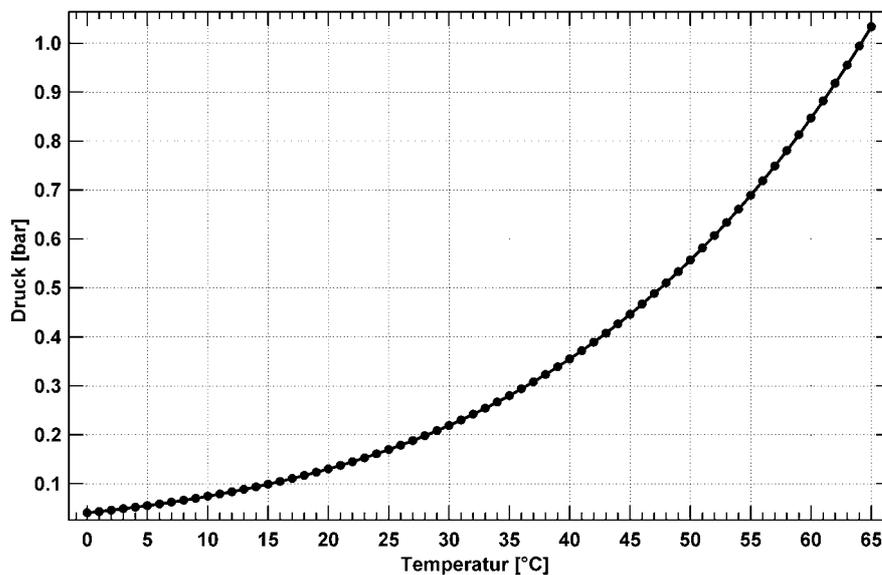


Abb. 2-4:
Dampfdruck-
Kurve von
Methanol
[ABD05]

Mit Hilfe der Clausius Clapeyron-Gleichung lassen sich solche Dampfdruckkurven beschreiben und berechnen, sofern ein Wert für die Verdampfungsenthalpie des jeweiligen Stoffes bekannt ist. Da auf die Glasvorrichtung ein leichtes Vakuum gezogen werden muss, ist diese aus Sicherheitsgründen zusätzlich mit einem Stahlnetz umwickelt.

Bei thermischer Instabilität von Flüssigkeiten sollte darauf geachtet werden, diese nicht zu sehr mit dem Heißluftföhn zu erhitzen, um eine Zersetzung innerhalb des Glasdosers zu vermeiden.

2.1.2 Der Zinnverdampfer

Der an der Apparatur angebrachte Zinnverdampfer erlaubt es, Verdampfungsgut, in diesem Fall das Metall Zinn, auf der Probe zu deponieren. Das Zinn befindet sich in einem α - Al_2O_3 -Tiegel (Korund), der mit einem Wolframdraht mit einem Durchmesser von $d = 0,3$ mm umwickelt und dessen Öffnung mit einer Zweilochkeramik verschlossen ist (s. Abb. 2-5). Ein konstanter Strom von 6,2 A heizt den Tiegel auf Temperaturen von 1050 - 1100 K. Die Temperaturmessung erfolgt

über ein Thermoelement vom Typ K (Ni/Cr-Ni) im hinteren Hohlraum des Verdampfungstiegels.

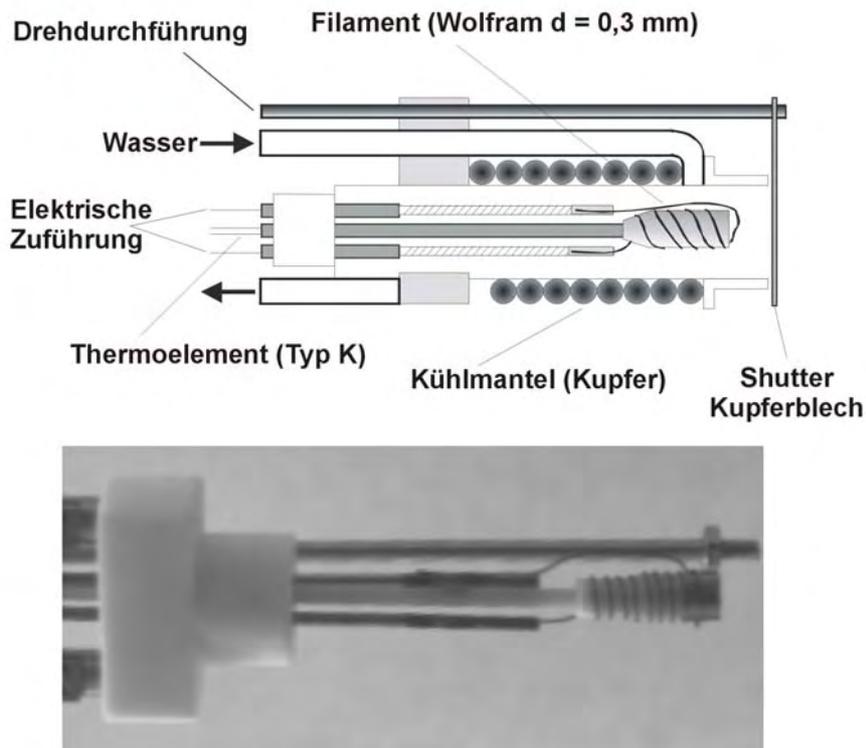


Abb. 2-5:
Verdampfer
mit Quer-
schnittszeich-
nung

Der Druck in der Kammer steigt dabei auf $2 \cdot 10^{-9}$ mbar. Der erhöhte Zinndampfdruck innerhalb des Tiegels führt nun dazu, dass das Zinn durch die beiden Öffnungen der Zweilochkeramik entweicht und gezielt auf der Probe deponiert werden kann. Ein wassergekühlter Mantel aus Kupfer verhindert ein zu starkes Erhitzen der Umgebung und damit ein weiteres Ausgasen des Verdampfers. Die Austrittsöffnungen sind zusätzlich mit einem Kupferblech, dem sogenannten Shutter, verschlossen. Dieser kann mittels einer Drehdurchführung zur Dosierung des Zinns auf die Probe wahlweise neben oder vor der Austrittsöffnung positioniert werden. Dabei ermöglicht das Schließen der Öffnung während des Betriebs eine genaue Bemessung der Aufdampfzeit sowie der damit verbundenen, definierten Menge an Zinn auf der Oberfläche. Eine detaillierte Beschreibung des Verdampfers findet sich in [DRÄ98].

2.2 Die FTIR-Kammer

2.2.1 Die UHV-Hauptkammer

Bei dieser Apparatur handelt es sich eigentlich um eine Transferapparatur, die einen kontaminationsfreien Proben transfer aus dem Ultrahochvakuum in eine Glovebox (s. Abb. 2-6 u. 2-7) ermöglicht, um Messungen im Elektrolyten durchführen zu können. Hierfür kann die Probe über eine Magnetschubstange (s. Abb.

2-7) in die Glovebox überführt werden, welche unter Argonatmosphäre, d.h. 0,5 bar Argonüberdruck, steht. Sie ist durch ein Drehschieberventil vom übrigen UHV-Teil abgetrennt. Die UHV-Hauptkammer kann auch unabhängig von Transferkammer und Glovebox durch das Schließen eines Plattenventils bei einem Basisdruck von ca. $1 \cdot 10^{-9}$ mbar betrieben werden. Diesen Druck realisiert dabei die Kombination aus einer Turbomolekularpumpe (180 l/s) mit vorgeschalteter Drehschieberpumpe, einer Triodengenetterpumpe und einer Titansublimationspumpe. Die Messung des Drucks erfolgt durch ein Kaltkathodenmanometer.

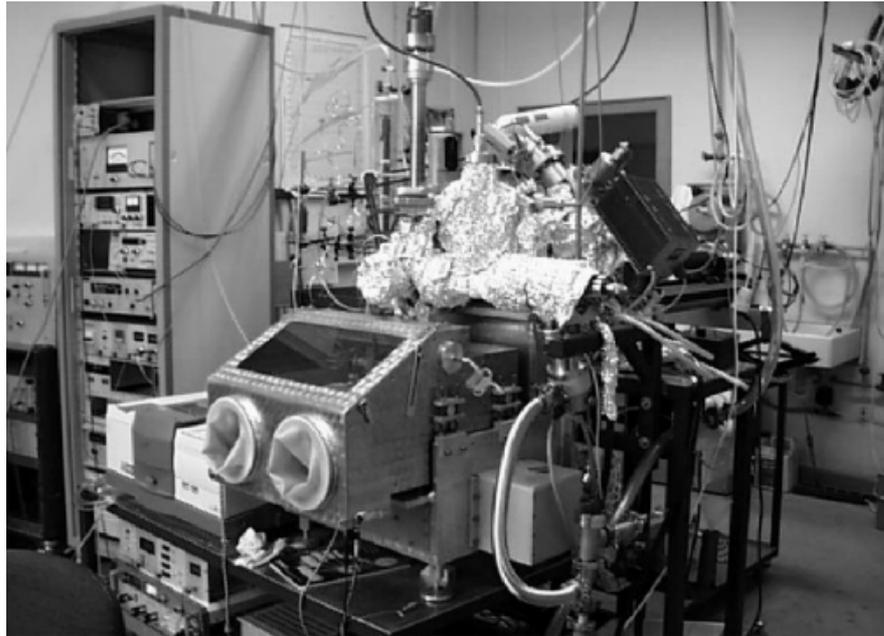


Abb. 2-6:
IR-Kammer
mit
Glovebox
im Vorder-
grund

Wie die UPS-Kammer besteht auch der UHV-Teil dieser Kammer aus rostfreiem Edelstahl. Flüssigkeiten können ebenso wie an der UPS-Kammer mittels der in Kapitel 2.1.1 beschriebenen Glasvorrichtung in die Vakuumkammer dosiert werden. Alle Messungen der vorliegenden Arbeit wurden ausschließlich im UHV-Bereich dieser Apparatur durchgeführt. Hierzu wurde die Probe zwischen zwei Tantaldrähten eingespannt und mit den Drahtenden am Probenblock angeschraubt. Drei Millimeter hinter der Probenrückseite im Probenblock befindet sich eine Glühwendel aus Wolframdraht, welche zum indirekten Aufheizen der Probe genutzt wird. Fließt ein elektrischer Strom durch das Filament bei gleichzeitigem Anlegen einer Spannung an der Probe, werden die freigesetzten Elektronen (thermische Emission) auf die Probenrückseite beschleunigt. Der so erzeugte Heizstrom wird dann über ein seitlich an der Probe angebrachtes Thermoelement vom Typ K (Ni/Cr-Ni) und einen Temperaturregler (EUROTHERM) geregelt. Der Probenhalter wiederum ist am Manipulator befestigt, mit dessen Hilfe die Probe in x-, y- und z-Richtung innerhalb der UHV-Kammer vor die entsprechenden Spektrometer gefahren werden kann. Zusätzliche Rotationsmöglichkeiten des Manipulators um die z-Achse ($\pm 90^\circ$) und die y-Achse des

Probenblocks sorgen für ein optimales Manövrieren der Probe in der gesamten FTIR-Kammer.

An der FTIR-Kammer werden Experimente bei tiefen Temperaturen im Gegensatz zur UPS-Kammer durch Kühlung mit flüssigem Stickstoff durchgeführt. Dazu wird der flüssige Stickstoff durch eine Edelstahlkapillare in ein Reservoir (Tank) am Probenblock geleitet, der mit dem Probenhalter über eine Kupferlitze thermisch verbunden ist. Dies ermöglicht zusammen mit der oben beschriebenen Heizmethode Messungen in einem Temperaturbereich von 125 - 1400 K. Die Probenreinigung wiederum erfolgt durch Argonionenbeschuss mittels einer Ionenkanone.

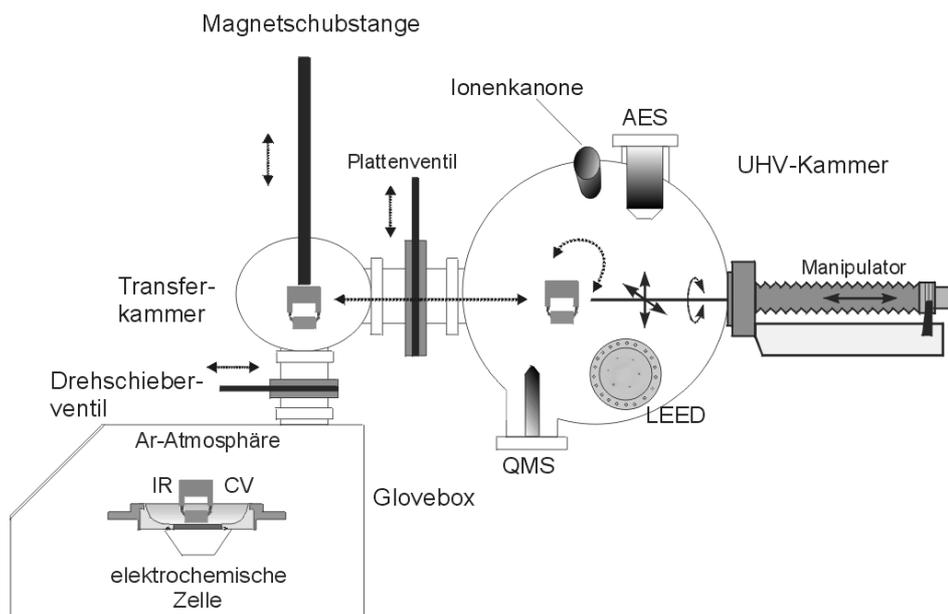


Abb. 2-7:
Schematischer
Aufbau der IR-
Kammer

2.2.2 Das Infrarotspektrometer

Das hier verwendete IR-Spektrometer ist ein kommerziell erhältliches FTIR-Spektrometer Magna 560 der Firma Nicolet. Da meist Kohlendioxid- und Wasserbanden die Messungen auf der Oberfläche beeinflussen, wird das Spektrometer mit trockener und CO₂-freier Luft gespült. Die erzeugte IR-Strahlung wird über das Michelson-Interferometer (nähere Beschreibung s. Kapitel 3.5.2 Abb. 3-10) aus dem Spektrometer hinaus direkt in eine Spiegelkammer geleitet, in der ein Druck von ca. $1 \cdot 10^{-3}$ mbar herrscht. Hier kann der Strahl nach dem Durchlaufen eines Polarisators und den angebrachten Kaliumbromid-Fenstern (KBr) in die UHV-Kammer gelenkt werden.

3

Spektroskopische Methoden

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen der verwendeten Methoden AES, LEED, UPS, TDS und IRRAS beschrieben. IRRAS stellt hierbei eine ergänzende Spektroskopieart dar, während die übrigen Methoden den Großteil dieser Arbeit einnehmen.

3.1 Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES)

Die Grundlage dieser Methode bildet ein von Pierre Auger schon im Jahre 1925 gefundener Effekt. Ein Atom wird zunächst mit Hilfe von Elektronenstrahlung durch das Herauslösen eines Elektrons aus einer seiner inneren Schalen ionisiert. Nun hat das ionisierte Atom die Möglichkeit, durch Emission eines Röntgenquants oder unter Abgabe eines Augerelektrons zu relaxieren. Im letzteren Fall wird das auf einer der inneren Schalen erzeugte Loch durch ein Elektron einer höher liegenden Schale aufgefüllt. Die dadurch frei werdende Energie wird strahlungsfrei an ein zweites Elektron abgegeben, welches dann das Atom mit einer für das Element charakteristischen Energie verlässt [AUG25].

Beschrieben werden die Augerübergänge durch ein Buchstaben- und Zahlentripel, wie z.B. $K L_I L_{III}$. Dabei steht K für die Schale, in der das Atom präionisiert wurde. L_I entspricht dem Startniveau des auffüllenden Elektrons und L_{III} ist das Ausgangsniveau des Augerelektrons (s. Abb. 3-1). Die Anregung kann hierbei durch Elektronenstrahlung oder mit Hilfe von Photonen erfolgen, die eine entsprechende Mindestenergie haben müssen.

Das austretende Augerelektron hat nun folgende kinetische Energie:

$$E_{\text{kin}} = [E(K) - E(L_I)] - E(L_{III})$$

F 3.1

$[E(K) - E(L_I)]$ ist dabei die beim ersten Teilprozess frei werdende Energie und $E(L_{III})$ die Bindungsenergie des Elektrons, welches durch Aufnahme dieser Energie das Atom als Augerelektron verlässt. Bei Festkörpern müssen jedoch ein Korrekturterm E_R (Relaxationsenergie) und die Austrittsarbeit ϕ berücksichtigt werden. Die kinetische Energie ergibt sich dann aus:

$$E_{kin} = [E(K) - E(L_I)] - E(L_{III}) + E_R - \phi$$

F 3.2

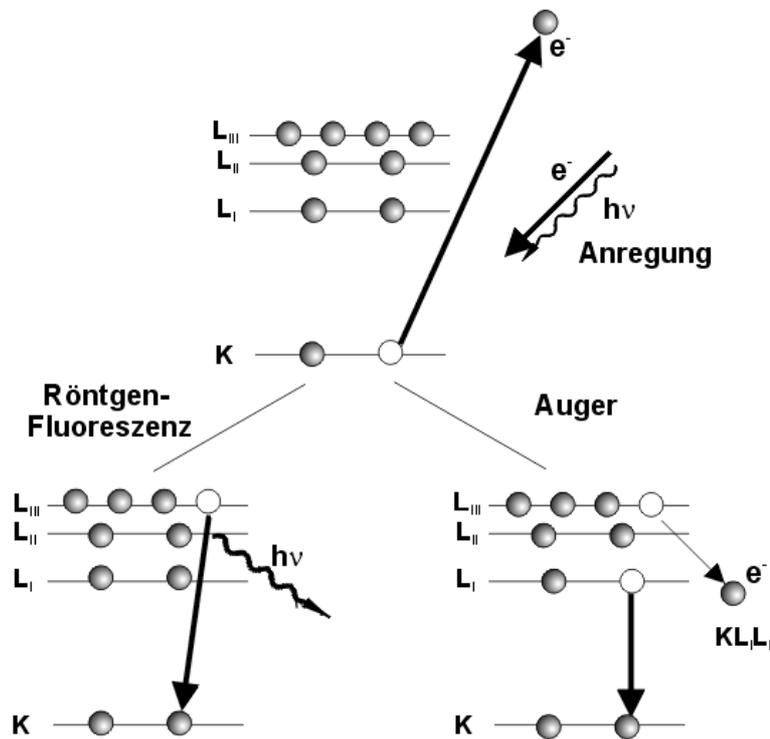


Abb. 3-1:
Term-
schema
Augerpro-
zess

Zur Messung der kinetischen Energie von Augerelektronen wird meist ein CMA (Zylinderspiegelanalysator, engl. Cylindrical Mirror Analyser) mit einem dahinter geschalteten Elektronenvervielfacher (engl. Electronmultiplier; EM) verwendet. Das Ausgangssignal wird zudem noch an der Kammer vorverstärkt (s. Abb. 3-2).

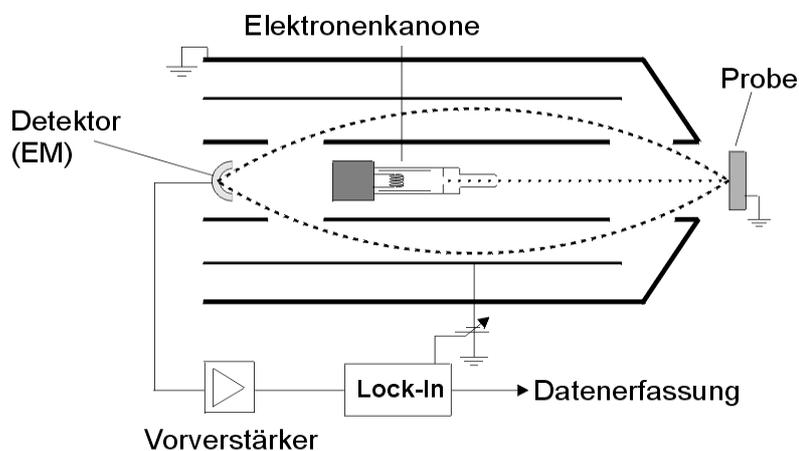


Abb. 3-2:
CMA mit
integrierter
Elektronen-
kanone

In der vorliegenden Arbeit wurden alle Spektren mit Primärelektronen einer Energie von 2 keV angeregt. Die Energie des entstandenen Auger-Elektrons ist zwar unabhängig von der Energie der eingestrahlteten Primärstrahlung, dennoch hat diese Einfluss auf die Ausbeute an Augerelektronen. Augerübergänge besitzen große Energieunschärfen, da an diesem Prozess drei Elektronenübergänge mit gleichzeitiger Relaxation beteiligt sind. Typische Energien von Augerelektronen liegen in einem Bereich von 10 bis 1000 eV.

Die Auger-Elektronen-Spektroskopie ist eine oberflächensensitive Methode, da mit den oben genannten Elektronenenergien nur geringe Ausdringtiefen im Festkörper erfasst werden. So ist es möglich, mit Hilfe der Auger-Elektronen-Spektroskopie Oberflächenzusammensetzungen zu bestimmen und Probenoberflächen im Vergleich mit Referenzspektren zu charakterisieren.

Augerspektren werden häufig, wie auch in dieser Arbeit, in differenzierter Form aufgenommen, da sonst die Signale eine geringe Intensität auf einem durch Sekundärelektronen verursachten hohen Untergrund zeigen.

Die Verwendung der Auger-Elektronen-Spektroskopie diente hier hauptsächlich dazu, die Proben auf Verunreinigungen zu untersuchen. Weitere Informationen werden aus den Signalintensitäten gezogen, die Aufschluss über die relative Oberflächenkonzentration bzw. bei Legierung die relative Oberflächenszusammensetzung widerspiegeln.

3.2 Beugung niederenergetischer Elektronen / Low Energy Electron Diffraction (LEED)

Die Beugung niederenergetischer Elektronen an Oberflächen stellt eine wichtige Ergänzung zur Auger-Elektronen-Spektroskopie dar und war neben dieser eine Hauptmethode zur Charakterisierung der Oberflächenlegierungen. Die von einer Elektronenkanone austretenden Elektronen werden auf die Oberfläche der Probe gelenkt und die elastisch gestreuten Elektronen mittels eines Leuchtschirms sichtbar gemacht. Der primäre Elektronenstrahl ist monoenergetisch, parallel und trifft senkrecht auf die Probe (s. Abb. 3-3).

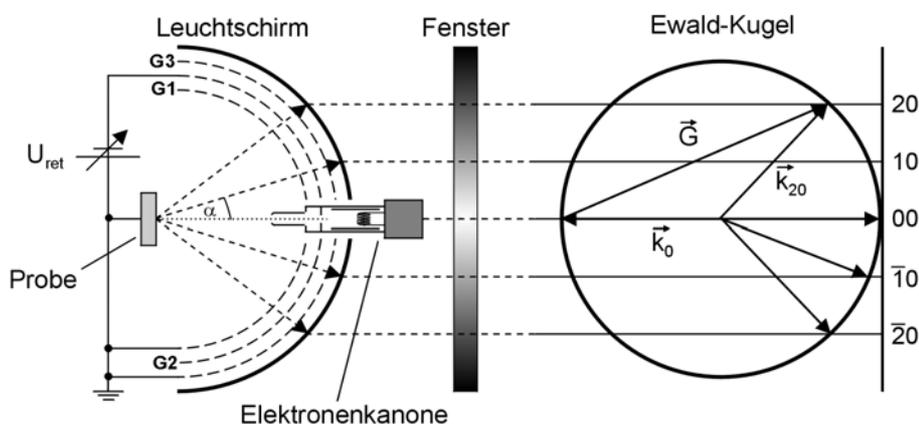


Abb. 3-3: LEED-Optik mit Ewaldkugel [HEN94]

Zwischen der Probe und einem fluoreszierenden Schirm befinden sich drei Gitter. Gitter 1 (G1) liegt wie die Elektronenkanone auf Probenpotential, damit sich die Elektronen ungestört im feldfreien Raum ausbreiten können. Das zweite Gitter (G2) liegt auf einem Retardierungspotential. Inelastisch gestreute Elektronen können so herausgefiltert werden. Gitter 3 (G3) befindet sich wiederum auf Probenpotential, um Feldinhomogenitäten in den Maschen des zweiten Gitters, die durch das positive Potential von einigen tausend Volt des Fluoreszenzschirms verursacht werden, auszugleichen. Durch dieses Gittersystem mit seinen jeweils unterschiedlichen Potentialen werden letztlich nur die elastisch gestreuten Elektronen in Richtung des Leuchtschirms beschleunigt.

Nach de Broglie besitzen Materieteilchen Wellencharakter. Somit errechnet sich die Wellenlänge eines Elektrons mit einer Energie E (in eV) nach:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2 \cdot m_e \cdot E}} \quad \text{oder} \quad \lambda = \frac{1,226}{\sqrt{E}} \cdot 10^{-9} \text{ m}$$

F 3.3

h bezeichnet dabei das Planck'sche Wirkungsquantum und m_e ist die Ruhemasse des Elektrons.

Niederenergetische Elektronen mit Energien < 500 eV besitzen somit geringe Wellenlängen von einigen 100 pm. Trifft der Elektronenstrahl senkrecht auf die Probe, werden die Elektronen an den Gitterebenen des Kristalls gebeugt. Die Winkel, unter denen die Beugungsreflexe auftreten, werden durch die Braggsche Reflexionsbedingung beschrieben:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hk} \cdot \sin \alpha \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

F 3.4

α entspricht hierbei dem Winkel zwischen dem gebeugten und dem einfallenden Elektronenstrahl, der die Oberflächennormale darstellt, n ist die Beugungsordnung und d_{hk} der Abstand zwischen zwei Gitterebenen.

Das Einsetzen der de Broglie Beziehung in die Bragg-Gleichung ergibt folgenden Zusammenhang zwischen Beugungsbild und Elektronenenergie E:

$$\sin \alpha = \frac{n}{d_{hk}[\text{nm}]} \sqrt{\frac{1,5 \text{ eV}}{E}}$$

F 3.5

Die gestreuten Elektronen liefern ein Beugungsbild, welches im reziproken Raum durch die Ewaldkonstruktion (s. Abb. 3-3) beschrieben werden kann [HEN94, ERT85]. Die Entstehung des LEED-Bildes wird durch die Beugung einer ebenen Welle mit Wellenvektor \vec{k}_0 an einer zweidimensionalen Struktur beschrieben. Eine konstruktive Interferenz tritt dabei nur in den Richtungen auf, in

denen die Differenz zwischen dem Wellenvektor \vec{k}_0 der einlaufenden und beispielweise dem Wellenvektor \vec{k}_{20} der auslaufenden Welle einem Vektor \vec{G} des reziproken Gitters entspricht:

$$\vec{k}_0 - \vec{k}_{20} = \vec{G}$$

F 3.6

Wird nun von einem Punkt des reziproken Raums der Vektor \vec{k}_0 abgetragen und um dessen Ursprung eine Kugel mit Radius $|\vec{k}_0|$ konstruiert, ergeben sich die Richtungen der Beugungsreflexe als Schnittpunkte der Ewald-Kugel mit den Gitterstäben des reziproken Gitters (s. Abb. 3-3) [HEN94]. Das beobachtbare LEED-Bild lässt sich demnach als eine Abbildung im reziproken Raum auffassen und kann mit einer CCD-Kamera (charge couple device) aufgenommen werden. LEED diente in dieser Arbeit dazu, Oberflächenstrukturen zu bestimmen.

3.3 Ultraviolett-Photoelektronen-Spektroskopie (UPS)

Die Entdeckung des photoelektrischen Effekts durch Hertz und Hallwachs 1887 wurde von Albert Einstein im Jahre 1905 gedeutet [EIN05] und führte zu der bedeutenden Gleichung:

$$E_{\text{kin}}(\text{max}) = h\nu - \phi$$

F 3.7

Sie bildet die theoretische Grundlage der Ultraviolett-Photoelektronen-Spektroskopie. Wird eine Oberfläche mit Photonen der Energie $h\nu$ beschossen, werden aus dem zu untersuchenden Metall Elektronen herausgeschlagen. Anfangs wurde beim Photoeffekt angenommen, dass die Elektronen mit zunehmender Strahlungsintensität größere Energien erreichen. Jedoch ist die Energie der Elektronen, wie Gleichung F 3.7 zeigt, nur von der Frequenz der einfallenden Strahlung abhängig. Die maximale kinetische Energie E_{kin} der emittierten Elektronen ist in Gleichung F 3.7 um einen Betrag ϕ (Austrittsarbeit) erniedrigt. Bei Photoemissionsexperimenten wird eine Probe monochromatischer UV-Strahlung ausgesetzt, die auf unterschiedlichste Weise erzeugt werden kann. Bei der in Abbildung 3-4 dargestellten Anordnung stehen die Strahlungsquelle (Heliumlampe) und der Eintrittsspalt des Analysators in einem Winkel von 90° zueinander.

Die Oberflächennormale der Probe bildet die Winkelhalbierende dieser Anordnung. Durch ein Retardierungspotential zwischen Herzogplatte und Eintrittsspalt des Halbkugelanalysators werden die erzeugten Elektronen abgebremst, nach ihrer kinetischen Energie im Spektrometer getrennt und von einem Channeltron detektiert. In der vorliegenden Arbeit konnten mittels einer Helium-Gasentladungslampe zwei Strahlungsarten erzeugt werden. Die beiden Hauptemissionslinien sind die Helium(I)-Strahlung mit einer Photonenenergie von 21,21 eV und die Helium(II)-Strahlung mit der Energie von 40,82 eV.

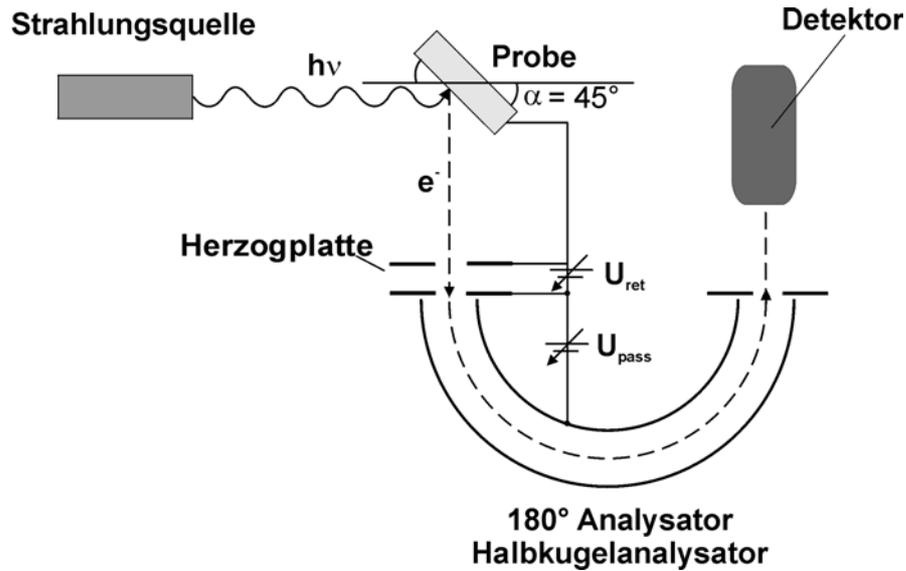
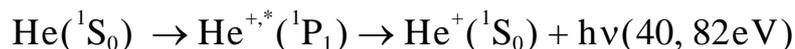
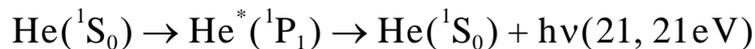


Abb. 3-4:
Aufbau des
Photoelektri-
schen Expe-
riments

Das Einstellen der Strahlung erfolgt über den Druck in der Gasentladungslampe, wobei dies ebenfalls durch das einströmende Helium in die Kammer zu einer Änderung des Kammerdrucks führt. Dadurch kann die jeweilige Strahlungsart über den Kammerdruck reguliert werden. Die Helium(I)-Strahlung, als die intensivere von beiden Emissionen, war bei einem Kammerdruck von $1 \cdot 10^{-8}$ mbar optimal und die Helium(II)-Strahlung bei $2 \cdot 10^{-9}$ mbar. Der Partialdruck in der Gasentladungslampe hat Auswirkung auf die mittlere freie Weglänge der ionisierten Heliumatome, was letztendlich zu den unterschiedlichen Häufigkeiten der verschiedenen Photonen führt, die folgenden Übergängen entstammen:



F 3.8

Die beschriebenen Energien reichen aus, um Elektronen aus den Valenzzuständen von Festkörpern und Adsorbaten zu entfernen. Das Herausschlagen eines Elektrons erfordert dessen Anregung durch Absorption eines Photons ($h\nu$), sowie den Transport des Elektrons durch den Festkörper und die Oberfläche ins Vakuum. Durch die Existenz einer Dipolschicht an Festkörperoberflächen erfordert der letzte Schritt eine Mindestenergie, die Austrittsarbeit ϕ . Die Austrittsarbeit ist definiert als die Mindestenergie, die aufgebracht werden muss, um ein Elektron vom Fermi-niveau des Metalls ins Vakuum zu bringen. Das Jellium-Modell beschreibt die Dipolschicht durch das "Herauslecken" von Elektronen aus der Oberfläche, was zu einer negativen Partialladung außerhalb und einer positiven Partialladung innerhalb der Oberfläche führt [HEN94]. Die an der Photoionisation beteiligten Energieniveaus sind in Abbildung 3-5 dargestellt. Dabei ist ϕ_{Sp} die Austrittsarbeit des Spektrometers, E_{F} das Fermi-niveau und gleichzeitig der

Nullpunkt der Energie-skala bei Festkörpern. ϕ_{Pr} stellt die Austrittsarbeit der Probe dar, die ein Elektron zusätzlich zur Bindungsenergie nach Aufnahme eines Photons überwinden muss, um ins Vakuum zu gelangen (s. Kapitel 4.3 Helium(I)-Spektrum in Abb. 4-4).

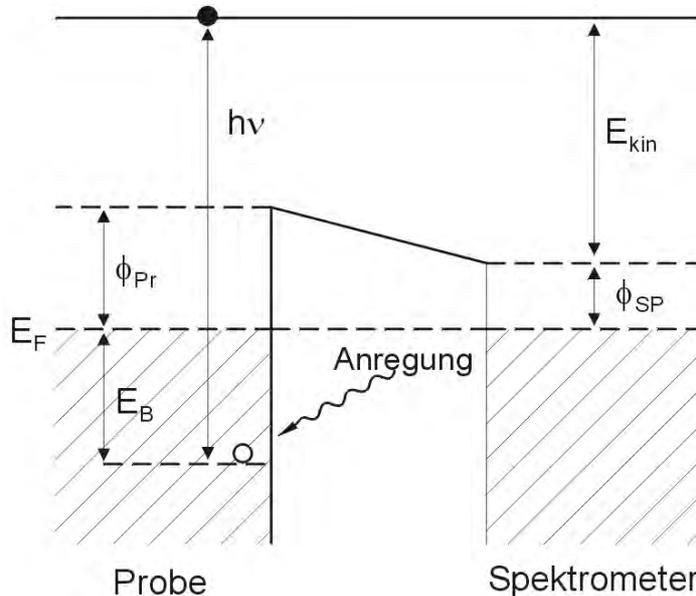


Abb. 3-5:
Energieniveau-
diagramm der
Photoionisation

Die kinetische Energie des Elektrons beim Verlassen der Probe ist gegeben durch:

$$E_{kin} = h\nu - (E_F - E_B) - \phi_{Pr} \quad \text{mit} \quad (E_F - E_B) = E_B^F$$

F 3.9

Die Bindungsenergie E_B des herausgelösten Elektrons ist im „Einelektronenbild“ gleich der Energiedifferenz zwischen Anfangs- und Endzustand ($E_A - E_E$) des Atoms, d.h. die Ionisierungsenergie ist gleich der Orbitalenergie des abgetrennten Elektrons (Koopmans'sches Theorem). Bei diesem Modell wird vernachlässigt, dass die im Festkörper verbleibenden Elektronen ihre Energien verändern, d.h. das System relaxiert [ATK95].

Da die kinetische Energie der Elektronen im Spektrometer, welches eine eigene Austrittsarbeit ϕ_{Sp} besitzt, gemessen wird, ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$E_{kin}(Sp) = h\nu - E_B^F - \phi_{Sp}$$

F 3.10

Die kinetische Energie der Elektronen, die von der Probe stammen, ist mit

$$E_{kin}(Probe) = h\nu - E_B^F - \phi_{Pr}$$

F 3.11

gegeben.

Photoelektronen, die von der Fermikante $E_B^F = 0$ abgelöst werden, besitzen die maximale kinetische Energie

$$E_{\text{kin}}^{\text{max}}(\text{Sp}) = h\nu - \phi_{\text{Sp}} \quad \text{F 3.12}$$

Die minimale kinetische Energie der den Analysator erreichenden Elektronen ist gegeben durch

$$E_{\text{kin}}^{\text{min}}(\text{Sp}) = \phi_{\text{Pr}} - \phi_{\text{Sp}} \quad \text{F 3.13}$$

Dabei muss die Austrittsarbeit des Spektrometers kleiner sein als die Austrittsarbeit der Probe, um alle von der Probe emittierten Elektronen nachweisen zu können. Die Breite eines Spektrums resultiert schließlich aus der Differenz von maximaler und minimaler kinetischer Energie der Elektronen:

$$\Delta E = E_{\text{kin}}^{\text{max}}(\text{Sp}) - E_{\text{kin}}^{\text{min}}(\text{Sp}) = h\nu - \phi_{\text{Pr}} \quad \text{F 3.14}$$

Somit kann die Austrittsarbeit der Probe mit Hilfe der Abrisskante des Spektrums aus der Spektrenbreite ermittelt werden:

$$\phi_{\text{Pr}} = h\nu - \Delta E \quad \text{F 3.15}$$

Jedoch ist der Bereich um die Abrisskante von Sekundärelektronen des Spektrometers überlagert. Die Bestimmung der genauen Lage der Abrisskante gestaltet sich daher als sehr schwierig. Deshalb werden die emittierten Elektronen vor dem Eintritt in das Spektrometer um einen festen Energiebetrag E_{WF} (Work-Function-Modus, work function = engl. Austrittsarbeit) nachbeschleunigt. Dieser Betrag verschiebt das gesamte Spektrum zu höherer kinetischer Energie und ermöglicht damit eine Trennung seiner Abrisskante von den Sekundärelektronen des Spektrometers.

UP-Spektren geben die Zustandsdichte (density of states, DOS) der Valenzelektronen im Festkörper wieder. Bei Helium(I)-Spektren tritt ein Untergrund von Sekundärelektronen auf, der mit zunehmender Bindungs- bzw. mit sinkender kinetischer Energie wächst. Helium(II)-Spektren sind nicht so stark von Sekundärelektronen überlagert, da die emittierten Elektronen eine höhere kinetische Energie aufweisen. Adsorbate auf einer Metalloberfläche können letztendlich Veränderungen im Valenzbereich des Festkörpers, adsorbatinduzierte Emissionen und Austrittsänderungen beim Substrat verursachen. Alle Informationen sind schließlich den aufgezeichneten UP-Spektren zu entnehmen. Die

Ultraviolett-Photoelektronen-Spektroskopie wurde hier hauptsächlich angewendet, um die elektronischen Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Substrat zu untersuchen und als weiteres wichtiges Kriterium eine Kontamination durch CO auf der Oberfläche festzustellen.

3.4 Thermische Desorptionsspektroskopie (TDS)

Die Thermische Desorptionsspektroskopie gilt als einfache Methode zur Gewinnung kinetischer Informationen über den Adsorptions- und Desorptionsprozess. Der Probe wird eine bestimmte Menge (Dosis) Adsorbat angeboten. Mit einem linearen Anstieg der Temperatur (Heizrate $\beta = dT/dt = \text{const.}$) wird die Probe dann aufgeheizt. Mit einem Quadrupolmassenspektrometer (QMS) wird die Desorption des Adsorbats verfolgt, indem die Intensitäten der verschiedenen Massen in Abhängigkeit von der Proben temperatur aufgezeichnet werden. Dabei befindet sich die Probe unmittelbar vor der Eintrittsöffnung des QMS, wodurch ausschließlich die Detektion der von der Oberfläche desorbierenden Teilchen sichergestellt wird (vgl. Abb. 3-6).

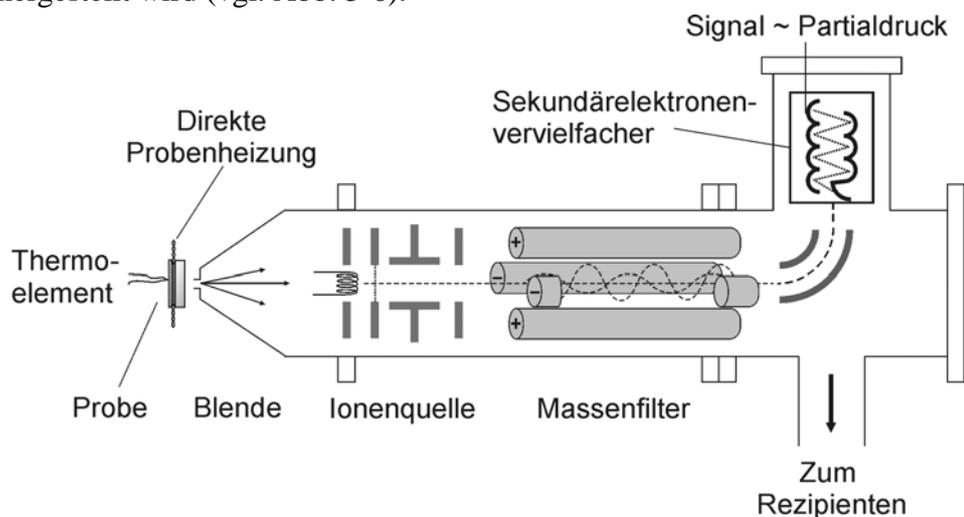


Abb. 3-6: QMS Querschnitt mit Probenpositionierung

Aus thermischen Desorptionsspektren lässt sich nach Gleichung F 3.19 die Aktivierungsenergie für Desorption berechnen, die zusätzlich Aufschluss über die Bindungsverhältnisse zwischen Adsorbat und Substrat gibt. Ebenso lassen sich Rückschlüsse auf die Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung auf der Oberfläche ziehen. Es zeigen sich bedeckungsabhängige Verschiebungen der Peaks in TD-Spektren. Die Polanyi-Wigner-Gleichung

$$-\frac{d\theta(t)}{dt} = v \cdot \theta(t)^x e^{-\frac{E_{Des}}{RT}}$$

F 3.16

dient der quantitativen Auswertung von TD-Spektren sowie zur Beschreibung der Desorption eines einzelnen Desorptionszustandes. θ kennzeichnet dabei die Bedeckung (Einheit ML = Monolage), $d\theta/dt$ steht für die Desorptionsrate, die

nur bei hinreichend großer Pumpleistung an der Kammer proportional zum gemessenen Partialdruck p ist. x bezeichnet die Ordnung der Desorption und ν den Frequenzfaktor, der in der Regel im Bereich von Molekülschwingungen (10^{13} Hz) liegt (vgl. Kapitel 3.5). E_{Des} drückt die Aktivierungsenergie der Desorption aus, d.h. wieviel Energie in Form von Wärme nötig ist, die Bindung vom Adsorbat zur Unterlage zu spalten. In der Regel findet man einen Bruchteil der Energie von einem Elektronenvolt.

Bei fester Desorptionsenergie, festem Frequenzfaktor und konstanter Heizrate lassen sich weitere Informationen aus den TD-Spektren ziehen. Wie aus Abbildung 3-7 hervorgeht, weisen TD-Spektren verschiedener Desorptionsordnungen unterschiedliche Formen auf.

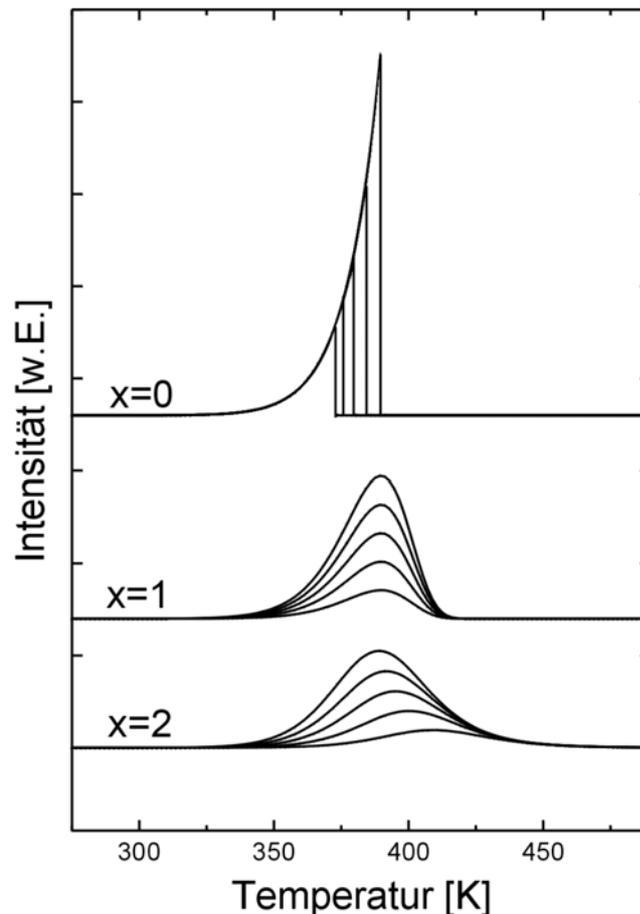


Abb. 3-7:
TD-Spektren
verschiedener
Ordnungen

Die Spektren bei einer Desorption nullter Ordnung [$x = 0$] zeigen mit zunehmender Bedeckung eine Verschiebung des Maximums zu höheren Temperaturen, während die exponentielle Anstiegsflanke gleichbleibt. Dies tritt beispielsweise bei einer Desorption aus Multilagen (Sublimation) auf.

Bei Desorptionen erster Ordnung [$x = 1$] liegt das Desorptionsmaximum unabhängig von der Bedeckung bei derselben Temperatur. Im Fall einer Desorption zweiter Ordnung [$x = 2$] können dissoziativ adsorbierte Moleküle bei höherer Bedeckung früher rekombinieren, was an der Verschiebung des Desorptionsmaximums mit steigender Bedeckung zu niedrigeren Temperaturen erkennbar ist.

Durch die Erhöhung der Konzentration auf der Oberfläche wird das Aufeinandertreffen der Teilchen erleichtert.

Zudem kann aus der Desorptionstemperatur im Maximum einer TD-Kurve die jeweilige Aktivierungsenergie berechnet werden, die mindestens aufgewendet werden muss, um das Adsorbat von der Oberfläche zu lösen.

Hierzu bedient man sich einer einfachen, aber effizienten mathematischen Methode, dem Auswertungsverfahren nach Redhead [RED62], welches folgende Randbedingungen erfordert:

- konstante Heizrate,
- Frequenzfaktor (ν) und Aktivierungsenergie der Desorption (E_{Des}) müssen bedeckungsunabhängig sein,
- Frequenzfaktor (ν) und Reaktionsordnung (x) müssen festgelegt werden.

Die Formel zum Abschätzen der Desorptionsenergien wird durch Ableitung der Polanyi-Wigner-Gleichung unter der Annahme von $d^2\theta/dt^2 = 0$ für das Desorptionsmaximum erzielt. Somit ergibt sich:

$$\frac{E}{R \cdot T_x} = \ln\left(\frac{x \cdot \theta^{x-1} \cdot \nu \cdot T_x}{\beta}\right) - \ln\left(\frac{E}{RT_x}\right)$$

F 3.17

Des Weiteren vereinfacht sich die Gleichung unter Voraussetzung einer Reaktion erster Ordnung zu:

$$\frac{E}{R \cdot T_x} = \ln\left(\frac{\nu \cdot T_x}{\beta}\right) - \ln\left(\frac{E}{RT_x}\right)$$

F 3.18

Schließlich kann durch gezieltes Einsetzen in die Formel [F 3.18] die Aktivierungsenergie mit Werten von Frequenzfaktoren in den Grenzen zwischen $10^{13} \text{ K}^{-1} > \nu/\beta > 10^8 \text{ K}^{-1}$ berechnet werden. In dieser Arbeit wird zur Berechnung der Desorptionsenergie ein Frequenzfaktor von 10^{13} Hz angenommen. Die Heizrate β liegt in dieser Arbeit immer bei einem konstanten Wert von 3 K/s . Für T_{max} zur Abschätzung der Desorptionsenergie wird die Temperatur des jeweiligen Desorptionsmaximums einer TD-Kurve herangezogen.

$$E_{\text{Des}} = RT_{\text{max}} \cdot \left[\ln\left(\frac{\nu \cdot T_{\text{max}}}{\beta}\right) - 3,64 \right]$$

F 3.19

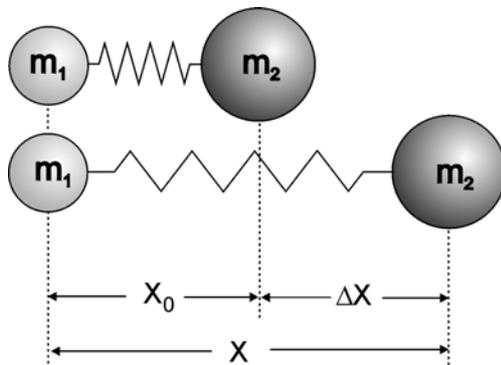
Die Thermische Desorptionsspektroskopie wurde hier angewandt, um Moleküle und deren Zerfallsprodukte zu detektieren und deren Desorptionsenergien nach Redhead abzuschätzen.

3.5 Infrarot-Reflexions-Absorptionsspektroskopie (IRRAS)

Bei dieser Methode handelt es sich um eine Art der Schwingungsspektroskopie, die es ermöglicht, Adsorptionseigenschaften von Molekülen auf einer Metalloberfläche zu untersuchen. Es sprechen viele Gründe für das Anwenden dieser Methode, unter anderem die kurze Aufnahmezeit der Spektren was eine Readsorption von eventuell auftretenden Zerfallsprodukten und Restgasen weitestgehend vermeidet.

3.5.1 Grundlagen der Infrarotspektroskopie

Abb. 3-8:
Vereinfachtes Federmodell eines zweiatomigen Moleküls



Die Grundlage dieser Methode bildet die Tatsache, dass Atome in Molekülen mit elektromagnetischer Strahlung zu Schwingungen angeregt werden können. Dies lässt sich anhand eines einfachen Modells aus der klassischen Mechanik beschreiben (harmonischer Oszillator). Abbildung 3-8 zeigt zwei Massen m_1 (Atom 1), m_2 (Atom 2), die

über eine Feder gekoppelt sind und durch das Vergrößern des Abstandes der Massenschwerpunkte ausgelenkt werden. Dabei vergrößert sich der Gleichgewichtsabstand x_0 um einen Betrag Δx , welches zu einer rücktreibenden Kraft führt (Hookesches Gesetz), die dafür sorgt, dass sich die Massen m_1 und m_2 gegeneinander bewegen und somit das zweiatomige Molekül um seinen Ruheabstand x_0 schwingt. k ist dabei die Federkonstante und ein Maß für die Stärke der Bindung. Wird also ein Molekül durch IR-Strahlung unter der Bedingung für $F = -k \cdot \Delta x$ in Schwingung versetzt, kann die zeitliche Änderung von Δx wie folgt beschrieben werden:

$$\Delta x = A \cdot \cos(\omega t) \quad \text{mit} \quad \omega = 2\pi\nu \quad (\text{Kreisfrequenz})$$

F 3.20

A = Maximalamplitude; t = Schwingungsdauer (Zeit); ν = Frequenz

Weiterhin gilt für die Kraft F , die nach dem Newtonschen Gesetz gleich der Beschleunigungskraft an jedem der beiden Atome ist:

$$F = m \cdot \frac{d^2 \Delta x}{dt^2} = -\mu \cdot 4\pi^2 \nu^2 \Delta x; \quad \text{mit} \quad \mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \quad (\text{reduzierte Masse})$$

F 3.21

Damit folgt aus Gleichung F 3.21 für die Schwingungsfrequenz

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

F 3.22

Aus Gleichung F 3.22 können die beiden folgenden Aussagen getroffen werden:

1. Je größer k , also je stärker die Bindung, desto höher liegt die jeweilige Frequenz einer Valenzschwingung.
2. Je größer die Atommassen in einem Molekül sind, desto niedriger ist die Frequenz einer Valenzschwingung.

Die potentielle Energie des Systems ist dabei durch

$$E_{\text{pot}}(x) = \frac{1}{2}k \cdot (\Delta x)^2$$

F 3.23

gegeben.

Das Parabelpotential des harmonischen Oszillators (F 3.23) stellt schließlich einen Potentialtopf mit gequantelten Energieniveaus dar. Nach der quantenmechanischen Betrachtung kann darin $E_{\text{pot}}(x)$ nach der Beziehung (F 3.24) nur diskrete Werte, d.h. nur äquidistante Werte annehmen, sodass dieses Modell streng genommen nur eine gute Näherung für kleine Schwingungsquantenzahlen darstellt.

$$E_{\text{pot}} = h\nu \cdot \left(\frac{1}{2} + v\right) \quad \text{mit} \quad (v = 0, 1, 2, 3, \dots)$$

F 3.24

h = Plancksches Wirkungsquantum

v = Schwingungsquantenzahl

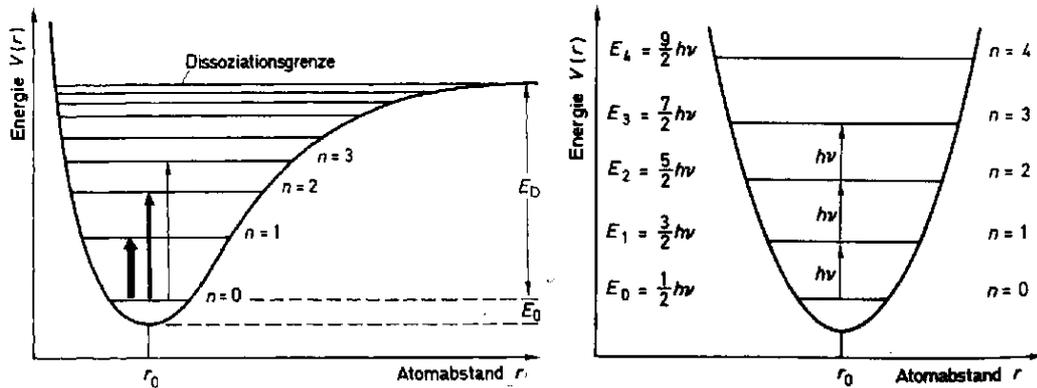
ν = Frequenz

Der Wert für $v = 0$ ist gleichbedeutend mit dem Schwingungsgrundzustand eines zweiatomigen Moleküls. Übergänge sind nur zwischen benachbarten Niveaus möglich, d.h. $\Delta v = \pm 1$. Das Modell des harmonischen Oszillators versagt jedoch bei höheren Anregungsenergien und sogar völlig an der Dissoziationsgrenze E_D eines Moleküls.

Ein weitaus genaueres Bild von realen Schwingungszuständen bietet das Modell des anharmonischen Oszillators der sich durch das sogenannte Morse-Potential beschreiben lässt (s. Abb. 3-9 links). Es gibt den Verlauf der potentiellen Energie realitätsnäher wieder als das Modell des harmonischen Oszillators. Bei diesem,

in Abbildung 3-9 links gezeigten Modell existiert eine diskrete Anzahl von Energieniveaus deren Abstand zueinander sich mit steigender Schwingungsquantenzahl verkleinert und die in einer horizontalen Asymptote ihre obere Grenze finden. Dies ist eine Folge des unsymmetrischen Kurvenverlaufs des Potentials, die Abstände sind nicht mehr äquidistant. Hier sind im Allgemeinen Übergänge für Emission bzw. Absorption mit $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \dots$ erlaubt, sodass Übergänge von $v = 0$ nach $v = 2$ (1. Oberton) ebenfalls auftreten, aber seltener sind. Dies bedeutet, dass sich bei Zufuhr von hohen Energien der Kernabstand der Atome im Molekül so vergrößert bis beim Erreichen der Dissoziationsenergie E_D (horizontale Asymptote) die Bindung bricht.

Abb. 3-9:
links:
Morse-Potential [HES95]
rechts:
harmonischer
Oszillator
[HES95]



Bei Molekülen in der Gasphase werden neben den Schwingungsübergängen im Molekül auch Rotationsübergänge angeregt, sodass sich resultierend daraus keine reinen Schwingungsspektren ergeben. Ein Molekül mit n Atomen besitzt insgesamt $3n$ Bewegungsfreiheitsgrade. Bei linearen n -atomigen Molekülen entfallen drei davon auf die translatorische und zwei relevante Bewegungen auf die Rotation, woraus $3n-5$ Vibrationsfreiheitsgrade als Differenz bleiben. Bei gewinkelten n -atomigen Molekülen fällt neben den drei Bewegungen für die Translation noch drei zusätzliche Freiheitsgrade für die Rotation an, sodass sich bei nicht linearen Molekülen die verbleibenden Schwingungsfreiheitsgrade mit $3n-6$ berechnen lassen [BED88].

Die Grund- oder Normalschwingungen eines Moleküls mit einem Gerüst von drei oder mehr Atomen lassen sich noch weiter unterteilen. So gibt es neben den Streckschwingungen (ν), bei denen sich lediglich die Bindungslänge ändert, vier Arten von Deformationsschwingungen (δ). Es finden sich die Scheren- (engl. scissoring; σ), Pendel- (engl. rocking; ρ), Wipp- (engl. wagging; ω) und Torsionsschwingungen (engl. twisting; τ), welche durch die Änderung des Bindungswinkels hervorgerufen werden und in der Regel bei niedrigen Wellenzahlen in einem IR-Spektrum erscheinen. Bei allen auftretenden Schwingungen wird weiterhin zwischen symmetrischen (s), antisymmetrischen (as) und entarteten (e) Schwingungen unterschieden. Zusätzlich zu den schon erwähnten Schwingungsunterteilungen gibt es noch Ober- und Kombinationsschwingungen.

Die Frequenzen solcher Molekülschwingungen liegen dabei in einem Bereich von $1 \cdot 10^{12}$ - $3 \cdot 10^{14}$ Hz (1/s) mit den entsprechenden Schwingungsenergien von $4 \cdot 10^{-3}$ - 1,2 eV [WEI88]. Diese werden jedoch nicht in der Einheit 1/s angegeben, vielmehr findet sich in den gemessenen Spektren der reziproke Wert der Wellenlänge, die Wellenzahl $\tilde{\nu}$. Diese definiert sich wie folgt:

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} \left[\frac{1}{\text{cm}} \right]$$

F 3.25

$\tilde{\nu}$ = Wellenzahl
 c = Lichtgeschwindigkeit ($3 \cdot 10^{10}$ cm/s)
 λ = Wellenlänge

Neben der Charakterisierung der Bindungsstärke können ebenso funktionelle Gruppen in einem Molekül mit Hilfe der dafür typischen Schwingungen identifiziert werden.

3.5.2 Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIRS)

Das Herzstück dieser Methode ist das Michelson Interferometer in Abbildung 3-10, für dessen Erfindung Albert Abraham Michelson 1907 den Nobelpreis für Physik erhielt.

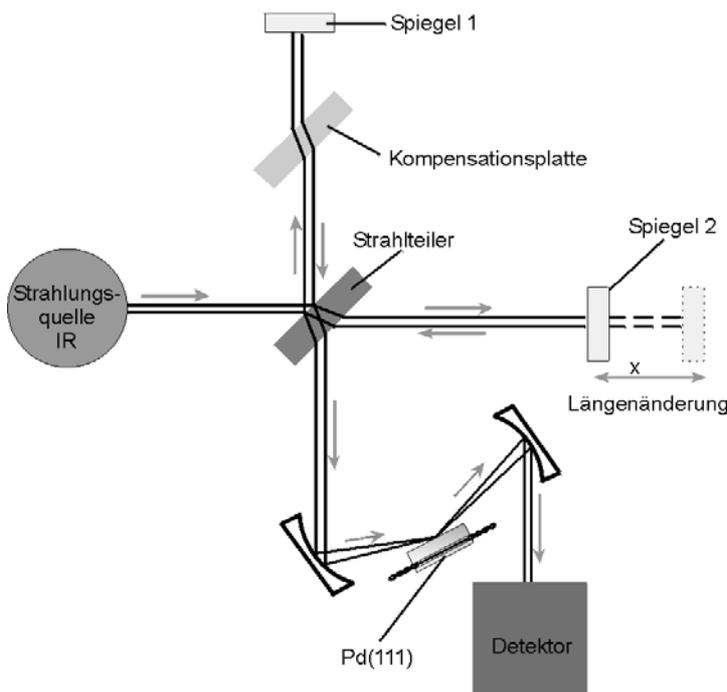


Abb. 3-10:
 Schematischer
 Aufbau eines
 Michelson
 Interferometers

Hierbei wird der aus der IR-Quelle stammende Strahl über einen halbdurchlässigen Strahlteiler in zwei Teilstrahlen aufgespalten. Diese werden dann einmal an einem feststehenden Spiegel 1 und an einem beweglichen Spiegel 2 reflektiert. Da nach der Rekombination der beiden Strahlen eine Interferenz stattfindet, kann eine Verstärkung der Amplitude oder eine Schwächung bis hin zur völligen Auslöschung an Strahlintensität auftreten. Der zusammengeführte phasenabhängige Anteil gelangt schließlich wieder über den halbdurchlässigen Spiegel auf die Probe und zum Detektor, wobei der zur Strahlungsquelle gerichtete Teil verloren geht. Der durch die Änderung der Interferenzamplitude resultierende Intensitätsverlauf in Abhängigkeit der optischen Wegdifferenz x bildet dann das Interferogramm, welches für eine monochromatische Strahlung mit einer bestimmten Wellenlänge λ oder Wellenzahl $\tilde{\nu}$ eine Cosinus-Funktion beschreibt [GÜN96].

$$I(x) = I_0 \left[1 + \cos(2\pi\tilde{\nu}x) \right]$$

F 3.26

Im Fall einer konstruktiven Interferenz besteht zwischen den beiden Teilstrahlen kein Phasenunterschied, sodass sich die beiden Amplituden addieren. Löschen sich hingegen die Wellenberge aufgrund des Gangunterschiedes aus, addieren sich also zu Null, wird von einer destruktiven Interferenz gesprochen. Mittels einer Fourier Transformation (FT) lassen sich dann die erhaltenen Interferogramme in Spektren umwandeln (s. F 3.27).

$$S(\tilde{\nu}) = \int_{-\infty}^{\infty} I(x) \cdot \cos(2\pi\tilde{\nu}x) dx$$

F 3.27

3.5.3 Infrarotspektroskopie an Metalloberflächen

Im Allgemeinen wird bei IR-Spektren die Absorbanz $A(\tilde{\nu})$, d.h. die Aufnahme von Energie, aufgezeichnet oder die Durchlässigkeit für Strahlung in Transmission $T(\tilde{\nu})$ gemessen.

$$-\log T(\tilde{\nu}) = A(\tilde{\nu})$$

F 3.28

Letzteres ist jedoch nach der Adsorption von Molekülen auf Metalloberflächen nicht möglich, sodass bei IRRAS nur die Reflexion des IR-Strahls von der Metallfläche detektiert und die Absorption gemessen wird. Die Reflektivität

$$R = \frac{E^r}{E^e}$$

F 3.29

ist dabei von der Polarisierungsrichtung des Lichtes abhängig.

Hier entspricht E^r dem Betrag des elektrischen Feldvektors für die reflektierte und E^e dem der einfallenden Strahlung. Bei der Beschreibung der Reflexion ist es weiterhin hilfreich, den elektrischen Feldvektor \vec{E} des Lichts in einen parallelen \vec{E}_p (p-polarisiert) und einen senkrechten Anteil \vec{E}_s (s-polarisiert) zur Einfallsebene zu unterteilen. Es gilt:

$$\vec{E} = \vec{E}_p + \vec{E}_s \quad \text{mit} \quad \vec{E}_p \perp \vec{E}_s$$

F 3.30

Mit Hilfe der Fresnelschen Formeln F 3.31 und F 3.32 lässt sich die Intensität des elektrischen Feldvektors für p- bzw. s-polarisiertes Licht für die Reflexion an einer Metalloberfläche beschreiben, wobei der Brechungsindex n_2 bei Metallen einer komplexen Zahl entspricht.

$$\frac{E_s^r}{E_s^e} = \frac{n_2 \cos \theta_1 - n_1 \cos \theta_2}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2}$$

F 3.31

$$\frac{E_p^r}{E_p^e} = \frac{n_1 \cos \theta_1 - n_2 \cos \theta_2}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2}$$

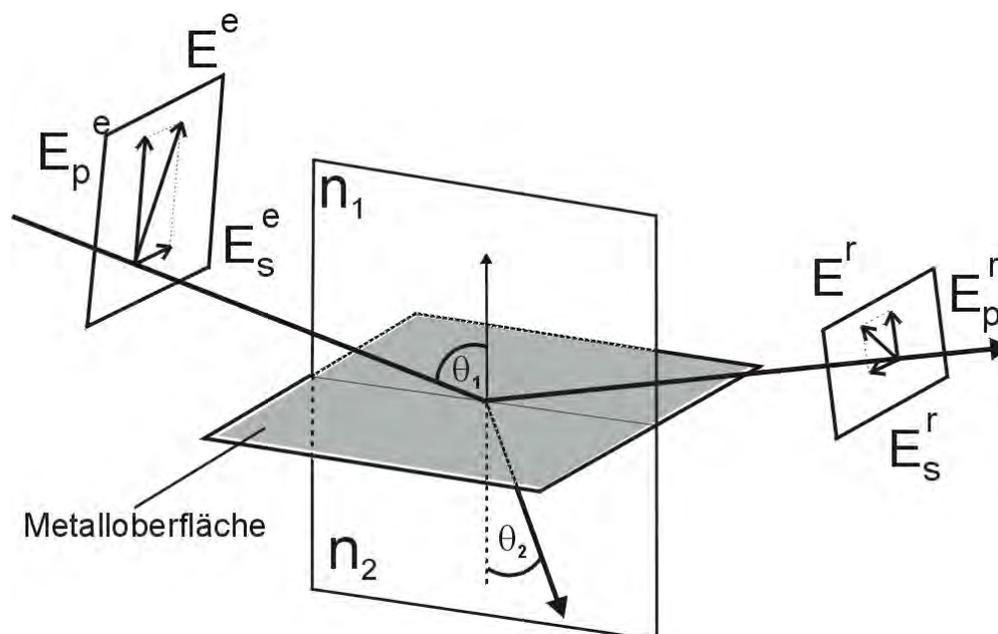
F 3.32


Abb. 3-11:
Schematische Darstellung der Reflexion von Licht an einer Metalloberfläche

Als Folge der Reflexion des Lichtes an einer Metalloberfläche erfährt der elektrische Feldvektor neben einer Änderung der Amplituden bei p- und s-Polarisa-

tion, auch gleichzeitig eine Phasenänderung. Hinsichtlich einer s-Polarisation tritt damit verbunden immer ein Phasensprung des Feldvektors von 180° auf, welcher jedoch für p-polarisiertes Licht nur bei kleinen Einfallswinkeln θ_1 zu beobachten ist. Bei einer Phasenumkehr des elektrischen Feldvektors einer s-polarisierten Welle überlagern sich die beiden Feldvektoren von einfallendem Strahl und reflektiertem Strahl an der Grenzfläche destruktiv, sodass daraus kein elektromagnetisches Feld mehr entsteht. Daher kann eine s-polarisierte Welle nicht zur Anregung von Adsorbaten genutzt werden, die ein Dipolmoment senkrecht zur Oberfläche besitzen.

Bei p-polarisiertem Licht existiert hingegen nur unter einem großen Einfallswinkel, im UHV üblicherweise Winkel zwischen 79° und 89° , ein nennenswerter Beitrag des elektrischen Feldvektors mit maximalem p-polarisiertem Anteil an der Grenzfläche (vgl. Abb. 3-12).

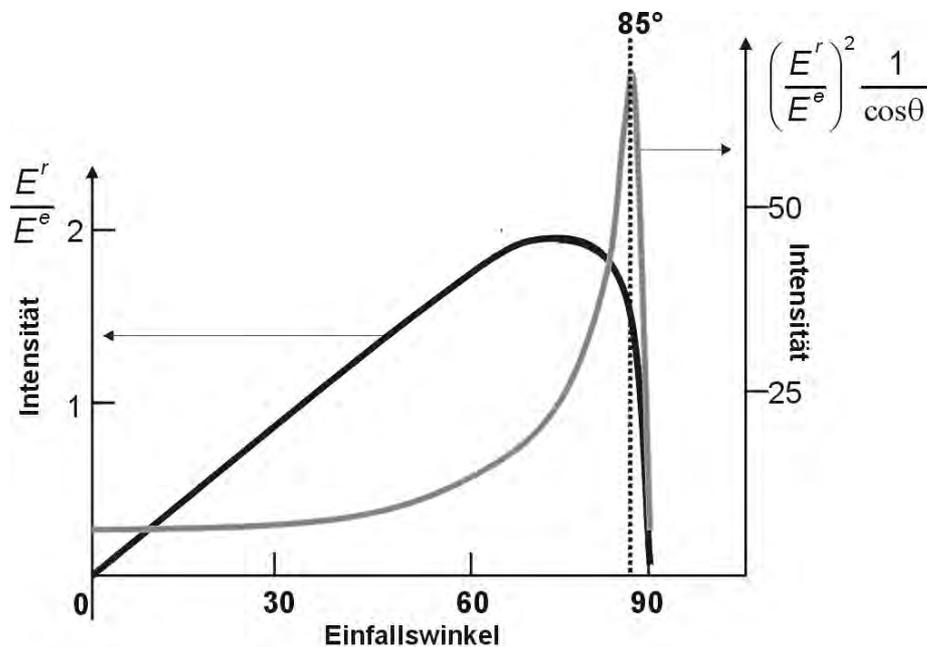


Abb. 3-12:
Winkelabhängigkeit der Intensität des elektrischen Feldvektors bei p-polarisiertem Licht

Der phasenverstärkte Feldvektor der p-polarisierten Strahlung kann schließlich für die Anregung von adsorbierten Molekülen, die ein zeitlich veränderliches Dipolmoment senkrecht zur Reflexionsebene (Metalloberfläche) besitzen, genutzt werden [GÜN96]. Der Einfallswinkel beträgt dabei in etwa 85° , da hier der p-polarisierte Anteil des eingestrahnten Lichts am größten ist. In der Oberflächen-Infrarotspektroskopie werden Molekülschwingungen auf einer Metalloberfläche im UHV ausschließlich mit p-polarisiertem Licht angeregt.

Abbildung 3-13 zeigt ein einfaches Modell vom Messprinzip des IR-Spektrometers an der FTIR-Kammer, welches auf den oben genannten Aspekten beruht. Der einfallende IR-Strahl wird zunächst an der reinen Oberfläche reflektiert und die Reflektivität R_0 als sogenanntes Untergrundspektrum (engl. Background) registriert. Anschließend wird nach der Adsorption von Molekülen die Reflektivität

tät R der bedeckten Oberfläche ermittelt, was einem Sample-Spektrum (engl. Sample = Probe) entspricht. Die Bildung der Absorbanz

$$A(\tilde{\nu}) = -\log[R_0/R]$$

F 3.33

beschreibt dann das Spektrum mit den resultierenden Schwingungen des Adsorbats auf der Oberfläche.

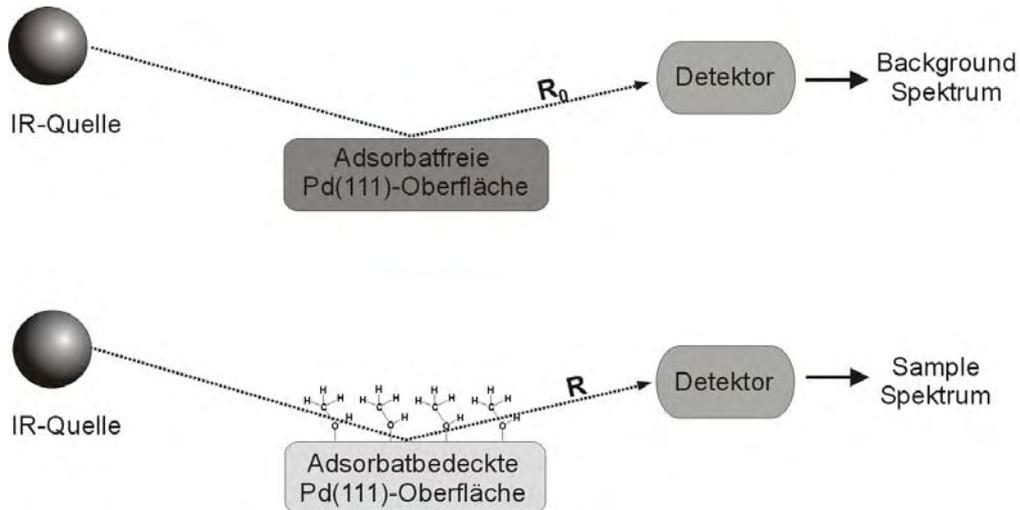


Abb. 3-13: Messprinzip des IR-Spektrometers an der FTIR-Kammer

4

Charakterisierung der Oberflächen

4.1 Das System Palladium/Zinn

4.1.1 Das Element Palladium

Palladium, chemisches Symbol Pd, ist ein Edelmetall der Platin-Gruppe mit der Ordnungszahl 46. Das Atomgewicht beträgt 106,42 g/mol. Palladium glänzt heller als Silber und ist etwas härter und zäher als Platin. Seine Dichte beträgt 12,0 g/cm³. Palladium hat einen sehr hohen Siedepunkt von 3398 K und erweicht vor dem Schmelzen bei 1825 K. In Gegenwart von Sauerstoff oxidiert Palladium bei dunkler Rotglut zu PdO.

Eine besondere Fähigkeit von Palladium ist es, große Mengen Wasserstoff zu absorbieren. Feinverteiltes Palladium ist deshalb die Basis vieler Hydrierungskatalysatoren. Der absorbierte Wasserstoff ist sehr reaktionsfreudig und lässt sich somit zur Hydrierung von Mehrfachbindungen in ungesättigten Kohlenwasserstoffen nutzen. Die eigentliche Katalyse erfolgt an einer Phasengrenze (fest/gasförmig), d.h. Reaktionspartner (Gas) und Katalysator (Festkörperoberfläche) besitzen unterschiedliche Aggregatzustände. Eine katalytische Wirkung geht daher nur von den Oberflächenatomen des Palladiums aus, da diese die für andere Gase einzige frei zugängliche Koordinationsstelle darstellen. Typische Trägermaterialien für Palladium-Katalysatoren sind das γ -Al₂O₃, α -Al₂O₃, Aktivkohle, Kieselsäure und Silicate [HOL85, ROE95].

4.1.2 Das Element Zinn

Zinn, chemisches Symbol Sn, ist ein Schwermetall der vierten Hauptgruppe mit der Ordnungszahl 50. Sein Atomgewicht beträgt 118,17 g/mol. Zinn tritt in meh-

renen Modifikationen auf. Bei Raumtemperatur liegt das tetragonale, silberweiß glänzende β -Zinn mit einer Dichte von $7,29 \text{ g/cm}^3$ vor. Der Siedepunkt beträgt 2543 K . β -Zinn gehört zu den weichsten Metallen und lässt sich deshalb zu dünnen Folien auswalzen. Beim Erwärmen auf 435 K entsteht das rhombische γ -Zinn, welches im Allgemeinen nicht als eigenständige Modifikation betrachtet wird. Unterhalb von $286,2 \text{ K}$ ist eine weitere Zinnmodifikation, das sogenannte α -Zinn (graues Zinn), stabil. Es kristallisiert im Diamantgitter und besitzt daher Halbleitereigenschaften. Über $286,2 \text{ K}$ erfolgt die sofortige Umwandlung zu metallischem β -Zinn. Sein Schmelzpunkt liegt bei 505 K .

Zinn bedeckt sich an seiner Oberfläche mit einer sehr dünnen, durchsichtigen Oxidschicht. Bei Raumtemperatur behält Zinn seinen Glanz an der Luft und im Wasser fast unbegrenzt lange bei. Infolge seiner Stellung in der Spannungsreihe widersteht es dem Angriff vieler Chemikalien [HOL85, ROE95].

4.2 Reinigung und Präparation der Probenoberfläche

4.2.1 Präparationsmethode A

Der Palladiumkristall ist zunächst nicht nur durch seine Herstellung, sondern auch später infolge von Experimenten und der Wechselwirkung mit Methanol verunreinigt. Damit der Kristall wieder dieselben, für das nächste Experiment erforderlichen Eigenschaften aufweist, muss die Probe jeweils neu präpariert werden. Dazu wurde der Palladiumkristall 10 min bei einer Proben temperatur von 600 K mit Argonionen einer Energie von 800 eV beschossen. Das benötigte Argon strömt bei diesem Vorgang aus Argondruckdosen, über Leckventile gesteuert, bis zu einem Druck von $1 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$ in die Hauptkammer. Die Kontrolle über den Sputtervorgang erfordert die Messung des Sputterstroms, der typischerweise in einem Bereich von etwa $2,5 \mu\text{A}$ liegt. Hierdurch wird ein gleichmäßiges Abtragen der Oberfläche erreicht. Die danach aufgerauhte Oberfläche kann nun durch Erhöhung der Proben temperatur bis 1050 K und für die Dauer von 20 min getempert (geheizt) und ausgeheilt werden. Vorhandene Kohlenstoffreste werden schließlich durch „Rösten“ mit O_2 bei einer Proben temperatur von 750 K und einem Partialdruck von $7 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$ als CO und CO_2 von der Oberfläche entfernt. Verbleibender Oberflächensauerstoff desorbiert komplett nach einer Temperaturerhöhung des Kristalls auf 900 K und Sauerstoff aus dem Volumen bei 1140 K [LEI00].

4.2.2 Präparationsmethode B

Erforderte die Reparatur oder der Umbau eines Gerätes das Öffnen der Kammer, fanden sich nach dem Evakuieren der Apparatur neben den üblichen Verunreinigungen wie Sauerstoff oder Kohlenstoff große Mengen Schwefel und Calcium auf der Oberfläche (s. Abb. 4-1). Deshalb musste die Probe nach jeder Öffnung der Kammer durch entsprechende Sputter-Temper-Zyklen gründlich gereinigt

werden. Die Probe wurde dazu insgesamt in jedem Zyklus dreimal je 10 min gesputtert und anschließend 20 min bei 1050 K getempert. Vorbeugende Maßnahmen wie die Belegung der Oberfläche mit Sauerstoff („Passivierung“) vor dem Belüften der Kammer bei einem Druck von $7 \cdot 10^{-8}$ mbar halfen, die Kontamination der Einkristalloberfläche mit Schwefel sowie Calcium und somit die Präparationszeiten gering zu halten.

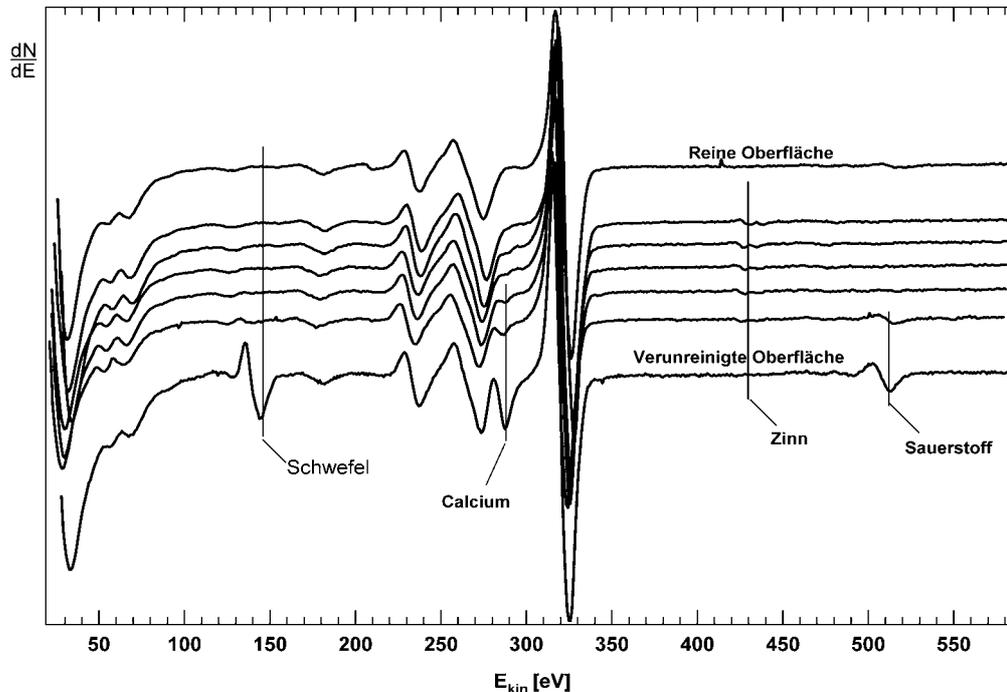


Abb. 4-1:
Augerspek-
tren nach
Probenprä-
paration

4.2.3 Präparationsmethode C

Nach Herstellung der beiden in Kapitel 4.4 eingehender beschriebenen Oberflächenlegierungen mussten die Präparationsschritte aufgrund des starken Zinngehalts im Volumen des Kristalls nochmals geändert werden, um wieder in den Zustand einer reinen Palladiumoberfläche zu gelangen. Je nach Zinnmenge im Kristall wurde die Probe mit 15 min Sputtern bei Raumtemperatur ($T = 300$ K) und 30 min Tempern bei 1050 K oder durch die schon erwähnten Sputter-Temper-Zyklen (Methode B) wieder in den Zustand einer reinen Oberfläche gebracht.

Bei allen drei beschriebenen Präparationsmethoden befreite ein anschließender Flash (kurzes Erhitzen) auf 1140 K den Palladiumkristall von restlichen Adsorbaten wie Kohlenmonoxid, Wasserstoff und Sauerstoff [LEI00]. Die Reinheit der Palladiumoberfläche wurde nach jedem der drei Präparationswege mittels Auger-Elektronen-Spektroskopie kontrolliert (vgl. Abb.4-1).

4.3 Die reine Palladium(111)-Oberfläche

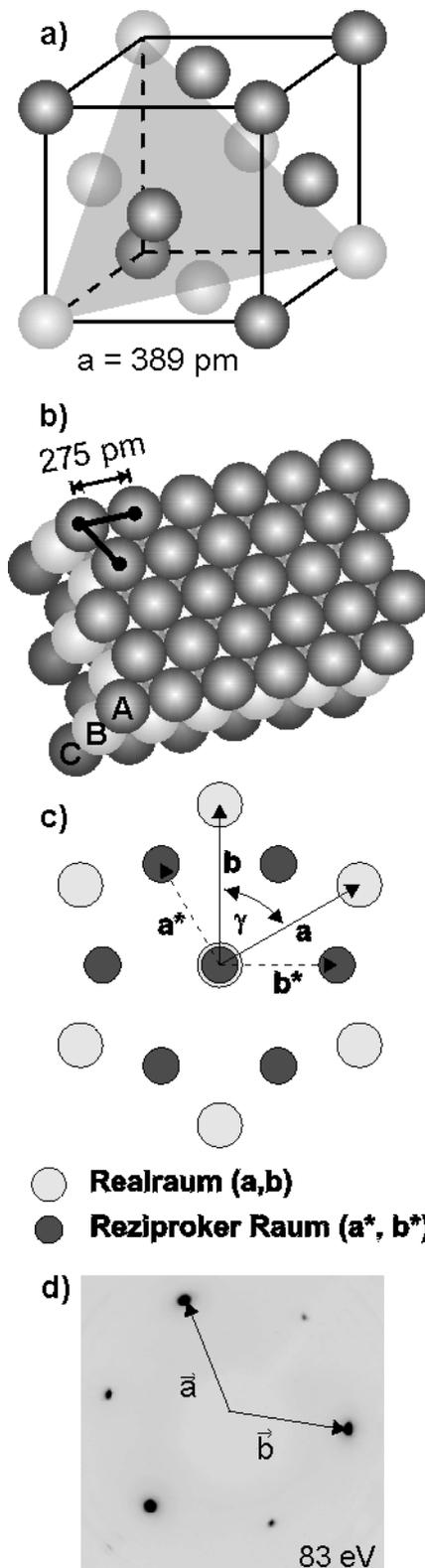


Abb. 4-2:

a) Elementarzelle mit Schnitt durch die (111)-Ebene
 b) Oberfläche mit hexagonaler Anordnung der Pd-Atome mit einem Abstand von 275 pm in der (111)-Ebene
 c) reziprokes Gitter der hexagonalen Oberfläche mit k_{00} -Reflex
 d) LEED-Aufnahme der reinen Palladium(111)-Oberfläche

Palladium kristallisiert in einer kubisch-dichten Kugelpackung. Die Graphik 4-2a zeigt die Elementarzelle von Palladium mit einer kubisch-flächenzentrierten Struktur (fcc-Gitter; engl. face centered cubic). Bei dieser Anordnung sitzen acht Atome auf den Ecken und sechs Atome auf den Flächenmitten eines Würfels. Die (111)-Schichten der kubisch-dichtesten Packung liegen senkrecht zu den Raumdiagonalen der Elementarzelle. Dabei besitzt jedes Atom 12 nächste Nachbarn.

In einer (111)-Netzebene ergibt sich für den Abstand der Palladiumatome ein Wert von 275 pm (s. Abb. 4-2b). Auf der (111)-Oberfläche entsteht somit eine hexagonale Anordnung der Atome.

Die Graphik 4-2c zeigt einerseits die Atome im Realraum und andererseits die Reflexe der Pd(111)-Oberfläche im reziproken Raum, welche bei der Beugung niederenergetischer Elektronen in Form von LEED-Aufnahmen sichtbar gemacht werden können.

Die in Abbildung 4-2d gezeigte LEED-Aufnahme lässt ebenfalls eine hexagonale Anordnung der Beugungsreflexe erkennen. Die scharfen Reflexe deuten auf eine reine, wohlgeordnete Palladiumoberfläche hin. Der k_{00} -Reflex ist in diesem LEED-Bild nicht sichtbar, er wird durch die Elektronenkanone verdeckt (vgl. Kap. 3.3, Abb. 3-5 LEED-Optik). Im Gegensatz zu AES und UPS-Messungen bieten LEED-Aufnahmen die visuelle Überprüfung einer langreichweitigen Ordnung. Die Energie der auf die Probe geschossenen Elektronen liegt hier bei 83 eV. Aufnahmen bei höheren Energien (> 120 eV) zeigen zusätzliche Substratreflexe, die den Reflexen höherer Ordnung des Einkristalls zugeordnet

werden können. Eine weitere Reinheitsüberprüfung der Oberfläche erfolgte durch das Aufzeichnen eines Augerspektrums. Abbildung 4-3 hebt nochmals das Augerspektrum einer kontaminationsfreien Oberfläche des Palladiumkristalls mit den für ihn charakteristischen Übergängen in einem Energiebereich von 247-

333 eV (Triplet) hervor. Die Signale für die in Abbildung 4-1 gezeigten Verunreinigungen von Kohlenstoff (C; 272 eV), Schwefel (S; 152 eV), Calcium (Ca; 297 eV) und Sauerstoff (O; 510 eV), die bei Palladium auftreten können, sind hier nicht mehr zu erkennen.

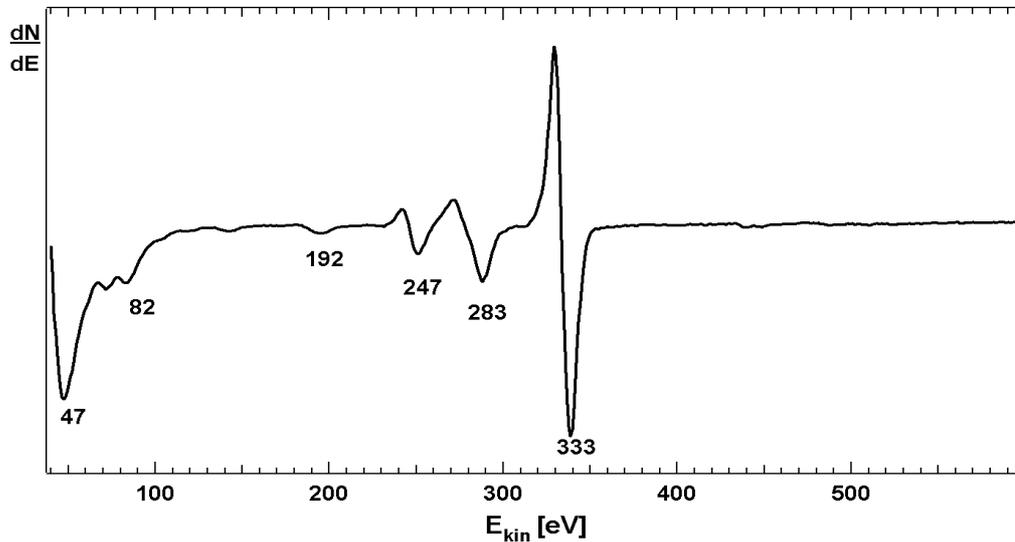


Abb. 4-3: Auger-Spektrum der reinen Oberfläche des für die Messungen verwendeten Palladiumkristalls

Eine weitere Charakterisierung der verwendeten Oberflächen wurde auch durch UPS-Messungen mit den beschriebenen Strahlungsarten Helium(II) und Helium(I) vorgenommen. Die UP-Spektren in Abbildung 4-4 zeigen den für alle Übergangsmetalle (d-Band Metalle) typischen sprunghaften Anstieg an der Fermikante (Fermienergie) und anschließend die d-Band Zustände von Palladium bis hin zu einer Energie von 4 eV.

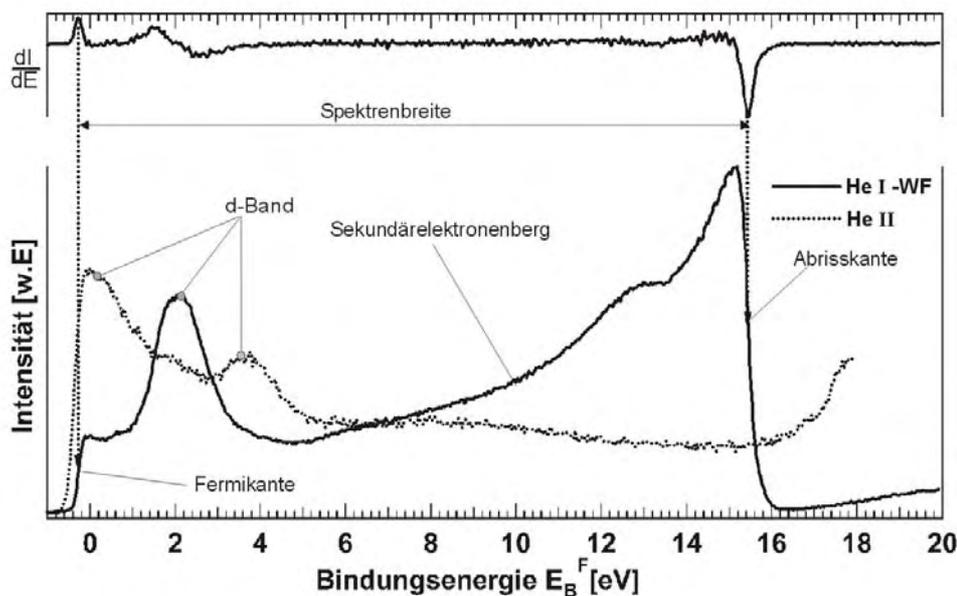


Abb. 4-4: UP-Spektren der reinen Pd(111)-Oberfläche.

Der darauf folgende ansteigende Untergrund im Helium(I)-Spektrum stammt von Sekundärelektronen, deren Anteil in Richtung steigender Bindungsenergie

stark zunimmt und mit den Bandzuständen des Metalls überlagert. Nach dem Erreichen eines Maximums bricht der Sekundärelektronenberg an der „Abrisskante“ ab, fällt wieder auf den Wert Null und begrenzt damit das gesamte Spektrum bei höheren Bindungsenergien. Für die Bestimmung der Austrittsarbeit ist eine definierte Lage der Abrisskante notwendig (s. Kapitel 3.3). Hierzu wird ein komplettes Helium(I)-WF Spektrum in einem Energiebereich von -1 eV bis 20 eV aufgezeichnet. Da es jedoch in der Literatur keine verbindlichen Richtlinien zur exakten Bestimmung von Fermi- und Abrisskante gibt, werden die Spektren in dieser Arbeit differenziert und die Wendepunkte als Position von Ferminiveau und Abrisskante gewählt. Damit ergibt sich, wie aus der in Abbildung 4-4 dargestellten differenzierten Auftragung des gezeigten Helium(I)-Spektrums hervorgeht, das Ferminiveau als Maximum und die Abrisskante als Minimum der Kurve. Schließlich bildet dann die Differenz aus der Energiebreite des gesamten Spektrums (von Ferminiveau bis Abrisskante) und der Energie der eingestrahlenen Photonen die Austrittsarbeit (vgl. Abb. 4-4 und Kap. 3.3, F 3.15).

Helium(II)-Spektren hingegen reagieren sensitiver auf bestimmte Arten von Verunreinigungen. Sie besitzen einen geringen Untergrund, da der Sekundärelektronenberg erst bei höheren Bindungsenergien liegt. Im Gegensatz zu Helium(I)-Messungen werden Helium(II)-Spektren nur bis zu einer Energie von 18 eV aufgezeichnet, da sie mit Helium(I)-Strahlung gekoppelt sind und die Intensität beider Strahlungsarten sehr unterschiedlich ausfällt. Durch die Aufnahme eines solchen Helium(II)-Spektrums können für die Messungen störende Adsorbate wie z.B. koadsorbiertes CO mittels ihrer charakteristischen Emissionen identifiziert und erfasst werden. Die für CO typischen Signale für die Orbitale 5σ , 1π und 4σ treten dabei im Spektrum bei den Bindungsenergien 7,5 eV (5σ ; 1π) und 10,3 eV (4σ) auf und können somit identifiziert werden. Zusätzlich erscheint die Emission des Substrats durch die Adsorption von Molekülen an der Fermikante gedämpft und kann somit als weiteres Kriterium für eine reine Oberfläche herangezogen werden. Weiterhin verursacht CO nach Adsorption auf Palladium eine Erhöhung der Austrittsarbeit, was ebenfalls zur Beurteilung der Reinheit der Kristalloberfläche verwendet werden kann.

4.4 Zinnwachstum auf Palladium

Eine Studie über das Wachstum von Zinn auf Palladium(111) wurde in früheren Jahren bereits von Lee et al. [LEE97] veröffentlicht. Sie ermittelten ein Stranski-Krastanov-Wachstum. Durch Deposition von Zinn auf der Oberfläche wachsen hierbei zuerst zwei Lagen Zinn auf dem Kristall, welche die Unterlage für das nachfolgende Wachstum von dreidimensionalen Inseln bilden. Nach Lee et al. [LEE97] wird das unnormierte Verhältnis der intensitätsstärksten Augerübergänge von Palladium (333eV) und Zinn (433eV) gegen die Depositionszeit aufgetragen und anschließend eine lineare Regression durchgeführt. Dieses Experiment von Lee et al. wurde an der UPS-Kammer ebenfalls durchgeführt,

um das erwähnte Verhältnis der Augersignale von Zinn und Palladium gegen die Depositionszeit aufzutragen. Die beiden Knickpunkte an Position A und B in der gesamten Kurve in Abbildung 4-5 sind dabei durch die kleinsten berechneten χ^2 -Werte der insgesamt drei vorliegenden Regressionsgeraden festgelegt. Demnach ist die Monolage nach 15 min und die zweite Lage nach 40 min ausgebildet, was mit dem anfänglichen Lagenwachstum und anschließendem Inselwachstum nach Lee et al. im Einklang ist [LEE97].

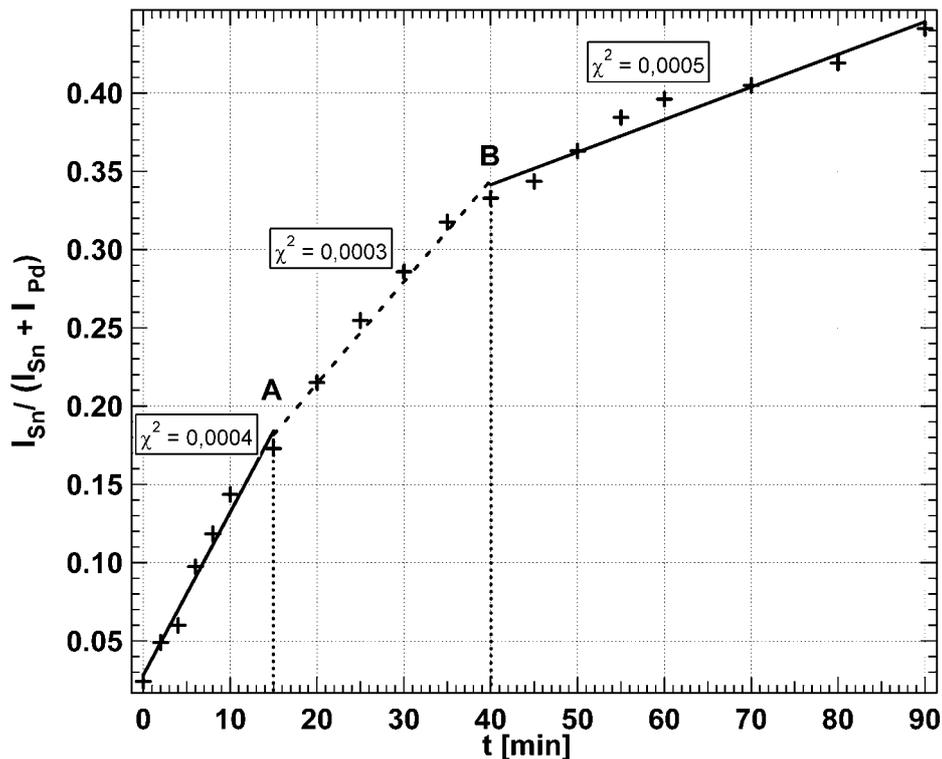


Abb. 4-5: Zinngehalt der Oberfläche in Abhängigkeit von der Aufdampfzeit

Da nun gezielt und lagenweise Zinn bei einer konstanten Proben­temperatur auf dem Einkristall deponiert werden konnte, stellte sich die Frage nach der thermodynamischen Stabilität der zinnbedeckten Palladiumoberfläche. Abbildung 4-6 zeigt eine solche Abhängigkeit in Form einer Temper­serie. Dazu wurde auf dem Palladiumkristall eine dicke Zinnschicht bei einer Proben­temperatur von 340 K deponiert, worauf sich im Augerspektrum nach der Deposition ein $\text{Sn}_{433}/\text{Pd}_{333}$ -Augerverhältnis von 0,9 ergab. Aufgetragen ist hier das unnormierte Augerintensitätsverhältnis $\text{Sn}_{433}/(\text{Sn}_{433}+\text{Pd}_{333})$ gegen die Temperatur, auf welche der Kristall jeweils mittels eines kurzen Flashs geheizt wurde. Eine zusätzliche Kontrolle mit LEED-Aufnahmen nach jedem Flash vom Zustand der Oberfläche dienten dazu, eine Korrelation zwischen den Augerverhältnissen im Augerspektrum und den auftretenden Strukturen aufzuzeigen. Dabei sollten sich nach dem Ausbilden einer Legierung, wie auch schon bei Experimenten mit Zinn auf Pt(111) beobachtet wurde, in einer solchen Temper­serie Plateaus ausbilden, welche die Stabilität der entstandenen Oberflächenzusammensetzung (Legierung mit entsprechender Stöchiometrie) in einem Temperaturintervall aufzeigen. Dies

ist in Abbildung 4-6 mittels der senkrecht eingezeichneten Balken kenntlich gemacht. Gleiches findet sich tatsächlich bei Experimenten mit Zinn auf Pt(111) [BRE02] bei denen sich ebenfalls eine Ausbildung von Plateaus ergab, in deren Intervall die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ - und die $p(2 \times 2)$ -Oberflächenlegierung zugeordnet werden konnten. Zum anderen zeigt diese Auftragung eine stetige Intensitätsabnahme der Signale, was offensichtlich ein „Hineindiffundieren“ der Zinnatome in das „Innere“ des Palladiumkristalls bedeutet.

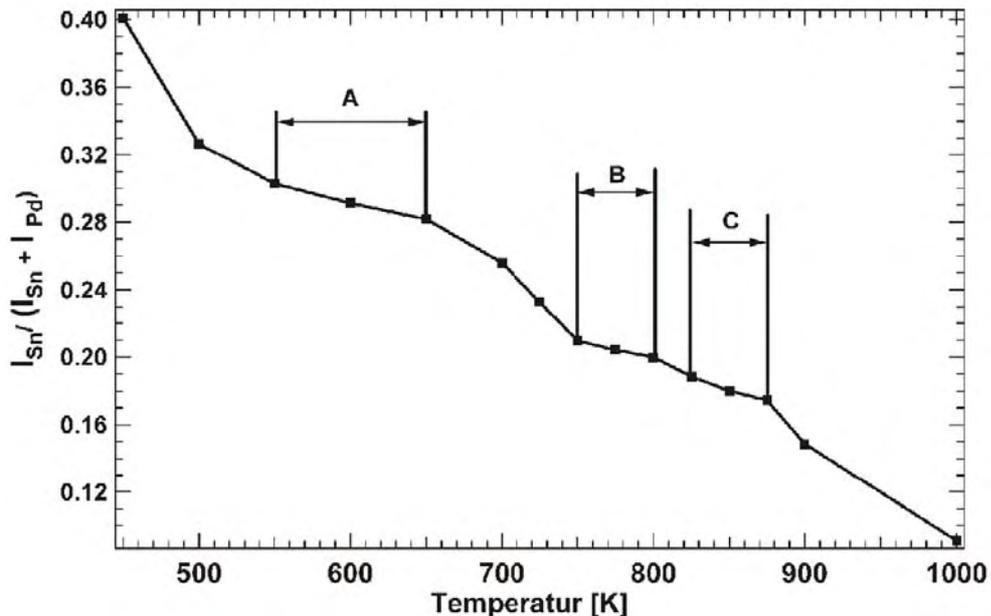


Abb. 4-6:
Zinngehalt der Oberfläche in Abhängigkeit von der Temperatur

Abbildung 4-7 zeigt LEED-Aufnahmen der in den Temperaturbereichen A, B und C aufgetretenen und beobachteten Überstrukturen. Dabei handelt es sich bei der ersten Aufnahme A um eine $c(4 \times 2)$, bei B um die $p(2 \times 2)$ und bei Struktur C um eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur.

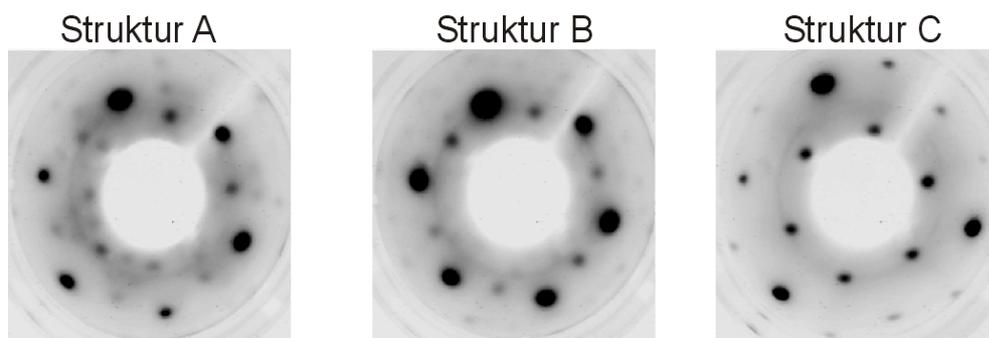


Abb. 4-7:
Beobachtete Überstrukturen in den Temperaturbereichen A, B, und C aus Abb. 4-6

4.5 Herstellung der Pd-Sn/Pd(111)-Oberflächen

Mit Hilfe der aus Kapitel 4.4 gewonnenen Erkenntnisse wird deutlich, dass durch die Vorgabe der Zinnmenge auf dem Kristall und der Wahl der Proben temperatur ein gezieltes Augerverhältnis eingestellt werden kann. Desweiteren entstehen durch das Festlegen einer bestimmten Temperatur, auf die die Probe getempert wird, verknüpft mit dem Hineindiffundieren des Zinns in die Probe, Legierungen

verschiedenster Zusammensetzung an der Oberfläche und in den Lagen darunter. Zur Herstellung der beiden Oberflächenlegierungen mit den Strukturen **B** und **C** bedarf es dabei unterschiedlicher Zinnmengen auf der Oberfläche. In Abbildung 4-8 sind zwei verschiedene Wege, die beiden Oberflächenlegierungen herzustellen, aufgezeigt. Die deponierte Zinnmenge wurde durch das Verhältnis der intensivsten Übergänge der beiden beteiligten Metalle Zinn bei 433 eV und Palladium bei 333 eV in einem Augerspektrum ermittelt.

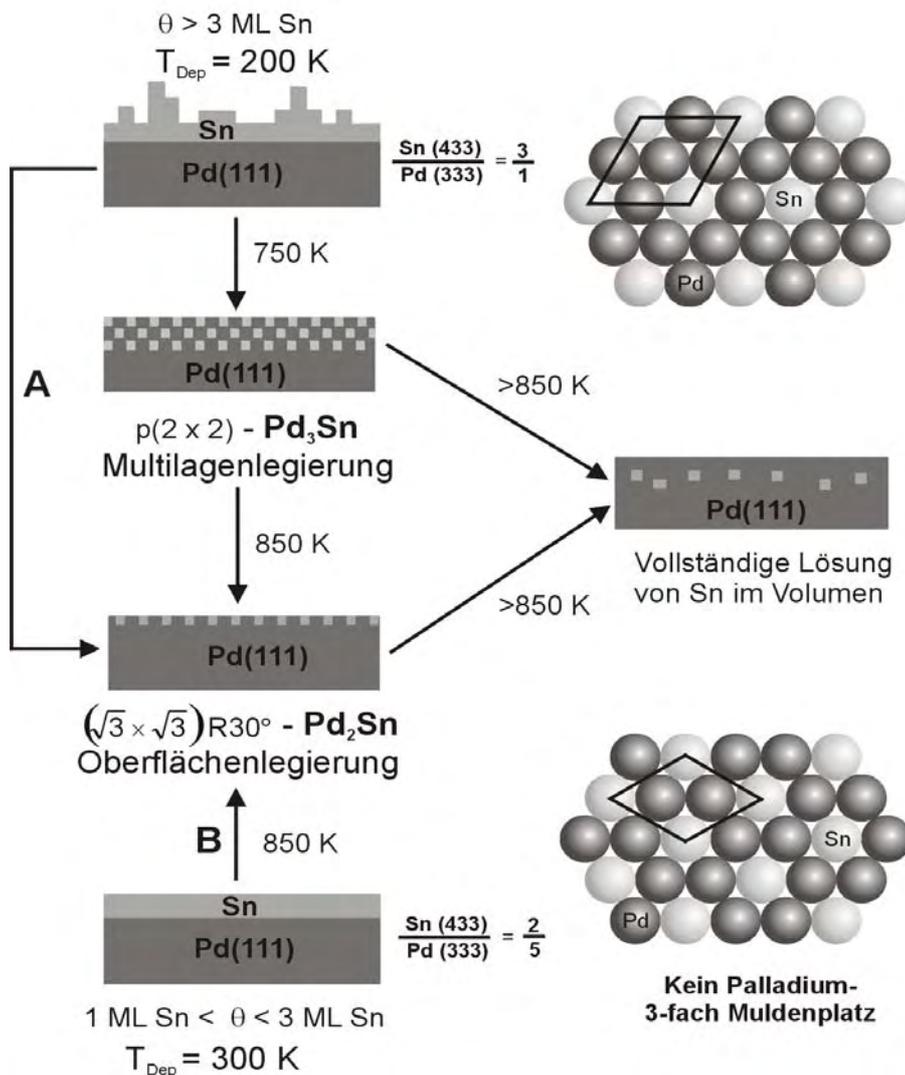


Abb. 4-8:
Weg A
Herstellung der $p(2 \times 2)$ -Legierung mit nebenstehendem Modell der Überstruktur

Weg B
Direkte Darstellung der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur mit nebenstehendem Kugelmodell der Überstruktur

Weg A in Abbildung 4-8 beschreibt eine Deposition von Zinn bis zu einem Augerverhältnis $\text{Sn}_{433}/\text{Pd}_{333}$ von 3:1 bei einer Depositionstemperatur (T_{Dep}) der Probe von 200 K. Beim anschließenden kurzen Hochheizen der Probe auf 750 K diffundieren die deponierten Zinnatome in die Oberfläche ein und bilden zuerst die etwas instabilere $p(2 \times 2)$ -Oberflächenlegierung der Zusammensetzung Pd_3Sn mit einer Bildungsenthalpie von -59 kJ/mol [BOE88], die kaum scharfe Spots im LEED zeigt. Ein erneutes Erhitzen der Probe auf eine Temperatur von 850 K führt schließlich zur Ausbildung der thermodynamisch stabileren $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Legierung mit einer Bildungsenthalpie von -64 kJ/mol

[BOE88], welche auch auf direktem **Weg B** in Abbildung 4-8 hergestellt werden kann. Hierzu wird interessanterweise etwas weniger Zinn benötigt als für die Darstellung der $p(2 \times 2)$ -Oberflächenlegierung, da es sich bei der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Legierung um eine Monolagenlegierung handelt [LEE97]. Nach Deposition von Zinn bis zu einem Augerverhältnis $\text{Sn}_{433}/\text{Pd}_{333}$ von $2:5 = 0,4$ bei $T_{\text{Dep}} = 300 \text{ K}$ wird die Probe kurzzeitig auf eine Temperatur von 850 K geheizt, und es entsteht direkt die Oberflächenlegierung der stöchiometrischen Zusammensetzung Pd_2Sn mit $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur. Alle Messungen auf einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Legierung erfolgten, nachdem diese auf direktem Weg B hergestellt wurde, um eine eventuelle Beeinträchtigung durch erhöhte Zinnmengen im Volumen des Kristalls gering zu halten. Nach der Legierungsbildung wurden die beiden möglichen Oberflächenlegierungen mittels LEED kontrolliert. Eine genaue Charakterisierung der beiden Legierungsoberflächen finden sich in den nachfolgenden Kapiteln 4.5.1 und 4.5.2.

4.5.1 Charakterisierung der $\text{Pd}_2\text{Sn}/\text{Pd}(111)$ -Oberflächenlegierung mit $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur

Bei dieser Art von Legierung an der Oberfläche des Palladiumkristalls handelt es sich um eine Monolagenlegierung [LEE97]. Da nur das Zinn in der ersten Legierungslage relevant ist, reicht es aus, etwa zwei Monolagen Zinn auf dem Kristall zu deponieren, die gemäß Abbildung 4-5 bestimmt werden. Die Deposition der erforderlichen Menge Zinn dauerte dementsprechend 40 min, was zu einem Augerverhältnis von $\text{Sn}_{433}/\text{Pd}_{333} = 2:5$ führt (vgl. Spektrum in Abb. 4-9). Nach einem Flash auf 850 K diffundieren die zuvor deponierten Zinnatome in die Probe ein und verkleinern damit das Intensitätsverhältnis der Augersignale auf $\text{Sn}_{433}/\text{Pd}_{333} = 0,16$ (vgl. — Spektrum in Abb. 4-9). Die nicht zur $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Oberflächenlegierung beitragenden Zinnatome diffundieren in das Kristallvolumen.

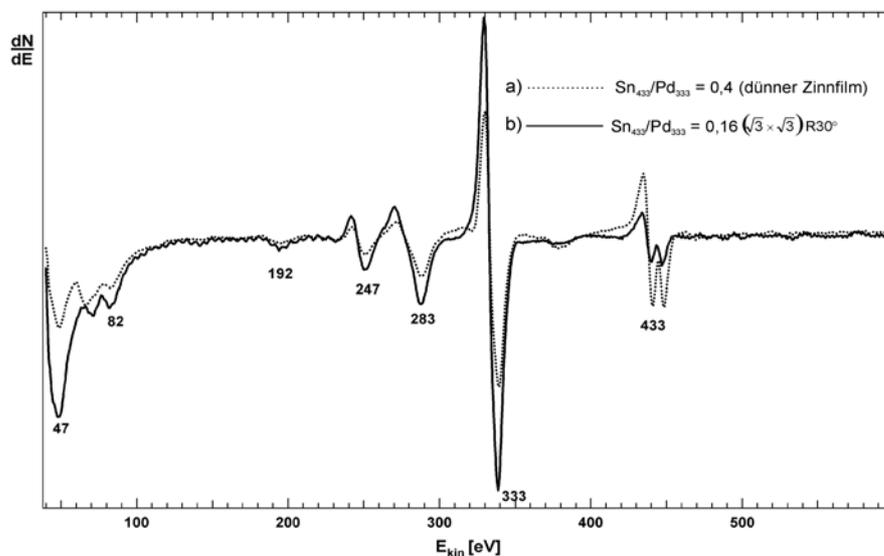


Abb. 4-9:

a) Auger-Spektrum mit dünnem Zinnfilm

b) — Auger-Spektrum der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Oberflächenlegierung

Gleichzeitig bildet sich die in der nebenstehenden LEED-Aufnahme gezeigte $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur aus. Die inneren Reflexe erscheinen dabei an einer Position, welche um 30° um den K_{00} -Spot gegenüber den äußeren Reflexen gedreht ist (s. Vektoren in Abb. 4-10). Wird die Probe auf eine Temperatur von maximal 1100 K erhitzt, diffundieren die einlegierten Zinnatome immer weiter in den Kristall hinein, und die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur verschwindet wieder. In den anschließend aufgezeichneten LEED-Daten bleiben nur noch die Substratspots erkennbar. Basierend auf früheren Messungen wurde eine Temperatur gewählt, bei der sich die Überstruktur-Reflexe am schärfsten in LEED-Aufnahmen präsentierten. Erfahrungsgemäß lag diese bei allen in dieser Arbeit beschriebenen Experimente bei 850 K [HAM02].

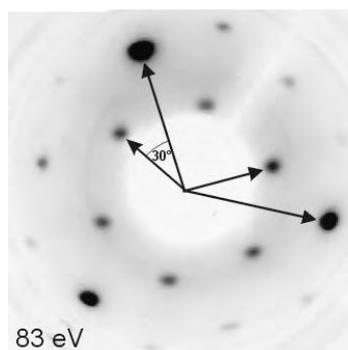


Abb. 4-10: LEED-Aufnahme nach einer Proben-temperaturerhöhung auf 850 K

Eine weitere Kontrolle über die Legierungsbildung erfolgt durch die Aufnahmen von UP-Spektren. Abbildung 4-11 zeigt neben einem Helium(II)- und einem Helium(I)-Spektrum die differenzierte Darstellung des Helium(I)-Spektrums mit den auswertbaren Wendepunkten an Position 4 bzw. 5 für Fermi-niveau und Abrisskante.

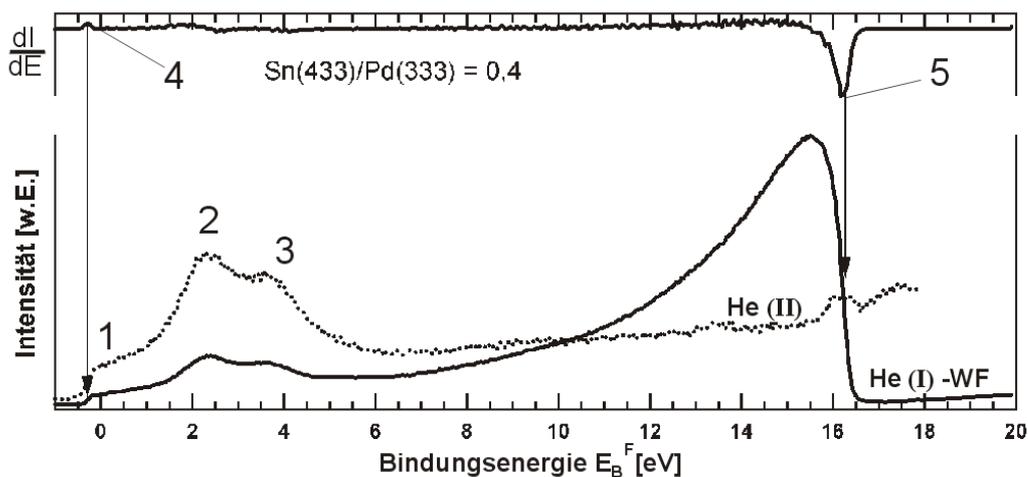


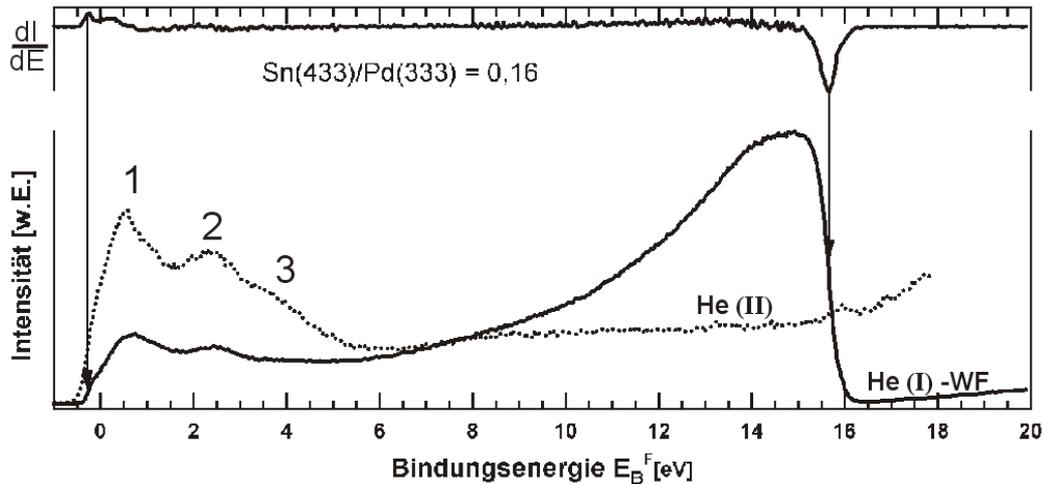
Abb. 4-11: He(II)- und — He(I)-Spektrum der Pd-Oberfläche mit dünnem Zinnfilm

Sowohl das Helium(I)-Spektrum als auch das Helium(II)-Spektrum in Abbildung 4-11 stammen von der Oberfläche nach der Belegung mit einem dünnen Zinnfilm und verdeutlichen eine starke Dämpfung des Fermi-niveaus (vgl. Abb. 4-4). Das d-Band von Palladium (Position 1) ist stark gedämpft und das d-Band von Zinn ist an Position 2 und 3 zu erkennen. Aus dem Helium(I)-Spektrum in Abbildung 4-11 ist ersichtlich, dass sich die Abrisskante im Vergleich zu ihrer Lage im Helium(I)-Spektrum der reinen Pd(111)-Oberfläche (vgl. Abb. 4-4) zu höheren Bindungsenergien verlagert. Die Spektrenbreite kann jedoch trotz sehr starker Dämpfung des Fermi-niveaus zwischen dem Maximum an Position 4 und dem Wert der Abrisskante an Position 5 (Minimum) aus dem differenzierten Helium(I)-Spektrum ermittelt werden. Daraus folgt, dass sich die Austrittsarbeit

von 5,5 eV der reinen Pd(111)-Oberfläche auf 5,25 eV für einen zinnbedeckten Palladiumkristall erniedrigt.

Nach dem Tempern der Probe auf 850 K und dem Ausbilden der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Oberflächenlegierung weisen die in Abbildung 4-12 gezeigten Spektren gegenüber denen in Abbildung 4-11 eine Veränderung in der Bandstruktur auf.

Abb. 4-12:
 He(II)- und
 — He(I)-Spek-
 trum der
 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -
 Oberflächenlegie-
 rung



Das d-Band von Palladium an Position 1 ist deutlicher zu erkennen, als unmittelbar nach der Deposition des dünnen Zinnfilms. Somit sind wieder Palladiumatome an der Oberfläche vorhanden, die sich besonders deutlich in Form ihrer d-Band-Struktur an Position 1 im Helium(II)-Spektrum und im gezeigten Helium(I)-Spektrum (Abb. 4-12) zeigen.

Weiterhin scheint das d-Band von Zinn in Abbildung 4-12 gegenüber dem in Abbildung 4-11 in seiner Intensität abgeschwächt, was einer Abnahme der Konzentration an Zinnatomen innerhalb der ersten Lage der Oberflächenlegierung entspricht. Die Ausbildung der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Oberflächenlegierung ist mit einer weiteren geringen Absenkung der Austrittsarbeit von 5,25 eV auf 5,16 eV verbunden.

Durch die zuvor beschriebene Legierungsbildung kommt es weiterhin zur Absenkung des $\text{Sn}_{433}/\text{Pd}_{333}$ -Augerverhältnisses auf 0,16 für die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur, was bereits durch die Aufnahme eines Augerspektrums bestätigt wurde (vgl. Abb. 4-9).

4.5.2 Charakterisierung der $\text{Pd}_3\text{Sn}/\text{Pd}(111)$ -Oberflächenlegierung mit $p(2 \times 2)$ -Überstruktur

Die $p(2 \times 2)$ -Überstruktur wurde ebenso wie die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Legierung mit AES, UPS und LEED charakterisiert. Die Untersuchungen ergaben, dass zur Herstellung der $p(2 \times 2)$ -Struktur auf Palladium ein dicker Zinnfilm benötigt wird, welcher sich im gepunkteten Spektrum in Abbildung 4-13 durch ein Augerverhältnis Sn_{433} zu Pd_{333} von 3:1 äußert. Nach dem Tempern der Probe auf eine Temperatur von 750 K diffundiert Zinn unter Legierungsbildung in den Kristall und verkleinert das Verhältnis im Augerspektrum, dargestellt mit durchge-

zogener Linie, auf 1:4 (s. Abb. 4-13). Dass es sich bei diesem Spektrum um ein Augerspektrum der $p(2 \times 2)$ -Oberflächenlegierung handelt, bestätigte eine anschließende Kontrolle mittels LEED, die eine deutliche $p(2 \times 2)$ -Überstruktur erkennen ließ (s. Abb. 4-7 Struktur B).

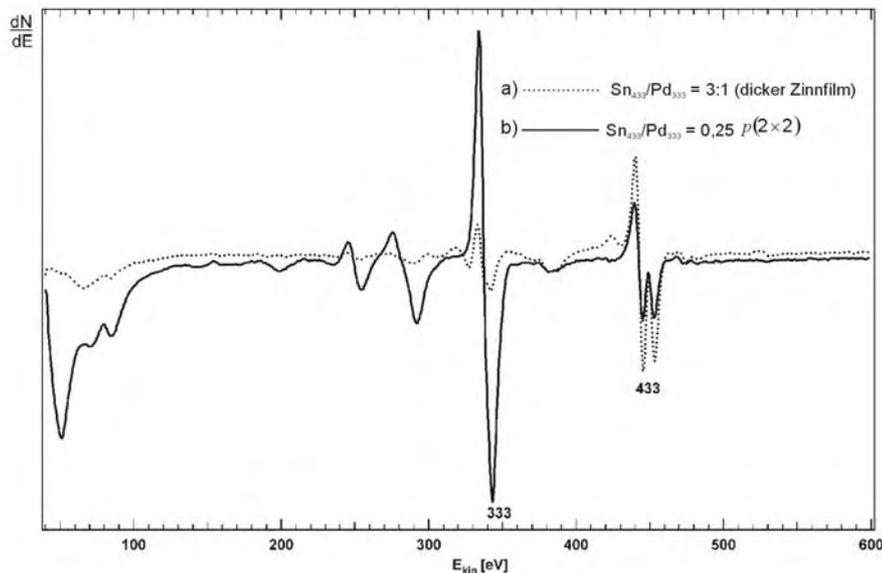


Abb. 4-13:
a) Auger-Spektrum eines dicken Zinnfilms auf Pd(111)
b) — Auger-Spektrum der $p(2 \times 2)$ -Oberflächenlegierung

Dieser Wert ist aber nicht repräsentativ für die Stöchiometrie dieser Oberflächenlegierung, da zum Verhältnis Zinn-Palladium in einem Augerspektrum zusätzlich das Zinn in den unteren Lagen beiträgt. In der $p(2 \times 2)$ -Oberflächenlegierung sind nach der Stöchiometrie in der ersten Lage nur 1/4 der Pd-Atome durch Sn-Atome ersetzt. Wie aus Abbildung 4-8 hervorgeht bleibt bei dieser Legierung ein Pd-3fach Muldenplatz an der Oberfläche erhalten. Bei der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Oberflächenlegierung sind dagegen in der ersten Lage der Oberfläche 1/3 der Palladiumatome durch Zinnatome ausgetauscht. Als Folge davon gibt es keine Pd-3fach Muldenplätze mehr, sondern lediglich noch Pd-Brückenplätze. Ein Indiz für den hohen Zinnanteil im Palladiumkristall ist die in Helium(I)- und Helium(II)-Spektren in Abbildung 4-14 sichtbare starke Dämpfung des Ferminiveaus. Die beiden UP-Spektren charakterisieren die $p(2 \times 2)$ -Oberflächenlegierung und zeigen nahe der Fermikante das d-Band von Palladium (1) sowie das d-Band von Zinn (2) + (3).

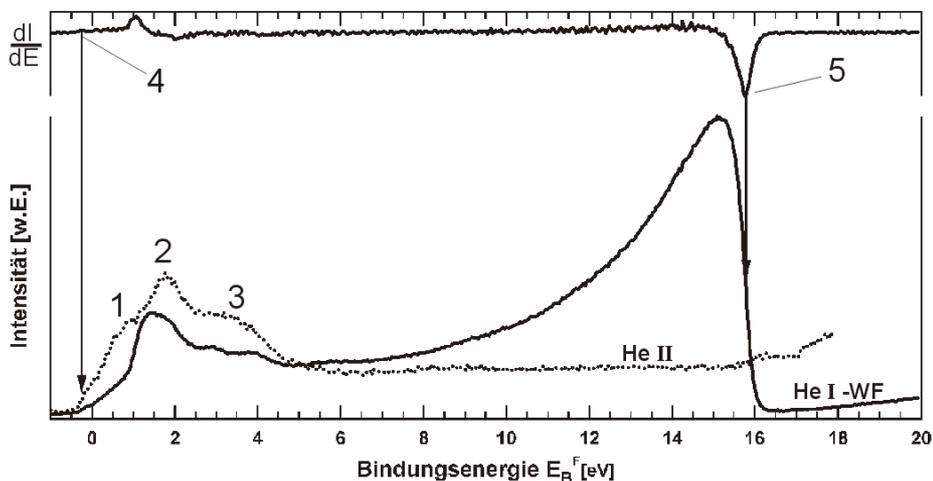


Abb. 4-14:
 He(I)-WF und He(II)-Spektrum der $p(2 \times 2)$ -Oberflächenlegierung

Weiterhin findet sich im oberen Teil der Abbildung 4-14 eine differenzierte Darstellung des gezeigten Helium(I)-Spektrums. Die Positionen 4 und 5 markieren die Wendepunkte des Helium(I)-Spektrums, also die Lage von Ferminiveau und Abrisskante und somit die Spektrenbreite. Mit dieser Kenntnis und nach Abzug der eingestrahelten Energie von 21,21 eV, errechnet sich die Austrittsarbeit der $p(2 \times 2)$ -Legierungsoberfläche zu 5,2 eV.

Abbildung 4-15 zeigt eine LEED-Temperserie nach der Deposition von Zinn bei einer Probertemperatur von 200 K. Dabei tritt die gewünschte $p(2 \times 2)$ -Legierung erst ab einer Temperatur von 750 K auf. Diese ist in einem kleinen Temperaturintervall von 750 K - 800 K stabil (s. Abb. 4-6) und geht erst bei höheren Temperaturen als 800 K in die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur über (hier nicht dargestellt; vgl. Abb. 4-7, 4-10).

Abb. 4-15: LEED-Temperserie mit Ausbildung der $p(2 \times 2)$ -Oberflächenlegierung bei 750 K

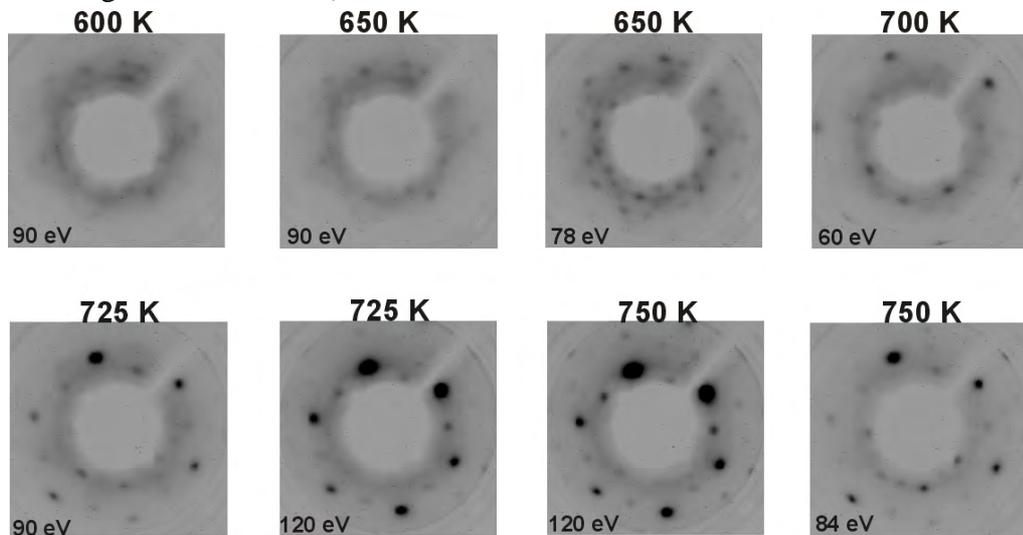
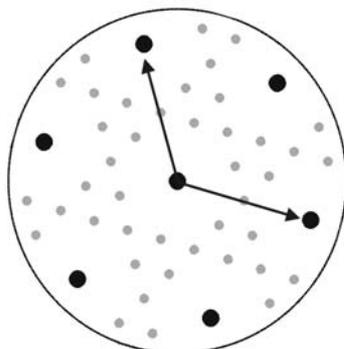
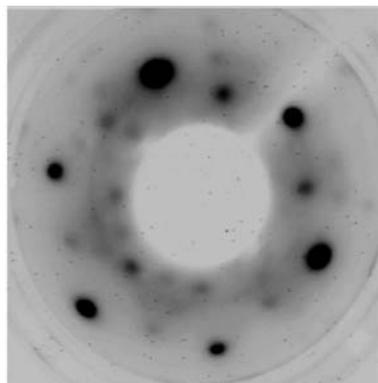


Abb. 4-16: LEED-Aufnahme der $c(4 \times 2)$ -Überstruktur mit schematischer Zeichnung



Durch das Variieren der Energie der auf die Probe geschossenen Elektronen konnten LEED-Aufnahmen mit den optimalen Einstellungen für die Schärfe der Spots erreicht werden. Die in Abbildung 4-15 gezeigte Serie verdeutlicht ebenfalls das Auftreten einer weiteren Überstruktur bei 650 K, welche mit einer $c(4 \times 2)$ -Legierung korreliert und nur bei einem hohen Zinnanteil im Palladiumkristall existent war. Eine Vergrößerung der in Abbildung 4-15 gefundenen $c(4 \times 2)$ -Überstruktur, welche bereits von [HAM02] beobachtet wurde, befindet sich in Abbildung 4-16. Da die Intensitäten der Spots in der gezeigten Aufnahme sehr schwach sind, ist für deren Zuordnung die untere schematische Zeichnung der $c(4 \times 2)$ -Struktur hinzugefügt.

Weitere Experimente an der UPS-Kammer zeigten, dass die $p(2 \times 2)$ -Struktur nach 24 h und selbst noch nach 72 h unter UHV-Bedingungen und 300 K Proben­temperatur existiert, die Intensitäten der Spots aber abgeschwächt sind (s. Abb. 4-17). Durch das lange Verweilen in der Kammer ohne Tempern der Probe adsorbieren natürlich wieder Moleküle auf der Oberfläche, welche dann die Spots in LEED-Bildern abgeschwächt erscheinen lassen. Ein kurzer Flash auf 750 K lässt unerwünschte Adsorbate desorbieren und somit die Reflexe wieder deutlicher hervortreten.

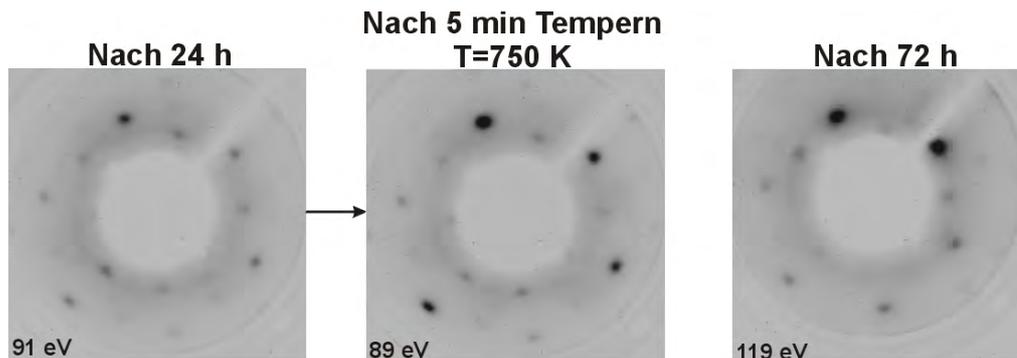


Abb. 4-17: LEED-Aufnahmen nach 24 h bzw. nach 72 h mit $p(2 \times 2)$ -Oberflächen­legierung

Daher zeigt die mittlere LEED-Aufnahme in Abbildung 4-17 wieder die $p(2 \times 2)$ -Struktur nach 5-minütigem Tempern der Probe bei 750 K, nachdem zuvor 24 h gewartet wurde. Die Legierung ist also auch längere Zeit nach ihrer Herstellung bei Raumtemperatur (300 K) im Vakuum ohne weitere Einflussnahme stabil existent. Sie kann jederzeit durch einen Flash auf 750 K wieder als $p(2 \times 2)$ -Oberfläche zur Verfügung stehen, falls sie durch zu­vorige Experimente nicht zu sehr verschmutzt wurde und dadurch neu präpariert werden muss.

4.6 Unterschiede in der Herstellung der Oberflächenlegierungen

In der Literatur wurden diese beiden Oberflächenlegierungen bereits von Lee et al. [LEE97] untersucht und charakterisiert. Bei der Herstellung der beiden Oberflächenlegierungen werden in dieser Arbeit, wie auch bei [LEE97], unterschiedliche Mengen an Zinn auf der Palladiumoberfläche benötigt. Dabei ist zur Darstellung der $p(2 \times 2)$ -Oberflächen­legierung mehr Zinn erforderlich, als zur Herstellung der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Monolagen­legierung, obwohl die Stöchiometrie der Oberfläche das Gegenteil erwarten ließe.

Dies lässt vermuten, dass das übrige, nicht zur Bildung der ersten $p(2 \times 2)$ -Legierungslage notwendige Zinn weiter in das Kristallvolumen hineindiffundiert und eine Multilagen­legierung mit unbekannter Lagendicke bildet. Dieser offensichtlich zur Stabilisierung der oberen ersten Lage der Oberflächen­legierung in den unteren Schichten benötigte Zinn­gehalt wurde auch von Teraoka [TER90] dokumentiert. Das zeigen in dieser Arbeit zum Einen die Augerspektren und

zum Anderen die UPS-Daten. Eine weitere Bestätigung findet sich in der Wahl der Depositionstemperatur der Probe. Um ein Hineindiffundieren der Zinnatome während der Deposition zu verhindern, wurde die Probe in dieser Arbeit auf 200 K gekühlt. Das Augerverhältnis der zu deponierenden Menge Zinn änderte sich dadurch von 1:1 bei [HAM02] und Lee et al. [LEE97] auf 3:1 in dieser Arbeit. Weiterhin konnte durch das Kühlen der Probe die Depositionszeit von Zinn auf Palladium um 2h verkürzt werden, da offensichtlich schon viel Zinn bei $T_{\text{Dep}} = 300 \text{ K}$ ins Kristallvolumen hineindiffundiert und deshalb nicht mehr zur Legierungsbildung in den ersten Lagen beitragen kann. Experimente von Hamm [HAM02] und Lee et al. [LEE97] zeigten deutlich längere Aufdampfzeiten von bis zu 3h bei der von ihnen gewählten Probertemperatur von 300 K, weil sie deutlich mehr Zinn deponieren mussten, um die zur Legierungsbildung benötigte Menge Zinn an der Oberfläche zu erhalten.

4.7 Elektronische Struktur der Pd-Sn/Pd(111)-Oberflächenlegierungen

Durch den unterschiedlichen Zinngehalt der beiden oben dargestellten Oberflächenlegierungen ist ein Unterschied im Bezug auf die Wechselwirkung und die Adsorption von Molekülen zu erwarten. Der Einfluss von Zinn inner- und unterhalb der Oberfläche auf die elektronische Struktur der beiden Oberflächenlegierungen wird daher in diesem Kapitel anhand der in dieser Arbeit gewonnenen Daten diskutiert und mit Literaturdaten verglichen. Das in Abbildung 4-18 unten dargestellte Spektrum wurde nach der Deposition eines dicken Zinnfilms auf Palladium(111) aufgezeichnet. Die anderen Helium (I)-Spektren dokumentieren die reine Pd(111)-Oberfläche, die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -, sowie die $p(2 \times 2)$ -Oberflächenlegierung. Es zeigt sich in allen Spektren mit steigendem Zinnanteil, außer in dem der reinen Palladium Oberfläche, eine starke Dämpfung der Fermikante. Das Helium(I)-Spektrum der $p(2 \times 2)$ -Legierung ähnelt mit dem sichtbaren d-Band von Palladium und den ebenfalls vorhandenen d-Band Zuständen von Zinn eher dem unteren Spektrum mit einem hohen Zinnanteil. Die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Oberflächenlegierung hingegen liegt mit der Lage des d-Bandes etwa zwischen dem Spektrum eines dicken Zinnfilms und dem einer reinen Pd-Oberfläche. Als Kriterium für diese Aussagen diente einmal die Lage des d-Bandes von Palladium und zum anderen die Dämpfung des Fermi-niveaus in Abbildung 4-18.

Eine, von der Zinnkonzentration, abhängige Wanderung des d-Bandes hin zur Fermikante führt nach Hammer und Nørskov et al. zu einer Stärkung der Bindung vom Metall zum Adsorbat. Atom- und Molekülorbitale von Adsorbaten können mit der Oberfläche entweder über das breite sp-Band oder über das schmale d-Band von Übergangsmetallen wechselwirken [NOR00]. Für den Fall einer Verschiebung des d-Bandes in Richtung der Fermikante würde die Anzahl der unbesetzten, antibindenden Zustände im Metall steigen und eine Bindung des

Moleküls zur Unterlage damit stärken. Nach dem oben aufgeführten Modell sollte deshalb eine Bindung von Adsorbatmolekülen auf der reinen Pd-Oberfläche deutlich stärker ausfallen als auf der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Legierung und der $p(2 \times 2)$ -Legierung. Tatsächlich wird dies durch die experimentellen Befunde dieser Arbeit bestätigt. Die Lage des Palladium d-Bandes, welche mit Ultraviolet-Photoelektronen-Spektroskopie festgestellt werden kann, stellt daher einen entscheidenden Faktor zur Bestimmung der Bindungsart zwischen einem Molekül und der verwendeten Metalloberfläche dar.

Ebenfalls lässt sich aus einem direkten Vergleich der Lage des Palladium d-Bandes im Spektrum der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Legierung gegenüber der Lage des d-Bandes von Palladium im He(I)-Spektrum der $p(2 \times 2)$ -Legierung eine Schwächung vom Adsorbat zum Substrat vermuten. Die nachfolgenden Messungen belegen jedoch einen anderen Trend.

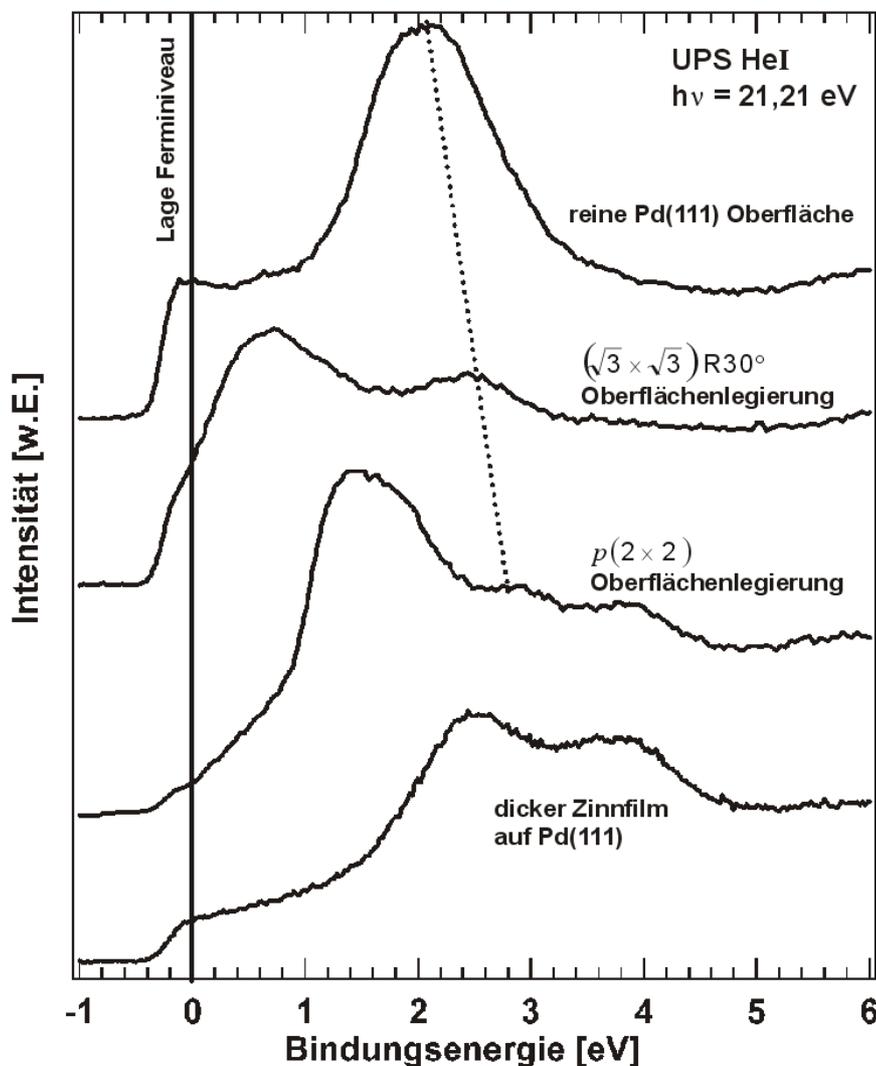


Abb. 4-18: Dämpfung der Fermikante und Wanderung des d-Bands von Palladium in Abhängigkeit vom Zinngehalt auf und innerhalb der Oberfläche

Näheres über die Bindung bzw. Wechselwirkung des verwendeten Adsorbats Methanol zur jeweiligen Oberfläche wird in den nachfolgenden Kapiteln 5, 6 und 7 erörtert.

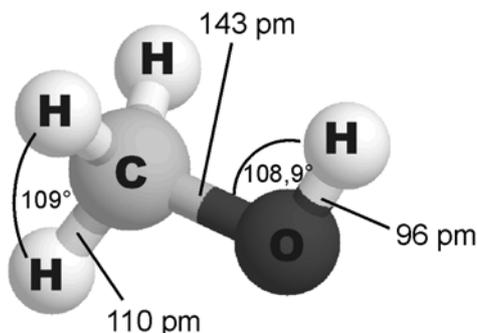
5

Methanol-Adsorption auf Palladium(111)

Einer der Hauptschwerpunkte in diesem Kapitel wird sein, die durch IRRAS, UPS, TDS und LEED gewonnenen Messdaten der Adsorption von Methanol auf Palladium (111) mit Literaturdaten zu vergleichen.

5.1 Eigenschaften und Bindungsverhältnisse von Methanol

Methanol hat die Summenformel CH_3OH und ist das einfachste Molekül in der homologen Reihe der Alkohole. Methanol ist eine farblose Flüssigkeit. Die Elektronegativität des Sauerstoffs bewirkt zudem eine ungleichmäßige Ladungsverteilung, woraus schließlich ein Dipolmoment ähnlich dem von Wasser resultiert. Methanol bildet bei Raumtemperatur Wasserstoffbrückenbindungen aus, wodurch sich wie bei Wasser der hohe Siedepunkt erklären lässt. Wasserstoffbrückenbindungen liegen in ihrer Stärke deutlich unter der einer kovalenten O–H-Bindung (vgl. Tab. 5-1).



Bindung	Energie kJ/mol (eV)
σ C–H	410 (4,25)
σ O–H	435 (4,5)

Abb. 5-1 links: Methanolkööl mit Bindungslängen und -winkeln
Tab. 5-1 rechts: Bindungsenergien Methanol

Die Struktur und die Bindungsenergien von Methanol sind in Abbildung 5-1 und Tabelle 5-1 aufgezeigt. Demzufolge hat Methanol eine dem Wassermööl ähnliche Geometrie, wobei sich aber der H-O-H Winkel von $104,5^\circ$ im Wassermööl

lekül wegen des Alkyl-Rests im Methanolmolekül auf 108,9° aufweitet. Die physikalischen Eigenschaften von Methanol sind der Tabelle 5-2 zu entnehmen [PET90].

Tab. 5-2:
Eigenschaften
von Methanol

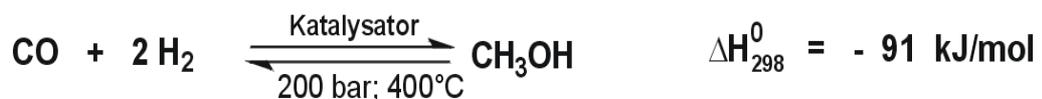
Molekülmasse	32,04 g/mol
Siedepunkt	65°C
Schmelzpunkt	- 97,8°C
Löslichkeit in H ₂ O	unbegrenzt
Dipolmoment	$5,7 \times 10^{-30}$ C·m
pks	15,5
Dichte	0,79 g/cm ³

Methanol wurde erstmalig von Boyle bei der Holzdestillation im Jahr 1661 beobachtet, jedoch erst später von Justus von Liebig, Jean Baptiste André Dumas (franz. Chemiker) und Raoul Pierre Pictet (schweiz. Chemiker) als Alkohol identifiziert. Daher stammt der frühere Name Holzgeist oder Holzalkohol.

Heute wird Methanol großtechnisch ausschließlich aus Rohstoffen wie CO₂/H₂ oder CO/H₂ (Synthesegas) hergestellt, welche aus Kohlevergasung entstammen oder aus Erdgas und schweren Rückstandsölen gewonnen werden. Die Reaktionen, welche zur Methanolbildung führen, werden bei verschiedenen Temperaturen, Drucken und mit entsprechenden Katalysatoren durchgeführt. Dazu bedient sich die Industrie der folgenden drei Verfahren:

1. Hochdruckverfahren (300–350 bar, 320–380°C, ZnO/Cr₂O₃-Katalyse),
2. Mitteldruckverfahren (z.B. 100–150 bar, 230–260°C, CuO-ZnO-Cr₂O₃-Katalyse)
3. Niederdruckverfahren (50–100 bar, 240–260°, Cu-Zn-Al-Oxid-Katalyse)

Abb. 5-2:
Technische
Gewinnung
von Methanol
aus Synthesegas



Qualitativ kann Methanol mit Hilfe von Borsäure und zugesetzter konzentrierter Schwefelsäure (H₂SO₄) für den Wasserentzug als Borsäuremethylester nachgewiesen werden. Der leicht flüchtige Borsäureester wird entzündet, und die grün gesäumte Flamme zeugt schließlich vom Vorhandensein des Moleküls Methanol. Mit Ethanol als Reaktionspartner der Borsäure ergibt sich in der Flamme keine Grünfärbung. So kann neben der Anwendung von physikalischen Analysemethoden das hochgiftige Methanol chemisch von Ethanol unterschieden werden [HOL85]. Eine weitere Reaktion von Methanol ist die Oxidation zu Methanal durch eine mit Platindraht katalysierte oszillierende Reaktion.

In Abbildung 5-3 sind das höchste besetzte (HOMO; engl. highest occupied molecular orbital), das tiefste nicht besetzte Orbital (LUMO; lowest unoccupied

molecular orbital) und die später in UPS-Messungen in Form von adsorbatinduzierten Emissionen sichtbaren Orbitale dargestellt.

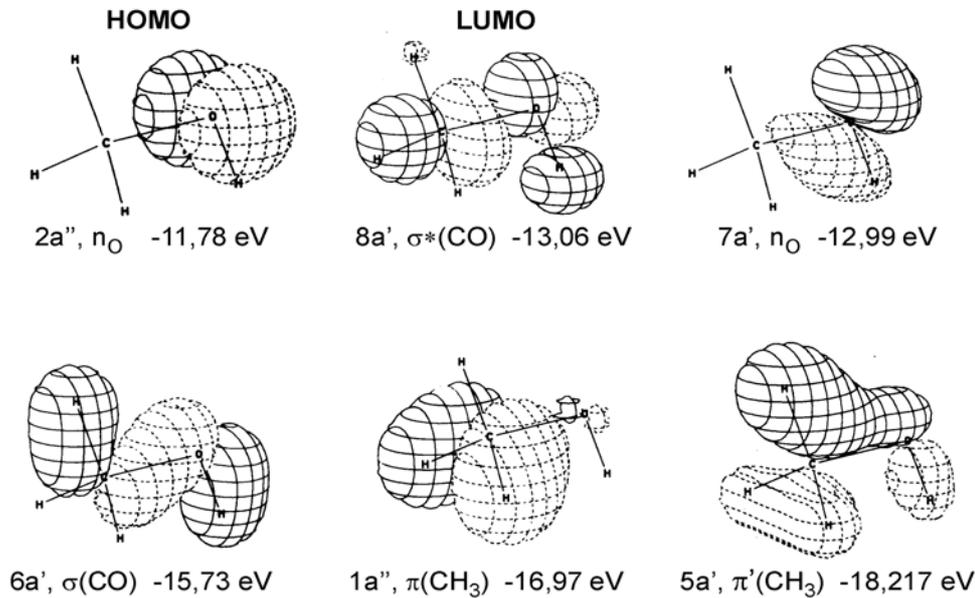


Abb. 5-3:
Darstellung der durch UPS Messungen charakterisierten Methanol-Orbitale nach [JOR74] und der beiden Grenzorbitale HOMO, LUMO

5.2 TDS-Untersuchungen

Die in diesem Kapitel gezeigten TDS-Daten dokumentieren das Adsorptions- bzw. Desorptionsverhalten von Methanol auf Palladium(111). Sie dienen weiterhin als Referenz für die nachfolgenden Messungen der Adsorption von Methanol auf den Legierungsoberflächen in den Kapiteln 6 und 7.

5.2.1 Methanol TDS $m/e = 31$ (CH₃OH)

Abbildung 5-4 zeigt eine Serie von TD-Spektren, die ab einer Adsorptionstemperatur von $T_{\text{ads}} = 54$ K für $m/e = 31$ in Abhängigkeit von der Methanoldosis mit einer Heizrate von 3 K/s aufgezeichnet wurden. Da sich die Darstellung der Massenspektren in der Literatur [HES95] am intensivsten Peak (100%) der Fragmentierung eines Moleküls orientiert, fiel die Wahl der in TD-Spektren zu detektierenden Masse auf $m/e = 31$ $[\text{M}-\text{H}]^+$ (Basispeak). Im ersten der vier Spektren, welches der Dosis von 1L Methanol auf Pd(111) entspricht, sind keine Desorptionsmaxima zu beobachten. Damit lässt sich kein intakt desorbierendes Methanol nachweisen. Ab einer Dosis von 1,5L Methanol entwickelt sich ein Desorptionsmaximum bei 190 K heraus, womit sich mit einem angenommenen Frequenzfaktor von $\nu = 1 \cdot 10^{13}$ Hz, eingesetzt in Gleichung F 3.19, eine Desorptionsenergie (E_{Des}) von 48 kJ/mol (0,49 eV) ergibt. Im TD-Spektrum mit einer Dosis von 2L Methanol sind im Wesentlichen zwei Desorptionsmaxima bei 140 K und 190 K vorherrschend. Das erste Maximum entspricht dabei der Desorption von Methanolmolekülen aus der Multilage, da hier Methanol intakt und bei einer relativ niedrigen Temperatur von der Oberfläche desorbiert. Eine wei-

tere Bestätigung, dass es sich um eine Multilagendesorption handelt, ergibt sich aus der Berechnung der Desorptionsenergie nach Redhead (s. Gleichung F 3.19). Demnach ist die Desorptionsenergie der Multilage mit 35 kJ/mol (0,36 eV) gleich der Verdampfungsenthalpie von Methanol, da die Multilage kaum durch die Oberfläche beeinflusst wird. In der Literatur findet sich ein Wert von 37,8 kJ/mol [MAJ85], welcher in guter Übereinstimmung mit den vorliegenden Daten ist.

Im Spektrum mit einer Dosis von 2L ist wieder wie im vorigen auch das Desorptionsmaximum bei 190 K zu beobachten. Nur scheint dieses im Vergleich zum Desorptionspeak der Multilage nicht an Intensität zu gewinnen und befindet sich mit einem Maximum bei 190 K an derselben Stelle, wie im Spektrum darunter. Nach einer Erhöhung der Dosis auf 2,6L wächst der Multilagenpeak weiter, wohingegen der Desorptionspeak bei 190 K in etwa die gleiche Intensität beibehält.

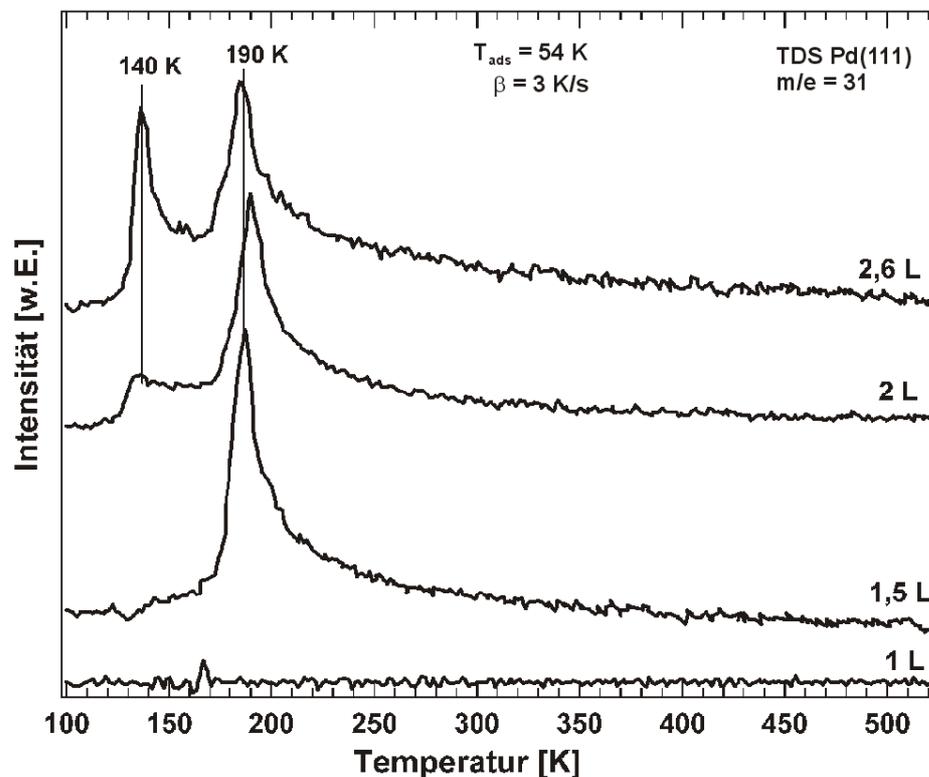


Abb. 5-4:
TD-Spektren
der Masse 31u
nach Adsorption
von Methanol
auf Pd(111)

5.2.2 Wasserstoff TDS $m/e = 2$ (H_2)

In Abbildung 5-5 sind TD-Spektren für $m/e = 2$ nach Belegung der Pd(111)-Oberfläche mit Methanol mit Dosen von 1L bis 5L dargestellt. Das Aufbringen der jeweiligen Dosis Methanol erfolgte bei einer Proben temperatur von 54 K. Die Heizrate beträgt in jedem Spektrum 3 K/s. Das untere gepunktete TD-Spektrum wurde nach der Adsorption von 0,5L reinem Wasserstoff aufgezeichnet und diente zur Ermittlung des Desorptionsmaximums von Wasserstoff auf Pd(111). Dieses Experiment verdeutlicht einen Unterschied zum Kurvenverlauf der Was-

serstoffdesorption nach der Adsorption von Methanol und einer anschließenden Detektion der Masse 2u.

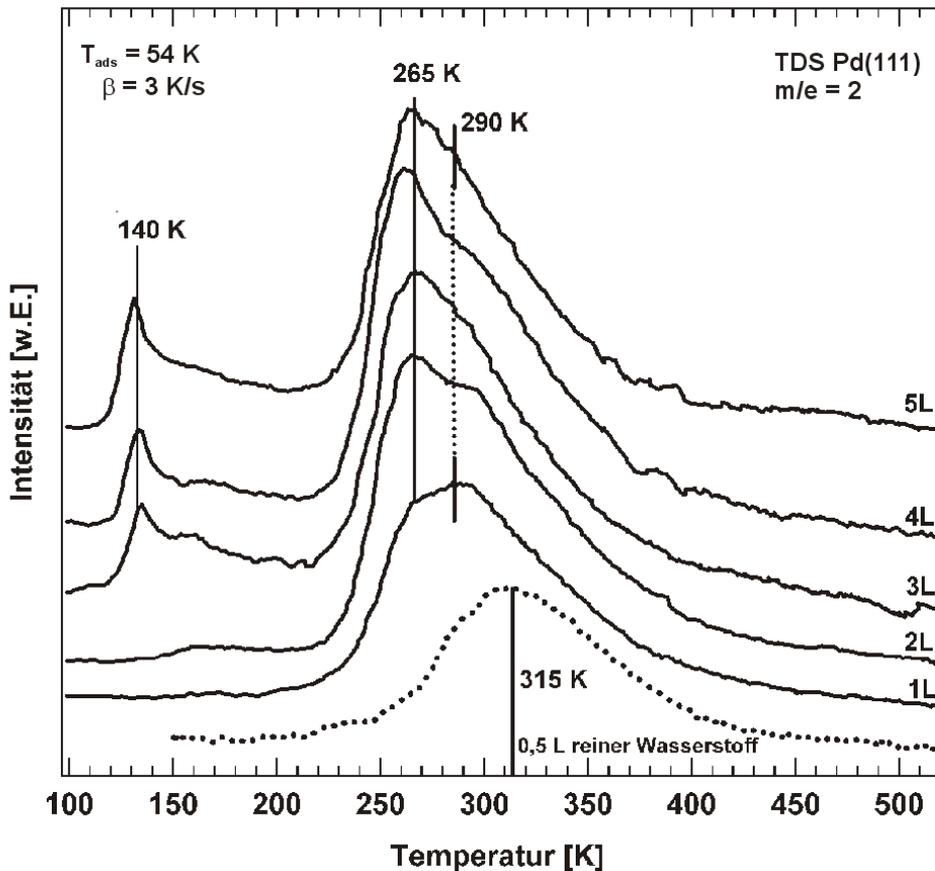


Abb. 5-5:
TD-Spektren
der Masse 2u
nach Adsorp-
tion von
Methanol auf
Pd(111)

In den Wasserstoffspektren nach Methanoladsorption sind hauptsächlich drei Desorptionsmaxima zu erkennen. Das erste Maximum bei einer Temperatur von 140 K entsteht durch den Zerfall von Methanol innerhalb des QMS, welches unter anderem zu H_2 fragmentiert und daher zur Aufzeichnung der Masse 2u führt. Wie in Abbildung 5-4 gezeigt, kann dieser Peak der Desorption von Methanol aus der Multilage ab dem Spektrum mit einer Dosis von 2L zugeschrieben werden. Weiterhin bildet sich bereits ab einer Methanol Dosis von 1L ein weiteres Desorptionsmaximum bei 265 K heraus, das mit steigender Dosis an Methanol auf Pd(111) bis 5L an Intensität gewinnt. Ein drittes, in allen Spektren vorhandenes Maximum zeigt eine später einsetzende Wasserstoffdesorption bei 290 K ab einer Dosis von 1L. Dieses Desorptionsmaximum ist auch zu erkennen im Spektrum nach einer Dosis von 5L Methanol.

Im TD-Spektrum nach Adsorption von 10L D4-Methanol auf Pd(111) und Aufzeichnung der Masse $m/e = 4$ (D_2) zeigte sich im wesentlichen nur ein intensives Maximum bei 315 K und lediglich eine kleine Schulter bei etwa 255 K. Das Desorptionsmaximum bei 255 K bzw. 265 K repräsentiert die Desorption von D_2 bzw. H_2 aufgrund von lateralen Wechselwirkungen der Moleküle auf der Oberfläche.

Der Hauptanteil an D_2 bzw. H_2 nach den TD-Messungen mit reinem Methanol auf Pd(111) scheint je nach Dosis in einem Temperaturbereich von 290 - 315 K zu desorbieren, was einer typischen Wasserstoffdesorption von Pd(111) entspricht.

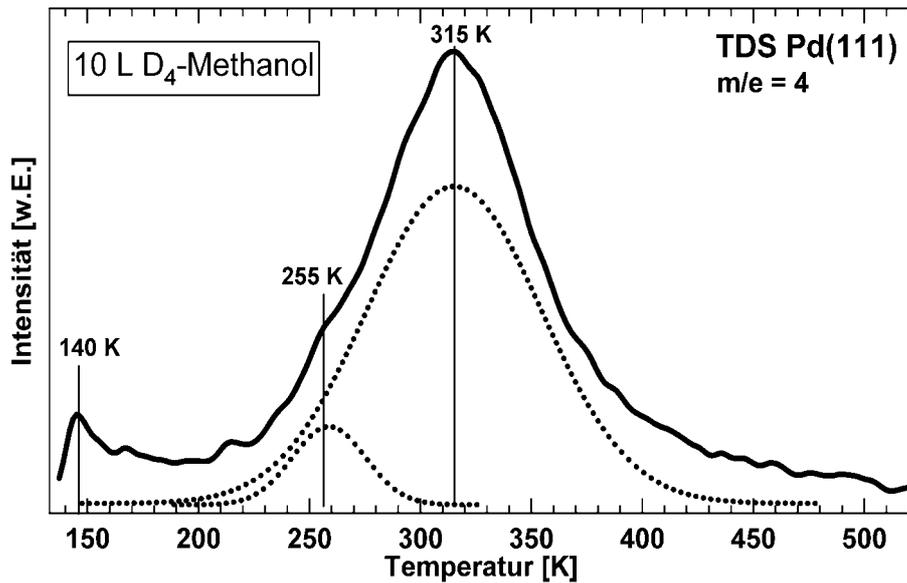


Abb. 5-6:
Deuterium TDS
nach Dosierung
von 10 L
D4-Methanol
 $T_{\text{ads}} = 55 \text{ K}$

5.2.3 Kohlenmonoxid TDS $m/e = 28$ (CO) und $m/e = 29$ (^{13}CO)

Abbildung 5-7 zeigt vier mit durchgezogener Linie dargestellte CO-TD-Spektren nach der Adsorption verschiedener Dosen von Methanol auf Pd(111). Das Desorptionsmaximum von CO auf Palladium liegt nach den Experimenten mit reinem CO auf Pd(111) bei 470 K, was aus der oberen gepunkteten Kurve in Abbildung 5-7 hervorgeht.

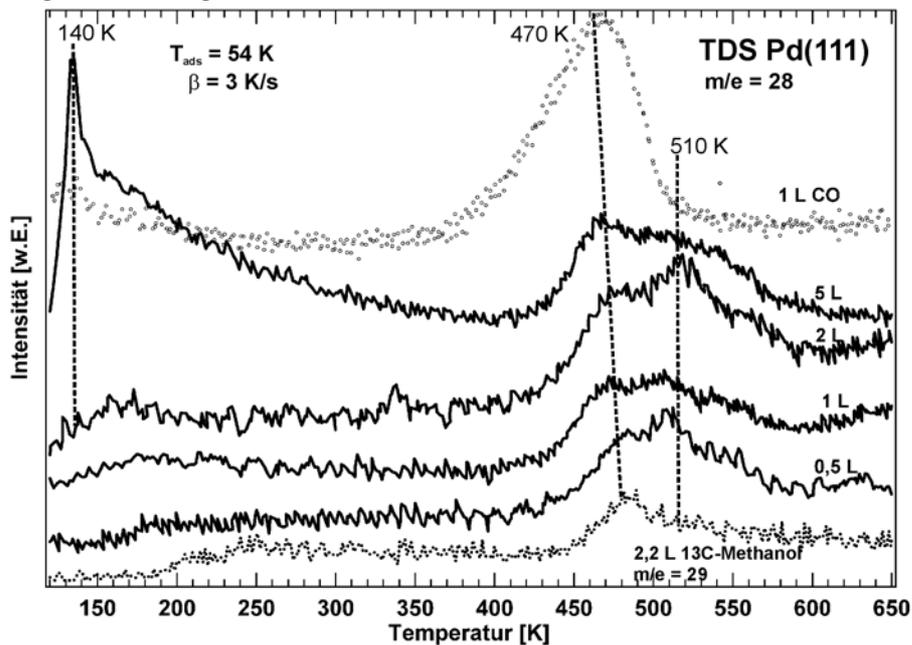


Abb. 5-7:
TD-Spektren
der Masse 28u
und 29u nach
Adsorption von
Methanol bzw.
 ^{13}C -Methanol
auf Pd(111)

Im unteren gepunkteten TD-Spektrum, in dem eine Dosis von 2,2L ^{13}C -Methanol bei 56 K adsorbiert und anschließend die Masse 29u (^{13}CO) aufgezeichnet

wurde, tritt ein Maximum bei 470 K mit einer Schulter bei ca. 510 K auf. Somit dient dieses Maximum als Zuordnung für reaktiv geformtes CO aus Methanol auf Pd(111). Dennoch zeigen sich in den Spektren ab einer Dosis von 0,5L bis einschließlich 5L nach Detektion der Masse 28u zwei Desorptionsmaxima bei 470 und 510 K sowie eine Schulter bei 550 K. Die Desorption bei 550 K ist vermutlich auf eine mögliche Reaktion von Kohlenstoff mit Sauerstoff auf der Oberfläche zu CO zurückzuführen (vgl. Abb. 5-25). Das Spektrum mit der höchsten Dosis von 5L Methanol in Abbildung 5-7 dokumentiert durch das Maximum bei 140 K die Fragmentierung von Methanol im QMS zu CO bei Desorption der Multilage, die durch die Aufzeichnung von Masse 31u nachgewiesen wurde (s. Abb. 5-4). Die Detektion von CO mittels eines Maximums bei 190 K im TD-Spektrum mit der Dosis von 2L Methanol ist hier ansatzweise vorhanden und resultiert von Methanol, welches intakt von der Pd(111)-Oberfläche desorbiert und erst im QMS fragmentiert (s. Abb. 5-4).

5.3 UPS-Untersuchungen

Sobald die Temperaturbereiche für die Desorption der Multi- sowie der Monolage Methanol auf Palladium(111) mit Hilfe der TDS-Studien bekannt waren, konnten weitere Messungen mit UPS durchgeführt werden. Hierzu wurden verschiedene Dosis- und Temperserien mit unterschiedlichen Photonenenergien (HeI und HeII) und Bedeckungen aufgezeichnet. Die UP-Spektren liefern außerdem eine definierte Austrittsarbeit. Die Zuordnung der Orbitale in UP-Spektren erfolgte im ersten Schritt über den Vergleich mit einem selbst aufgezeichneten Helium(II)-Festphasenspektrum (Abb. 5-8) und mit den dokumentierten Referenzen aus der Literatur [KIM81]. Die Spektren sind nicht in ihrer gesamten Breite, sondern nur im Energiebereich von 4 - 14 eV dargestellt, da hier die charakteristischen Emissionen von Methanol auftreten. Von allen Helium(I)-Spektren wurde das Spektrum der reinen Oberfläche subtrahiert, d.h. alle Helium(I)-Spektren dieser Arbeit sind Untergrund bereinigt. Daher ist in allen dargestellten Helium(I)-Serien nie das Spektrum der adsorbatfreien Oberfläche gezeigt.

5.3.1 Methanol Helium(I)-Dosisserie

Die Spektren in Abbildung 5-8 dokumentieren eine Dosisserie bei der in 0,5L Schritten reines Methanol bei einer Proben temperatur von jeweils 50 - 60 K auf Palladium(111) adsorbiert wurde. Die Dosierung geringer Konzentrationen erforderte einen möglichst geringen Druck von etwa $4 \cdot 10^{-9}$ mbar in der Kammer, da stark polare Moleküle schlecht abgepumpt werden und ein zu hoch eingestellter Partialdruck einen hohen Restgasdruck und damit hohe Konzentrationen auf der Probe zur Folge hätte. Die Verweilzeit von Methanolmolekülen im Restgas wäre damit sehr groß, sodass für diese Moleküle ebenfalls noch die Möglichkeit bestünde, auf der gekühlten Probe zu adsorbieren, ohne als zusätzliche Dosis erfasst zu werden. Das Einstellen von kleinen Drucken beim Dosieren von polaren

Molekülen hilft also den Arbeitsdruck von $1 \cdot 10^{-10}$ mbar schneller wieder zu erreichen.

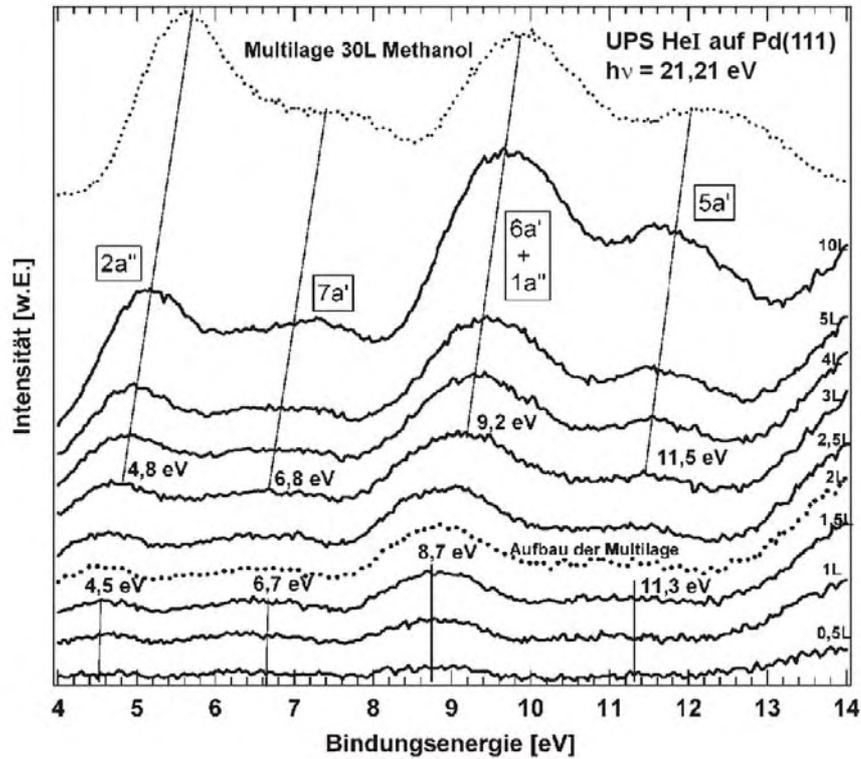


Abb. 5-8:
He(I)-Methanol
Dosisserie auf
Pd(111) nach
Abzug des Spek-
trums der reinen
Oberfläche mit
einem He(II)-Fest-
phasenspektrum
(..... 30L Methanol)

In den unteren drei Spektren in Abbildung 5-8 fallen insgesamt vier, wenig stark ausgeprägte Emissionen bei 4,5 eV, 6,7 eV, 8,7 eV und 11,3 eV auf. Diese lassen sich durch Vergleich mit dem Gasphasenspektrum [KIM81], dargestellt in Abbildung 5-9, den Orbitalen $2a''$, $7a'$, $6a'$, $1a''$ und $5a'$ von Methanol zuordnen.

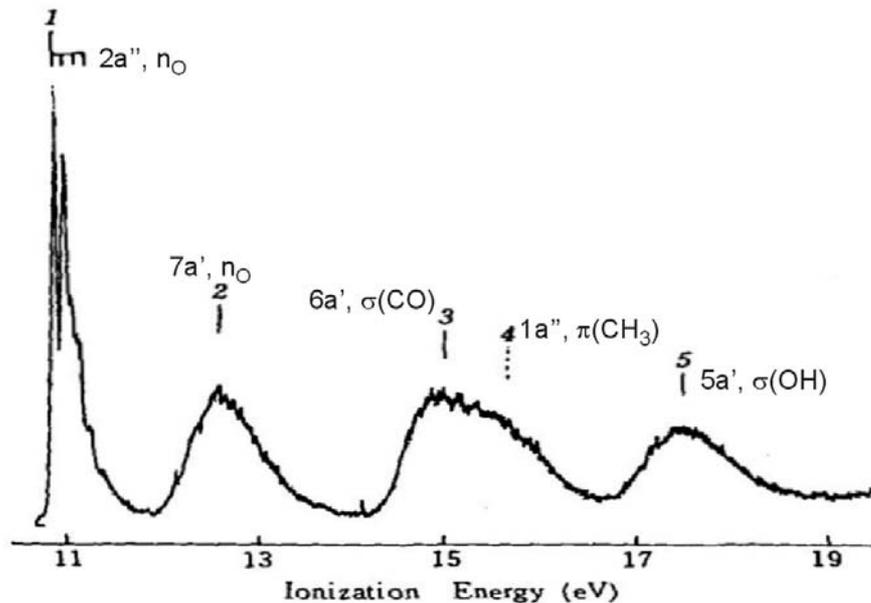


Abb. 5-9:
Literatur-Spek-
trum [KIM81]

Die absolute Lage der Methanolorbitale und die entsprechende Differenz in Bezug auf das $5a'$ -Orbital des Literaturspektrums befinden sich in Tabelle 5-3.

Die beiden Emissionen 6a' und 1a' sind offensichtlich, wie aus allen Spektren der Abbildung 5-8 hervorgeht, nicht voneinander zu trennen und bilden zusammen ein gemeinsames Maximum.

Ebenso scheinen alle Signale bis einschließlich des Spektrums mit der Dosis 1,5L dieselbe Lage beizubehalten. Erst im 2L Spektrum ist eine Intensitätszunahme der Signale bei gleichzeitiger Wanderung der Maxima zu höheren Bindungsenergien zu verzeichnen. Dafür sind Relaxationseffekte verantwortlich. Die positive Ladung (Photoloch) wird in der Monolage durch die Nähe des Metallsubstrats stärker abgeschirmt als in einer höheren Schicht der Multilage. Die damit verbundene höhere Relaxationsenergie in der Monolage führt zu einer höheren kinetischen Energie des Photoelektrons, woraus sich eine niedrigere Bindungsenergie errechnet. Die Emissionen der Monolage erscheinen also im UPS-Spektrum bei einer niedrigen Bindungsenergie, beschreiben aber dieselben, um wenige Elektronenvolt verschobenen Orbitale von adsorbiertem Methanol.

Das in Abbildung 5-8 oben aufgeführte gepunktete Spektrum zeigt ein Helium(II)-Multilagenspektrum von Methanolmolekülen, die nicht mit der Palladium(111)-Oberfläche wechselwirken. Hierzu wurden vor der Aufzeichnung des Helium(II)-Spektrums 30L Methanol auf Palladium(111) bei einer Proben­temperatur von 54 K auf den Kristall dosiert. Eine Zerlegung des Spektrums findet sich in Abbildung 5-10.

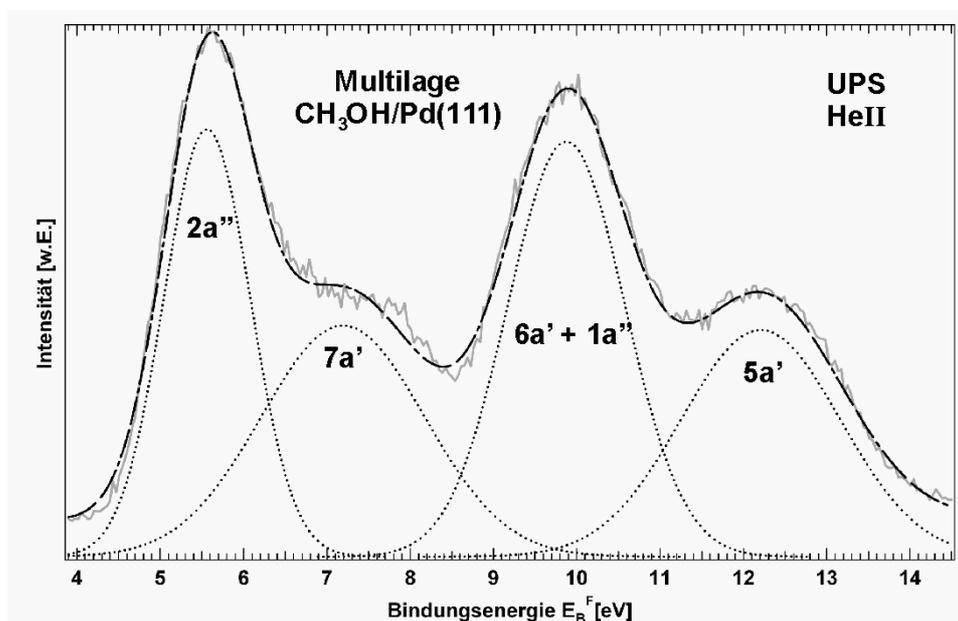


Abb. 5-10: He(II)-Multilagenspektrum von 30 L Methanol auf Pd(111) adsorbiert bei einer Proben­temperatur von $T_{\text{ads}} = 54 \text{ K}$ und einem Druck von $3 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$

Ein Vergleich des Helium(II)-Spektrums in Abbildung 5-10 von Methanol in der kondensierten Phase mit Spektren niedrigerer Methanolbedeckungen erleichtert einmal die Zuordnung der Molekülorbitale von Methanol und gibt gleichzeitig Auskunft über die Stärke der Bindung zwischen Substrat und Adsorbat. Gleichen die Bindungsenergien der Orbitale nach Adsorption von bis zu einer Monolage den Energiewerten der Multilage handelt es sich um eine Physisorption, d.h. eine schwache Wechselwirkung zwischen dem Adsorbat und der Oberfläche. Somit

sollten die Bindungsverhältnisse von gasförmigem freiem Methanol denen einer physisorbierten Multilage Methanol auf Palladium ähneln, da sie den Einfluss der Oberfläche kaum noch spüren, und damit einen der Gasphase ähnlichen Zustand einnehmen, wie es Abbildung 5-10 anhand der relativen Abstände der Orbitale verdeutlicht.

Da die absolute Lage der Orbitale aufgrund von Relaxationseffekten und verschiedenem Referenzniveau (Vakuum- gegenüber Fermi-Niveau), in den gezeigten UP-Spektren auch im direkten Vergleich mit Literaturdaten abweicht, werden in den Wertetabellen Energiedifferenzen zwischen den einzelnen Molekülorbitalen in Bezug auf ein Orbital, in diesem Fall das $5a'$, angegeben. Das $5a'$ wurde als Bezugsorbital ausgewählt, da es nach der Auswertung der UP-Spektren und einer erfolgten Adsorption von Methanol auf Palladium am wenigsten beeinflusst wird. Die gemessenen und berechneten Werte finden sich in Tabelle 5-3.

Orbital	Multilagenspektrum He(II) Abb.5-10 Multilage CH ₃ OH/Pd(111) E_B^F [eV]		Literatur [KIM81] Spektrum Abb. 5-9 Ionisierungsenergie E_B^F [eV]	
	absolute Lage der Orbitale	relative Orbital- abstände	absolute Lage der Orbitale	relative Orbital- abstände
$2a''$	5,6		10,94 (1)	
$5a' - 2a''$		6,6		6,56
$7a'$	7,4		12,68 (2)	
$5a' - 7a'$		4,8		4,82
$6a' + 1a''$	10,0		$\frac{(15,2 + 15,7)}{2}$ = 15,45 (3) + (4)	
$5a' - 6a'$		2,2		2,05
$5a'$	12,2		17,5 (5)	

Tab. 5-3:
Gegenüberstellung der relativen Orbitalenergien von Methanol auf Pd(111) in der Multilage mit Zuordnung aus der Literatur

Welche Orbitale von Methanol schließlich durch das Ausbilden einer Bindung zur Oberfläche beteiligt sind, lässt sich aus der Änderung ihres jeweiligen Energiebetrags schließen. Aus Tabelle 5-3 wird zunächst deutlich, dass sich die Energien von Multilagen- und Gasphasenspektrum nach [KIM81] nur wenig unterscheiden. Über die Bindungsverhältnisse von Methanol auf Pd(111) in der Monolage gibt Abbildung 5-11 Auskunft. Nach der Adsorption einer Monolage Methanol auf Palladium(111) ändern sich die Bindungseigenschaften des Mole-

küls deutlich. Abbildung 5-11 zeigt ein Helium(II)-Spektrum der Monolage Methanol mit den dazugehörigen Orbitalen und angepaßten Gauss-Kurven.

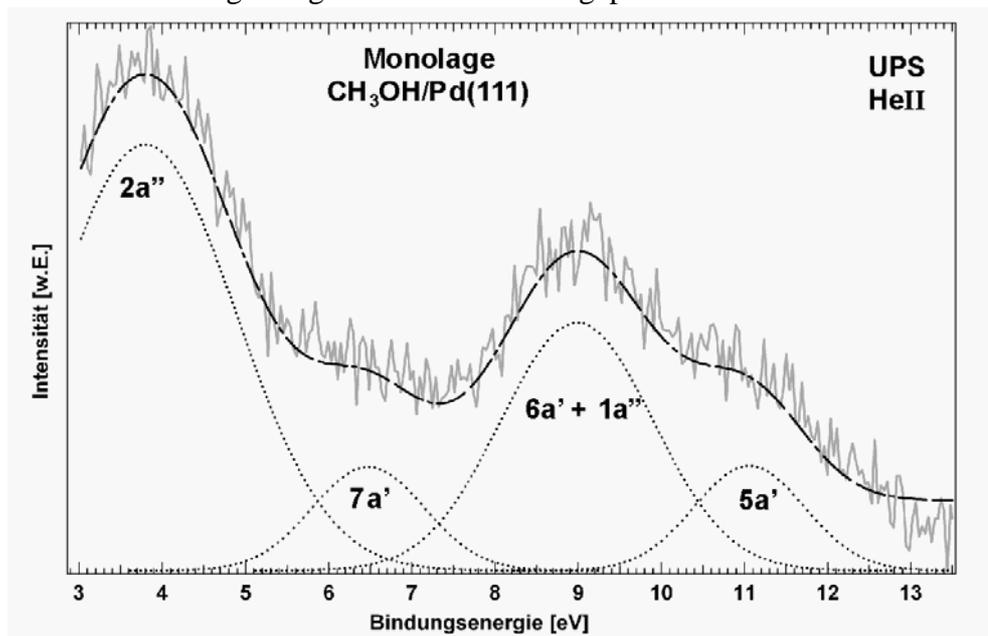


Abb. 5-11: He(II)-Monolagenspektrum von Methanol auf Palladium(111) nach einem Flash auf 160 K

Orbital	Monolagenspektrum He(II) Abb. 5-11 CH ₃ OH/Pd(111) E _B ^F [eV]		Multilagenspektrum He(II) Abb. 5-10 CH ₃ OH/Pd(111) E _B ^F [eV]	
	absolute Lage der Orbitale	relative Orbital- abstände	absolute Lage der Orbitale	relative Orbital- abstände
	2a''	3,8		5,6
5a' - 2a''		7,3		6,6
7a'	6,5		7,4	
5a' - 7a'		4,6		4,8
6a' + 1a''	9,0		10,0	
5a' - 6a'		2,1		2,2
5a'	11,1		12,2	

Tab. 5-4: Relative Orbitalenergien von Methanol auf Pd(111) in der Monolage bezogen auf das 5a' im Vergleich mit der Multilage

Das 2a'' und das 7a' sind dabei die freien nichtbindenden Molekülorbitale von Methanol (vgl. Abb. 5-3), welche in ihrer Energie gegenüber den anderen im Bezug auf das 5a' am stärksten beeinflusst und abgesenkt werden. Dabei erniedrigt sich die Energie des Molekülorbitals 2a'' um etwa 0,7 eV gegenüber dem Molekül in der Multilage. Das ebenfalls freie nichtbindende 7a' des Sauerstoffs des freien Moleküls ist im Vergleich zum 5a' energetisch nicht so stark abgesenkt, was für eine Bindung des Moleküls über das nichtbindende Molekülorbital 2a'' spricht. Die neu entstandene Bindung zur Oberfläche wird also über das höchste besetzte bindende Orbital, das HOMO (s. Abb.5-3) geknüpft. Da die Bindung

des Moleküls an die Oberfläche über eines der freien Elektronenpaare des Sauerstoffs erfolgt, ist dies natürlich auch mit einer Änderung der entsprechenden Orbitalenergien in UP-Spektren verbunden und sichtbar.

Aus Abbildung 5-8 wird klar, dass die Energiedifferenzen von adsorbiertem Methanol im Submonolagenbereich in den unteren drei Spektren von 0,5-1,5L einen deutlichen Unterschied gegenüber dem oben gepunkteten Multilagenspektrum aufweisen (s. auch Tab. 5-4). Dies zeugt von einer schwachen Chemisorption der Monolage, wie bereits aus den gewonnenen TDS-Daten hervorgeht. Weitere Adsorption führt dann zur Physisorption von Methanolküchen auf der chemisorbierten, geschlossenen ersten Lage, was anhand der Differenzwerte aus Tabelle 5-3 eindeutig hervorgeht. Eine durch Relaxationseffekte bedingte Verschiebung der Signale zu höheren Bindungsenergien ab einer Dosis von 2L Methanol auf Pd(111) zeigt ebenfalls die Physisorption der Multilage.

Ein weiterer Effekt, der in allen Helium(I)-Spektren auftritt, ist die durch Methanoladsorption bedingte Erniedrigung der Austrittsarbeit. In Abbildung 5-12 sind die berechneten Austrittsarbeiten der in Abbildung 5-8 dokumentierten Helium(I)-Spektren gegen die entsprechende Dosis aufgetragen.

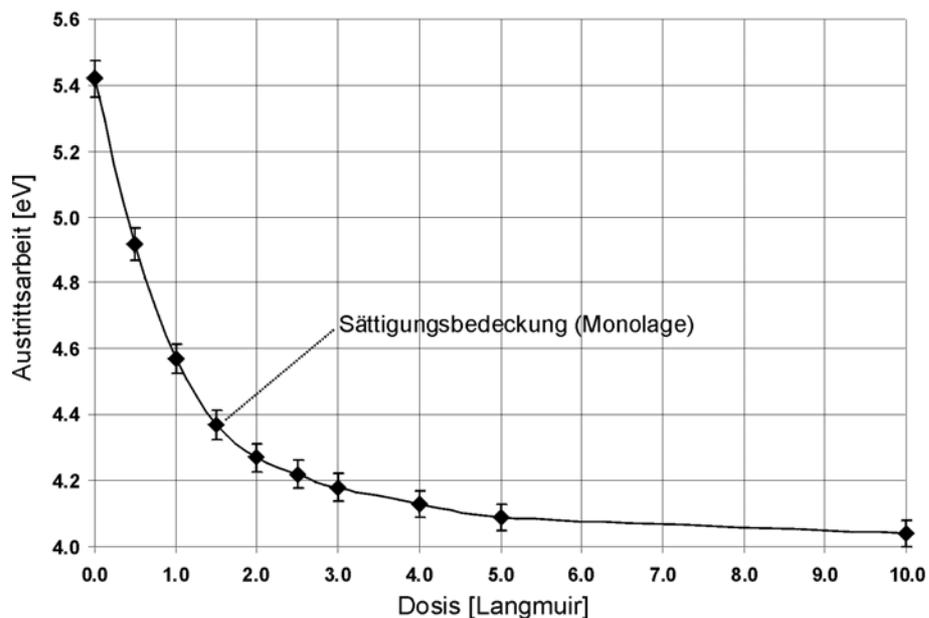


Abb. 5-12:
Änderung der Austrittsarbeit mit steigender Bedeckung von Methanol

Der Startpunkt der Kurve ist die Austrittsarbeit der reinen Palladium(111)-Oberfläche, welche bei einem Wert von $5,4 (\pm 0,1)$ eV liegt und mit zahlreichen Literaturdaten übereinstimmt [LOU78, WAN84, KAN97, HAM02]. Ein klar erkennbarer Abfall der Kurve ist bis zu einer Dosis von 1,5L beobachtbar, die nach TDS-Daten (Abb. 5-4) in etwa der Dosis für eine Monolage entspricht. Der zugehörige Wert für die Austrittsarbeit beträgt 4,35 eV. Mit einer Dosis von 10L Methanol erniedrigt sich die Austrittsarbeit weiter bis auf 4,05 eV.

5.3.2 Methanol Helium(I)-Temperserie

Die Abbildung 5-13 zeigt eine Helium(I)-Temperserie, nachdem eine Dosis von 10L Methanol (Multilage) auf Pd(111) bei einer Proben temperatur von 54 K aufgebracht wurde. Die Spektren für Flashes auf 150 K - 450 K sind zusätzlich um den Faktor 5 verstärkt.

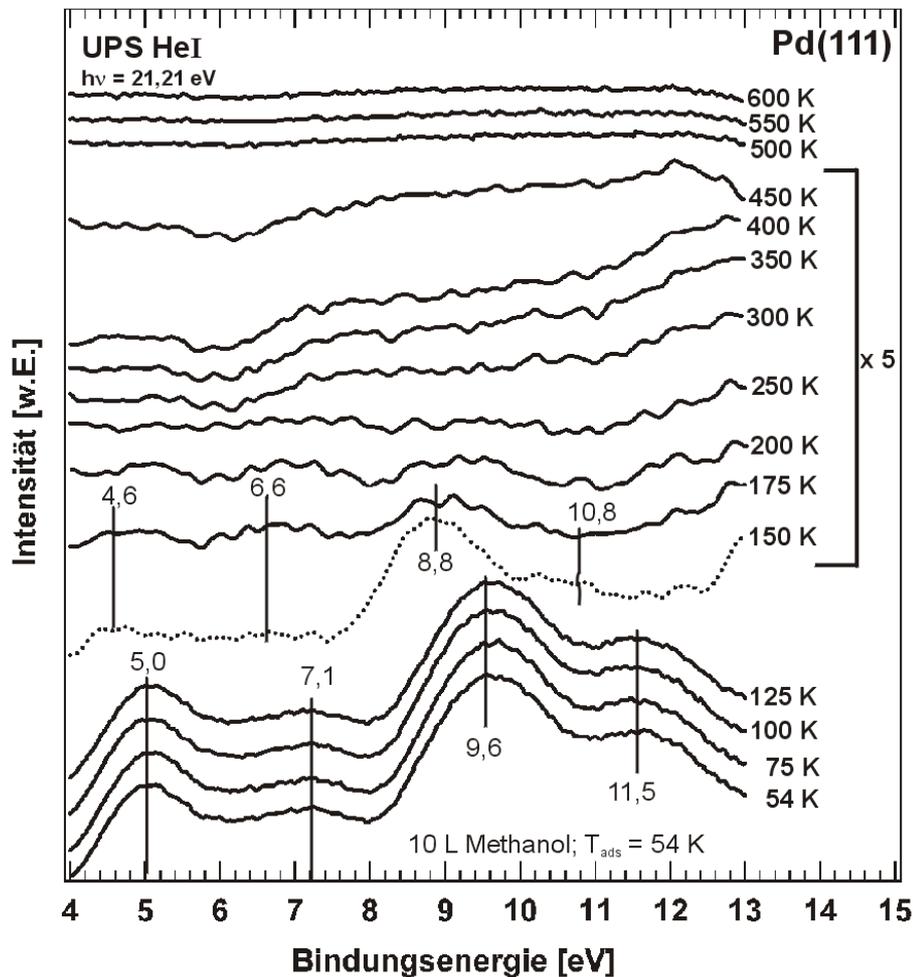


Abb. 5-13: He(I)-Temperserie auf Pd(111) nach einer Methanol Anfangsbedeckung mit 10L

Nach der Adsorption von 10L Methanol sind die typischen Methanolorbitale im unteren Spektrum zu erkennen, was mit Hilfe der Werte aus Tabelle 5-3 bis zu einem Flash der Probe auf 125 K einer Multilage Methanol auf Pd(111) zugeschrieben werden kann. Danach verschieben sich die Maxima der Signale im 175 K-Spektrum zu niedrigeren Bindungsenergien. Ebenso verändern die Orbitale ihren Abstand im Bezug auf das Orbital 5a', womit sich aus dem Vergleich mit den Werten aus Tabelle 5-4 ergibt, das es sich hierbei um ein Mono- oder Submonolagenspektrum handelt.

Das untere Diagramm in Abbildung 5-14 beschreibt die Änderung der aus den Spektren der Helium(I)-Temperserie ermittelten Austrittsarbeiten gegen die Temperatur. Daraus ergibt sich die Austrittsarbeit der mit 10L Methanol bedeckten Palladiumoberfläche zu 4,15 eV, was im Rahmen der Messgenauigkeit von $\pm 0,1$ eV bereits aus Abbildung 5-12 hervorgeht. Durch das Heizen der Probe auf

150 K desorbiert im ersten Schritt die Multilage und die Austrittsarbeit erhöht sich auf 4,55 eV. Beim weiteren Heizen auf 200 K desorbieren, wie aus den TD-Studien bekannt ist (s. Abb. 5-4), weitere Methanolmoleküle intakt von der Oberfläche und erhöhen somit die Austrittsarbeit auf 5,1 eV. Durch das Diagramm in Abbildung 5-14 wird weiterhin ein Bereich von 300 - 450 K sichtbar, indem sich eine höhere Austrittsarbeit als die der reinen Palladiumoberfläche einstellt. Durch frühere Untersuchungen kann eine Erhöhung der Austrittsarbeit durch die Chemisorption von CO-Molekülen auf Palladium zurückgeführt werden.

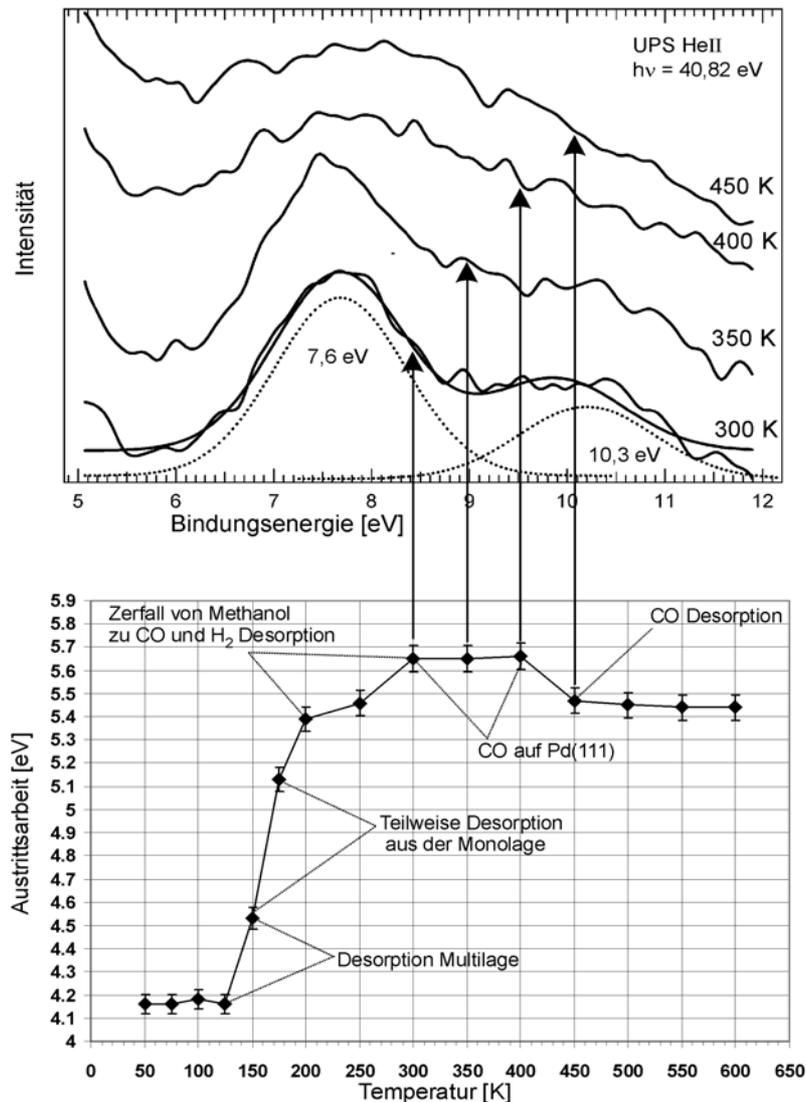


Abb. 5-14: Änderung der Austrittsarbeit mit der Temperatur und zusätzlichen He(II)-Spektren von 300 - 450 K Probertemperatur

Da nach jedem Spektrum ab dem Flash der Probe auf 300 K zusätzlich ein Helium(II)-Spektrum zur Kontrolle auf Verunreinigungen aufgezeichnet wurde, konnte CO mittels der charakteristischen Signale bei $5\sigma/1\pi$ und 4σ bei 7,6 eV und 10,3 eV identifiziert werden (s. Abb. 5-14 oben). Mit steigender Temperatur der Probe wird die Intensität der CO-Signale bei 7,6 eV und 10,3 eV kleiner, bis schließlich ab 450 K die einsetzende Desorption der CO-Moleküle wieder das Helium(II)-Spektrum der reinen Oberfläche zeigt. Im Diagramm darunter doku-

mentiert die aus dem Helium(I)-Spektrum bei 450 K errechnete Austrittsarbeit von 5,45 eV das Erreichen der Desorptionstemperatur von CO und erfährt bis 600 K keine weitere Änderung. Die CO-Signale in den Helium(I)-Spektrern in Abbildung 5-13 sind aufgrund eines geringeren Wirkungsquerschnitts sowie des stark ausgeprägten Sekundärelektronenbergs bei geringen Konzentrationen auf der Oberfläche auch trotz einer 5fachen Vergrößerung im Temperaturbereich von 150 - 450 K kaum zu erkennen. Ab einer Temperatur von 500 K dokumentiert die Form der Spektren wieder die reine Palladiumoberfläche.

5.3.3 Methanol Helium(II)-Temperserie

Den Messungen aus Abbildung 5-13 und 5-14 zufolge bildet sich nach Methanoladsorption durch das Hochheizen der Probe CO auf der Oberfläche. Dies führt wiederum zu einer Austrittsarbeitserhöhung und zu deutlichen CO-Signalen auf Pd(111) bei 7,5 eV und 10,5 eV ab einer Temperatur von 300 K.

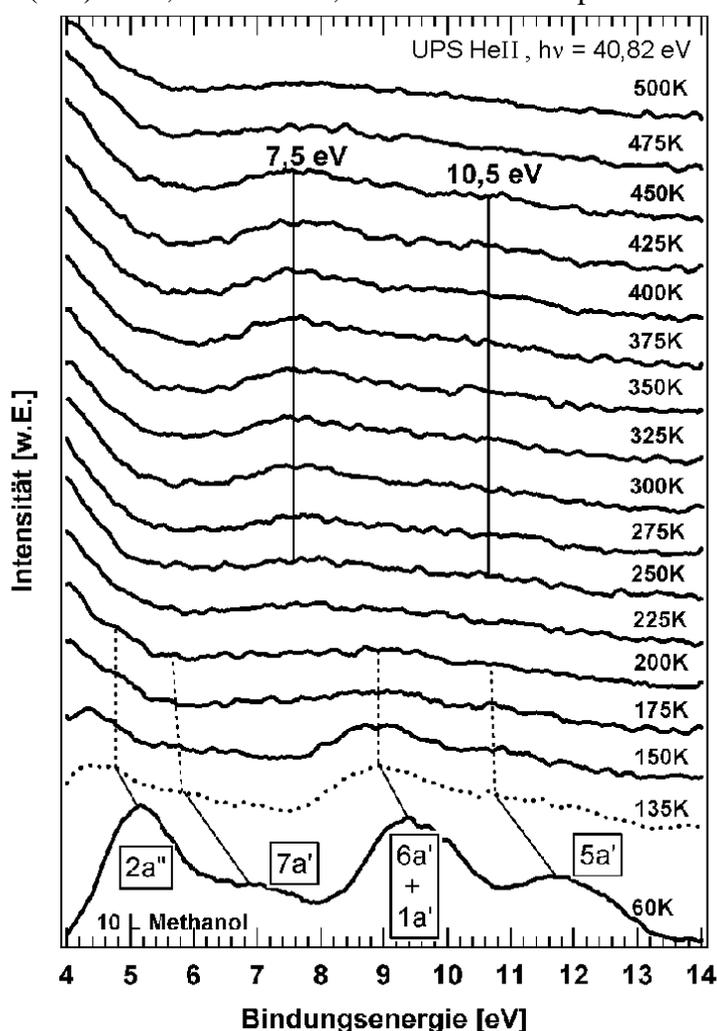


Abb. 5-15: He(II)-Temperserie mit einer Methanolvorbelegung von 10L

Eine genauere Untersuchung durch He(II)-Spektrern erfordert daher der Temperaturbereich nach der Desorption der Multilage Methanol auf Pd(111) ab einer Temperatur von 150 K, um so den Beginn eines Auftretens von CO-Signalen zu dokumentieren. Da bereits in der Kammer CO als störender Faktor auftreten und die Messung beeinflussen kann, wurde die Probe vor der Adsorption von Metha-

nol mit einem Flash auf 1140 K von störenden Verunreinigungen befreit. Danach wurde ein Helium(II)-Spektrum der reinen Palladiumoberfläche aufgezeichnet, das keine von CO induzierten Emissionen vor der Adsorption von Methanol aufweist.

Nach dem Aufbringen von 10L Methanol bei einer Proben temperatur von 60 K wurde die Probe nach der Desorption der Multilage Methanol ab einer Temperatur von 150 K in 25 K Schritten getempert. Das untere Spektrum in Abbildung 5-15 belegt trotz bereits erfolgter Methanoldosierung keine CO induzierten Signale. Nach einem Flash auf 135 K verschieben die Signale bereits zu niedrigeren Bindungsenergien, wodurch sich die Desorption der Multilage zu erkennen gibt. CO-Signale zeigen sich in dieser Serie erst ab einer Temperatur von 250 K und sind bis zu einem Flash auf 450 K mittels der in diesem Intervall dargestellten Helium(II)-Spektren zu beobachten. Demnach scheinen die vermutlich aus dem Zerfall von Methanol entstandenen CO Moleküle bis zu einem Flash auf 450 K auf der Oberfläche chemisorbiert zu sein. Ab 475 K ist dann CO nicht mehr auf Palladium(111) nachweisbar, da es, wie TDS-Daten bestätigen (s. Abb. 5-7), bei dieser Temperatur von Palladium desorbiert. Daher wurden die Messungen unmittelbar nach dem Erreichen dieser Desorptionstemperatur nicht mehr weitergeführt.

5.3.4 CO Helium(II)-Dosisserie

Das Verhalten von molekularem CO auf Pd(111) wurde daraufhin ebenfalls in Form einer Helium(II)-Dosisserie verfolgt, um abschätzen zu können, wie viel CO tatsächlich aus dem Zerfall von Methanol stammt.

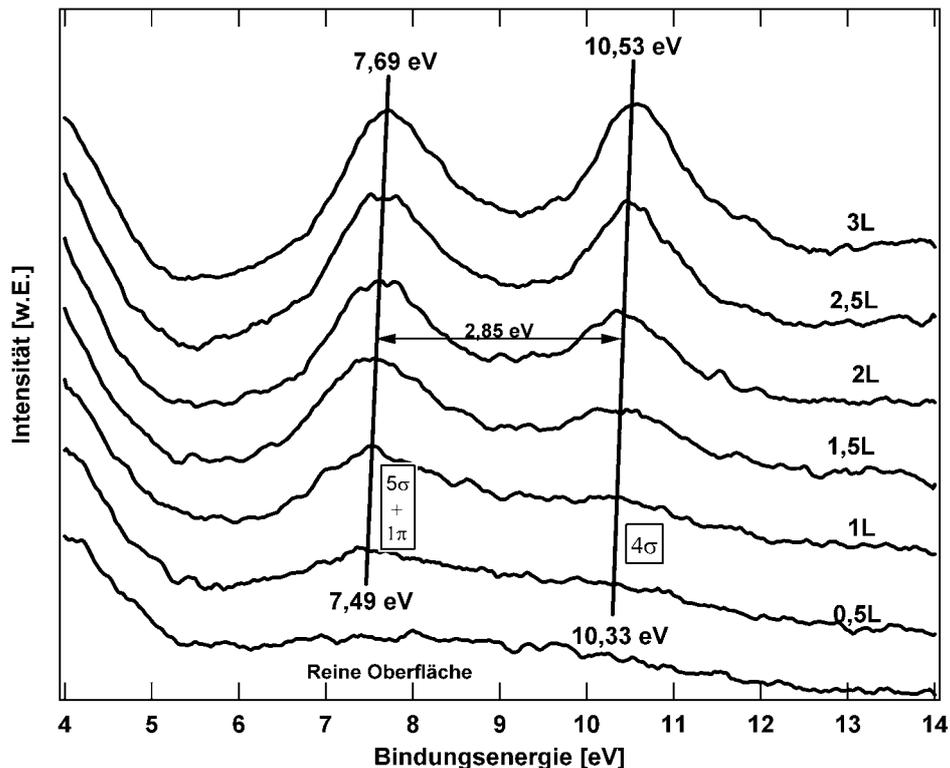


Abb. 5-16:
CO-Dosisserie
auf Palladium(111)

Abbildung 5-16 zeigt die Adsorption von jeweils 0,5L CO auf Palladium bei $T_{\text{ads}} = 54 \text{ K}$ bis hin zu einer Gesamtdosis von 3L. Ab einer Dosis von 0,5L sind schon deutlich die beiden Maxima bei 7,5 eV und 10,3 eV zu bemerken, die den Orbitalen 5σ , 1π , 4σ zugeordnet werden können und offensichtlich von adsorbierten CO-Molekülen stammen. Ebenso ist ersichtlich, dass das unterste Spektrum die reine Palladiumoberfläche zeigt und keinerlei Kontaminationen hinsichtlich der CO-Emissionen enthält. Mit zunehmender Bedeckung verschieben die Signale zu höheren Bindungsenergien, was durch die lateralen Wechselwirkungen der CO-Moleküle untereinander verursacht wird. Nach der Betrachtung der Helium(II)-Temperserie in Abbildung 5-15 und dem Vergleich mit den Spektren der in Abbildung 5-16 gezeigten Adsorptionsserie kann der Schluss gezogen werden, dass 0,5 - 1L CO in etwa zu der Menge adsorbiertem CO führen, die schließlich auch aus dem Zerfall von Methanol auf Palladium(111) entsteht (vgl. Abb. 5-17).

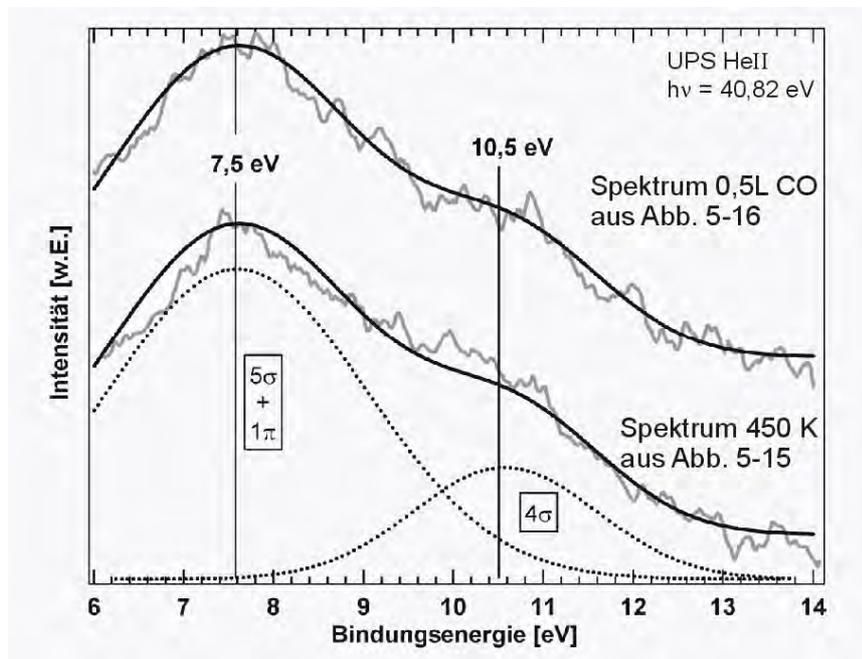


Abb. 5-17: Spektrenvergleich zur Abschätzung der Zerfallsmenge Methanol mit CO als Indikatormolekül

Ein Intensitätenvergleich der in Abbildung 5-17 ausgewählten Spektren lässt auf einen sehr ähnlichen Kurvenverlauf schließen und macht ein Abschätzen der Menge Methanol möglich, die auf Pd(111) zerfällt. Mit der Annahme, dass ein Palladiumatom eine Fläche von $7,6 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ einnimmt (vgl. Abb. 4-2 Seite 34) errechnet sich eine Atomdichte von $1,3 \cdot 10^{15} \text{ Pd-Atome/cm}^2$. Weiterhin ergibt sich mit einer Sättigungsbedeckung von 0,58 ML [CHE94], die zur Ausbildung einer Monolage Methanol auf Pd(111) nötig ist, eine Dichte von $7,6 \cdot 10^{14} \text{ Methanolmoleküle/cm}^2$. Aus der Messung in Abbildung 5-15 wurde eine komplette Monolage CO auf Palladium (111) bei einer Dosis von 3L CO auf der reinen Fläche angenommen.

Da mit einer Sättigung der Palladiumoberfläche mit CO-Molekülen eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur [SEI00] vorliegt, ist eine Sättigungsbedeckung von 0,33 ML zu erwarten. Das Spektrum, welches zum Vergleich in Abbildung

5-17 herangezogen wurde, entspricht einer Dosis von 0,5L CO und damit einem sechstel der Sättigung von CO-Molekülen auf Palladium. Aus dieser Annahme ergibt sich unter der oben angegebenen Atomdichte des Palladiumkristalls ein Wert von $7,15 \cdot 10^{13}$ CO-Moleküle/cm². Demnach scheinen ~10% der Methanolkoleküle einer Monolage unter Bildung von CO-Molekülen zu zerfallen.

5.4 IR-Untersuchungen

Abbildung 5-18 zeigt zwei Spektren nach Adsorption unterschiedlicher Dosen von Methanol auf Palladium(111). Das gepunktete Spektrum zeigt die Schwingungen einer Multilage Methanol, welches bei einer Proben temperatur von 125 K, als tiefste erreichbare Temperatur an der FTIR-Kammer, adsorbiert wurde. Das Schwingungsspektrum in Form einer durchgezogenen Linie stellt dagegen die Schwingungen der Methanolmoleküle innerhalb einer Monolage dar. Es wurde durch einen Flash auf 160 K nach Vorbelegung der Oberfläche mit einer Multilage Methanol realisiert. Im Schwingungsspektrum der Multilage Methanol ist die typische, bei allen Alkoholen auftretende Bande der O–H-Streckschwingung um 3400 cm^{-1} (b) zu sehen. Ebenfalls fällt eine kleine aber scharfe Bande bei 3600 cm^{-1} (a) auf, welche der Frequenz einer freien O–H-Schwingung zugeordnet werden kann. In diesem Fall könnte es sich um Methanolmoleküle in der äußersten Lage der Multilage handeln, welche weniger stark innerhalb der Multilage und nicht mit der Substratoberfläche wechselwirken und daher die Bande einer freien OH-Schwingungen zeigen.

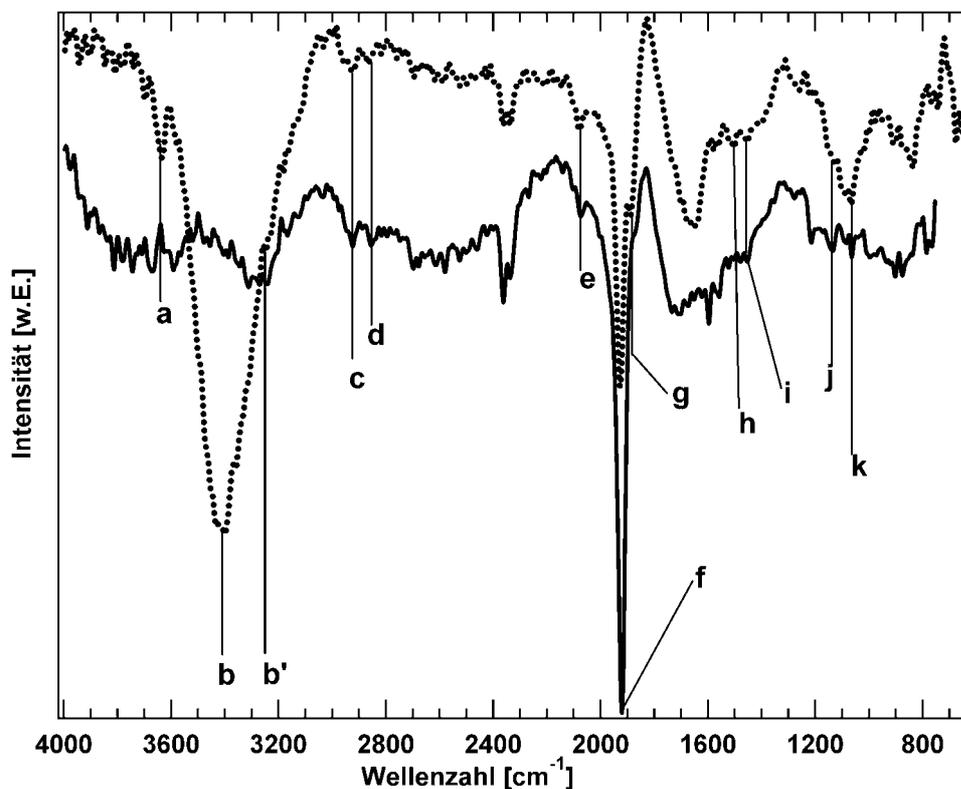


Abb. 5-18:
IR-Spektrum
einer Multilage
(.....) und einer
Monolage (—)
Methanol auf
Pd(111)

Die Bande bei 3408 cm^{-1} (b) ist mit flüssigem Methanol vergleichbar, da hier Wasserstoffbrücken zwischen den Molekülen ausgebildet werden. Im Monolagespektrum ist jedoch die Bande der O–H-Streckschwingung bei 3250 cm^{-1} (b') um 158 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen verschoben und die Intensität der OH-Bande gegenüber der im Spektrum der Multilage deutlich verringert. Dieser Sachverhalt wird in den nachfolgenden Messungen anhand einer genaueren Darstellung der Spektren in Abbildung 5-21 näher erläutert.

Alle auftretenden Schwingungen, wie z.B. die Deformationsschwingungen von gebundenem Methanol in der Multilage auf Palladium(111) können ebenso wie die Schwingungen von Methanolkolekülen der Monolage der Tabelle 5-5 entnommen werden. Weitere charakteristische Schwingungen für Methanol sind die symmetrischen und asymmetrischen C–H-Valenzschwingungen. Diese treten hier, wenn auch nicht sehr intensiv, aber doch merklich zwischen 2925 cm^{-1} und 2850 cm^{-1} (c,d) auf. In der Regel sind C–H-Streckschwingungen jedoch stärker ausgeprägt.

Position	Wellenzahl [cm^{-1}] Multilage ----- Spektrum in Abb. 5-18	Schwingung	Wellenzahl [cm^{-1}] Monolage —— Spektrum in Abb. 5-18
a	3630	ν_s freies OH	-----
b, b'	3408	ν_s OH····H fest	3250
c	2925	ν_{as} CH ₃	2925
d	2865	ν_s CH ₃	2865
e	2080	ν (CO) on-top	2080
f	1930	ν (CO) Brückenplatz	1930
g	1888	ν (CO) 3fach Mulde	-----
h	1480	δ CH ₃ (deform)	1479
i	1450	δ (O-H) i.p.	1450
j	1137	δ (rock) CH ₃	1139
k	1065	ν_s (C–O-)	1064
Zuordnung der Schwingungen nach [SHI03; HES95; WEI88]			

Tab. 5-5:
Schwingungsmoden von Methanol nach Adsorption auf Pd(111) bei einer Proben-temperatur von 125 K (Multilage) und nach einem Flash auf 160 K (Monolage)

Weiterhin fällt im IR-Multilagenspektrum von Methanol auf Pd(111) noch die Stärke der Banden von CO auf. Dies bedeutet, dass sich CO-Moleküle bereits vor der Adsorption von Methanol auf der Oberfläche befinden und nicht mit dessen Zerfall in Verbindung gebracht werden können. Sollte jedoch durch den einsetzenden Zerfall zusätzliches CO auf der Oberfläche entstehen, muss dies durch die Zunahme der Intensität der CO-Banden erkennbar sein.

Die Spektren in Abbildung 5-19 vermitteln das Adsorptions- und Desorptionsverhalten von Methanol auf der reinen Palladiumoberfläche mittels Infrarotspektroskopie, bei der zuvor eine Multilage Methanol auf die Oberfläche adsorbiert wurde. Um den Temperaturbereich für die Neubildung bzw. den Zuwachs von CO anhand seiner Schwingungen kenntlich zu machen, wurde in Abbildung 5-19 nur der Bereich der CO-Bande berücksichtigt.

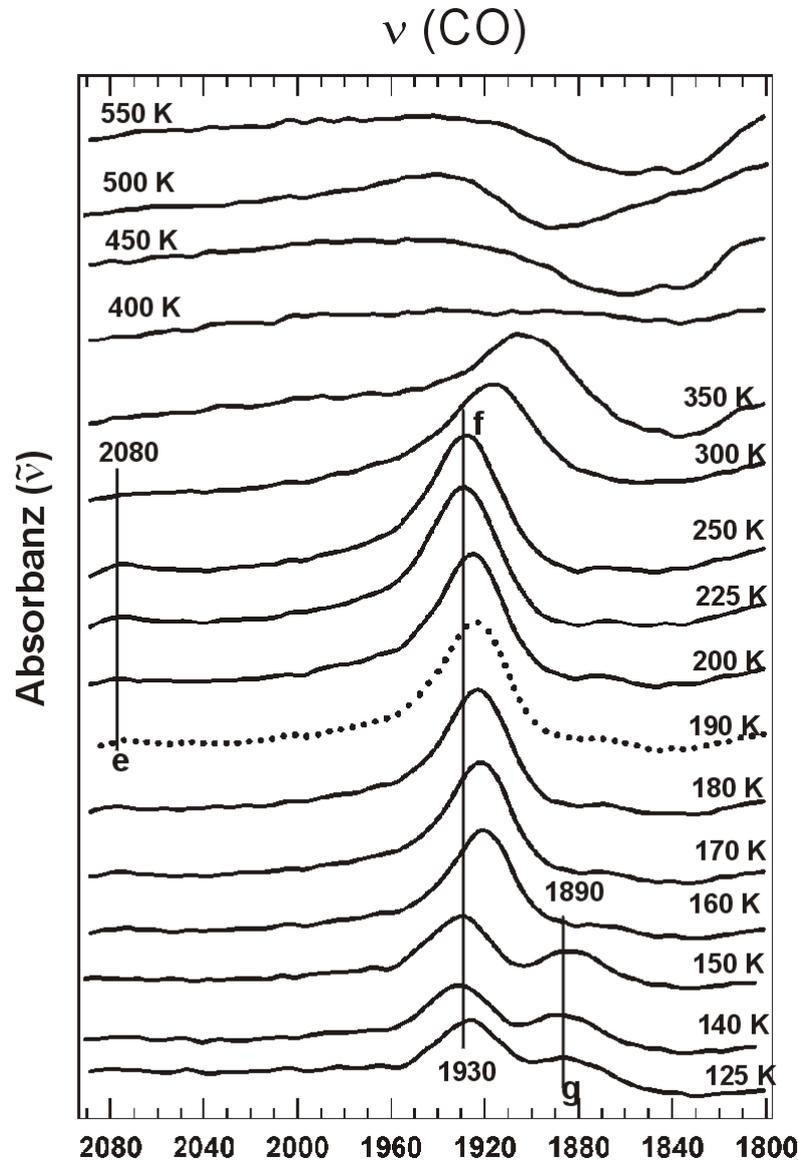


Abb. 5-19:
IR-Temperserie
nach Adsorption
einer Multilage
Methanol im
Bereich der CO-
Valenzschwin-
gung mit der abso-
luten Intensität der
CO-Bande

Im untersten dargestellten Spektrum sind nach der Adsorption der Multilage von Methanol bei $T = 125 \text{ K}$ zwei Schwingung von CO-Molekülen (s. Tab. 5-5 e, f, g) auf Palladium(111) [KAI04] zu erkennen. CO-Moleküle auf Palladium on-top

Positionen werden durch die Bande bei 2080 cm^{-1} (e) erfasst. Diese ist wenn überhaupt nur sehr schwach ausgebildet und bereits nach einem Flash der Probe auf 300 K verschwunden. Im Spektrum nach einem Flash auf 160 K ist nur eine Bande bei $1920 - 1930\text{ cm}^{-1}$ (f) zu beobachten, die bis zu einem Flash auf 250 K an Intensität gewinnt und CO-Molekülen auf Pd-Brückenplätzen (engl. bridge sites) entspricht. Oberhalb einer Probertemperatur von 250 K wird sie jedoch geschwächt, da CO-Moleküle womöglich von der Oberfläche desorbieren. Gleichzeitig findet nach diesem Flash eine Umorientierung der CO-Moleküle auf Pd-3fach Muldenplätze (engl. threefold hollow sites) statt, erkennbar durch die Bande bei $\sim 1900\text{ cm}^{-1}$. Ab einer Temperaturerhöhung auf 550 K zeigt sich dann die vollständige Desorption aller CO-Moleküle, da in diesem Spektrum in Abbildung 5-19 keinerlei CO-Valenzschwingungen mehr zu bemerken sind.

Abbildung 5-20 zeigt die Auftragung der Gesamtfläche der beiden CO-Banden (f, g) gegen die Temperatur. Sollte also eine Zunahme oder Neubildung von CO auftreten, kommt sie in einer Intensitätsänderung der CO-Banden, d.h. durch den Wert ihrer Fläche zum Ausdruck. Idealerweise sollte dann durch die Bildung von neuem CO auf der Oberfläche nach einsetzendem Zerfall von Methanol ein Anstieg der Kurve erkennbar sein.

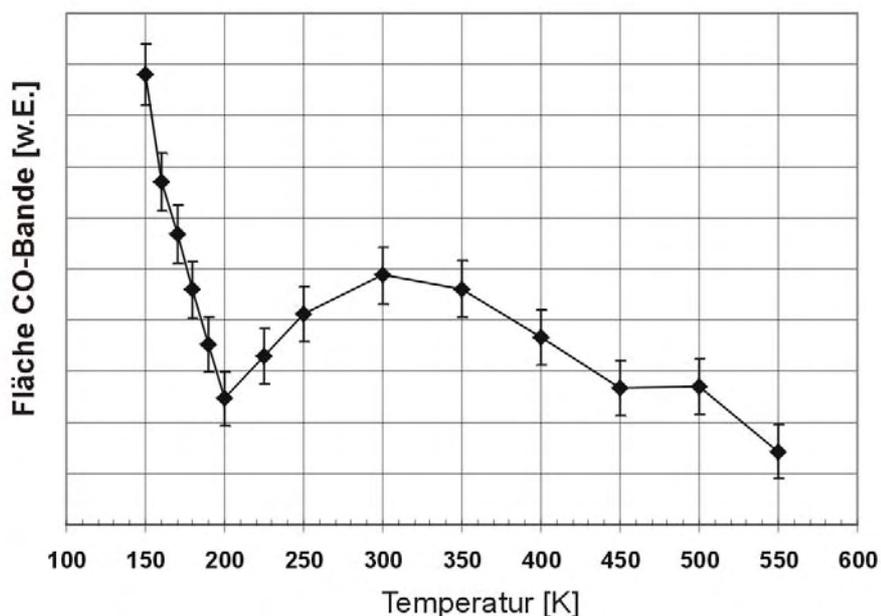


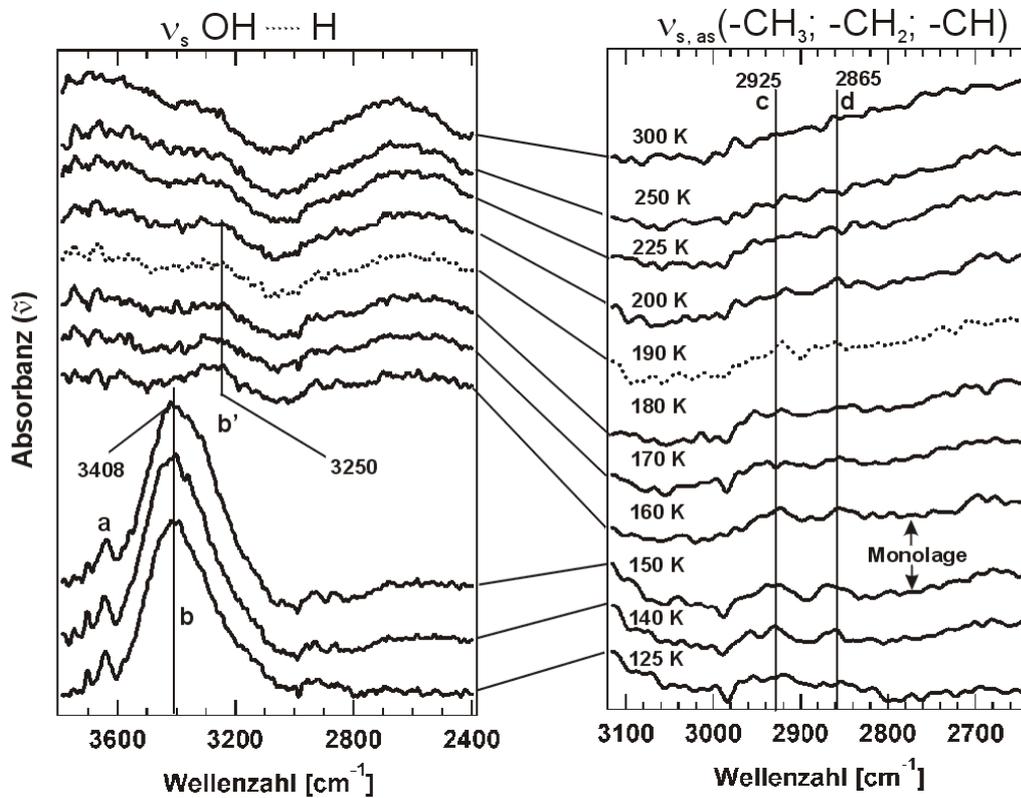
Abb. 5-20:
Fläche der CO-Bande aller IR-Spektren aufgetragen gegen die Temperatur

Nach der Desorption der Multilage bei 150 K wird eine durch die Temperatur bedingte Abnahme der CO-Konzentration im QMS bis 200 K deutlich. Ab einer Temperatur von 200 K ist wieder eine Zunahme der CO-Konzentration (s. Abb. 5-20) zu beobachten. Dies ist bis zu einer Temperatur von 300 K zu erkennen, was nach TDS-Daten dem Desorptionsmaximum von Wasserstoff gleichkommt. Jedoch findet sich ab einer Temperatur von 450 K wieder eine kleine Intensitätszunahme der Bande bei 1930 cm^{-1} (f), was die These über eine mögliche Rekombination aus atomarem Kohlenstoff mit Sauerstoff zu CO unterstützt [SCH02; REB91; MAV98] (s. auch Abb. 5-25). Ein Tempern der Probe auf 550 K lässt je-

doch das restliche CO von der Oberfläche desorbieren, wie es zuvor durch TD-Spektren nach Aufzeichnung der Masse 28u festgestellt wurde.

Abbildung 5-21 zeigt links die Temperserie mit dem Bereich für die O-H-Streckschwingung und rechts die asymmetrischen und symmetrischen Schwingungen der CH₃-Gruppe des intakt adsorbierten Methanols in Abhängigkeit der Temperatur.

Abb. 5-21:
IR-Temperserie nach Adsorption einer Multilage Methanol
links: Bereich der O-H Streckschwingung
rechts: Bereich der asymmetrischen und symmetrischen C-H-Valenzschwingung



Geheizt wurde jeweils kurz auf die angegebene Temperatur bis maximal 300 K und anschließend ein IR-Spektrum aufgenommen. Die Multilage Methanol wurde bei einer Proben temperatur von 125 K aufgebracht.

In den ersten drei Spektren bis zu einem Flash auf 150 K im linken Bereich der Abbildung 5-21 ist die O-H-Streckschwingung von Methanol in der Multilage bei 3408 cm⁻¹(b) zu erkennen. Hier handelt es sich ganz offensichtlich um Moleküle die über Wasserstoffbrückenbindungen ähnlich denen in flüssigem Methanol miteinander verknüpft sind. Auch die Breite der Bande lässt auf über Wasserstoffbrücken vernetzte Methanolkole schließen. Des Weiteren tritt eine scharfe, in ihrer Intensität aber schwächere Bande bei 3630 cm⁻¹(a) auf, welche, wie bereits in Abbildung 5-18 und Tabelle 5-5 gezeigt, einer freien O-H-Schwingung im Methanolkole zugeordnet werden kann. Diese verschwindet jedoch nach einer Temperaturerhöhung der Probe auf 160 K. Ab dieser Temperatur ist die Multilage Methanol bereits von der Oberfläche desorbiert, da keine Bande mehr bei 3408 cm⁻¹ zu erkennen ist. Das Spektrum nach einem Flash auf 160 K entspricht dann einer Monolage Methanol und zeigt ebenfalls intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen in Form einer Bande bei 3250cm⁻¹(b'). Jedoch ist diese Bande um etwa 158 cm⁻¹ gegenüber der Schwingung bei

3408 cm^{-1} (b) in der Multilage verschoben (s. Tab 5-5 u. Abb. 5-18 u. Abb. 5-21). Dies kommt durch das Aufweiten der Bindung zwischen Sauerstoff- und dem Wasserstoffatom im Methanol aufgrund der erfolgten Bindung des Moleküls zur Palladiumoberfläche (Chemisorption) zustande. Dies schwächt die Bindung, welches eine Verschiebung der Bande zu kleineren Wellenzahlen zur Folge hat. Ab einem Flash auf 180 K ist diese auch schon schwache O-H-Bande kaum noch zu sehen, was im Grunde der einsetzenden Desorption von Methanol aus der Monolage und dem gleichzeitigen Zerfall ab einer Temperatur 190 K gleichkommt. Anders verhält es sich mit den im rechten Bereich in Abbildung 5-21 dargestellten C-H-Valenzschwingung nach Adsorption von Methanol auf Palladium(111). Diese sind in Abbildung 5-21 (rechts) deutlich länger auf der Oberfläche beobachtbar als die O-H-Streckschwingung im linken Bereich der Abbildung 5-21. Das Spektrum nach einem Flash auf 160 K markiert hier wieder die Monolage von Methanol auf Pd(111).

Bis zu einem Flash auf 190 K können die Banden in Abbildung 5-21 rechts bei 2925 cm^{-1} und 2865 cm^{-1} den C-H-Schwingungen von Methanolmolekülen und ab einer Temperatur höher als 200 K C-H-Fragmenten zugeordnet werden. Diese Banden nehmen dann aber in ihrer Intensität bis 250 K ab und sind ab 300 K nicht mehr zu erkennen.

5.5 Diskussion der Ergebnisse

In der Literatur finden sich zahlreiche Studien zum Zerfall von Methanol auf Palladium(111). Kruse et al. [REB91] erklären einen Zerfall von Methanol anhand der von ihnen angewandten Methoden SSIMS, TDS und XPS mit zwei möglichen Konkurrenzmechanismen auf der Oberfläche. Beim ersten Mechanismus erfolgt der Bruch der O-H-Bindung, wobei das entstandene Methoxy-Intermediat, durch den katalytischen Prozess gesteuert, weiter zu CO dehydriert. Der zweite Mechanismus beschreibt eine Spaltung der CO-Bindung und die Entstehung eines Methyl-Rests $\text{CH}_{3,\text{ads}}$ und von adsorbiertem O-H_{ads} . Welcher der beiden Mechanismen bevorzugt abläuft, ist nach Kruse et al. [REB91] eine Frage der Bedeckung und der Temperatur. Winograd et al. [CHE95] waren allerdings der Ansicht, dass das entstandene Methyl-Fragment zum einen durch die Aufnahme eines Wasserstoffs (H_{ads}) als CH_4 (Methan) intakt desorbiert und zum anderen mit einer dazu bestehenden Konkurrenzreaktion von $\text{CH}_{3,\text{ads}}$ über $\text{CH}_{2,\text{ads}}$ (Methylen) nach CH_{ads} (Methylidin) komplett zu Kohlenstoff dehydriert. Dies deutet in erster Linie auf die schon von Kruse et al. [REB91] beobachtete Spaltung der C-O-Bindung. Weiterhin detektierten sie unter Einsatz von Thermischer Desorptionsspektroskopie H_2O als Desorptionsprodukt. Die anderen angewandten Methoden wie SIMS und XPS bestätigen im Wesentlichen die schon von Kruse et al. [REB91] gewonnenen Erkenntnisse.

Die Abspaltung von CO aus Methanol findet laut den Angaben der Arbeitsgruppe Winograd et al. [CHE95] lediglich im Bereich einer Monolage Methanol auf

Pd(111) statt, da hier die existierenden Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Molekülen innerhalb der Monolage bereits für eine Schwächung der C–O-Bindung sorgen (s. Kap. 5.4 IR-Untersuchungen). Den Hauptanteil der Zerfallsprodukte nehmen jedoch CO und H₂ ein. Nach Aussagen von Winograd et al. [CHE95] existieren für intakt von der Pd(111)-Oberfläche desorbierendes Methanol die beiden Desorptionszustände α und β (vgl. Abb. 5-22).

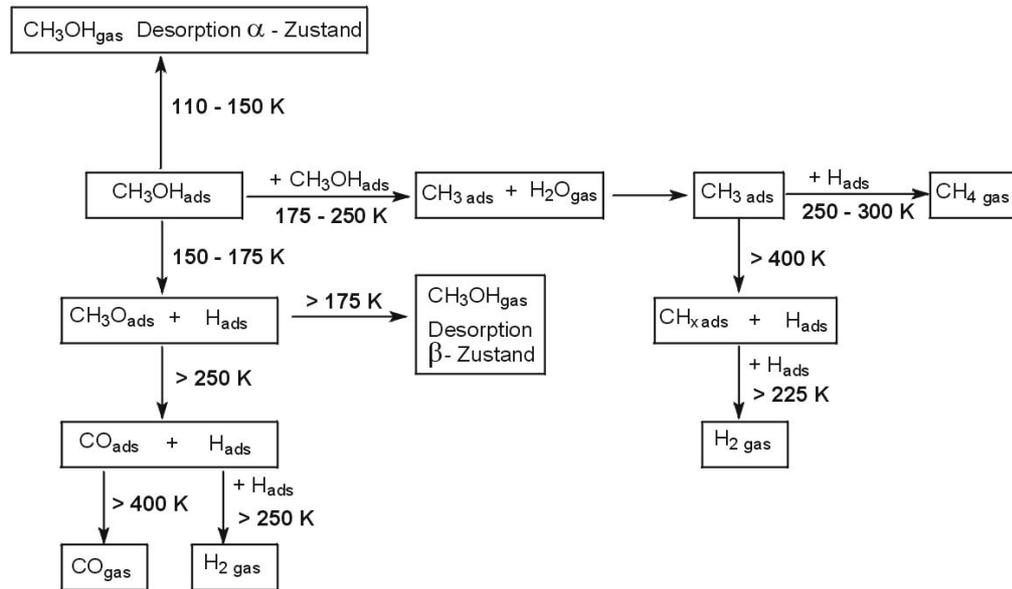


Abb. 5-22: Zerfallsmechanismus nach Winograd et al. [CHE95]

Sie beschreiben α als einen Zustand von schwach chemisorbiertem Methanol auf Pd(111) mit einer Desorptionstemperatur von 150 K. In der vorliegenden Arbeit konnte dies eher als eine Desorption der Multilage Methanol (Physisorption) bei 140 K gedeutet werden, da bei kleinen Bedeckungen bis 1,5L im Submonolagenbereich nur der Zustand β mit einer Desorptionstemperatur von 180 - 190 K detektiert wurde. Der Zustand β entsteht nach Winograd et al. hingegen durch die Rekombination von H_{ads} und gebundenem Methoxy ($\text{CH}_3\text{O}-$) aus einer Reaktion zweiter Ordnung bei einer Desorptionstemperatur von 175 K [CHE95; CHR82].

Wie oben beschrieben, wurde dieses Desorptionsmaximum auch in dieser Arbeit beobachtet, ist aber wegen der dafür fehlenden Wanderung der Maxima zu tieferen Temperaturen bei steigender Dosis Methanol auf der Oberfläche eher nicht typisch für eine Desorption zweiter Ordnung. Die in Abbildung 5-4 gezeigten Desorptionsspektren ($m/e = 31$) sprechen eher für eine Desorption erster Ordnung von Methanolmolekülen aus der Monolage. Hier stellt sich natürlich die Frage nach der Art der Bindung der Methanolmoleküle untereinander. Zhang et al. [ZHA01] publizierten erstmalig DFT-Rechnungen über die Geometrien und Energien möglicher Adsorptionsplätze von Methanol auf Pd(111) (vgl. Abb. 5-23).

Nach Zhang et al. [ZHA01] existieren für die Bindung von Methanol zur Palladiumoberfläche bei der Wahl des Adsorptionsplatzes zwei mögliche Konfigura-

tionen. Die Adsorption des Moleküls erfolgt über eines der freien nichtbindenden Elektronenpaare **auf** einem Palladiumatom (on-top), wobei sich der Wasserstoff der O–H-Bindung entweder über einer **hcp** [1] (hexagonally closed packed)– oder einer **fcc** (face centered cubic)–Muldenposition [2] befinden kann (s. Abb. 5-23).

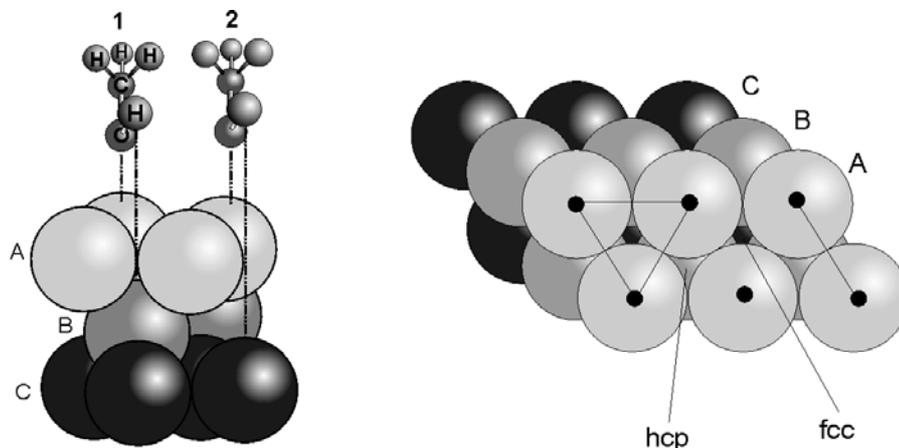


Abb. 5-23:
Mögliche
Adsorptions-
plätze von
Methanol auf
Pd(111) nach
[ZHA01]

Nach Untersuchung der beiden oben beschriebenen Reaktionsmechanismen (Abb. 5-22) und deren Übergangszuständen fanden sie heraus, dass ein O–H-Bindungsbruch für einen Zerfall des Moleküls energetisch günstiger ist als eine Spaltung der C–O-Bindung. Für den Fall des Zerfalls über den O–H-Mechanismus bildet sich zwischen den Atomen Palladium, Wasserstoff und Sauerstoff eine Mehrzentrenbindung aus, die den Übergangszustand stabilisiert. Das Wasserstoffatom liegt dabei nahe einem on-top-Platz, während sich die Methoxygruppe zweifachkoordiniert über einem Brückenplatz anordnet (s. Abb. 5-24 [1]).

Nach der katalytischen Reaktion liegen das Wasserstoffatom und die Methoxygruppe jeweils auf einem 3fach Muldenplatz (fcc). In den Berechnungen des zweiten Mechanismus über einen möglichen Bruch der C–O-Bindung sind die Methyl- und Hydroxygruppe zusammen an dasselbe Palladiumatom gebunden. Die unmittelbare Nähe der beiden Gruppen zueinander führt schließlich zu einer stark abstoßenden Wechselwirkung. Dieser Übergangszustand ist natürlich energetisch benachteiligt, sodass daraus ein Ausweichen der OH-Gruppe auf einen 3fach Muldenplatz (fcc) resultiert. Die Methylgruppe verbleibt auf der on-top-Position.

Die Arbeitsgruppe Rendulic et al. [SCH03] beschreibt in einer Veröffentlichung im Jahr 2003 mit Hilfe von DFT-Rechnungen eine aus zwei Lagen bestehende Methanolschicht, in welcher es zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen kommt. Diese Art der Bindung zwischen den Methanolmolekülen wurde

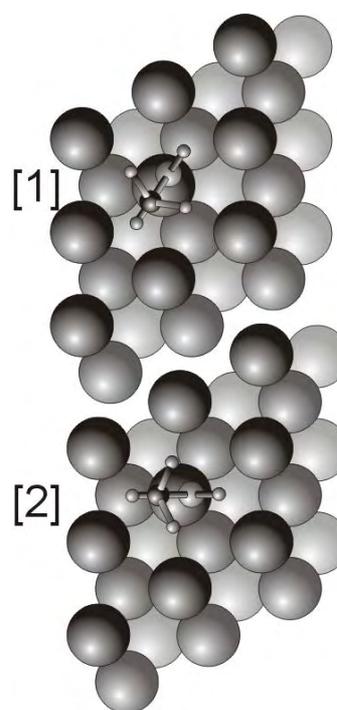


Abb. 5-24:
Draufsicht der
möglichen
Adsorptions-
plätze von
Methanol auf
Pd(111) nach
[ZHA01]

ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit gefunden, belegt durch die IR-Spektren in Abbildung 5-21. Allerdings könnte es sich hierbei auch um Wasserstoffbrücken von Molekülen innerhalb einer Monolage handeln, wie es eine Verschiebung der O–H-Bande zu kleineren Wellenzahlen mit einer Differenz zur Multilage von 158 cm^{-1} nahelegt. Offensichtlich ist dies auf eine Schwächung der Bindung zwischen Sauer- und Wasserstoff zurückzuführen (vgl. Kap. 5.4).

Aus TD-Daten ermittelten sie den Zerfall von Methanol auf Pd(111) zu CO ($T_{\text{max}} = 470\text{ K}$), H_2 ($T_{\text{max}} = 320\text{ K}$) und CH_4 (Methan; $T_{\text{max}} = 190\text{ K}$). In den vorliegenden Messungen konnte jedoch die Masse 16u nicht detektiert werden, was im Widerspruch zu Rendulic et al. [SCH03] und Winograd et al. [CHE95] steht. Festgestellt wurde lediglich, dass ein durch Zerfall entstandenes Fragment komplett zu Kohlenstoff weiter reagiert, der auf der Oberfläche verbleibt. Durch die Existenz von koadsorbiertem Sauerstoff und einer damit verbundenen Rekombination ab einer Temperatur von 510 K kann der verbliebene Kohlenstoff dann die Oberfläche als CO-Molekül verlassen (s. Abb. 5-25).

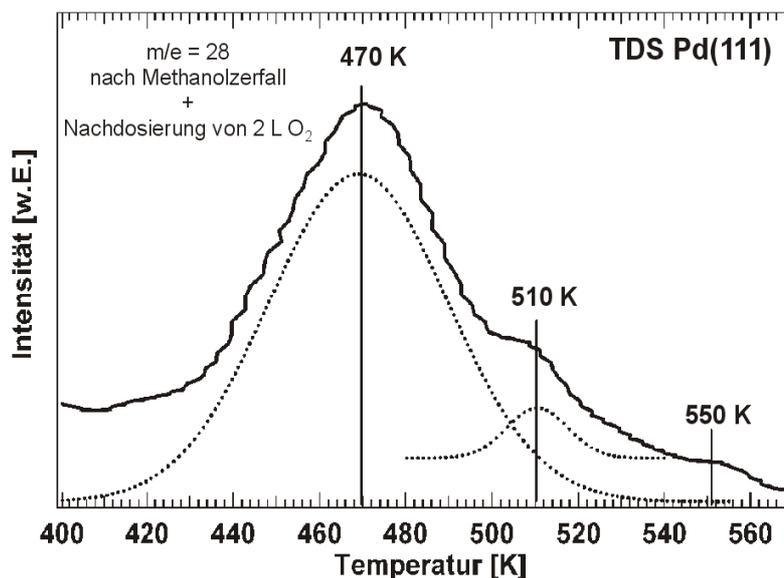


Abb. 5-25:
CO-TDS nach
Zerfallsreaktion
von Methanol
auf Pd(111) und
einer Zudosie-
rung von 2L O_2

Derselbe Sachverhalt wird ebenfalls durch die Betrachtung der IR-Spektren in Abbildung 5-19 und ihrer Auswertung klar, nachdem bei 500 K wieder eine Zunahme der CO-Konzentration durch die Bande bei $1930\text{ cm}^{-1}(\text{f})$ zu erkennen ist. IR-Messungen von anderen Arbeitsgruppen belegen, dass CO-Moleküle bevorzugt bei Drucken um die $1 \cdot 10^{-10}$ mbar auf ontop-Positionen und Brückenplätzen adsorbieren (chemisorbieren), denn es zeigen sich in IR-Spektren die dafür charakteristischen Banden bei $1930\text{ cm}^{-1}(\text{f})$ (bridge site) und $2083\text{ cm}^{-1}(\text{e})$ (ontop). Eine mit CO gesättigte Palladium(111)-Oberfläche bildet unter anderem eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Überstruktur aus [BOU98]. Bei Drucken größer oder gleich $1 \cdot 10^{-6}$ mbar werden schließlich auch Palladium 3fach Muldenplätze besetzt, die eine Bande in Abbildung 5-18 und 5-19 bei $1890\text{ cm}^{-1}(\text{g})$ liefern. Auch führte das Tempern der Probe nach Adsorption von CO zur Besetzung unterschiedlicher Plätze auf der reinen Pd(111)-Oberfläche [BOU98], sodass eine bevorzugte Position von entstehendem CO nach einem Zerfall von Methanol auf Palladi-

um(111) durch Aufheizen des Kristalls nicht angegeben werden kann. Es besteht jedoch eine Druckabhängigkeit für die Wahl des Adsorptionsplatzes [BOU98], aber scheinbar auch eine Temperaturabhängigkeit, da als Funktion der Temperatur in Abbildung 5-19 alle drei möglichen Plätze in Form der CO-Schwingung zu erkennen sind. Aus den Daten dieser Arbeit, gekoppelt mit den beschriebenen Ergebnissen aus der Literatur ergeben sich schließlich zwei mögliche Wege des Zerfalls von Methanol auf Palladium(111), dargestellt in Abbildung 5-26. Voraussetzung für die einsetzende Zerfallsreaktion ist die Adsorption von Methanol auf Pd(111) bei einer Proben temperatur von 55 K. Ein Hochheizen der Probe führt schließlich bei 140 K zur Desorption der Multilage Methanol. Etwa die der Dosis 1,5L entsprechende Methanolmenge verbleibt schließlich auf der Probe, wonach ca. 1/3 der chemisorbierten Methanolküle aus der Monolage bei einer Temperatur von 190 K intakt desorbieren. Die einsetzende Wasserstoffdesorption bei 240 K lässt vermuten, dass sich der Methoxyrest, wie im Mechanismus A gezeigt, auf die Oberfläche legt und somit koadsorbierten Wasserstoff verdrängt.

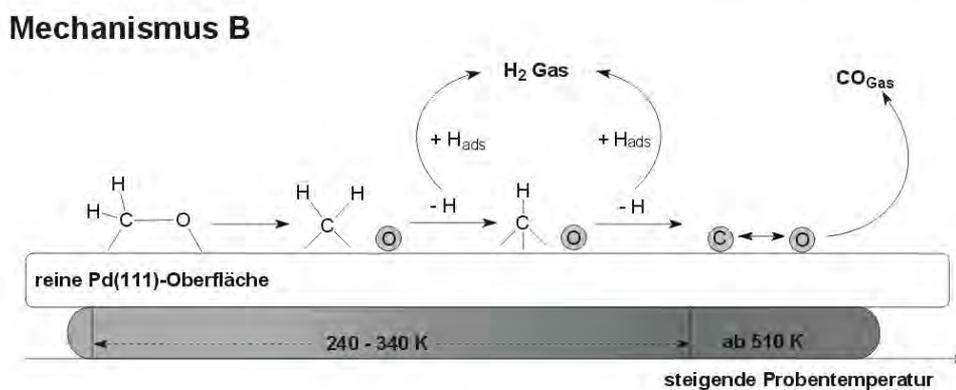
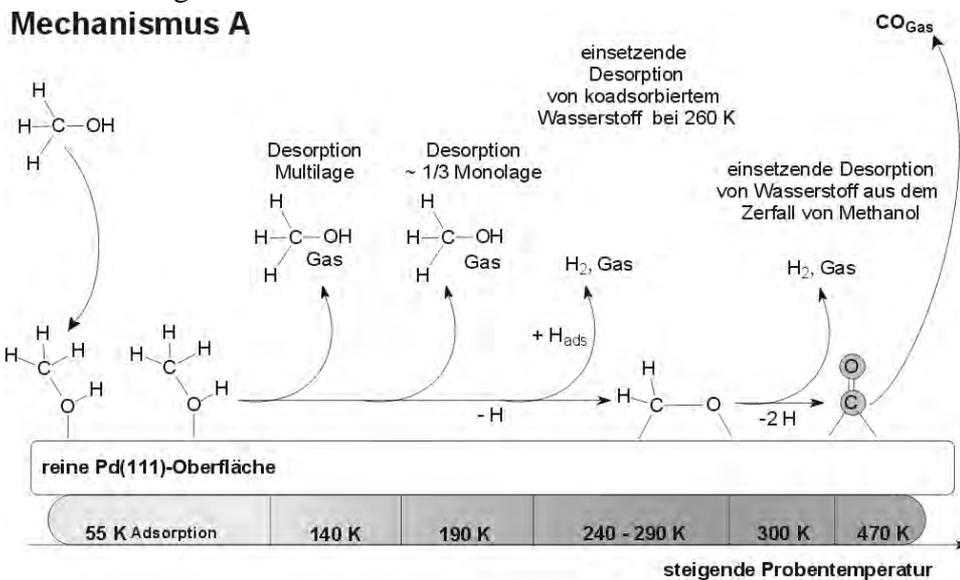


Abb. 5-26: Mögliche Zerfallsmechanismen von Methanol auf Pd(111) nach den Daten aus dieser Arbeit

Auch lässt die Desorption von Methanolküle aus der Monolage den Schluss zu, dass es eine Art Verdrängungsmechanismus geben muss, der Me-

thanolmoleküle aufgrund der lateralen Wechselwirkung früher aus der Monolage desorbieren lässt. Aus Experimenten mit einer Multilage D₄-Methanol auf Pd(111) und der anschließenden Aufzeichnung von Spektren mit der Masse 4u wird klar, dass nur das Maximum bei 315 K dem aus dem Zerfall von Methanol entstandenen Wasserstoff auf Pd(111) zugeordnet werden kann. Der Desorptionsspeak von reinem Deuterium bei 255 K ist ansatzweise vorhanden, fällt aber in seiner Intensität etwas geringer aus als in den Spektren nach dem Zerfall von CH₃OH (s. Kap 5.2.2 Abb. 5-6). Den restlichen, noch am Kohlenstoff gebundenen Wasserstoff verliert das Molekül dann bei einer Temperatur von 315 K und bildet CO. Dieses desorbiert in TD-Spektren auf Pd(111) bei der für molekulares CO typischen Temperatur von 470 K. Dies belegen sowohl Messungen mit normalem als auch mit deuteriertem Methanol.

Wie die UPS-Messungen bestätigten, ist das Methanolmolekül in der gesättigten Monolage auf Palladium(111) schwach chemisorbiert. Diese Bindung zur Oberfläche ist jedoch so stark, dass das Methanol zerfallen kann. Dies belegen neben UPS-Daten ebenfalls die TDS-Daten bei denen bis 1L Methanol auf Pd(111) keine Desorption der Masse 31u nachzuweisen ist.

Selbst innerhalb der Monolage ist Methanol aufgrund der ermittelten, geringen Adsorptionsenergie von 0,49 eV schwach chemisorbiert. Zerfallsprozesse von Methanol werden dennoch auf Palladium(111) beobachtet. Untersuchungen mit IRRAS bestätigen den erwähnten Methanolzerfall zu CO. Diese Methode erlaubt es, nicht nur die Fragmente nach deren Entstehung zu erfassen, sondern auch durch Intensitätszu- oder abnahme einen Verlauf der Konzentrationen auf der Oberfläche nach Bildung der Zerfallsprodukte zu betrachten.

Außerdem kann eine Verkettung der Methanolmoleküle durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb einer Monolage mit Hilfe der Methode IRRAS durch die Verschiebung der OH-Bande von 3408 cm⁻¹ (Multilage) auf 3250 cm⁻¹ (Monolage) gezeigt werden. Den in Kapitel 5.4 in Abbildung 5-19 und 5-21 dargestellten IR-Spektren kann eine Zunahme an Intensität der Bande für $\nu_s(\text{CO})$ in Form der Fläche der CO-Banden aus Abbildung 5-20 und eine Abnahme der Intensität für $\nu_s(\text{OH})$ ab einer Temperatur der Probe von 200 K bis 300 K entnommen werden.

Alle genannten Aspekte sind mittels TDS-Daten, dem Auftreten typischer CO-Signale in UP-Spektren und den damit verbundenen erhöhten Austrittsarbeiten nachzuweisen. An dieser Stelle sei ebenfalls erwähnt, dass CO schon nach einem Flash der mit einer Multilage vorbelegten Pd(111)-Oberfläche auf 250 K, also zeitgleich mit der einsetzenden Wasserstoff-Desorption, zu finden ist. Weiterhin existiert bei dieser Temperatur wahrscheinlich noch ein anderer, dazu parallel ablaufender Prozeß über den Bruch der C-O-Bindung des brückengebundenen Methoxy (s. Abb. 5-26 Mechanismus B) wie es auch Kruse et al. [REB91] ermittelten. Hierbei wird im ersten Schritt die Bindung zwischen Kohlen- und Sauerstoff gespalten. Der Sauerstoff bindet atomar an die Oberfläche und die entstandenen C-H-Fragmente zerfallen im Temperaturbereich von 240 - 300 K zu Wasserstoff und Kohlenstoff. Im nächsten Schritt können Kohlen- und Sauer-

stoff wieder rekombinieren und ab 510 K (s. kleiner Peak in Abb. 5-25) die Oberfläche als CO verlassen. IR-Spektren zufolge muss der Zerfall der entstandenen C–H-Fragmente in einem Temperaturbereich von 190 - 300 K stattfinden, da nach einem Flash auf 300 K keine C–H-Valenzschwingungen der C–H-Bruchstücke mehr bei 2925 cm^{-1} und 2865 cm^{-1} zu beobachten sind (Abb. 5-21 rechts). Dies lässt den Schluss zu, dass der in Abbildung 5-26 beschriebene **Mechanismus B** nach 300 K abgeschlossen ist und ein Zerfall entstandener CH-Fragmente zu elementarem Kohlenstoff auf der Oberfläche stattfindet [SCH02; REB91; MAV98]. Im Gegensatz zum Mechanismus in Abbildung 5-22, welcher von Winograd et al. veröffentlicht wurde, fehlt hier die Desorption von Methan als Molekül.

Die Existenz von elementarem Kohlenstoff auf der Oberfläche wurde durch zwei Experimente bestätigt: Einmal durch die TD-Messung mit reinem Methanol und der Sauerstoff-Nachbelegung mit anschließender Detektion der Masse 28u (Abb. 5-25) und zum anderen mit ^{13}C -Methanol nach Aufzeichnung von $m/e = 29$ (^{13}CO) in Abbildung 5-7.

6

Methanol-Adsorption auf Pd₃Sn/Pd(111)

Dieses Kapitel gibt eine Übersicht über die Messungen der Adsorption von Methanol auf der Pd₃Sn/Pd(111)-Oberflächenlegierung. Die Untersuchungen sind ein Beispiel für den Einfluss von Fremdatomen auf die katalytische Aktivität einer Einkristalloberfläche. Wie bereits aus Kapitel 4.5 bekannt ist, existiert in der Oberfläche mit einer stöchiometrischen Zusammensetzung von 75% Palladiumatomen und 25% Zinnatomen noch ein Pd-3fach Muldenplatz, was die Adsorption von Methanol auf dieser Legierung so interessant macht. Es werden in diesem Kapitel Messungen sowohl mit D₄-Methanol als auch mit nicht deuteriertem Methanol durchgeführt. Ebenfalls werden TDS- sowie die erzielten UPS-Daten erläutert und diskutiert.

6.1 TDS-Untersuchungen auf Pd₃Sn/Pd(111)

Auf der Pd₃Sn/Pd(111)-Oberflächenlegierung wurden wiederum mit Hilfe von TDS die von der Probe kommenden Moleküle und ihre Desorptionskinetik ermittelt. Des Weiteren wurden Experimente mit D₄-Methanol durchgeführt, um auch kleinste Mengen an möglichen Zerfallsprodukten zu erfassen und eine Missdeutung von hohen Mengen H₂ in TD-Spektren auszuschließen. Die Adsorption von Methanol, deuteriert oder undeuteriert, erfolgte in der Regel bei einer Temperatur von 56 K. Alle Spektren wurden mit einer Heizrampe von 3 K/s aufgezeichnet.

6.1.1 D₄-Methanol TDS m/e = 35 (CD₃OD)

Wie Abbildung 6-1 illustriert wurden in dieser Serie insgesamt sechs Spektren mit unterschiedlicher Vorbelegung an D₄-Methanol aufgezeichnet. Dafür wurde die Legierungsoberfläche vor jedem Experiment erneut präpariert und anschließend die am Spektrum angegebene Dosis adsorbiert. Bereits ab einer Dosis von nur 0,5L desorbiert der Großteil des zuvor adsorbierten D₄-Methanol aus der

Monolage im Bereich von 160 - 180 K intakt von der Oberfläche der p(2 × 2)–Legierung. Das Spektrum entsprechend einer Belegung mit 1L stellt in diesem speziellen Fall die Dosis dar, die zum Ausbilden einer geschlossenen Monolage benötigt wird, denn erst im Spektrum mit 1,5L CD₃OD auf Pd(111) findet sich das Desorptionsmaximum der Multilage bei ca. 135 K. Das Einstellen einer Monolage auf der Legierung wurde durch eine Dosis von 13L Methanol bei 56 K und anschließendes Tempern der Probe auf 140 K realisiert. Somit bringt das gepunktete Spektrum in Abbildung 6-1 die Monolagensättigung auf der Oberflächenlegierung zum Ausdruck. Beim Vergleich der beiden beschriebenen Spektren bei 1L in Abbildung 6-1 ist festzustellen, dass sie dieselbe Form sowie ein Desorptionsmaximum an etwa derselben Stelle aufweisen.

Die TD-Spektren oberhalb einer Dosis von 1,5L zeigen bis zu einer Dosis von 5L ein Wachstum des Desorptionspeaks der Multilage. Ein kleines Maximum bei 180 K ist vermutlich auf die Desorption von Methanol von Defektstellen der Oberflächenlegierung in Form kleiner Pd-Bereiche zurückzuführen. Eine Desorption von Methanol tritt nach den TD-Messungen auf der reinen Pd(111)-Fläche ebenfalls mit einem Maximum bei 190 K auf.

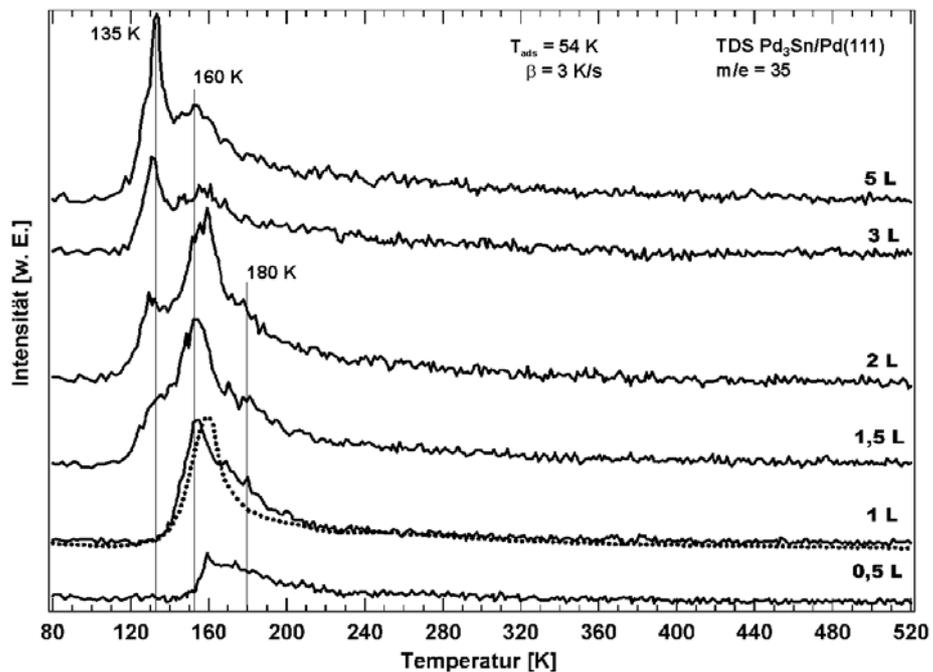


Abb. 6-1:
TD-Spektren der
Masse $m/e = 35$
mit der angege-
benen Dosis
CD₃OD dosiert
bei $T_{\text{ads}} = 54$ K

Die nach Redhead abgeschätzte Desorptionsenergie der Multilage beläuft sich auf 35 kJ/mol bzw. 0,36 eV und ist somit auf allen verwendeten Oberflächen identisch. Lediglich die Energien der Monolagen unterscheiden sich. So desorbiert D₄-Methanol hier intakt aus der Monolage bei 160 K, also etwas früher als von der reinen Palladium(111)–Oberfläche (190 K). Dieser Effekt spricht für die Adsorption von Methanol an einem 3fach Pd-Muldenplatz. Die Desorptionsenergie der Monolage errechnet sich nach dem Desorptionsmaximum bei 160 K zu 40 kJ/mol (0,42 eV) und ist damit etwas geringer als auf der reinen Pd-Oberfläche.

6.1.2 Wasserstoff TDS $m/e = 2$ (H₂)

Abbildung 6-2 veranschaulicht die Desorption der Masse 2u nach Adsorption von undeutertem Methanol (CH₃OH) auf der Oberflächenlegierung bei einer Probertemperatur von 72 K mit einer anschließenden Heizrate von 3K/s. Mit steigender Dosis Methanol ist ein Auftreten und starkes Anwachsen des Desorptionspeaks bei anfänglich 140 K zu verzeichnen, was von der Desorption der Multilage Methanol von der Pd₃Sn/Pd(111)-Oberflächenlegierung und einem Zerfall im QMS herrührt.

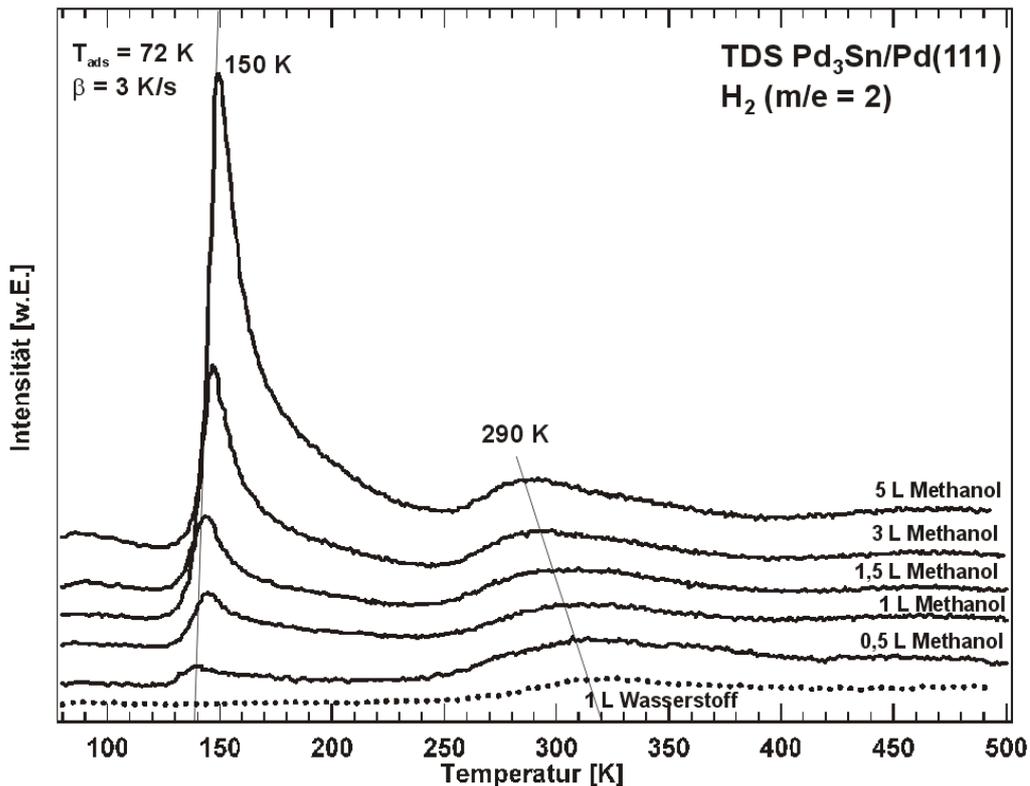


Abb. 6-2:
TD-Spektren der Masse $m/e = 2$ nach Adsorption verschiedenster Dosen Methanol (CH₃OH) auf Pd₃Sn/Pd(111)

Da bereits ab einer kleinen Dosis Methanol auf der Legierungsoberfläche zwei Desorptionsmaxima bei etwa 150 K und 300 K auftreten, deutet dies bereits auf die schwache Bindung von Methanol zur Legierungsoberfläche hin. Das untere gepunktete Spektrum wurde nach der Adsorption einer Dosis von 1L reinem Wasserstoff aufgezeichnet. Es dient hier gleichzeitig zum Mengenvergleich und zur Zuordnung des Desorptionsmaximums für reinen Wasserstoff von der Legierungsoberfläche.

6.1.3 Deuterium TDS $m/e = 4$ (D₂) und CO TDS $m/e = 28$

Eine Desorption von Deuterium nach der Adsorption verschiedener Vorbelegungen von D₄-Methanol veranschaulicht Abbildung 6-3. Mit zunehmender Dosis ist eine Verschiebung des intensivsten Desorptionsmaximums von anfänglich 340 K bei 0,5L auf 310 K beim Spektrum mit 5L zu verzeichnen. Es zeigt sich, dass sich das Desorptionsmaximum von Deuterium zwar für kleinere Belegun-

gen in Richtung höherer Temperaturen verlagert und fast im Bereich des Desorptionsmaximums von reinem Wasserstoff bei 310 K liegt (vgl. Abb. 6-2). Bei Bedeckungen höher als 1L D₄-Methanol auf der Pd₃Sn/Pd(111)-Oberfläche ist ein schwaches zweites Maximum bei 140 K zu erkennen, welches, wie schon bekannt, der Desorption von physisorbiertem D₄-Methanol aus der Multilage auf der Legierungsoberfläche zugeordnet werden kann, welches im QMS unter anderem zu D₂ (m/e = 4) fragmentiert. Die Intensität ist jedoch gegenüber undeutertem Methanol deutlich kleiner, da die Detektion von HD (m/e = 3) und H₂ (m/e = 2) durch die Kombination von Deuterium mit Wasserstoff innerhalb der Kammer und im QMS ebenfalls möglich ist und somit die Ausbeute an D₂ geringer ausfallen lässt.

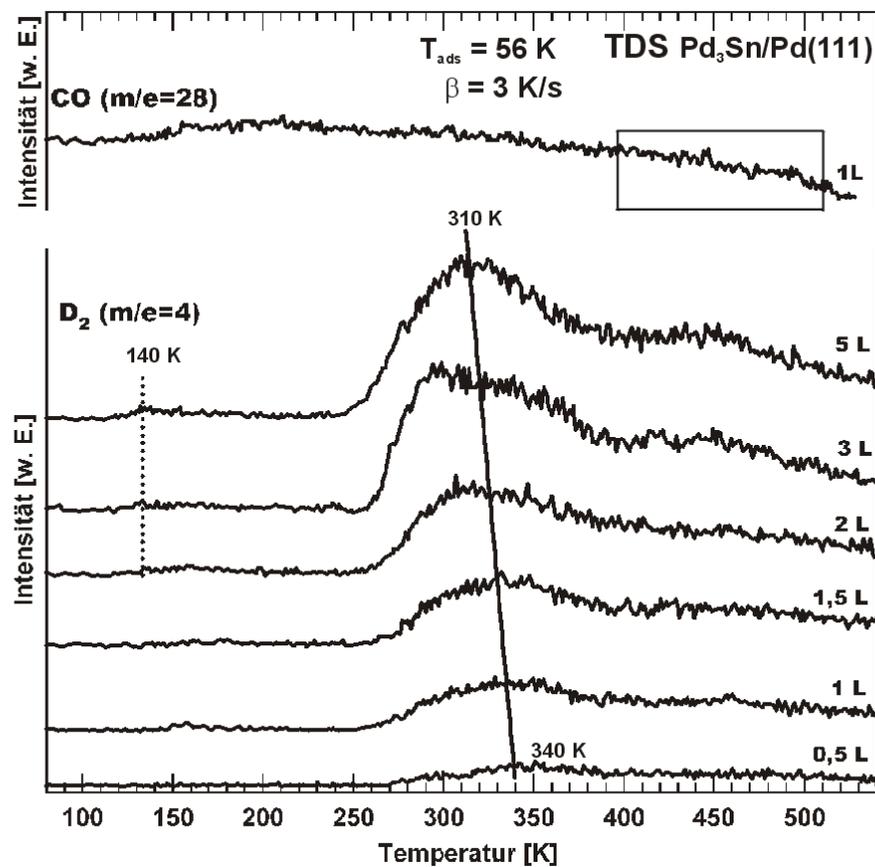


Abb. 6-3:
TD-Spektren der
Massen m/e = 4
und m/e = 28
nach der ent-
sprechend ange-
gebenen Dosis
D₄-Methanol

Ein einziges über der D₂-Serie dargestelltes CO TD-Spektrum zeigt keine CO-Desorption, nachdem 1L voll deuteriertes Methanol auf die p(2 × 2)-Legierung bei einer Proben temperatur von 54 K dosiert wurden. Dies entspricht laut dem gepunkteten Spektrum in Abbildung 6-1 in etwa der Dosis einer Monolage auf dieser Legierungsoberfläche.

6.2 UPS-Untersuchungen auf Pd₃Sn/Pd(111)

In den folgenden UPS-Serien werden Helium(II)- und Helium(I)-Experimente nach der Adsorption von D4-Methanol gezeigt.

6.2.1 D4-Methanol Helium(I)-Dosisserie

In Abbildung 6-4 wurden nach einer Anfangsbedeckung von 0,5L jeweils bei einer Proben temperatur von 60 K vor der Aufzeichnung des nächsten Spektrums 0,5L Methanol hinzu dosiert. Das erste Spektrum zeigt die mit 0,5L D4-Methanol bedeckte p(2 × 2)-Oberflächenlegierung mit den gut sichtbaren, typischen Signalen von Methanol. Mit steigender Dosis auf 1L werden die Signale intensiver und verschieben geringfügig zu höheren Bindungsenergien. Die der Monolage entsprechende Dosis scheint bei 1L erreicht zu sein, da die Spektren von 2 - 5L den Beginn der Multilage durch eine weitere Verschiebung der Signale zu höheren Bindungsenergien anzeigen (Relaxationseffekte).

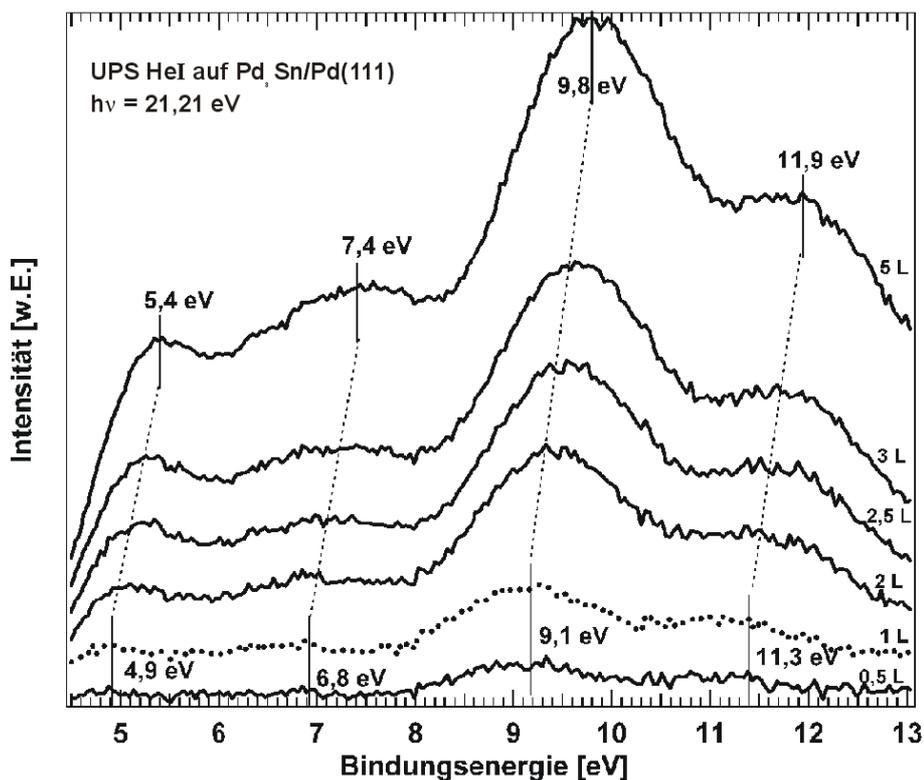


Abb. 6-4: He(I)-Dosisserie auf Pd₃Sn/Pd(111), dosiert jeweils bei einer Proben temperatur von T_{ads} = 60 K

Eine Kontrolle, dass es sich beim Spektrum mit der Dosis 1L um das einer Monolage handelt, bietet die Adsorption einer anfänglich hohen Dosis Methanol, gefolgt von einem direkten Flash der Probe auf 140 K, da dies die Desorption der Multilage bedingt. Abbildung 6-5 zeigt ein solches Monolagenspektrum von D4-Methanol auf der p(2 × 2)-Oberflächenlegierung, welches so realisiert wurde. Die Signalzuordnung erfolgte wie bereits auf der reinen Pd(111)-Oberfläche über das Literaturspektrum [KIM81]. Zusätzlich findet sich in der Tabelle ein

Vergleich mit dem Spektrum einer Multilage Methanol auf Pd(111) aus Abbildung 5-10, welches gleichzeitig als Referenz dient. Dessen Energien unterscheiden sich kaum von denen der Multilage Methanol auf dieser Legierungsoberfläche. Eine genaue Zuordnung der Lage der Orbitale mit den Differenzen in Bezug auf das 5a' findet sich in Tabelle 6-1.

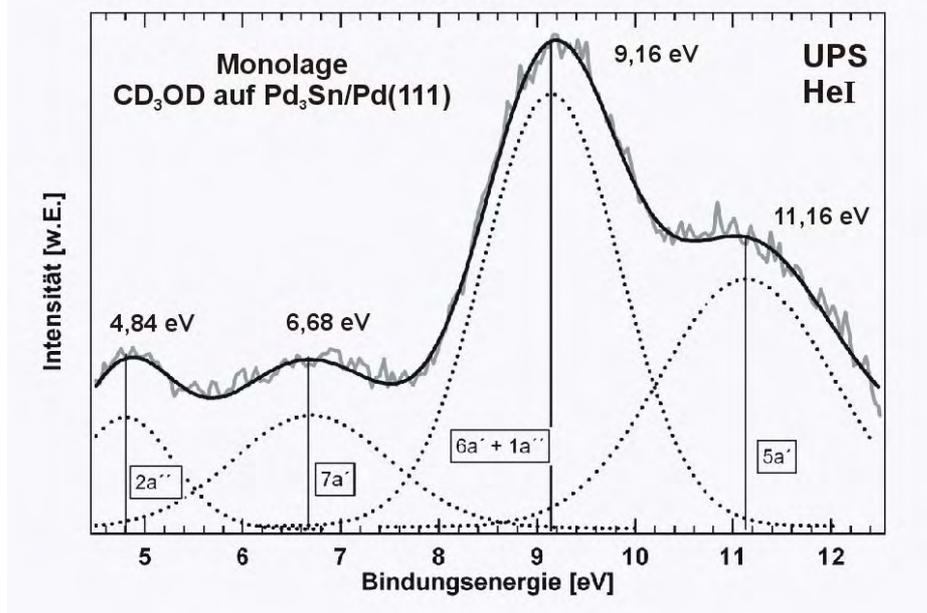


Abb. 6-5:
Monolagenspektrum von CD₃OD auf der Pd₃Sn/(Pd(111))-Legierung nach Adsorption von 10L CD₃OD bei T_{ads} = 56 K und einem Flash auf 140 K

Orbital	Monolagenspektrum der He(I)-Dosisserie in Abb. 6-4 1L CD ₃ OD/Pd ₃ Sn E _B ^F [eV]		Monolagenspektrum der He(I)-Dosisserie in Abb. 6-5 Flash auf 140 K CD ₃ OD/Pd ₃ Sn E _B ^F [eV]		Multilagenspektrum He(II) Abb. 5-10 CH ₃ OH/Pd(111) E _B ^F [eV]	
	absolute Lage der Orbitale	relative Orbitalabstände	absolute Lage der Orbitale	relative Orbitalabstände	absolute Lage der Orbitale	relative Orbitalabstände
2a''	4,9		6,84		5,6	
5a' - 2a''		6,4		6,3		6,6
7a'	6,8		6,68		7,4	
5a' - 7a'		4,5		4,5		4,8
6a' + 1a''	9,1		9,16		10,0	
5a' - 6a'		2,2		2,0		2,2
5a'	11,3		11,16		12,2	

Tab. 6-1:
Relative Orbitalabstände von zwei UP-Spektren einer Monolage CD₃OD auf Pd₃Sn/Pd(111) im Vergleich mit einer Multilage

Nach dem Vergleich der Werte aus den Monolagenspektren von D₄-Methanol auf Pd₃Sn/Pd(111) mit den Werten der bekannten Multilagenspektren handelt es sich ganz offensichtlich auf der p(2 × 2)-Oberflächenlegierung um eine Physisorption von Methanol in der Monolage. Die relativen Abstände der Orbitale zum 5a' als Bezug, verdeutlichen hier eine Übereinstimmung der Werte. Die Austrittsenergieänderung in Abhängigkeit von der Dosis ist in Abbildung 6-4 wiedergegeben.

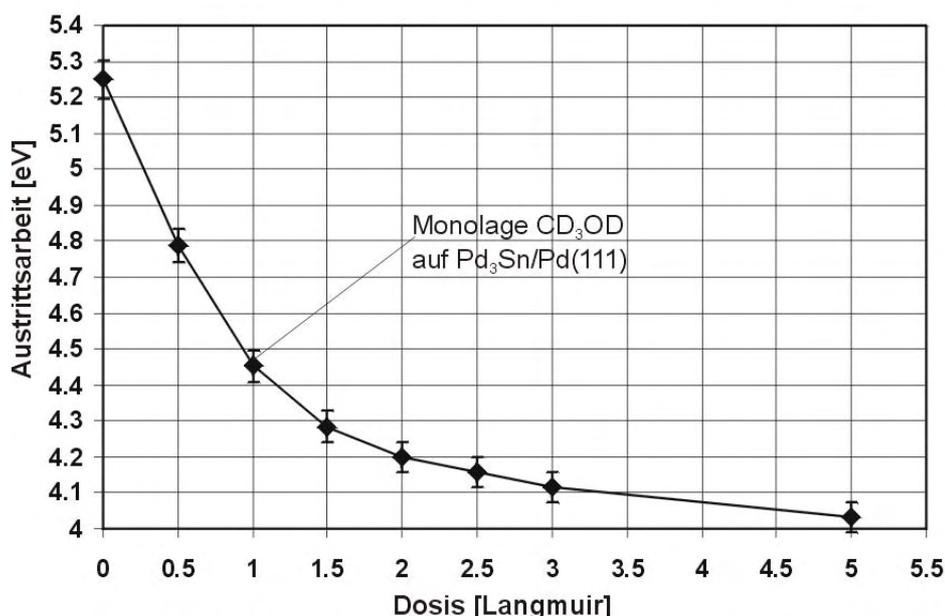


Abb. 6-6: Änderung der Austrittsarbeit mit der Dosis nach Auftragung der berechneten Werte der Dosisserie aus Abbildung 6-4

Typischerweise entspricht der Anfangswert der Austrittsarbeit der reinen Oberflächenlegierung bei etwa 5,2 eV. Weiteres Dosieren lässt die Austrittsarbeit auf 4,1 eV absinken, identisch mit dem Wert der Multilage auf allen Oberflächen nach Adsorption von mindestens 5L Methanol.

Die Austrittsarbeit für die Monolage liegt bei 4,4 - 4,5 eV und muss laut der vorangegangenen TDS-Daten zwischen einer Dosis von 1L und 1,5L liegen.

6.2.2 D₄-Methanol Helium(I)-Temperserie

Abbildung 6-7 zeigt eine Helium(I)-Temperserie, nachdem bei 56 K 10L D₄-Methanol auf die Oberflächenlegierung adsorbiert wurden. Alle Spektren ab einem Flash auf 140 K sind zusätzlich um den Faktor 5 verstärkt, damit eventuell auftretende Adsorbate anhand ihrer Orbitale charakterisiert werden können. Bis zu einer Temperatur von 130 K sind die Molekülorbitale der Multilage Methanol gut zu erkennen. In jedem weiteren Temperaturschritt belegen sie jedoch eine Verschiebung in Richtung der Fermikante. Die relativen Orbitalabstände bleiben aber weitestgehend konstant. Ab 140 K tritt eine starke Wanderung der Orbitale zu kleineren Bindungsenergien und eine Abnahme der Signalintensitäten auf. Das Spektrum nach einem Flash auf 160 K markiert in dieser Serie die Desorption der Monolage D₄-Methanol. In den anderen darüberliegenden Spektren sind

keine weiteren Signale mehr zu beobachten und dokumentieren somit die reine Legierungsoberfläche.

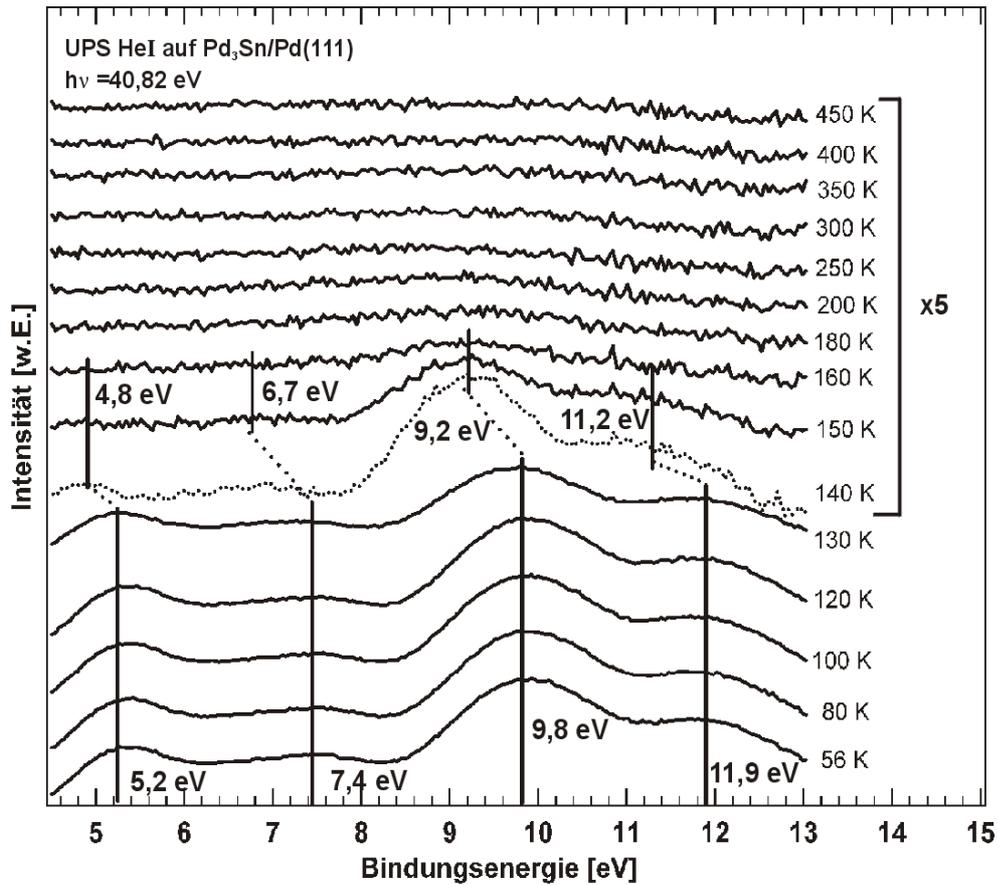


Abb. 6-7:
He(I)-Temper-
serie nach
Adsorption
von 10L
CD₃OD bei
T_{ads} = 56 K

Die Änderung der Austrittsarbeit bei der oben beschriebenen Helium(I)-Temper-
serie veranschaulicht das Diagramm in Abbildung 6-8.

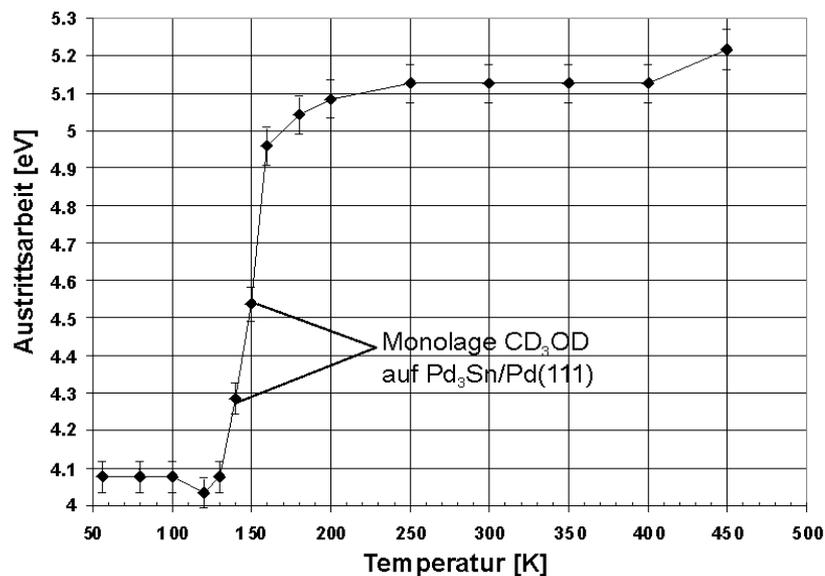


Abb. 6-8:
Änderung der Aus-
trittsarbeit mit der
Temperatur nach
Vorbelegung von
10L CD₃OD auf der
p(2 × 2)-Legie-
rung

Der erste Wert beschreibt die Austrittsarbeit der Multilage D₄-Methanol auf der
p(2 × 2)-Legierung und bleibt bei konstanten 4,1 eV bis zu einer Temperatur
von 130 K. Die Temperaturerhöhung auf 140 K bedeutet die Desorption der phy-

isorbierten Multilage und die Erhöhung der Austrittsarbeit auf 4,3 eV. Ein Flash auf 150 K lässt die Austrittsarbeit weiter auf 4,5 eV ansteigen, was kennzeichnend ist für den Wert der Monolage. Danach strebt die Kurve dem Grenzwert für die Austrittsarbeit der reinen Legierungsoberfläche mit $p(2 \times 2)$ -Struktur von 5,2 eV entgegen. Die Serie konnte nach einem Flash auf 450 K abgebrochen werden, da keine merkliche Erhöhung der Austrittsarbeit mehr zu bemerken war.

6.2.3 D₄-Methanol Helium(II)-Temperserie

Die Durchführung einer Helium(II)-Temperserie sollte klären, wann und ob die schwache Bindung von D₄-Methanol zur $p(2 \times 2)$ -Oberfläche ausreicht, CO als Produkt zu detektieren. Hierzu wurden 10L Methanol bei einer Proben temperatur von 56 K adsorbiert.

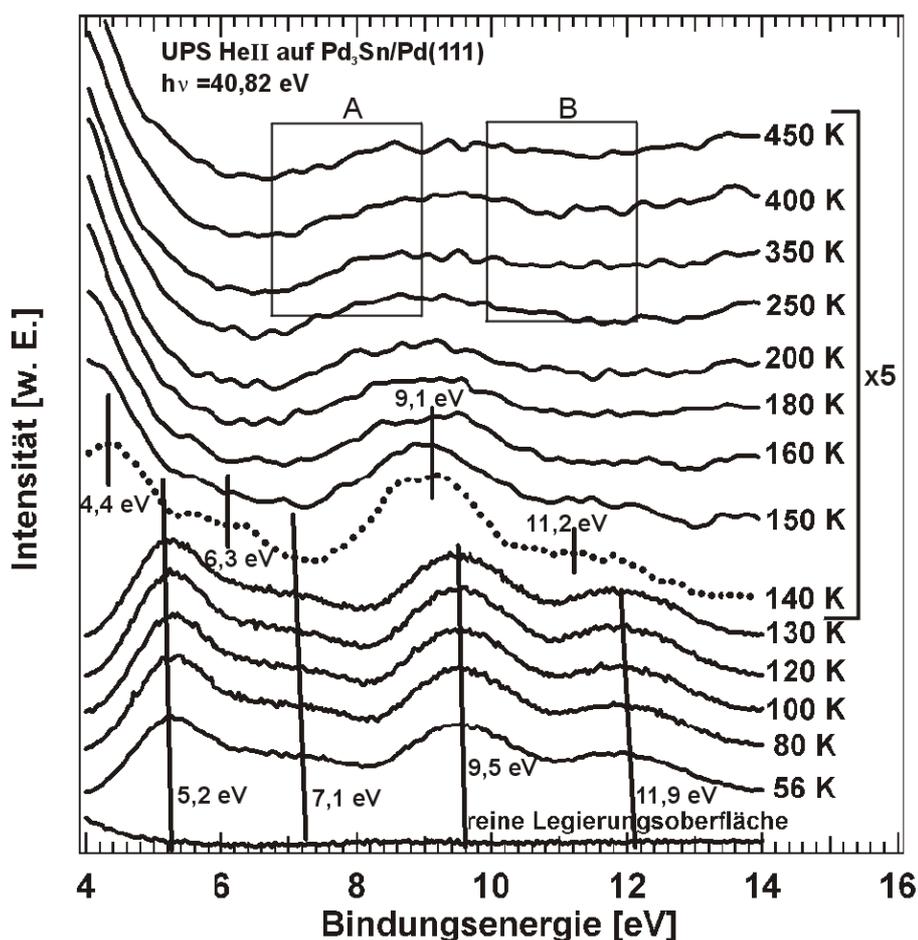


Abb. 6-9: He(II)-Temperserie auf Pd₃Sn/(Pd(111)) nach einer Vorbelegung von D₄-Methanol und 56 K Proben temperatur

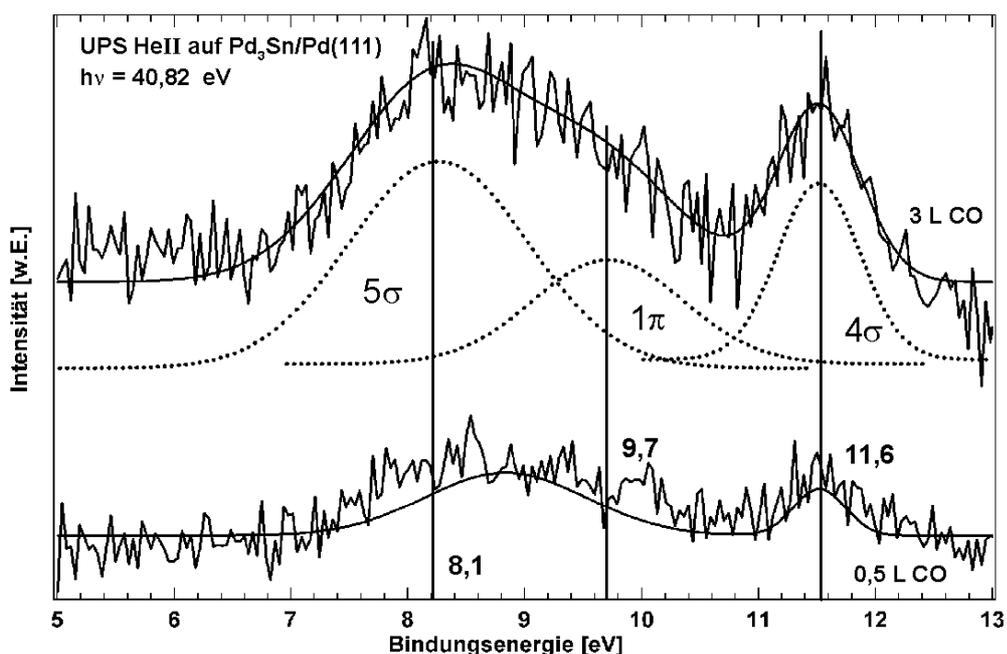
Zwar sind Helium(II)-Spektren ohnehin sehr sensitiv auf CO-Verunreinigungen, trotzdem sind die Spektren zusätzlich ab einem Flash auf 140 K bis 450 K um den Faktor 5 verstärkt, damit kleinste Konzentrationen an CO noch erfasst und in Form ihrer Signale sichtbar werden. Das Tempern der Probe lässt die Multilage, wie auch schon in den anderen gezeigten Temperserien bei 140 K desorbieren, wonach eine Verschiebung der absoluten Lage der Orbitale von Methanol

für die Monolage zu verzeichnen ist. Diese desorbiert nach einem Flash auf 160 K und hinterlässt somit in den nachfolgenden Spektren keine detektierbaren Signale mehr. Besonders deutlich wird dies innerhalb der Positionen A und B der gerahmten Bereiche, in denen keine Signale, die für CO sprechen würden, auftreten (vgl. Abb. 6-7). Demnach gibt es keine CO-Entwicklung nach der Adsorption von Methanol auf dieser Legierung. Insbesondere fehlt hier in allen in dieser Serie gemessenen Helium(I)-Spektren auch die durch entstehendes CO bedingte Austrittsarbeitserhöhung auf der Pd₃Sn/Pd(111)-Oberflächenlegierung.

6.2.4 CO Adsorption auf Pd₃Sn/Pd(111)

Dass jedoch Signale von CO auf der p(2 × 2)-Legierung auftreten können, zeigen die nachfolgenden Messungen. Hierzu wurde zum Vergleich molekulares CO auf die Oberfläche adsorbiert und mit den Helium(II)-Spektren in Abbildung 6-10 nachgewiesen. Exemplarisch sind in Abbildung 6-10 nur zwei verschiedene Vorbelegungen von CO auf der p(2 × 2)-Legierung mit den auftretenden Orbitalen dargestellt, die jeweils bei einer Proben temperatur von 54 K auf die Oberflächenlegierung adsorbiert wurden.

Abb. 6-10: He(II)-Spektren der p(2 × 2)-Legierung mit unterschiedlichen Dosen von CO und einem Gauss-Fit für die auftretenden Orbitale 5σ, 1π und 4σ



Dabei ist eine deutlich sichtbare Aufspaltung von 5σ und 1π bei höheren Belegungen erfolgt, die auf der reinen Pd(111)-Oberfläche sowie bei kleineren Belegungen auf der Pd₃Sn/Pd(111)-Oberflächenlegierung zusammen nur ein Signal ergeben. Die auftretenden Signale sind gegenüber denen auf Pd(111) um etwa 1,5 eV zu höheren Bindungsenergien verschoben, was durch Relaxationseffekte zu erklären ist, aber auch zum Teil durch den elektronischen Einfluss der Zinnatome hervorgerufen werden kann. Aus den beiden in Abbildung 6-10 gezeigten Spektren lässt sich sehr gut ablesen, dass CO bereits bei einer sehr geringen

gen Konzentration von 0,5L selbst auf einer Zinn angereicherten Oberfläche adsorbiert und mittels UPS nachweisbar ist. Da sich die Orbitale in ihrer energetischen Lage von kleiner zu großer Belegung der Oberfläche kaum unterscheiden zeichnet sich bei kleinen Belegungen schon eine Physisorption ab. Die Steigerung der Dosis lässt die Aufspaltung der Signale von CO nur deutlicher werden. Die in Abbildung 6-10 gezeigte Aufspaltung der Signale zeigt den elektronischen Einfluss der Zinnatome. Durch die vorgegebene Überstruktur der ausgebildeten $p(2 \times 2)$ -Oberflächenlegierung ist zwar ein Palladium 3fach Muldenplatz vorhanden, jedoch kann dieser offensichtlich von CO-Molekülen für eine Chemisorption nicht genutzt werden. Es existiert laut der obigen UP-Daten nur eine schwache Bindung von CO-Molekülen zur Oberfläche.

Dies ist im Gegensatz zu Legierungen, wie z.B. der $\text{Cu}_3\text{Pt}(111)$ mit gleicher Stöchiometrie an der Oberfläche wie die $p(2 \times 2)$ -Oberflächenlegierung, auf der eine Chemisorption von CO-Molekülen beobachtet wurde [CAS92].

Die relativen Orbitalenergien der Spektren in Abbildung 6-10 gleichen eher denen des freien CO's. Aus der geringen Wechselwirkung von CO mit der Oberfläche kann daher keine Austrittsarbeitserhöhung resultieren. Dies geht aus der Auswertung von Helium(I)-Spektren mit denselben Dosen wie in Abbildung 6-10 hervor. Der relative Abstand von 5σ zu 4σ Orbital des adsorbierten CO liegt bei 3,5 eV und ist damit höher als der auf der reinen Palladium Oberfläche (vgl. Abb. 5-16 u. 5-17; $5\sigma - 4\sigma = 2,8$ eV). Der Abstand von 5σ zu 4σ in gasförmigem CO liegt dagegen bei 6,79 eV [JOR74]. Somit bewirkt die geordnete elektronische Modifizierung der Palladiumoberfläche mit Zinnatomen eine Änderung im Adsorptionsverhalten von CO in Form der Aufspaltung und der Lage der Orbitale.

6.3 Diskussion der Ergebnisse

Dass eine schwache Bindung von adsorbiertem D4-Methanol zur Oberfläche existiert, lässt sich aus TDS-Daten ablesen, bei denen eine frühe Desorption von intaktem Methanol in einem Temperaturbereich von 160 - 180 K zu erkennen ist. Auch den UPS-Daten nach zu urteilen, handelt es sich auf der $p(2 \times 2)$ -Oberflächenlegierung um eine Physisorption von Methanol in der Monolage. Geringe Mengen von D_2 , die in den TD-Spektren trotz intakter Desorption von Methanol detektiert werden, stammen vermutlich aus dem Zerfall von D4-Methanol auf kleinen Domänen, die keine Legierungseigenschaften besitzen, sondern reines Palladium(111) zeigen. Die wahrscheinliche Existenz solcher Domänen wird auch durch ein kleines Desorptionsmaximum bei 180 K in Abbildung 6-1 verdeutlicht. In diesem Temperaturbereich findet sich auch in den gemessenen Serien auf der reinen, nicht legierten Oberfläche ein Desorptionsmaximum von intakt aus der Monolage desorbierendem Methanol. Trotzdem ist der Einfluss von Zinn spürbar, denn das Desorptionsmaximum von intaktem Methanol liegt bei der reinen Fläche bei 190 K, also etwas höher als auf der durch Zinnatome

geformten Überstruktur. Auf dieser Legierungsoberfläche mit $p(2 \times 2)$ -Struktur entsteht definitiv durch Zerfall von Methanol auch kein CO. Deshalb kann an dieser Stelle ein Zerfall von Methanol auf dieser Legierung ausgeschlossen werden.

7

Methanol-Adsorption auf Pd₂Sn/Pd(111)

In diesem Kapitel werden die Messungen von reinem Methanol auf der Pd₂Sn/Pd(111)-Oberflächenlegierung mit $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur vorgestellt. Das Adsorptions- bzw. Desorptionsverhalten von Methanol wurde auf dieser Oberflächenlegierung hauptsächlich mit den Methoden TDS und UPS untersucht.

7.1 TDS-Messungen auf Pd₂Sn/Pd(111)

7.1.1 Methanol TDS m/e = 31 (CH₃OH)

In Abbildung 7-1 sind vier verschiedene Spektren mit einer jeweils unterschiedlichen Dosis von 0,4 bis 3L dargestellt. Die entsprechende Dosis wurde auf eine für jede Messung neu präparierte Oberflächenlegierung bei einer Proben temperatur von 54 K adsorbiert. Danach wurde für die Masse 31u ein TD-Spektrum aufgezeichnet. Im unteren Spektrum mit der geringsten Dosis von 0,4L desorbiert Methanol intakt aus der Monolage ab 150 K, also etwas früher als auf der reinen Pd(111)-Oberfläche. Die Abschätzung der Desorptionsenergie des Moleküls nach Redhead mit Hilfe der Polanyi-Wigner-Gleichung ergibt 0,41 eV für die Desorption aus der Monolage und ist somit geringer als auf Palladium(111). Das Spektrum mit einer Vorbelegung von 1L in Abbildung 7-1 dokumentiert die Sättigung der Monolage von Methanol auf der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Legierung mit zwei Desorptionsmaxima bei 160 K und 190 K. Letzteres ist in seiner Form etwas breiter und erstreckt sich bis zu einer Temperatur von 230 K. Auf der reinen Palladiumoberfläche konnte bei dieser Temperatur von 190 K die Desorption von Methanol aus der Monolage beobachtet werden. Ab der Belegung mit 1,5L Methanol ist mit einem Maximum bei 140 K die Desorption der Multilage fest-

zustellen. Darüberhinaus zeigt sich lediglich die intakte Desorption von Methanol ab 150 K sowohl bei kleiner als auch bei hoher Dosis.

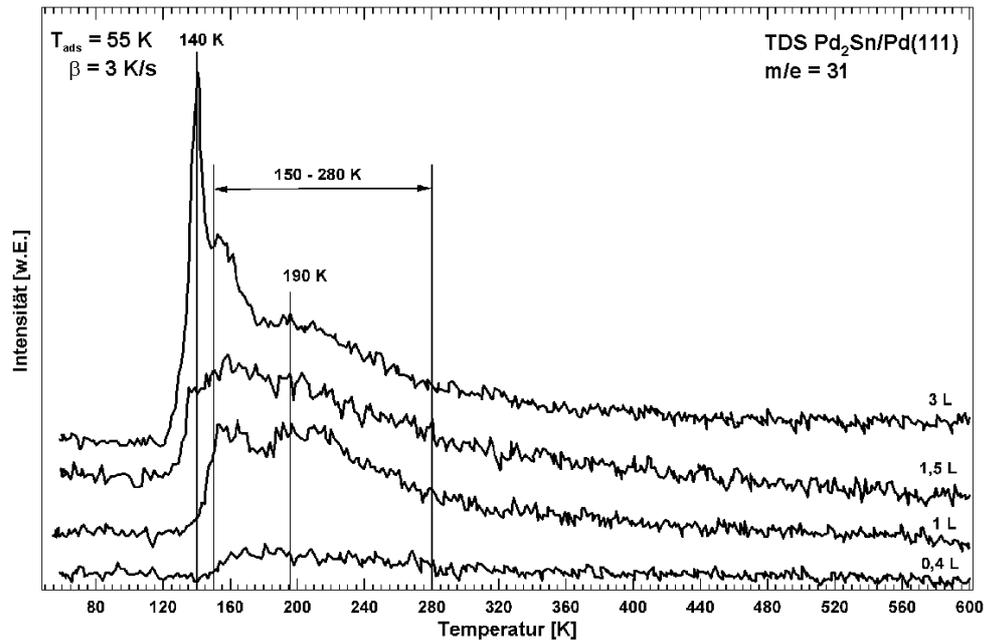


Abb. 7-1:
TD-Spektren
der Masse 31u
nach Adsorption
von Methanol auf
Pd₂Sn/Pd(111)

7.1.2 Wasserstoff TDS m/e = 2 (H₂)

Abbildung 7-2 zeigt TD-Spektren von der ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Oberflächenlegierung nach Aufzeichnung der Masse 2u mit unterschiedlicher Vorbelegung mit Methanol bei einer Proben temperatur von 54 K. Im Wesentlichen fallen in dieser Serie zwei charakteristische Desorptionsmaxima bei 140 K und 310 K auf.

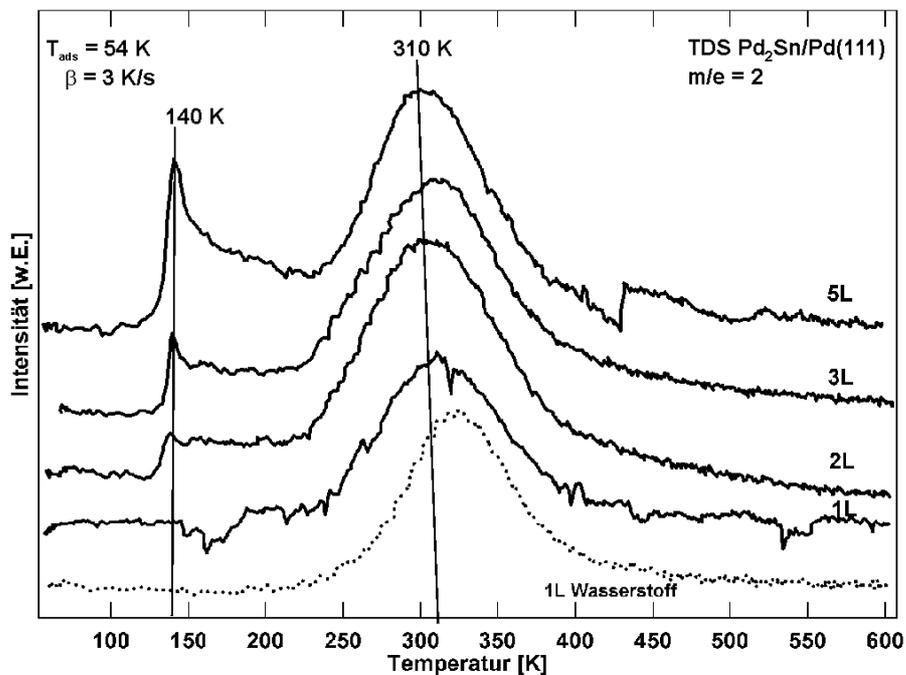


Abb. 7-2:
TD-Spektren der
Masse 2u nach
Adsorption von
Methanol auf
Pd₂Sn/Pd(111)

Das untere gepunktete TD-Spektrum wurde nach der Adsorption von reinem Wasserstoff auf der Oberflächenlegierung aufgezeichnet. Dieses diente dem direkten Vergleich mit der Menge an Wasserstoff, die nach der Adsorption von Me-

thanol detektiert wurde. In dieser Serie scheint die Dosis von 1L Methanol auch gleichzeitig die Sättigung einer Monolage zu sein, denn bereits ab einer Dosis von 2L Methanol tritt als Folge der Desorption der Multilage das Signal für den Zerfall innerhalb des QMS bei der erwarteten Temperatur von 140 K auf. Sehr bemerkenswert ist, dass alle Desorptionsmaxima bei 310 K die gleiche Form und Breite bei gleicher Verstärkung der Spektren aufweisen und damit offensichtlich die gleiche Menge an desorbierendem Wasserstoff beinhalten. Selbst bei Belegung der Oberfläche mit einer hohen Dosis von 5L an Methanol findet nur eine geringe Verschiebung zu kleineren Temperaturen statt. Dies legt die Vermutung nahe, dass der detektierte Wasserstoff hauptsächlich aus dem Restgas stammt. Wasserstoff, der durch den Zerfall von Methanol auf angeblichen Defektstellen der Oberflächenlegierung entstehen könnte, ist mit diesen TD-Daten nicht nachweisbar. Da das Molekül allem Anschein nach nicht auf dieser Legierung zerfällt, wie es die nachfolgenden Messungen auch belegen, wurde auf die Aufzeichnung von TD-Spektren der Masse 28u verzichtet.

7.2 UPS-Untersuchungen auf Pd₂Sn/Pd(111)

Insgesamt wurden auf der Pd₂Sn/Pd(111)-Oberflächenlegierung vier UP-Spektrenserien aufgenommen. Mittels Dosisserien und einer Festlegung der Monolage aus den vorangegangenen TD-Daten wurde der Wert für die Austrittsarbeit einer Monolage Methanol auf der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Oberflächenlegierung bestimmt.

7.2.1 Methanol Helium(I)-Dosisserie

In diesem Experiment, dargestellt in Abbildung 7-3 sind die UP-Spektren nach Untergrundabzug der reinen Legierungsoberfläche dargestellt.

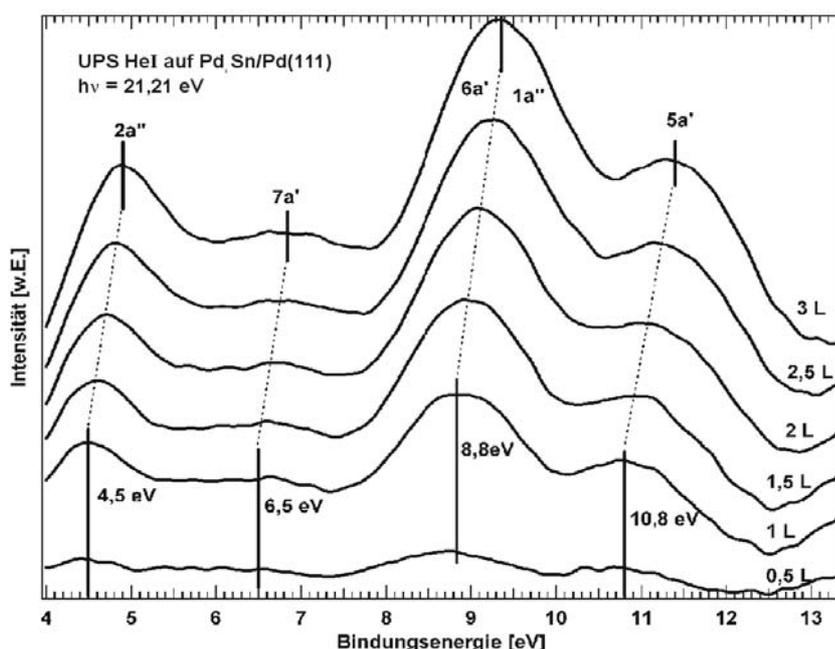


Abb. 7-3:
He(I)-Dosisserie von Methanol auf Pd₂Sn/Pd(111)

Die Spektren entsprechen verschiedenen Dosen von anfänglich 0,5L bis hin zum Spektrum von 3L als obere Grenze der Serie. Nach TDS-Daten ist das Spektrum mit einer Vorbelegung von 1,5L Methanol dem Beginn der Multilage zugeschrieben worden (s. Abb. 7-1). Das Spektrum mit der Dosis 1L entspricht der Monolage Methanol auf dieser Oberflächenlegierung, was den zuvor gezeigten TD-Spektren nach Aufzeichnung der Masse 31u entnommen wurde. Das zeigt auch ein Vergleich mit einem Monolagenspektrum, welches durch einen Flash auf 150 K realisiert wurde, nachdem die Multilage desorbiert ist. Abbildung 7-4 zeigt die Zerlegung eines Monolagenspektrums von Methanol auf der Pd₂Sn/Pd(111)-Legierung.

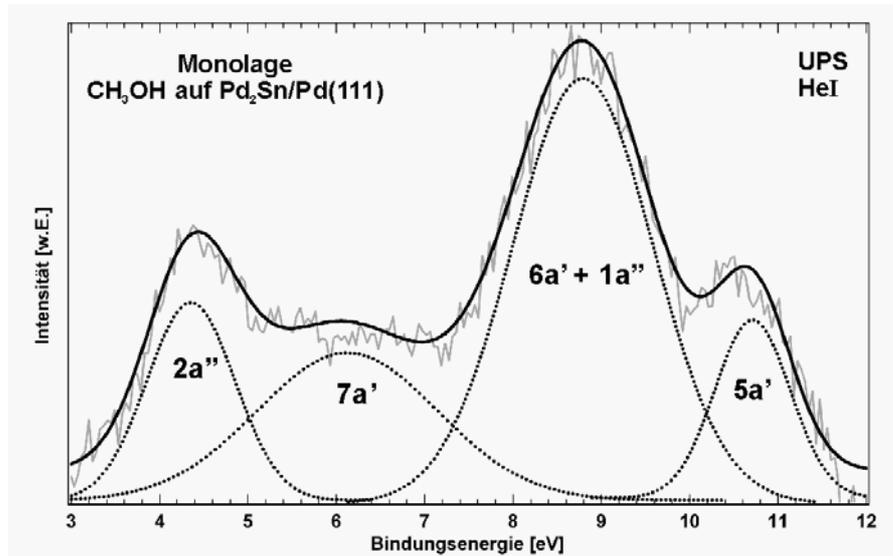


Abb. 7-4:
He(I)-Spektrum der Monolage Methanol auf Pd₂Sn/Pd(111) nach einem Flash auf 150 K

Orbital	<u>Monolagen</u> spektrum He(I) aus Abb.7-4 CH ₃ OH auf Pd ₂ Sn/Pd(111)		<u>Monolagen</u> spektrum He(I) aus Abb. 7-3 1L CH ₃ OH auf Pd ₂ Sn/Pd(111)		<u>Multilagen</u> spektrum He(II) aus Abb. 5-10 CH ₃ OH auf Pd(111)	
	Bindungsenergien E _B ^F [eV]					
	absolute Lage der Orbitale	relative Orbitalabstände	absolute Lage der Orbitale	relative Orbitalabstände	absolute Lage der Orbitale	relative Orbitalabstände
2a''	4,4		4,5		5,6	
5a' - 2a'		6,3		6,3		6,6
7a'	6,2		6,5		7,4	
5a' - 7a'		4,5		4,3		4,8
6a'+1a''	8,7		8,8		10,0	
5a' - 6a'		2,0		2,0		2,2
5a'	10,7		10,8		12,2	

Tab. 7-1:
Gegenüberstellung der relativen Orbitalabstände von Methanol auf Pd₂Sn/Pd(111) mit den relativen Energien von Methanol auf Pd(111) in der Multilage

Das Multilagenspektrum von Methanol auf Pd(111) dient wiederum als Referenz für die Zuordnung der Methanolsignale auf der Legierung. In Tabelle 7-1 ist die Lage der Orbitale des Spektrums in Abbildung 7-4 und des Monolagenspektrums aus Abbildung 7-3 sowie deren Differenz zum 5a'-Orbital den entsprechenden Werten des Multilagenspektrums der reinen Oberfläche gegenübergestellt. Wie aus Tabelle 7-1 zu ersehen ist, gleichen die relativen Abstände der Energien in Bezug auf das 5a'-Orbital einer Monolage weitgehend den Energien der Orbitale der Multilage von physisorbiertem Methanol auf Palladium(111). Das Molekül ist demnach nur sehr schwach an die Oberfläche gebunden, was bereits schon aus den Desorptionstemperaturen und den daraus berechneten Desorptionsenergien hervorgeht.

Aus der oben in Abbildung 7-3 aufgeführten Dosisserie wurden die Austrittsarbeiten bestimmt und im Diagramm in Abbildung 7-5 gegen die Dosis aufgetragen.

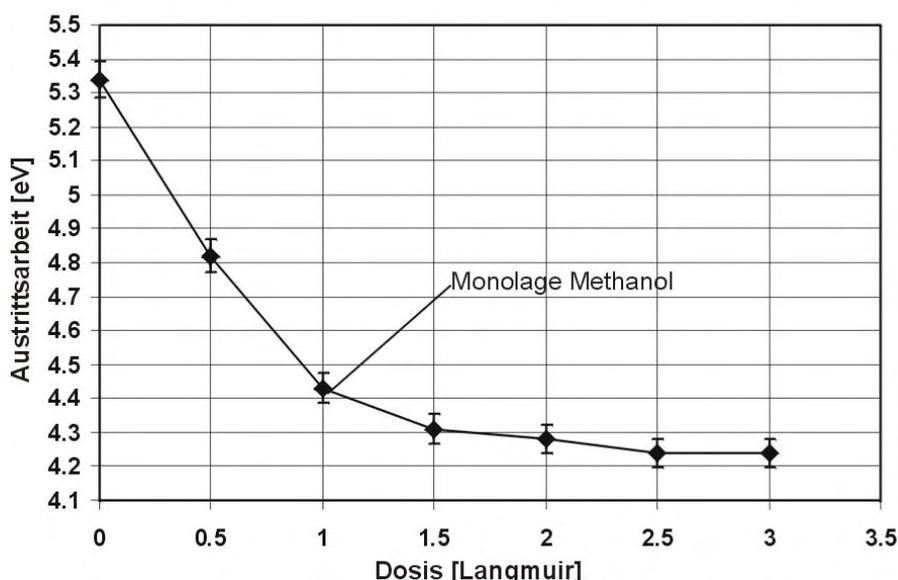


Abb. 7-5:
Änderung der Austrittsarbeit mit steigender Dosis

Die reine Pd₂Sn/Pd(111)-Legierung hat dabei eine Austrittsarbeit von etwa 5,3 eV, geringfügig abhängig von der zuvor deponierten Menge Zinn, welche in den gezeigten Experimenten zwischen einem Augerverhältnis Sn₄₃₃/Pd₃₃₃ von 0,4 bis 0,5 variieren konnte.

Bis zu einer geschlossenen Lage Methanol (Monolage), fällt die Austrittsarbeit auf den Wert 4,4 eV. Mit zunehmender Dosis fällt die Kurve weiter auf den Wert von 4,2 eV für die maximale Dosis von 3L. Die Messungen auf der reinen Palladiumoberfläche bestätigen diesen Wert mit dem Ausbilden einer Multilage Methanol.

7.2.2 Methanol Helium-(II)-Dosisserie

Ein wesentlicher Aspekt für die Durchführung dieses Experiments ist hier die Möglichkeit kleinste Verunreinigungen, v.a. CO, auf der Oberfläche vor und

nach der Adsorption von Methanol zu detektieren. Das erste Spektrum in Abbildung 7-6 zeigt die reine Legierungsoberfläche vor der Adsorption. Bei einer Proben temperatur von 50 K wurde anschließend in 0,5L Schritten bis zu einer Dosis von 3L Methanol adsorbiert und danach jeweils ein Helium(II)-Spektrum aufgezeichnet. Nach der Dosierung von 0,5L Methanol sind kaum Änderungen zur reinen Legierungsoberfläche sichtbar. Auch sind keinerlei Anzeichen einer Adsorption von anderen störenden Fremdmolekülen, wie z.B. CO, zu beobachten.

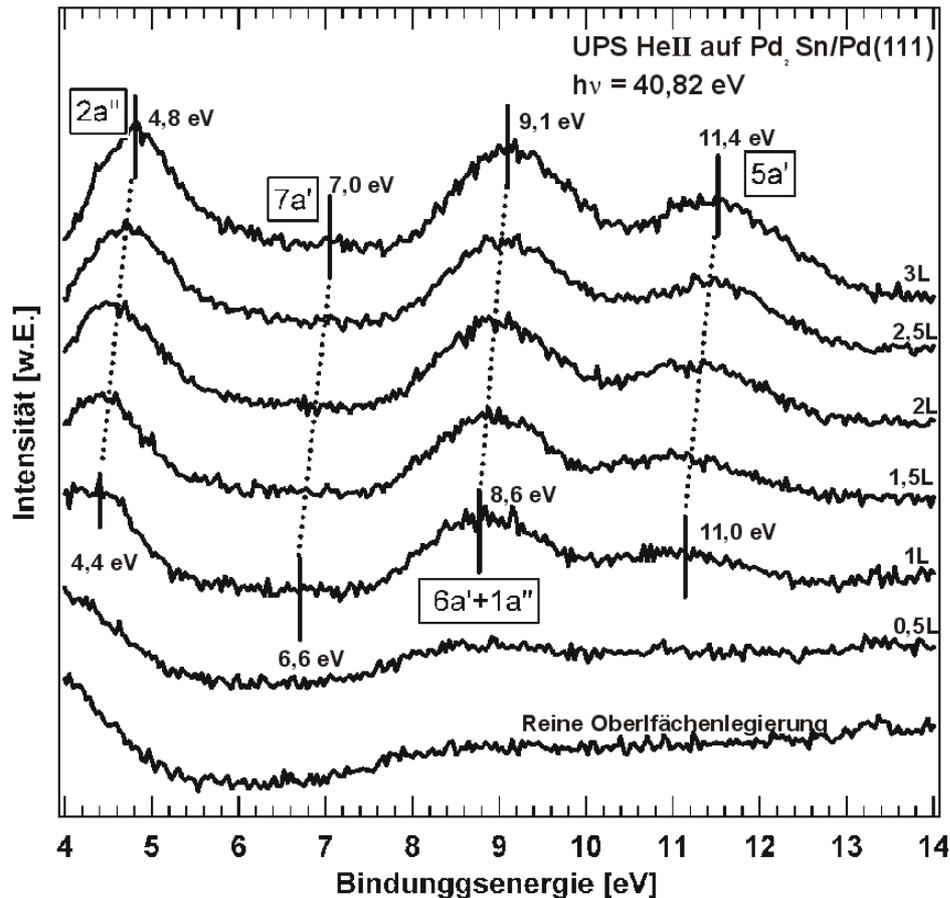


Abb. 7-6:
He(II)-
Dosisserie von
Methanol auf
Pd₂Sn/Pd(111)

Im Spektrum nach der Adsorption von weiteren 0,5L auf die Gesamtdosis 1L treten die Molekülorbitale von Methanol etwas deutlicher in Form der Maxima bei 4,4 eV (2a''), 6,6 eV (7a'), 8,6 eV (6a' + 1a'') und 11,0 eV (5a') auf. Diese verschieben allerdings mit steigender Dosis Methanol in ihrer absoluten Lage zu höheren Bindungsenergien, besonders zu sehen im obersten Spektrum dieser Serie. Danach folgte nur noch der weitere Aufbau der vorhandenen Multilage. Diese Serie bestätigt die vorangegangene He(I)-Messung und zeigt zusätzlich, dass trotz weiterer Adsorption von Methanol keine CO-Signale auftreten.

7.2.3 Methanol Helium(I)-Temperserie

Wie Abbildung 7-7 zeigt, wurden 10 L Methanol bei einer Temperatur von 50 K auf die Probe dosiert. Anschließend wurde von 100 bis 150 K in 25 K Schritten und ab 150 K in 50 K Schritten zu höheren Temperaturen geheizt. Getempert wurde in dieser Serie bis einschließlich 1000 K, dargestellt sind aber lediglich die Spektren bis zu einem Flash auf 450 K, da oberhalb nach Bestimmung der Austrittsarbeiten und ihrer Auswertung keine weiteren Veränderungen mehr auftreten. Die fehlenden Spektren sind mit ihren zugehörigen Austrittsarbeiten im Diagramm in Abbildung 7-8 vertreten. Die energetische Lage der typisch auftretenden Signale für Methanol in Abbildung 7-3 und ihre Differenzen zueinander können mit Literaturdaten (s. Abb. 5-19) [KIM81] und eigenen Messungen als Referenz (Abb. 5-18) für die Adsorption einer Multilage verglichen werden (s. Tab. 7-1).

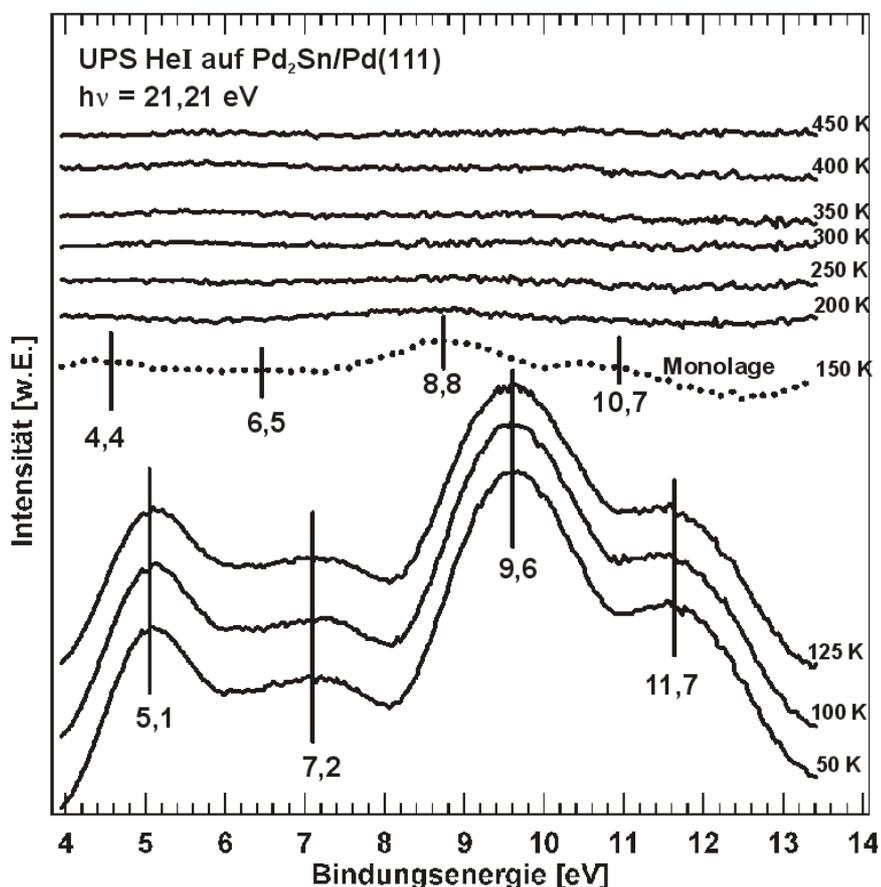


Abb. 7-7:
He(I)-Temperserie nach Adsorption von 10L Methanol auf Pd₂Sn/Pd(111)

Nach dem Heizen der Probe auf die verschiedenen Temperaturen bis zur Desorption der Multilage bei 150 K ist eine Verschiebung der Signale zu kleineren Bindungsenergien zu verzeichnen. Die relativen Abstände der Orbitale zueinander ändern sich jedoch nur gering oder gar nicht. Dies weist bereits auf die schwache Wechselwirkung der Moleküle mit den Palladiumatomen der Oberfläche hin. Das Diagramm in Abbildung 7-8 verdeutlicht das Desorptionsverhalten, welches

mit den dargestellten Spektren der UPS-Serie bis zu einer Temperatur von 1000 K korreliert (s. Abb. 7-7). Startpunkt der Kurve ist die Austrittsarbeit der mit 10L bedeckten Pd₂Sn/Pd(111)-Oberflächenlegierung bei einer Proben temperatur von 50 K. Ab 150 K, also nachdem die Multilage Methanol desorbiert ist, steigt die Austrittsarbeit auf 4,5 eV an, den Wert für die Monolage. Ein weiteres Erhitzen auf 200 K führt zu einem nochmaligen Anstieg der Austrittsarbeit auf 5,2 eV. Dieser bleibt bis zu einem Flash auf 850 K konstant und dokumentiert so die Austrittsarbeit der reinen Oberflächenlegierung. Ab einem Flash auf 1000 K ist durch das temperaturbedingte Hineindiffundieren der Zinnatome in den Palladiumkristall ein Anstieg auf den Wert 5,4 eV beobachtbar, was der schon beschriebenen Austrittsarbeit der reinen Pd(111)-Oberfläche entspricht. Außerdem zeichnet sich keine merkliche Austrittsarbeitserhöhung ab, wie sie mit CO aus dem Zerfall von Methanol auftreten würde. Bestätigt wird dieser Sachverhalt mittels einer Helium(II)-Temperserie, in der die charakteristischen Signale von CO nicht auftreten (s. Abb. 7-9).

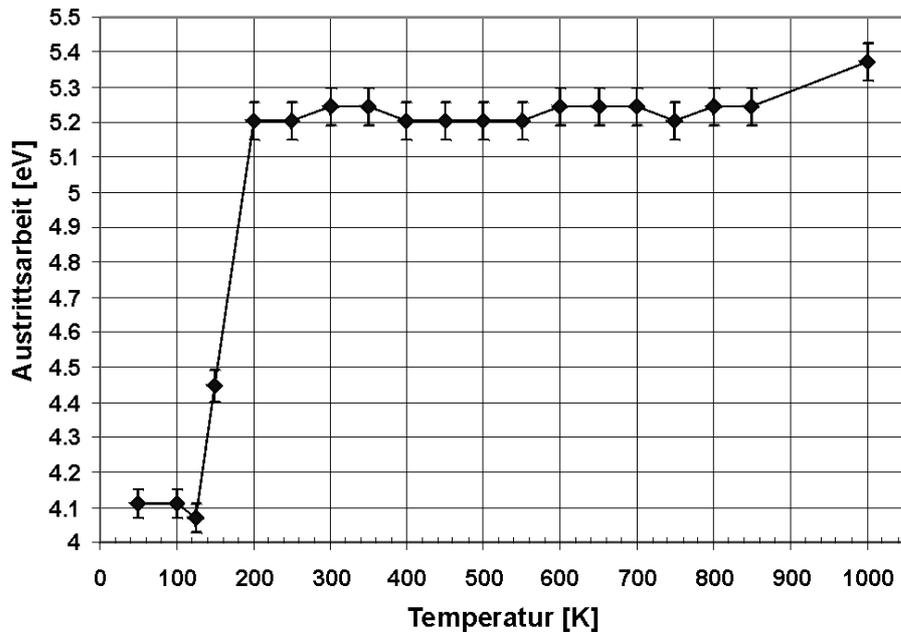


Abb. 7-8:
Änderung der Austrittsarbeit durch Temperaturerhöhung

7.2.4 Methanol Helium(II)-Temperserie

Ab einer Proben temperatur von 200 K sind nach den Austrittsarbeiten der Helium(I)-Temperserie in Abbildung 7-9 bereits alle eventuell auftretenden Produkte, Zerfallsprodukte und Moleküle von der Oberflächenlegierung desorbiert. Ob Methanol doch auf der Legierung oder auf Defektstellen zerfällt und CO gebildet wird, zeigt eine Helium(II)-Temperserie. Aus diesem Grund wurde im relevanten Temperaturbereich von 140 - 200 K in 10 K Schritten aufgeheizt. Bis zum Spektrum mit einem Flash auf 130 K sind die für Methanol in der Multilage typischen Signale zu erkennen. Nach einem Flash auf 140 K verschieben die Or-

bitale in ihrer absoluten Lage aufgrund von Relaxationseffekten zu kleineren Bindungsenergien und sind noch im Spektrum bei 150 K Proben­temperatur zu sehen. Dabei ändert sich aber der relative Abstand der Molekülorbitale zueinander nicht, sodass Methanol nach Desorption der Multilage immer noch schwach an die Oberfläche bindet. Alle weiteren Spektren nach einem Flash auf 160 K dokumentieren dann wieder die reine Legierungsoberfläche ohne adsorbatbedingte Emissionen. Des Weiteren fehlen in dieser Serie die Signale bei 7,5 und 10,5 eV, welche für eine Existenz von CO-Molekülen auf dieser Oberflächen­legierung sprechen würden.

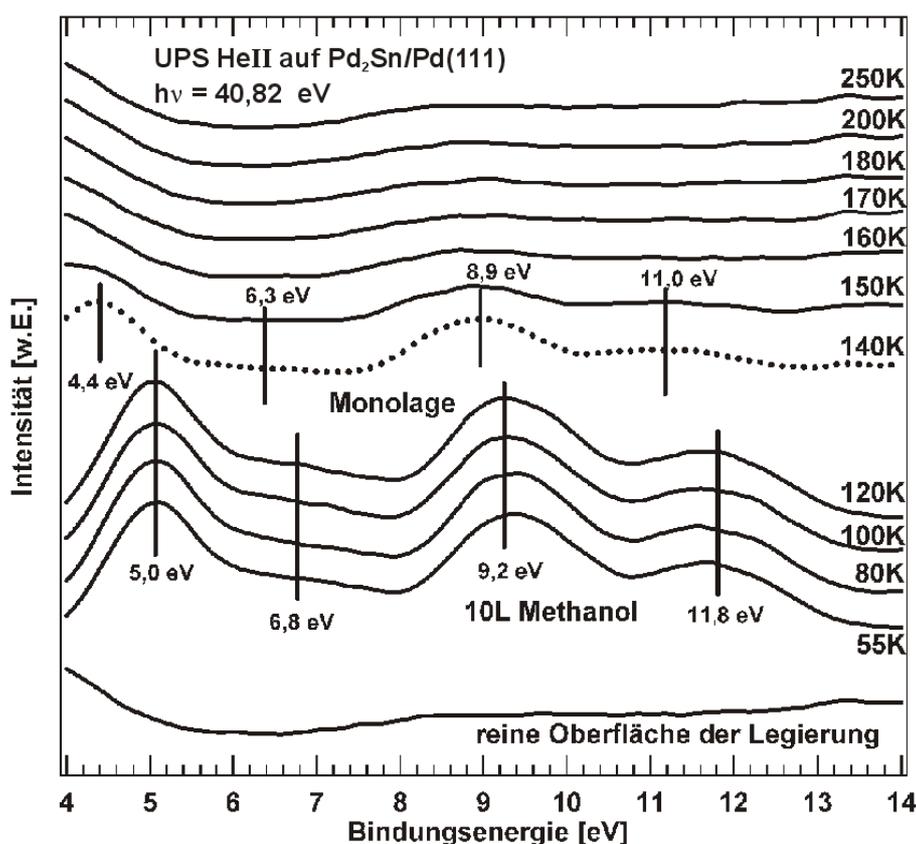


Abb. 7-9: He(II)-Temper­serie auf Pd₂Sn/Pd(111) nach Adsorption von 10L Methanol bei 55 K

7.3 Diskussion der Ergebnisse

Innerhalb der Legierungsoberfläche befinden sich in etwa 33% Zinnatome. LEED-Aufnahmen belegen in Form der beobachteten $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur die Stöchiometrie. Mit diesen Voraussetzungen ergibt sich für Methanol zwar die Möglichkeit, auf einem Palladiumatom, also on-top, zu adsorbieren, wobei der Wasserstoff der OH-Gruppe vermutlich keinen fcc- oder hcp-Platz (vgl. Abbildung 5-23) mehr einnehmen wird.

Die in der Oberfläche vorhandenen Zinnatome fungieren möglicherweise als Site-Blocker und zwingen das abgeklappte Wasserstoffatom der OH-Gruppe ebenfalls auf eine on-top Position. Da sich nun das Sauerstoff- und das Wasserstoffatom direkt über einem Palladiumatom befinden (ontop), resultiert daher

womöglich die Änderung der Bindungsenergie des nichtbindenden Elektronenpaars vom Sauerstoff (2a), bedingt durch Erhöhung des Abstandes vom Sauerstoffatom zur Legierungsoberfläche. Weiterhin scheint das Methanolmolekül aufgrund der im Radius deutlich größeren Zinnatome nicht nahe genug an die Oberfläche zu gelangen, um mit Palladiumatomen eine kovalente Bindung einzugehen. Zwangsläufig führt dies dann nur zu einer schwachen Wechselwirkung des Moleküls zur Oberfläche dieser Legierung (Physisorption).

Die Pd₂Sn/Pd(111)-Oberflächenlegierung mit $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur ist in der Reihe der verwendeten Oberflächen dieser Arbeit die inaktivste Oberfläche in Bezug auf die Wechselwirkung mit Methanol. Methanol ist auf dieser Oberflächenlegierung nach der Auswertung aller gewonnenen Daten so schwach gebunden, dass es bereits bei sehr niedrigen Temperaturen von 140 - 230 K vollständig intakt desorbiert.

UP-Daten untermauern diese Aussage, denn eine Gegenüberstellung der Werte in Tabelle 7-1 bringt zum Ausdruck, dass die sehr ähnlichen Werte für Mono- und Multilage auch hier eine Physisorption von Methanolmolekülen in der Monolage verdeutlichen. Nach TDS-Daten ist das Spektrum mit einer Vorbelegung von 1,5L Methanol dem Beginn der Multilage zuzuschreiben (s. Abb. 7-1). Folglich entspricht das Spektrum mit der Dosis 1L der Monolage Methanol auf dieser Oberflächenlegierung. Der Zerfall von Methanol kann auf dieser Legierung völlig ausgeschlossen werden.

8

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Zerfallsstudien von Methanol auf verschiedenen Oberflächen, insbesondere auf Palladium(111) und zwei unterschiedlich strukturierten Pd-Sn-Legierungen der $p(2 \times 2)$ - und der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur durchgeführt. Dabei war es ein Ziel, neben der Herstellung der beiden Legierungen und deren Charakterisierung, das anschließende Adsorptionsverhalten von Methanol auf den drei Oberflächen zu verstehen und zu deuten. Die vier angewandten Hauptmethoden UPS, LEED, AES und TDS an der UPS-Kammer wurden schließlich durch die gewonnenen IRRAS-Daten von Methanol auf Pd(111) an der „FTIR-Kammer“ maßgeblich ergänzt.

Die $p(2 \times 2)$ -Legierung benötigt zu ihrer Herstellung mehr Zinn als angesichts ihrer Stöchiometrie von Pd_3Sn zu erwarten wäre. Die für sie charakteristische $p(2 \times 2)$ -Struktur lässt sich auf zwei unterschiedlichen Wegen herstellen. Hier kann einmal die Deposition von Zinn bei einer Proben temperatur von 300 K bis zu einem Augerverhältnis von $\text{Sn/Pd} = 1:1$ erfolgen oder es besteht die Möglichkeit, die Probe auf 200 K zu kühlen, wobei hier ein Verhältnis der Augersignallintensitäten der beiden Elemente von 3:1 erforderlich ist. Der Zinn befüllte Verdampfer hat dabei eine Betriebstemperatur von 1090 K bei unterschiedlich langen Aufdampfzeiten für die gewünschte Zinnmenge. Bei einer gewählten Proben temperatur von 300 K während des Vorgangs, diffundieren bereits Zinnatome in das Palladiumvolumen hinein, womit die verschiedenen Intensitäten der Augersignale und die zwei Darstellungsmethoden dieser Oberflächenlegierung zu erklären sind. Womöglich dient das hineindiffundierte Zinn zur Stabilisierung der obersten gebildeten Lage der Legierung. Nach einem kurzen Heizen der zinnbedeckten Probe auf 750 K bildet sich schließlich die $\text{Pd}_3\text{Sn/Pd(111)}$ -Oberflächenlegierung aus.

Die $\text{Pd}_2\text{Sn/Pd(111)}$ -Oberflächenlegierung mit $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur wurde durch ein Intensitätsverhältnis der stärksten Übergänge von Palladium

und Zinn ($\text{Sn}_{433}/\text{Pd}_{333}$) von 2:5 und einem anschließenden Heizen der zinnbedeckten Probe auf 850 K hergestellt.

Methanol scheint nach den vorliegenden Erkenntnissen auf reinem Palladium(111) hauptsächlich in die zwei Bestandteile CO und H_2 zu zerfallen. Dies belegen TD-Spektren, in denen die Massen 28u und 2u nach Methanoladsorption aufgezeichnet wurden. Weiterhin ergibt sich aus den TDS-Daten die Desorption der Monolage Methanol bei 140 K Proben temperatur mit einer errechneten Desorptionsenergie von 0,36 eV. Ebenso wurde eine Desorption von intaktem Methanol bei einer Temperatur von 190 K mit einer Desorptionsenergie von 0,49 eV festgestellt. Nach den TD-Spektren wird eine Sättigung der Monolage mit 1,5L Methanol auf Pd(111) erreicht. Ein Zerfall des Moleküls tritt jedoch erst ein, nachdem etwa 1/3 Monolage Methanol (0,5L) bei 190 K die Oberfläche intakt verlassen hat. Erst nach dem Erreichen dieser Temperatur verdrängt die einsetzende Zerfallsreaktion koadsorbierten Wasserstoff von der Oberfläche, wie es ein H_2 -Desorptionsmaximum bei 265 K andeutet. Der restliche, durch Methanolzerfall aufgetretene Wasserstoff hat ein Desorptionsmaximum bei 300 K, welches mit zunehmender Methanolbelegung der Oberfläche zu kleineren Temperaturen verschiebt, was eine Reaktion zweiter Ordnung anzeigt. Die Wasserstoffdesorption ist dann nach einer Temperatur von 340 K abgeschlossen. Das ebenfalls mit TDS beobachtete Zerfallsprodukt CO entsteht beim Tempern einer mit Methanol bedeckten Oberfläche, wie Helium(II)-Spektren dokumentieren, bei 250 K und desorbiert bei 470 K. Ein zweiter, parallel zu dieser Reaktion ablaufender Mechanismus muss aber über einen anderen Weg als den Bruch der C-H- und O-H-Bindung verlaufen. Das Auftreten von zwei weiteren Desorptionsmaxima bei 510 K und 550 K in TD-Spektren der Masse 28u deutet auf die Rekombination von elementarem Kohlenstoff und Sauerstoff. Die durch C-O-Bindungsspaltung entstandenen CH-Fragmente deprotonieren, geben also nach und nach den Wasserstoff ab und es entsteht Kohlenstoff.

UPS-Daten geben einen Einblick in Orbitalenergien und damit die Bindungsverhältnisse von Methanol zur Palladium(111)-Oberfläche. Demnach ist Methanol innerhalb der Monolage über das $2a''$, also damit mit einem der nichtbindenden freien Elektronenpaare des Sauerstoffatoms an die Oberfläche gebunden. Darüber gibt die Änderung der relativen Orbitalabstände Auskunft, woraus auf eine schwache, aber dennoch kovalente Bindung zur Oberfläche geschlossen werden kann. Die Art des Adsorptionsplatzes wurde von Zhang et al. [ZHA01] als eine on-top Position berechnet. Hierbei bieten sich dem an den Sauerstoff gebundenen Wasserstoff zwei Möglichkeiten, ein hcp- oder ein fcc-3fach Muldenplatz, welche sich jedoch energetisch nur wenig voneinander unterscheiden. Die von Zhang et al. berechneten Energien dieser beiden Adsorptionsgeometrien werden durch die in dieser Arbeit gefundenen Desorptionsenergien weitestgehend untermauert. H_2O ($m/e = 18$) und Methan ($m/e = 16$) konnten, im Gegensatz zu anderen Arbeitsgruppen, nicht im Rahmen dieser Arbeit festgestellt werden.

Die Bestätigung, dass Methanol intakt auf der Oberfläche adsorbiert und sogar Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb einer geschlossenen Monolage ausbil-

det, zeigen die Messungen mit der Reflexionsinfrarotspektroskopie im UHV. Hier wurden die charakteristischen Schwingungen der Multilage bis herunter zur Monolage beobachtet. Für die physisorbierte Multilage findet sich eine O-H-Streckschwingung im Bereich von 3408 cm^{-1} , und für die chemisorbierte Monolage eine um 158 cm^{-1} verschobene Bande bei 3250 cm^{-1} . Dies bedeutet, dass die Moleküle nicht nur durch eine kovalente Bindung an die Oberfläche gebunden sind, sondern zusätzlich intermolekulare Wasserstoffbrücken zwischen den Methanolmolekülen existieren. Die anderen Schwingungen wie die asymmetrischen bzw. symmetrischen C–H-Valenz- und Deformations- ($2925 - 2860\text{ cm}^{-1}$) sowie die C–O-Valenz- und –äußerst wichtig– die O–H-Deformationsschwingung (1030 cm^{-1}) deuten ebenfalls auf ein intakt adsorbiertes Methanolmolekül hin. Der Zerfall von Methanol muss nach UPS, TDS und IRRAS-Messungen auf der reinen Pd(111)-Oberfläche in einem Temperaturbereich von 190 - 300 K stattfinden.

Ganz anders ist das Adsorptions- bzw. Desorptionsverhalten von Methanol auf den Legierungen. Die $p(2 \times 2)$ -Pd₃Sn-Oberflächenlegierung besitzt aufgrund ihrer Stöchiometrie und der Auswertung der durch LEED-Aufnahmen bestätigten Überstruktur immer noch einen 3fach-Pd-Muldenplatz. Trotzdem ist im Vergleich zur Adsorption von Methanol auf der reinen Palladiumoberfläche das Adsorptions- und Desorptionsverhalten des Moleküls hier ganz anders. D₂-TD-Spektren zeigten zunächst nach Adsorption von CD₃OD (D₄-Methanol) geringe Mengen entstandenes Deuterium, woraus auf eine nicht ganz perfekt ausgebildete $p(2 \times 2)$ -Legierung geschlossen werden kann. Auf unlegierten Stellen fragmentiert das CD₃OD nach dem Hochheizen der Probe in geringer Konzentration wie auf reinem Palladium. Das Molekül CO mit der Masse 28u konnte weder aus TDS-Untersuchungen noch aus UPS-Messungen ermittelt werden. D₄-Methanol desorbiert aus Multi- und Monolage vollständig in einem Temperaturbereich von 140 - 200 K intakt von der $p(2 \times 2)$ -Oberfläche. Die Multilage desorbiert dabei, wie auch auf der reinen Pd(111)-Oberfläche, bei 140 K und die Monolage ab einer Temperatur von 160 K. Die nach Redhead abgeschätzten Desorptionsenergien liegen für die Monolage bei 0,42 eV und für die Multilage bei 0,36 eV. Dabei spricht besonders die geringe Desorptionenergie von 0,42 eV der Monolage für eine schwache Bindung des Moleküls zur Oberfläche der $p(2 \times 2)$ -Legierung. Auf der reinen Palladiumoberfläche wurde der etwas höhere Wert 0,49 eV gefunden. Aus UPS-Messungen konnte ebenfalls eine schwache Wechselwirkung von D₄-Methanol zur $p(2 \times 2)$ -Legierungsoberfläche festgestellt werden. Ein Vergleich aller Energieabstände zwischen den Orbitalen der in der Monolage gebundenen Moleküle mit denen einer Multilage Methanol auf Pd(111) verdeutlicht hier eine Physisorption. Auch die Adsorption von CO auf dieser Legierungsfläche zeigt einen starken elektronischen Einfluss der Zinnatome und damit verbunden eine Physisorption der CO-Moleküle.

Schließlich zeigen Messungen auf der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Pd₂Sn-Oberflächenlegierung, die nicht mehr über 3fach-Pd-Muldenplätze verfügt, dass auch hier Methanol in der Monolage ebenfalls nur physisorbiert. Die nach Redhead abgeschätzten Desorptionsenergien liegen nach den TDS-Messungen auf der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Oberflächenlegierung für die Multilage bei 0,36 eV und für die Monolage bei 0,41 eV. Damit ist die Desorptionsenergie der Methanolmonolage auf dieser Legierung nochmals geringer und damit die Bindung zur Oberfläche schwächer als auf der $p(2 \times 2)$ -Legierung.

Die Kombination aus fehlendem 3fach-Pd-Muldenplatz und elektronischem Einfluss, den die Zinnatome innerhalb der Oberfläche ausüben, lässt den Schluss zu, dass Methanol keine kovalente Bindung mehr mit der Oberfläche auf den ausschließlich vorhandenen Palladium ontop- oder Brückenplätzen eingeht. Vielmehr desorbiert Methanol vollständig und intakt von dieser Legierungsoberfläche bei Temperaturen zwischen 140 K und 230 K. Auch mit Hilfe von UPS konnte kein Zerfall festgestellt werden. Es zeigen sich keinerlei Anzeichen einer Bildung von CO als Zerfallsprodukt.

Zusammenfassend kann damit festgestellt werden, dass zulegiertes Zinn die Adsorptionseigenschaften und das katalytische Verhalten einer Pd(111)-Oberfläche gegenüber Methanol dramatisch verändert. Mit zunehmendem Sn-Gehalt bzw. abnehmendem Pd-Gehalt der Oberfläche nimmt die Wechselwirkungsstärke stark ab. Während auf der reinen Pd(111)-Oberfläche noch eine schwache Chemisorption vorliegt, ist Methanol an beiden untersuchten Pd-Sn-Oberflächenlegierungen nur noch physisorbiert.

Literaturverzeichnis

- [ABD05] I.M. Abdulagatov, N.G. Polikhronidi, A. Abdurashidova, S.B. Kiselev and J.F. Ely, *International Journal of Thermophysics*, Vol. 26, No. 5, 2005
- [AND85] O. Andersen, O. Jepsen, D. Glötzel, *Highlights of Condensed Matter Theory*, Corso Soc. Italiana di Fisica Bologna p. 59 (1985)
- [ATK87] P.W. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft, 3. Auflage Heidelberg (1987)
- [AUG25] P. Auger, *J. Phys. Radium* 6 (1925) 205
- [BED88] B. Beden, C. Lamy, *Spectroelectrochemistry - Theory and Practice*, R. J. Gale (Hrsg.), Plenum Press, New York, 1988
- [BOE88] F.R. de Boer, R. Boom, W.C.M. Mattens, A.R. Miedema, A.K. Niessen, *Cohesion in Metals - Transition Metal Alloys*, North-Holland Physics Publishing a Division of Elsevier Science Publishers B.V, Amsterdam, 1988
- [BOU98] B. Bourguignon, S. Carrez, B. Dragnea, H. Dubost, *Surf.Sci.* 418 (1998) 171–180
- [BRE02] J. Breitbach, *Dissertation*, Universität Bonn (2002)
- [CAR99] S. Carrez, B. Dragnea, W.Q. Zheng, H. Dubost, B. Bourguignon, *Surf. Sci.* 440 (1999) 151–162
- [CAS92] G.R. Castro, U. Schneider, H. Busse, T. Janssens, K. Wandelt, *Surf. Sci.* 269/270 (1992) 321-325
- [CHE95] J.-J. Chen, Z.-C. Jiang, Y. Zhou, B.R. Chakraborty, N. Winograd, *Surf. Sci.* 328 (1995) 248-262
- [CHR82] K. Christmann and J.E. Demuth, *J. Chem. Phys.* 76 (1982) 6308, 6318
- [CUB98] M.L. Cubeiro, J.L.G. Fierro, *Applied Catalysis A: General* 168 (1998) 307–322

- [DAV78] L.E. Davis, N.C. MacDonald, P. W. Palmberg, G. E. Riach, R. E. Weber, Handbook of Auger Electron Spectroscopy, Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corp. (1978)
- [DRÄ98] M. Dräger, Dissertation, Universität Bonn (1998)
- [EIN05] A. Einstein, Ann. Phys. Leipzig 17 (1905) 132
- [ERT85] G. Ertl, J. Küppers, Low Energy Electrons and Surface Chemistry, 2. Auflage VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1985
- [FAL77] J. L. Falconer, R. J. Madix, J. Catal. 48 (1977) 262
- [FRA96] S.M. Francis, J. Cornaille, D.W. Goodman, M. Bowker, Surf. Sci. 364 (1996) 30–38
- [GRI86] Griffith, de Haseth, Fourier Transform Infrared Spectrometry in Chemical Analysis, Vol. 83, Wiley Interscience, New York 1986
- [GÜN96] H. Günzler, H.M. Heise, IR-Spektroskopie, VCH-Wiley, Weinheim 1996
- [HAM00] B. Hammer, J. K. Nørskov, Advances in Catalysis 45 (2000) 71
- [HAM02] G. Hamm, Dissertation, Universität Bonn (2002)
- [HAM04] G. Hamm, T. Schmidt, J. Breitbach, D. Franke, C. Becker, K. Wandelt, Surf. Sci. 562 (2004) 170–182
- [HEN94] M. Henzler, W. Göpel, Oberflächenphysik des Festkörpers, 2. Auflage, Teubner Studienbücher, Stuttgart (1994)
- [HES95] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, „Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie“, 5. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York 1995
- [HOL85] F.A. Holleman, N. Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 100. Auflage, Walter de Gruyter (1985)
- [JOR74] W.L. Jorgensen und L. Salem, Orbitale Organischer Moleküle, Verlag Chemie, Weinheim 1974

- [KAI04] V.V. Kaichev, M. Morkel, H. Unterhalt, I.P. Prosvirin, V.I. Bukhtiyarov, G. Rupprechter, H.J. Freund, *Surf. Sci.* 566-568 (2004) 1024–1029
- [KIM81] K. Kimura, S. Katsumata, Y. Achiba, T. Yamazaki, S. Iwata, *Handbook of HeI Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules*, Holsted, New York 1981
- [KNI 59] J.R. Knight, D.W. Rhys, *J. Less-Common Metals*, Vol. 1 (1959)
- [LEE97] A.F. Lee, C. J. Baddeley, M. S. Tikhov, R. M. Lambert, *Surf. Sci.* 373 (1997) 195–209
- [LEI00] F. P. Leisenberger, G. Koller, M. Sock, S. Surnev, M.G. Ramsey, F.P. Netzer, B. Klötzer, K. Hayek, *Surf. Sci.* 445 (2000) 380–393
- [LEN00] M. Lennartz, *Dissertation Universität Bonn* (2000)
- [LOU78] S.G. Louie, *Phys. Rev. Lett.* 40 (1978) 1525
- [MAJ85] V. Majer, V. Svoboda, *Enthalpies of Vaporization of Organic Compounds*, Blackwell Scientific Publications, Oxford p. 300 (1985)
- [MAV98] M. Mavrikakis, M. Barteau, *J. Mol. Catal. A.*, 1998, **131**, 135
- [RED62] P. Redhead, *Vacuum* 12 (1962) 203
- [REB91] M. Rebholz, N. Kruse, *J. Chem. Phys.* 1991, **95**, 7745
- [ROE95] *CD Römpp Chemie Lexikon -Version 1.0*, Stuttgart/ New York, Georg Thieme Verlag 1995
- [RUP04] G. Rupprechter, *Ann. Rep. Prog. Chem., Sect. C* 2004, **100**, 237–311
- [PRI78] J. Pritchard, in „*Chemical Physics of Solids and Their Surfaces*“, *Specialist Periodical Reports Vol. 7*, The Chemical Society, London 1978
- [SCH00] B. Schaefer, *Dissertation, Universität Bonn* (2000)
- [SCH02] S. Schauer mann, J. Hoffmann, V. Johánek, J. Hartmann, J. Libuda, H.-J. Freund, *Catal. Lett.*, 2002, **84**, 209

- [SCH03] R. Schenach, A. Eichler, K.D. Rendulic, *J. Phys. Chem. B* (2003), 107, 2552–2558
- [SEI00] A.P. Seitsonen, Y.D. Kim, S. Schwegmann, H. Over, *Surf. Sci.* 468 (2000) 176–186
- [SHI03] T. Shimanouchi, „Molekular Vibrational Frequencies“ in NIST Chemistry Web-Book, NIST Standard Reference Database Number 69, Eds.P.J. Linstrom and W.G. Mallard, March 2003, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899
- [TER90] Y. Teraoka, *Surf. Sci.* 235 (1990), 249
- [WAN84] K. Wandelt, J. E. Hulse, *J. Chem. Phys.* 80 (1984) 1340
- [WAN87] K. Wandelt, in „Thin Metal Films and Gas Chemisorption“, *Studies in Surface Science and Catalysis* 32 (1987) 280
- [WAN90] K. Wandelt, in „Chemistry and Physics of Solid Surfaces VIII“, *Springer Series in Surface Science*, Vol. 22 (1990) 289, Springer Verlag, Heidelberg
- [WEI88] J. Weidlein, U. Müller, K. Denicke, *Schwingungsspektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York
- [ZHE03] T. Zheng, W.T. Tysoe, H.C. Poon, D.K. Saldin, *Surf. Sci.* 543 (2003)19-28
- [ZHA01] C. J. Zhang, P. Hu, *J. Chem., Phys.*, 115 (2001), 7182

Danksagung

Mein Dank gilt allen, die an mich geglaubt und zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben,

Herrn Prof. Dr. Klaus Wandelt für seine hervorragende, intensive, fruchtbare Zusammenarbeit und die Möglichkeit die Arbeit in seiner Abteilung anzufertigen,

Herrn Prof. Dr. Moritz Sokolowski, Herrn Prof. Dr. Siegfried Waldvogel und Herrn Prof. Dr. Karl Maier für die freundliche Übernahme der Koreferate,

Herrn Dieter Gauer für seine Tipps im Umgang mit Drehschieberpumpen und seinem damit verbundenen stets 100% igen Einsatz bei der Reparatur der Vorpumpen,

Herrn Karl-Heinz Langen für die musikalische Untermalung beim Anpunkten der Filamente,

allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe, die für eine angenehme Arbeitsatmosphäre gesorgt haben,

meiner Frau Christine für die Korrektur dieses Manuskripts und für unsere drei goldigen, süßen Sonnenscheine,

meinen drei Töchtern Luisa, Letizia und Lena für die Lebensfreude und Fröhlichkeit in den vielen nervigen Stressphasen,

den Mitarbeitern der Feinmechanischen und Elektronischen Werkstätten, besonders Herrn Peter Königshoven, Herrn Rolf Backhausen und Herrn Martin Böhmer, die selbst bei alltäglichen Problemen eine effektive, unkomplizierte Lösung fanden.

Ein liebevoller und ganz besonderer Dank gilt meiner gesamten Familie, Mama Ulla, Papa Lothar, Schwester Marion, Stefan, Maximilian, Felix und Oma Loni, die mich auf unterschiedlichste Weise motiviert haben NIEMALS aufzugeben. DANKE.

Studium und Promotion

• Tutorentätigkeit:

SS 98 – WS 05/06 Betreuung von Studenten in Praktika und Seminaren (Organische, Anorganische und Physikalische Chemie)

• Wissenschaftliche Tätigkeit:

Juli 2001 – Februar 2005 Betreuung und Einarbeitung von Diplomanden an Versuchsapparaturen

Mai 2001 – Juni 2002 Stipendiat bei der German-Israeli Foundation for Scientific Research and Development (G.I.F.)

Seit Juli 2002 – Februar 2006 Angestellt als Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Theoretische und Physikalische Chemie Universität Bonn
Selbständig durchgeführte Forschungstätigkeit im Rahmen der Promotion und Anfertigung einer Dissertation

Februar 2004 Kooperation mit dem **Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS)** und Messungen am Synchrotron (ESRF) in Grenoble

• Publikationen:

März 2001 Vortrag auf der Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft (DPG) in Hamburg

März 2003 Posterpräsentation auf der Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Dresden

September 2003 Vortrag auf der European Conference on Surface Science (ECOSS) in Prag

2004 G. Hamm, T. Schmidt, J. Breitbach, D. Franke, C. Becker, K. Wandelt, *Surface Science* 562 (2004), 170-182