

Christian Breinlich

**Entstehung, Charakterisierung und
katalytische Eigenschaften binärer
Oberflächenlegierungen**

**Entstehung, Charakterisierung und
katalytische Eigenschaften binärer
Oberflächenlegierungen**

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Christian Martin Breinlich

aus Bonn

Bonn 2009

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

| | |
|------------------------|-------------------------|
| Erster Gutachter: | Prof. Dr. K. Wandelt |
| Zweiter Gutachter: | Prof. Dr. M. Sokolowski |
| Fachnaher Gutachter: | Prof. Dr. S. Höger |
| Fachfremder Gutachter: | PD Dr. R. Vianden |

Tag der Verteidigung: 26.08.2009

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

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|-------|---|----|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 2 | Experimenteller Aufbau | 5 |
| 2.1 | Das Tieftemperatur-STM | 5 |
| 2.2 | Die UPS-Kammer | 6 |
| 2.3 | Die HREELS-Kammer | 6 |
| 3 | Messmethoden | 9 |
| 3.1 | Das Rastertunnelmikroskop (STM) | 9 |
| 3.2 | Thermische Desorptionsspektroskopie (TDS) | 17 |
| 3.3 | Hochaufgelöste Elektronenenergieverlustspektroskopie (HREELS) | 19 |
| 3.4 | Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) | 22 |
| 3.5 | Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) | 24 |
| 3.6 | Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS) | 25 |
| 4 | Binäre PtCu/Cu(111)-Legierungen | 29 |
| 4.1 | Literaturüberblick | 30 |
| 4.2 | Epitaxie von dünnen Pt-Filmen auf Cu(111) | 32 |
| 4.2.1 | Nukleationstheorie | 33 |
| 4.2.2 | Wachstum von Pt-Filmen auf Cu(111) | 39 |
| 4.2.3 | Die Inselformen von Pt-Inseln auf Cu(111) | 44 |
| 4.3 | CuPt/Cu(111)-Oberflächenlegierungen | 50 |
| 4.3.1 | Allgemeine Eigenschaften binärer Oberflächenlegierungen | 50 |
| 4.3.2 | Das Volumenphasendiagramm für Pt/Cu | 54 |
| 4.3.3 | STM-Experimente zur Legierungsbildung von Pt/Cu(111) | 56 |
| 4.3.4 | CuPt/Cu(111)-Legierungen: Ein Gesamtbild | 60 |
| 4.4 | Adsorption und Oxidation von CO auf CuPt-Legierungen | 64 |
| 4.5 | Zusammenfassung | 67 |
| 5 | Hydrierung von Butadien auf Pd- und Pt-Oberflächen | 71 |
| 5.1 | Literaturüberblick | 71 |
| 5.2 | Herstellung von PtSn/Pt(111)-Oberflächenlegierungen | 75 |
| 5.3 | Herstellung von PdSn/Pd(111)-Oberflächenlegierungen | 79 |

| | |
|---|-----|
| 5.4 Die Adsorption von Ethen und CO auf den Legierungsflächen | 85 |
| 5.5 Butadienhydrierung auf Pd(111) und Pt(111) | 91 |
| 5.6 Butadienhydrierung auf PtSn/Pt(111)-Legierungen | 105 |
| 5.7 Butadienhydrierung auf PdSn/Pd(111)-Legierungen | 111 |
| 5.8 Zusammenfassung und Diskussion | 119 |
| 6 Zusammenfassung | 123 |
| 7 Bibliographie | 127 |

Liste der verwendeten Abkürzungen

| | |
|--------|--|
| AES | <i>Auger electron spectroscopy</i> |
| DFT | <i>density functional theory</i> |
| GC | Gaschromatographie |
| HOMO | <i>highest occupied molecular orbital</i> |
| HREELS | <i>high resolution electron energy loss spectroscopy</i> |
| IRAS | <i>infrared reflection absorption spectroscopy,</i> |
| L | Langmuir [10^{-6} torr s] |
| LEED | <i>low energy electron diffraction</i> |
| LEIS | <i>low energy ion scattering</i> |
| LDOS | <i>local density of states</i> (lokale Zustandsdichte) |
| LUMO | <i>lowest unoccupied molecular orbital</i> |
| MEIS | <i>medium energy ion scattering</i> |
| ML | Monolagen |
| NEXAFS | <i>near edge x-ray adsorption fine structure</i> |
| PES | Photoelektronenspektroskopie |
| SCLS | <i>surface core level shift</i> |
| STM | <i>scanning tunneling microscopy</i> |
| STS | <i>scanning tunneling spectroscopy</i> |
| TDS | Thermische Desorptionsspektroskopie |
| TS | <i>transient state</i> |
| UHV | Ultrahochvakuum |
| UPS | Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie |
| XPS | <i>x-ray photoelectron spectroscopy</i> |
| XPD | <i>x-ray photoelectron diffraction</i> |

1. Einleitung

Die Heterogene Katalyse ist aus der modernen industriellen Chemie nicht mehr wegzudenken. Sie ist heute nicht nur bedeutsam für die effiziente Synthese chemischer Stoffe, sondern wird auch immer wichtiger für eine nachhaltige, umweltschonende Chemie. Der Dreiwegekatalysator im Auto zum Beispiel und die Abgasreinigung in der Industrie sind in den letzten Jahren Standard geworden. Die Katalyse ist eine chemische Teildisziplin, in der die praktische Anwendung dem fundamentalen wissenschaftlichen Verständnis immer vorausgeeilt ist. Das Phänomen der Katalyse ist seit dem frühen neunzehnten Jahrhundert bekannt¹ und wurde z.B. von Davy bei der Entwicklung von Sicherheitslampen für den Bergbau beobachtet. Er beobachtete um 1820, dass Platinoberflächen in hohem Maße die Oxidation von Wasserstoff zu Wasser beschleunigen. 1835 wurde dann von Berzelius der Begriff der Katalyse geprägt. Trotz eines eher phänomenologischen Verständnisses kam es mit zunehmender Industrialisierung im 20. Jahrhundert zur Entwicklung einer Vielzahl von technischen Verfahren, die auf heterogener Katalyse beruhen. Bahnbrechend war hier sicher die Synthese von Ammoniak aus den Elementen unter hohem Druck auf Eisenkatalysatoren von Fritz Haber und die technische Umsetzung dieses Verfahrens durch Carl Bosch (*Haber-Bosch-Prozess*). Andere bedeutende Verfahren sind das Kontaktverfahren zur Herstellung von Schwefelsäure, sowie der Ostwald-Prozess zur Oxidierung von Ammoniak zu Stickoxiden als Grundprozess der Salpetersäureherstellung. In der organischen Chemie wurden in der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts die Fischer-Tropsch-Synthese zur Herstellung von synthetischen Treibstoffen durch Kohlevergasung, verschiedene für die Petrochemie wichtige katalytische Crackprozesse, sowie das Ziegler-Natta-Verfahren zur Polymerisierung von Olefinen entwickelt. Alle diese Entwicklungen entstanden auf Basis eines eher empirischen, auf einfachen makroskopischen Modellen basierendem, Verständnisses der Katalyse. Aber auch auf akademischer Ebene machte die Katalyse im 20. Jahrhundert erhebliche Fortschritte, wodurch sicher auch die praktischen Entwicklungen stimuliert wurden. Aufbauend auf der durch die Forscher im 19. Jahrhundert ausformulierten Statistischen Thermodynamik gelang es Langmuir, Hinshelwood, Sabbatier, Rideal und später Polyani kinetische Konzepte für Adsorptions- und Reaktionsmechanismen auf Oberflächen zu formulieren. Katalysatorforschung war damit dann für lange Zeit in erster Linie kinetische Forschung, da für ein detaillierteres Verständnis der Bindungs- und Reaktionsmechanismen noch die notwendigen experimentellen Methoden fehlten. Durch die Entwicklung von Transistoren und Integrierten Schaltkreisen in den fünfziger Jahren entwickelte sich, zunächst als Teilgebiet der Festkörperphysik, die Oberflächenforschung (*surface science*). Sie beschäftigt sich mit den physikalischen und chemischen Eigenschaften von Oberflächen, sowie deren gezielter Herstellung. Durch das rasche Wachstum der Halbleiterindustrie wurden die dafür notwendigen Ultrahochvakuumapparaturen und spektroskopischen Methoden immer weiter

¹ Einen guten aktuellen konzeptionellen, sowie historischen Überblick über Heterogene Katalyse bieten z.B. die Monographien von THOMAS UND THOMAS (1997), SOMORJAI (1994) und CHORKENDORFF UND NIEMANTSVERDRIET (2003).

1. Einleitung

verfeinert und kommerziell verfügbar gemacht. Daher wurden dann in den siebziger Jahren diese Methoden auch eingesetzt, um Adsorption, Oberflächenchemie und Katalyse auf atomarer Ebene zu erforschen. Einer der Pioniere dieser Disziplin ist Gerhard Ertl, der dafür im Jahre 2007 auch mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet wurde. Als einen seiner wichtigsten Beiträge wird die Aufklärung des Mechanismus des Haber-Bosch-Prozesses mittels *surface science-Methoden* gesehen. Die Philosophie des *surface science-Ansatzes* ist es, einzelne Schritte des realen Katalysezyklus, wie Adsorption, Oberflächendiffusion, Reaktion und Desorption auf idealen Modelloberflächen zu untersuchen. In der Regel werden hier Einkristallobersflächen verwendet, deren Struktur auf atomarer Ebene definiert und bekannt ist. Ertl und seine Mitarbeiter waren die Ersten, die solche Modellsysteme systematisch zum Verständnis eines realen Systems verwendet haben.²

Beim realen Haber-Bosch-Verfahren werden Eisenpartikel verwendet, die zusammen mit Kaliumhydroxid auf Aluminiumoxid geträgert sind. Aus kinetischen Untersuchungen war klar, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Ammoniaksynthese die Spaltung der Dreifachbindung im N_2 ist. Ertl und seine Mitarbeiter untersuchten daher als Modell für diesen Reaktionsschritt die Adsorption von Stickstoff auf einkristallinen Eisenoberflächen. Sie konnten zeigen, dass Stickstoff auf verschiedenen kristallographischen Eisenoberflächen adsorbiert und dissoziiert werden kann, und die Struktur und den Mechanismus dieser Stickstoffadsorption beschreiben. Für den in der Synthese nachfolgenden Reaktionsschritt, die Rekombination von atomarem Wasserstoff und atomarem Stickstoff zu Ammoniak, wählten sie den umgekehrten Weg als Modellreaktion und studierten den Zerfall von Ammoniak auf einkristallinen Eisenoberflächen. Aus all diesen Einzeldaten konnte ein Mechanismus der Ammoniaksynthese nebst Energiediagramm formuliert werden, der mit den empirischen Daten des realen Katalysators gut übereinstimmt. Um die Akzeptanz dieser Modellexperimente weiter zu erhöhen und ihre praktische Relevanz zu untermauern, wurden von Ertl und seinen Mitarbeitern auch Messungen an realen Katalysatoren vorgenommen. Es wurde mittels Auger-Elektronen-Spektroskopie die Zusammensetzung dieser Katalysatoren vor und nach der Reaktion gemessen und es konnte u.a. adsorbierter elementarer Stickstoff nachgewiesen werden. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die Katalysatoren unter Normalbedingungen eine recht komplexe Zusammensetzung besitzen, unter Reaktionsbedingungen die Oberfläche jedoch überwiegend aus Eisen und Kalium besteht. Der empirische Befund, dass Kalium die Aktivität des Katalysators erhöht, konnte auch durch ein entsprechendes Modellexperiment im UHV erklärt werden. Durch Adsorption von Kalium auf einer einkristallinen Eisenoberfläche wird die elektronische Struktur der Oberfläche verändert, da es zu einem Ladungstransfer vom Kalium zum Eisen kommt. Dadurch sinkt die Energiebarriere zur Dissoziation des Stickstoffs, was die Aktivität der Oberfläche erhöht. Für die praktische Relevanz dieser Modellstudien ist es wichtig, zu klären, ob und wie die daraus gewonnenen Erkenntnisse auf reale Katalysatoren übertragen werden

2 Ein Überblick über Ertls wissenschaftliches Wirken mit einer umfassenden Literaturliste bietet eine Publikation der ROYAL SWEDISH ACADEMY OF SCIENCES (2007) anlässlich der Nobelpreisverleihung. Der gegenwärtige inhaltliche und methodische Stand der Oberflächenchemie ist in zwei Übersichtsartikeln von ZAERA (2001,2006) zusammengefasst.

können. Das größte Problem der UHV-Studien liegt darin, dass meistens die Triebkraft zum Ablauf der eigentlichen Reaktion fehlt. Durch den niedrigen Druck begünstigt das Gas-Adsorbat-Gleichgewicht eine frühzeitige Desorption der Komponenten, so dass oft entweder nur intakte Desorption oder, insbesondere bei Kohlenwasserstoffen, ein Zerfall beobachtet werden kann. Bei höheren Drücken kommt es in Folge einer Verschiebung des Gas-Adsorbat-Gleichgewichts zu einer höheren Bedeckung der Oberfläche, woraus andere Adsorptionsgeometrien, -energien und -mechanismen resultieren können. So ist die Übertragung der Modellexperimente vom UHV auf reale Verhältnisse (das Überbrücken des *pressure gap*) nicht immer ganz einfach. Aus diesem Grund sind in den letzten Jahren hierzu auch viele experimentelle Arbeiten publiziert worden. Dabei wird im Allgemeinen zwischen anspruchsvollen Reaktionen wie CO-Oxidation oder Haber-Bosch-Verfahren, die bei hohen Drücken und Temperaturen ablaufen, und weniger anspruchsvollen Reaktionen, wie z.B. der Hydrierung von Kohlenwasserstoffen, die schon bei Raumtemperatur und Normaldruck stattfinden (ZAERA 2001) unterschieden. Bei den anspruchsvollen Reaktionen ist die Oberfläche mit einer kleinen Konzentration an stark gebundenen Spezies bedeckt und die Ergebnisse der UHV-Experimente lassen sich leicht auf die Verhältnisse unter hohem Druck übertragen. Bei den weniger anspruchsvollen Reaktionen ist dies oft nicht ganz so leicht, da es z.B. für Kohlenwasserstoffe oft bedeckungsabhängig sehr viele verschiedene Adsorptionsmodi mit sehr unterschiedlichen Bindungsenergien gibt, so dass hier bei höheren Drücken andere Adsorptionsmodi und Reaktionsmechanismen dominieren als im UHV.

Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung der Hydrierung von 1,3-Butadien auf Palladium- und Platinkatalysatoren. In der industriellen Praxis werden hier meist Katalysatoren aus Palladium- oder Platinnanopartikeln verwendet, die auf einer inerten Oxidoberfläche geträgert sind. Empirisch zeigt sich hier, dass Palladium wesentlich selektiver ist und in erster Linie 1-Buten und nur wenig 2-Buten und sehr wenig Butan produziert. Im Gegensatz dazu entstehen auf Platin wesentlich mehr Butan und 2-Buten. Als Modellkatalysatoren werden hier die Pt(111)- und die Pd(111)-Oberfläche gewählt. Diese Systeme erweisen sich als Glücksfall, da die Hydrierung auch unter UHV-Bedingungen beobachtet werden kann und so an diesen Oberflächen Adsorption und Reaktion des Butadiens genau studiert werden können. Zusätzlich existieren bereits theoretische DFT-Rechnungen (*density functional theory*) zur Adsorptionsgeometrie und zu verschiedenen Reaktionsmechanismen, die die Interpretation der experimentellen Daten erleichtern und einen tiefen Einblick in die Oberflächenchemie des Butadiens ermöglichen. Da es auch bereits Reaktionsdaten aus Hochdruckexperimenten gibt, gelingt es ein umfassendes Bild der Reaktion zu zeichnen und die Ergebnisse auch auf reale Systeme zu übertragen. Das sehr gut untersuchte und verstandene Modellmolekül Ethen ist ebenfalls sehr hilfreich zum Verständnis des in vielerlei Hinsicht ähnlichen Butadiens. Durch Legieren der Platin- bzw. Palladiumoberflächen mit Zinn lassen sich eine Reihe hochgeordneter binärer Legierungen herstellen. Auf diesen Oberflächen lassen sich dann gezielt die Auswirkungen von Veränderungen der Morphologie und der elektronischen Struktur der Oberflächen auf die Adsorption und Reaktivität untersuchen. Für die UHV-Experimente wird eine Kombination

1. Einleitung

aus Thermischer Desorptionsspektroskopie und Schwingungsspektroskopie verwendet. Zusammen mit den theoretischen DFT-Rechnungen zur Adsorption und der Möglichkeit, Schwingungsspektren von verschiedenen adsorbierten Spezies zu berechnen, ist dies ein sehr moderner Ansatz, der eine tiefgehende Analyse des Systems ermöglicht. Die Butadienhydrierung ist im Kapitel 5 der Arbeit dargestellt. Bei der Interpretation der Daten wird versucht, ein möglichst allgemeines Konzept zu finden, das den Zusammenhang zwischen Eigenschaften der Oberfläche, Adsorptionsgeometrie, Aktivität und Selektivität erfasst.

Das vierte Kapitel beschäftigt sich mit binären Kupfer-Platin-Legierungen. Diese haben zwar auch katalytische Relevanz, z.B. in der CO-Oxidation, der Schwerpunkt der Arbeiten dieses Kapitels liegt aber auf der Herstellung und den Eigenschaften der Legierungen selber. Es ist daher ein etwas allgemeineres Thema, das auch für die Nano- und Halbleitertechnik relevant ist. Dazu werden das Wachstum dünner Platinfilme auf einem Cu(111)-Kristall und die anschließende Legierungsbildung untersucht. Die Eigenschaften dieser dünnen Legierungsfilm werden dann mit den Eigenschaften von Oberflächen von CuPt-Volumenlegierungen verglichen. Der Schwerpunkt liegt dabei auf der Untersuchung der Struktur der Oberfläche und auf der Thermodynamik und der Kinetik von Wachstum und Legierungsbildung von binären Systemen. Es kann gezeigt werden, dass es schwer ist, hochgeordnete, thermisch stabile Legierungen zu erzeugen, und dass diese nur unter sehr engen Rahmenbedingungen stabil sind. Kenntnisse über die Eigenschaften von Legierungssystemen sind nicht nur zur Erzeugung von geordneten Legierungen für katalytische Modellstudien wichtig, sondern auch zum Verständnis realer Katalysatoroberflächen, die ja meist aus mehreren Komponenten bestehen. Unter Betriebsbedingungen sind diese oft hohen Temperaturen ausgesetzt, was zu einer Veränderung der Oberflächenmorphologie und -zusammensetzung durch Diffusion und Segregation führen kann. Diese Veränderungen beeinflussen in der Regel die Reaktivität der Oberflächen und lassen, wenn sie irreversibel sind, den Katalysator altern und führen zu dessen Deaktivierung. Dieser Prozess ist natürlich in der Regel unerwünscht, daher ist auch die Materialwissenschaft der Oberfläche ein wichtiges Thema für die Herstellung von Katalysatoren. Es wird an Hand der Messdaten versucht, Prozesse wie epitaktisches Wachstum, Diffusion und Legierungsbildung durch möglichst allgemeine qualitative und quantitative Modelle zu beschreiben.

Das zweite Kapitel enthält eine kurze Beschreibung der verwendeten experimentellen Apparaturen. Da diese schon oft beschrieben wurden und die UHV-Technik sich mittlerweile zu einer Standardtechnik entwickelt hat, ist dieser Abschnitt unter Verweis auf entsprechende Literatur bewusst kurz gehalten. In Kapitel 3 erfolgt dann eine fundierte physikalische Beschreibung der verwendeten spektroskopischen Methoden. Diese Beschreibung erfolgt ausführlicher, da ein tief gehendes Verständnis der Methoden für einen optimalen Einsatz und eine optimale Interpretation der Daten wichtig ist. Im sechsten Kapitel werden die gewonnenen Ergebnisse dann nochmals abschließend zusammengefasst.

2. Experimenteller Aufbau

Die experimentellen Messungen in dieser Arbeit wurden an drei verschiedenen Ultrahochvakuum(UHV)-Kammern durchgeführt, die jeweils nach der vorhandenen Hauptmessmethode benannt sind. Die Experimente zu den CuPt-Legierungen in Kapitel 4 wurden am Tieftemperatur-STM durchgeführt. Die UPS- und TDS-Messungen zu den Butadienexperimenten wurden an der UPS-Kammer und die ergänzenden HREELS-Studien an der HREELS-Kammer durchgeführt. Alle Kammern sind in ihren technischen Details schon mehrfach beschrieben worden, so dass die folgende Darstellung sich auf eine kurze Zusammenfassung beschränkt.

2.1 Das Tieftemperatur-STM

Das Tieftemperatur-STM (TT-STM) wurde im Arbeitskreis in einem modifizierten Design nach Wilson Ho (Ho 1999) aufgebaut und ist ausführlich in der Dissertation DEGEN (2005) beschrieben. Kernstück ist ein STM im „Beetle“-Design nach BESOCKE (1987). Dieser Typ besteht aus einem zentralen Scanpiezo und drei äußeren Piezos, auf denen die Probe mit der zu messenden Oberfläche nach unten zeigend ruht. Der Probenkristall selber ist in einem Molybdänlaufring mit drei angeschrägten Laufflächen befestigt. Durch entsprechendes Ansteuern der x- und y-Elektroden der drei Aussenpiezos kann die Probe sowohl lateral bewegt als auch gedreht werden. Durch die schrägen Rampen des Laufrings kann so eine Grobannäherung der Probe an die Spitze erfolgen. Die Spitzen werden elektrochemisch aus 0,5 mm dickem Wolframdraht geätzt und vor dem Einbau mikroskopisch kontrolliert. Eine in-situ-Reinigung der Spitzen erfolgt im Tunnelkontakt durch Pulsen oder Feldemission. Das STM ist mit drei Inconelfedern in einem Doppelkryostaten befestigt. Zusätzlich ist auf der Basisplatte noch eine Wirbelstromdämpfung eingebaut. Der innere Kryostat wird mit flüssigem Helium und der äußere mit flüssigem Stickstoff gekühlt. So können in der gegenwärtigen Konfiguration Temperaturen von ca. 20 K erreicht werden. Für viele Experimente ist es vollkommen ausreichend, beide Kryostaten mit flüssigem Stickstoff zu kühlen, wodurch Temperaturen von fast 77 K erreicht werden. Die Temperaturmessung erfolgt über eine in der STM-Basisplatte installierte Diode.

Die Apparatur besteht aus zwei UHV-Kammern mit einem Basisdruck von 1×10^{-10} mbar. In der einen Kammer ist der Kryostat mit dem STM untergebracht, die andere dient zur Präparation der Probe. Der Probenhalter verfügt über eine Kühlung mit flüssigem Stickstoff und eine indirekte Heizung (Elektronenstoßheizung). So können Temperaturen zwischen 130 und 1200 K erreicht werden. Die Präparationskammer verfügt über eine Sputtergun, ein Massenspektrometer zur Restgasanalyse, ein Auger-Elektronen-Spektrometer und einen Elektronenstoßverdampfer zur Verdampfung von Metallen.

2. Experimenteller Aufbau

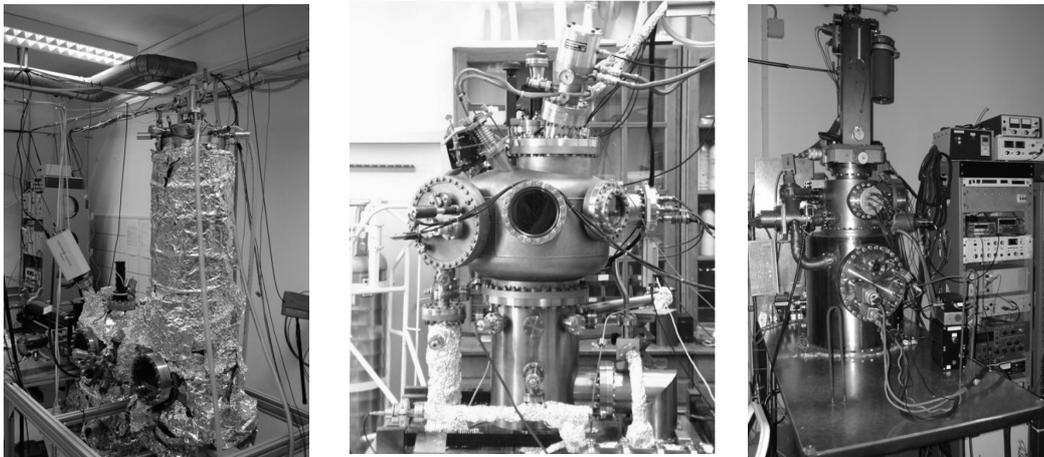


Abbildung 2.1: Links: Tieftemperatur-STM, Mitte: UPS-Kammer, Rechts: HREELS-Kammer.

2.2 Die UPS-Kammer

Die UPS-Kammer enthält als Hauptmethode ein winkelintegrierendes UP-Spektrometer mit einer differentiell gepumpten Heliumgasentladungslampe und einem sphärischen 180°-Analysator. Durch Variation des Heliumpartialdrucks kann sowohl HeI-Strahlung (21,21 eV) als auch HeII-Strahlung (40,8 eV) erzeugt werden. Die Auflösung des Spektrometers beträgt ungefähr 0,2 eV. Die Kammer selber wird in einem Druckbereich von 10^{-10} mbar betrieben und enthält neben dem UP-Spektrometer noch ein Quadrupol-Massenspektrometer für TDS, ein Auger-Elektronen-Spektrometer sowie eine LEED-Optik. Die Probe kann über einen Helium-Refrigerator bis auf ca. 60 K gekühlt und über eine direkte Heizung auf ca. 1200 K erhitzt werden. Die Probenpräparation erfolgt durch *Sputtern* mit Argonionen. Zusätzlich steht ein direkt geheizter Verdampfer zur Verdampfung von Metallen und ein umfangreiches Gaseinlasssystem mit Feindosierventilen zur Adsorption von Gasen zu Verfügung. Eine detailliertere technische Beschreibung findet sich u.a. in HAMM (2002).

2.3 Die HREELS-Kammer

Die HREELS-Kammer enthält als Hauptmethode ein hochauflösendes Elektronenenergieverlustspektrometer (HREELS) vom Typ IB 2000 der Fa. VSW. Zur Unterdrückung von Magnetfeldern ist der untere Teil der Kammer aus μ -Metall gefertigt. Die Kammer hat einen Basisdruck von 1×10^{-10} mbar. Sie enthält zusätzlich noch ein Quadrupol-Massenspektrometer für TDS-Experimente, ein Auger-Elektronen-Spektrometer, sowie eine LEED-Optik. Die Probe kann mit flüssigem Stickstoff gekühlt sowie direkt geheizt werden, wodurch Temperaturen zwischen 90 und 1200 K möglich sind. Die Probenpräparation erfolgt

2.3 Die HREELS-Kammer

wieder durch *Sputtern* mit Argonionen. Es steht auch analog zur UPS-Kammer ein bauartgleicher Verdampfer für Metalle und ein Gaseinlasssystem mit Feindosierventilen zur Verfügung. Nähere technische Details finden sich bei HAUBRICH (2007).

2. Experimenteller Aufbau

3. Messmethoden

In diesem Kapitel werden die in der Arbeit verwendeten Messmethoden vorgestellt. Über die meisten dieser Methoden lassen sich umfangreiche Monographien und Übersichtsartikel finden.¹ Aus diesem Grund wird hier eine Darstellung gewählt, die den Schwerpunkt auf die physikalischen Grundlagen der Messmethoden legt. Die experimentelle Realisierung und die praktische Anwendung werden dann in dem Umfang beschrieben, wie sie auch im Rahmen der Experimente in dieser Arbeit eingesetzt wurden. Die Hauptmethode für die Experimente zu Herstellung und Eigenschaften von CuPt-Legierungen in Kapitel 4 ist die Rastertunnelmikroskopie (*scanning tunneling microscopy*, STM). Die Reaktionsstudien zur Butadienhydrierung in Kapitel 5 wurden hauptsächlich mit TDS (*Thermischer Desorptionsspektroskopie*) zur Identifizierung der Reaktionsprodukte und HREELS (*high resolution electron energy loss spectroscopy*) als schwingungsspektroskopische Methode zur Identifizierung von Oberflächenspezies durchgeführt. Daher werden diese drei Methoden im Folgenden auch am ausführlichsten beschrieben. Weiterhin wurden ergänzend noch LEED (*low energy electron diffraction*) und AES (*Auger electron spectroscopy*) zur Bestimmung von Struktur und chemischer Zusammensetzung von Oberflächen, sowie UPS (*ultraviolet photoelectron spectroscopy*) zur Bestimmung der elektronischen Struktur von Oberflächen eingesetzt.

3.1 Das Rastertunnelmikroskop (STM)

Das Rastertunnelmikroskop wurde 1982 von BINNING UND ROHRER (1982) am IBM Research Center in Rüschlikon in der Schweiz entwickelt. Es avancierte schnell zu einer der wichtigsten Methoden in der Oberflächenforschung, da es nun zum ersten Mal möglich war, Oberflächen und ihre Adsorbate im Realraum mit atomarer Auflösung abzubilden. Neben faszinierenden Bildern liefert es Informationen über die Struktur und Morphologie von Oberflächen, die mit anderen Methoden nur indirekter und deutlich abstrakter zu bekommen sind. Der Nachteil liegt in der mangelnden chemischen Sensitivität, was die Interpretation der Daten oftmals erschwert und in der Regel die Kombination mit anderen komplementären Methoden erfordert.

Für STM wird eine extrem scharfe, im besten Fall einatomar scharfe, Spitze benötigt, die bis auf einige Ångström an die leitende Probenoberfläche angenähert wird. Zwischen der Spitze und der Oberfläche besteht dann ein Tunnelkontakt, durch den bei Anlegen einer Biasspannung von bis zu mehreren Volt ein Strom von einigen Pico- bis Nanoampere fließt. Der Strom ist, wie im Folgenden noch detailliert gezeigt wird, vom Abstand zwischen Spitze und Oberfläche, sowie von der Zustandsdichte von Spitze und Oberfläche abhängig. Durch rasterweises Abtasten der Oberfläche können dann Bilder der Oberfläche aufgenommen

¹ z.B. ERTL UND KÜPPERS (1985) und NIEMANTSVERDRIET (1993)

3. Messmethoden

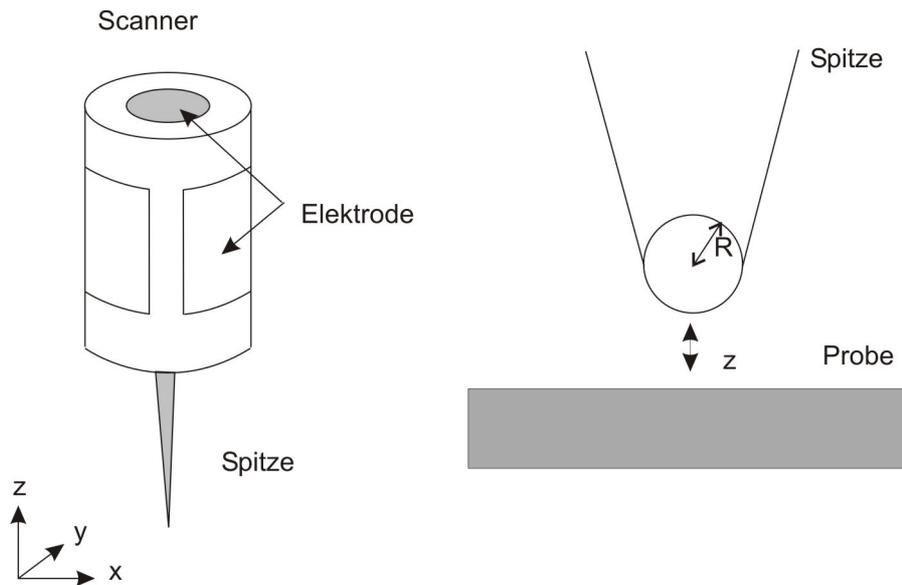


Abbildung 3.1: Links: Scannerpiezo mit Spitze. Es sind die Innen-, sowie zwei der Außenelektroden zu erkennen. Rechts: Geometrie der halbkugelförmigen Spitze im Tersoff-Hamann-Modell.

werden. Zum Bewegen der Spitze wird eine zylinderförmige Piezokeramik verwendet. Diese ist auf der Außenseite mit vier Goldelektroden (90°-Segmentierung) und auf der Innenseite mit einer Goldelektrode bedampft (Abbildung 3.1 links). Durch Anlegen einer Potentialdifferenz zwischen der inneren und den vier äußeren Elektroden kann der Piezo in z-Richtung expandiert oder kontrahiert werden. Wird zwischen gegenüberliegenden Außenelektroden eine Spannung angelegt, dann kann der Piezo in die entsprechende Richtung verbogen werden, wodurch die Spitze lateral bewegt wird. Die Auslenkungen sowohl längs als auch lateral betragen wenige Nanometer pro Volt angelegter Spannung, so dass mit solcher Anordnung problemlose Auflösungen im Ångströmbereich erreicht werden können.

Da der Prozess des Tunnelns von Elektronen zwischen zwei Metallen schon seit langem theoretisch und experimentell untersucht ist, gab es schon kurz nach der Veröffentlichung der ersten STM-Experimente fundierte formale Arbeiten zur Theorie des STM. Abbildung 3.2 zeigt das Energiediagramm eines Tunnelprozesses. Die lokalen Zustandsdichten von Spitze und Probe sind im Abstand z voneinander eingezeichnet. Durch Anlegen einer Biasspannung U_B zwischen Spitze und Probe verschieben sich die Fermikanten und die Vakuumniveaus von Spitze und Probe um den Betrag $e \cdot U_B$ gegeneinander. Dadurch können Elektronen aus Zuständen der Spitze elastisch (d.h. ohne Energieverlust) in unbesetzte Zustände der Probe tunneln oder umgekehrt. Eine formale Herleitung des Tunnelstroms wurde schon sehr früh von BARDEEN (1961) mittels Störungstheorie erster Ordnung gemacht:

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu, \nu} f(E_\mu) [1 - f(E_\nu + eU_B)] |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_\nu) \quad (3.1)$$

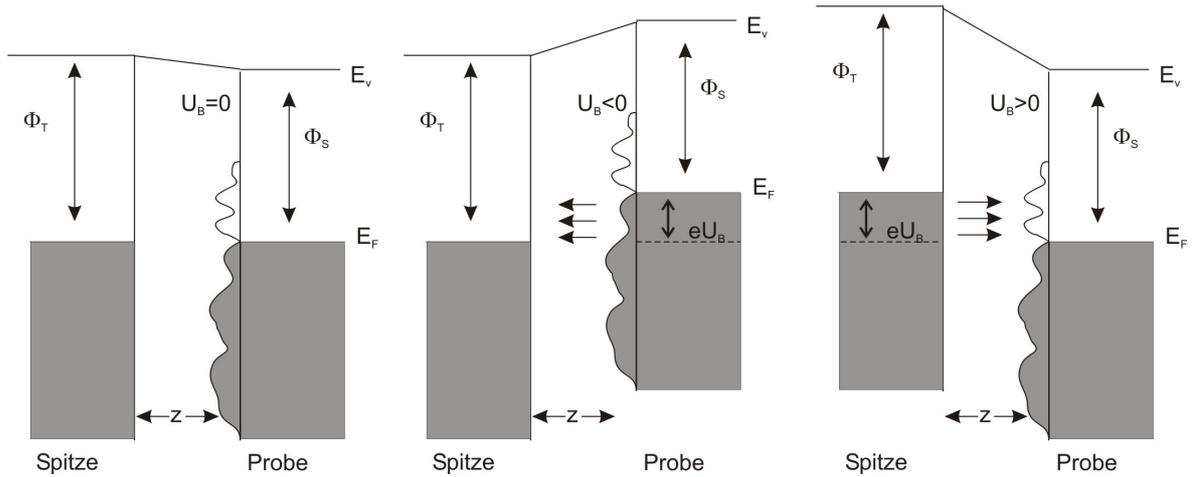


Abbildung 3.2: Energiediagramm für Spitze und Oberfläche im Tunnelkontakt. Links: $U_B=0$, kein Tunnelstrom. Mitte: $U_B<0$, Tunnelstrom aus besetzten Zuständen der Probe in die Spitze. Rechts: $U_B>0$, Tunnelstrom aus Zuständen der Spitze in unbesetzte Zustände der Probe.

Dabei sind $f(E)$ die Fermifunktion, U_B die Biasspannung, E_{μ} und E_{ν} die Energien der Eigenzustände Ψ_{μ} und Ψ_{ν} von Spitze und Oberfläche. Das Tunnelmatrixelement $M_{\mu\nu}$ beschreibt bei gegebenem Abstand z die Tunnelwahrscheinlichkeit eines Elektrons vom Zustand Ψ_{μ} in den Zustand Ψ_{ν} . Bardeen konnte zeigen, dass für dieses Element durch Integration über die gesamte Oberfläche

$$M_{\mu\nu} = \frac{\hbar^2}{2} m \int dS * (\psi_{\mu}^{CC} * \nabla \psi_{\nu} - \psi_{\nu} \nabla \psi_{\mu}^{CC}) \quad (3.2)$$

gilt. Bei einer punktförmigen Spitze ist $M_{\mu\nu}$ proportional zur Amplitude von Ψ_{μ} und es ergibt sich für den Tunnelstrom:

$$I \propto \sum_{\mu} |\psi_{\mu}|^2 \delta(E_{\mu} - E_F) \equiv \rho_P(r_s, E_F) \quad (3.3)$$

Dabei ist $\rho_P(E_F)$ die Zustandsdichte der Probe an der Fermikante, d.h. der Tunnelstrom ist für kleine Biasspannungen proportional zur Zustandsdichte der Probe an der Fermikante. Da die Annahme einer punktförmigen Spitze nicht besonders realistisch ist, wurde das Modell von TERSOFF UND HAMANN (1983, 1985) für halbkugelförmige Spitzen erweitert. Für eine halbkugelförmige Spitze, deren Zustände durch kugelsymmetrische s-Wellen beschrieben werden können, gilt dann:

3. Messmethoden

$$I \propto \int_0^{eU_B} \rho_S(E) * \rho_T(E, eU_B) * T(E, eU_B) dE \quad (3.4)$$

$$T(E, eU_B) = \exp\left[-z * \sqrt{\frac{4m}{\hbar^2} (\phi_T + \phi_S + eU_B - 2E)}\right]$$

ρ_S und ρ_T sind die lokalen Zustandsdichten von Probe und Spitze, Φ_S und Φ_T die Austrittsarbeiten von Probe und Spitze, z der Abstand zwischen Spitze und Probe, sowie U_B wiederum die Biasspannung. Das Integral stellt dabei eine Summation über alle Zustände von Spitze und Probe dar, die bei der angelegten Biasspannung zum Tunnelstrom beitragen. Die exponentielle Abhängigkeit des Tunnelstroms vom Abstand der Spitze zur Oberfläche gibt dem STM eine hohe Auflösung in z -Richtung. Die Variation des Abstandes um einen Ångström führt üblicherweise zu einer Änderung des Tunnelstroms um den Faktor zehn. Aus den theoretischen Modellen ist ersichtlich, dass das STM keine Atome, sondern einen Ausschnitt aus der lokalen Zustandsdichte nahe der Fermikante abbildet. Das STM wird üblicherweise im *constant current-Modus* betrieben, wobei ein Regler die Höhe der STM-Spitze so regelt, dass der Tunnelstrom konstant bleibt. Das STM-Bild ergibt sich dann durch Auftragung der z -Auslenkung der STM-Spitze gegen die x - und y -Koordinaten. Unter diesen Bedingungen werden also Äquipotentialflächen, sprich Flächen gleicher LDOS (*local density of states*, lokale Zustandsdichte) abgebildet. Bei Metallen wird dadurch im Allgemeinen die Topographie der Oberfläche abgebildet. Aber schon bei Metalllegierungen können hier Probleme auftreten. Flächen mit unterschiedlicher Zustandsdichte oder Austrittsarbeit werden erhöht oder vertieft abgebildet, ohne dass sie wirklich topographisch höher oder tiefer liegen. Durch Rehybridisierung und Elektronentransfer zwischen den verschiedenen Metallatomen einer Legierung, sowie durch Delokalisierung von Elektronen kann es schwierig werden, von Legierungsoberflächen die wirkliche Topographie mit atomarer Auflösung darzustellen.

Eine Möglichkeit, die elektronische Struktur mittels STM abzubilden, bietet die Rastertunnelspektroskopie (*STS, scanning tunneling spectroscopy*). Im oben beschriebenen *Tersoff-Hamann-Modell* stellt der Tunnelstrom immer eine Summierung über sämtliche am Tunnelprozess beteiligten Zustände, d.h. aller Zustände zwischen Fermikante und Biasspannung, dar. Nützlich wäre es dagegen, nur die Zustandsdichte bei einer bestimmten Energie abzubilden. Nähert man sich dieser Aufgabe von theoretischer Seite, so liefert eine Ableitung der *Tersoff-Hamann-Gleichung* 3.4:

$$\frac{dI}{dU_B} = A \rho_S \rho_T T + B \frac{d\rho_T}{dU_B} + C \frac{dT}{dU_B} \quad (3.5)$$

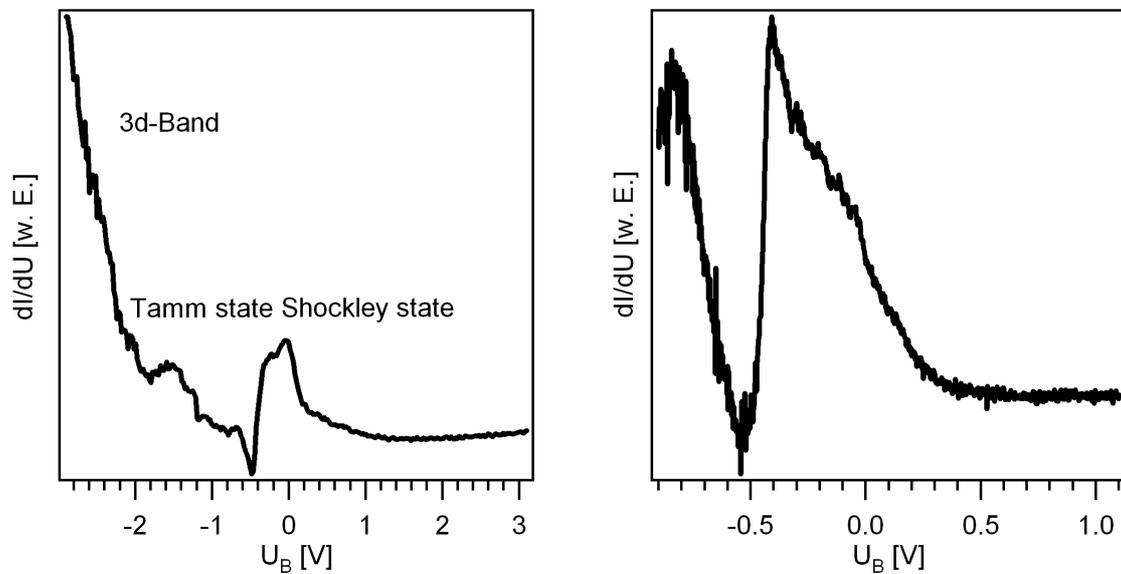


Abbildung 3.3: Tunnelspektren aufgenommen auf einer Terrasse der Cu(111)-Oberfläche. Links ist das gesamte Spektrum zu sehen und rechts vergrößert der Shockley-Oberflächenzustand.

Dabei stehen auf der linken Seite eine in differentieller Form geschriebene Leitfähigkeit und auf der rechten Seite drei Terme, die neben den Proportionalitätskonstanten A , B und C , die Zustandsdichten der Spitze ρ_T und der Probe ρ_S bei der Energie U_B , sowie den Transmissionsfaktor T enthalten. Geht man von einer konstanten Zustandsdichte der Spitze und nur einer geringen Abhängigkeit der Transmission von der Biasspannung aus, so vereinfacht sich die Gleichung zu:

$$\frac{dI}{dU_B} \propto \rho_S(E_F + eU_B) \quad (3.6)$$

Die differentielle Leitfähigkeit der Oberfläche bei der Biasspannung U_B ist also in erster Näherung proportional ihrer lokalen Zustandsdichte bei dieser Energie. Experimentell ist die differentielle Leitfähigkeit relativ leicht zugänglich. Dazu wird auf die Biasspannung eine Sinusspannung mit einer Amplitude von 10 mV und einer Frequenz von einigen hundert bis tausend Hertz moduliert. Dadurch entsteht eine kleine, periodische Modulation der Biasspannung und als Antwort eine Modulation des Tunnelstroms. Beides wird in einem Lock-In-Verstärker phasensensitiv verstärkt. Die Verstärkung durch den Lock-In-Verstärker entspricht mathematisch einer Taylorreihenentwicklung des Signals, wodurch sich am Verstärker die erste Ableitung dI/dU abgreifen lässt. Im Experiment wird die Spitze zunächst über der zu spektroskopierenden Stelle der Oberfläche positioniert. Danach wird die Feedback-Schleife für den *constant current*-Modus ausgeschaltet um einen konstanten Abstand der Spitze zur Oberfläche während des Spektroskopierens zu gewährleisten. Anschließend

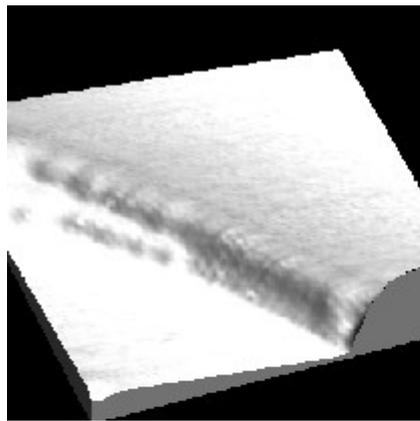
3. Messmethoden

wird eine lineare Rampe der Biasspannung über den gewünschten Energiebereich gefahren und die differentielle Leitfähigkeit als Funktion der Spannung aufgezeichnet. Eine weitere Variante ist das *dI/dV-Mapping*, bei dem ein normales STM-Bild und neben der Topographie auch die differentielle Leitfähigkeit mit aufgezeichnet wird. Dazu wird, diesmal bei eingeschalteter Regelschleife, wieder eine kleine Sinusspannung auf die Biasspannung moduliert. Der Regler ist so langsam, dass Frequenzen von einigen Hundert oder Tausend Hertz keinen Einfluss haben. Das resultierende Bild zeigt dann eine Karte der Zustandsdichte bei der Energie $E_F + e \cdot U_B$. Die Tunnelspektroskopie erfordert immer sehr niedrige Temperaturen. Dies hat zwei Gründe: Zum einen muss, insbesondere bei ausgeschaltetem Regelkreis, die mechanische Drift klein sein, und zum anderen sind die oben gemachten theoretischen Annahmen mit einer $T=0$ K-Näherung gemacht worden. Bei höheren Temperaturen kommt es zu einer Verbreiterung der Fermikanten, was die Qualität der Spektren stark beeinflusst.

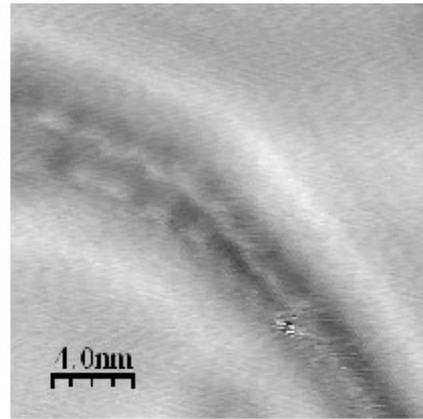
Bei den Vorarbeiten zu den Experimenten mit den CuPt-Legierungen in Kapitel 4 konnte am TT-STM ein Experiment reproduziert werden, das die Möglichkeiten des STMs, elektronische Eigenschaften von Oberflächen bildlich darzustellen, hervorragend illustriert. Das Experiment wurde zum ersten Mal von CROMMIE, LUTZ UND EIGLER (1993) durchgeführt und publiziert. Es zeigt die Abbildung stehender Wellen in einem zweidimensionalen Elektronengas auf der Cu(111)-Oberfläche. Das reizvolle an diesem Experiment ist, dass sich die sonst eher abstrakten Wellenfunktionen der Quantenmechanik hier abbilden lassen und damit eine ästhetisch ansprechende und faszinierende Visualisierung von quantenmechanischen Effekten möglich ist. Die fcc-Übergangsmetalle besitzen entlang der Γ -L-Linie (dies entspricht im Realraum der (111)-Richtung) in der ersten Brillouinzone eine Bandlücke zwischen d-Band und Fermikante. In dieser Bandlücke kann sich ein Oberflächenzustand bilden. Durch den Potentialsprung zwischen Festkörper und Vakuum an der Oberfläche bildet sich hier ein freies Elektronengas, das auf die erste Lage des Metalls beschränkt ist. Dieser Oberflächenzustand wurde bereits von SHOCKLEY (1939) theoretisch hergeleitet und ist nach ihm benannt. Er besteht aus einem quasifreien Elektronengas, das durch ebene Blochwellen und eine parabolische Energieeigenwertgleichung beschrieben werden kann. Abbildung 3.3 zeigt zwei Tunnelspektren der Cu(111)-Oberfläche bei 20 K.² Die Fermikante liegt bei einer Energie von Null eV, bei negativen Energien finden sich die besetzten Zustände und bei positiven Energien die unbesetzten Zustände. Bei Energien bis ca. -2 eV ist die obere Kante des vollständig besetzten Kupfer 3d-Bandes zu sehen. Bei ca. -0,45 eV liegt der Shockley-Oberflächenzustand. Es kommt zu einem Sprung in der lokalen Zustandsdichte und im weiteren zu einem exponentiellen Abklingen mit zunehmende Energie. Bei -1,5 eV ist noch ein weiterer Oberflächenzustand, der Tamm-Zustand zu sehen. Auf einer realen Oberfläche existieren nun Punkt- und Liniendefekte in Form von Fremdatomen und Stufenkanten. Diese Defekte stellen Potentialsprünge dar, die das freie

2 Für die Tunnelspektroskopie wurde eine Sinusspannung mit eine Amplitude von 10 mV und einer Frequenz von 5100 Hz verwendet. Die Zeitkonstante am Lock-In-Verstärker betrug 640 μ s. Für die dI/dV-Maps wurde bei einer Auflösung von 256x256 Punkten eine Scangeschwindigkeit von 300 ms/Zeile verwendet.

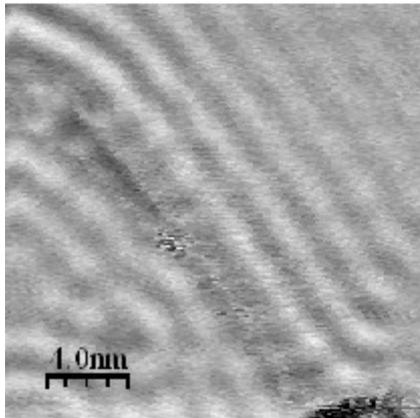
3.1 Das Rastertunnelmikroskop (STM)



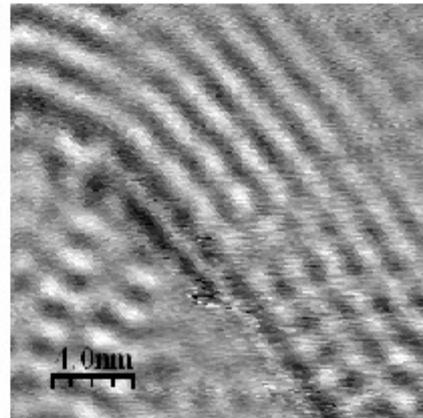
Topographie



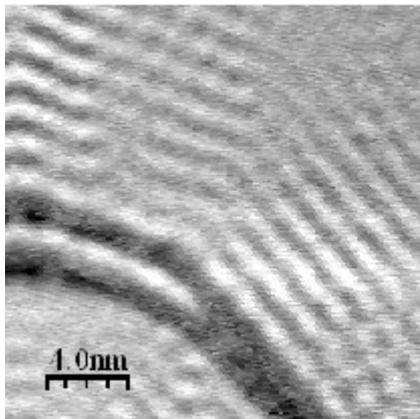
$U_B = -400$ mV



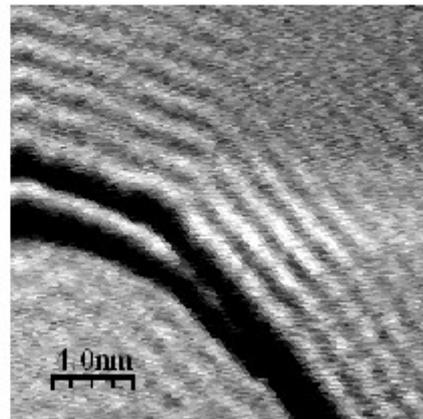
$U_B = -200$ mV



$U_B = -100$ mV



$U_B = 100$ mV



$U_B = -200$ mV

Abbildung 3.4: Links oben: Topographie einer Stufenkante auf der Cu(111)-Oberfläche. Restliche Abbildungen: dI/dV -Maps von stehenden Wellen an dieser Stufenkante, die durch Streuung des Freien Elektronengases des Oberflächenzustandes entstehen.

3. Messmethoden

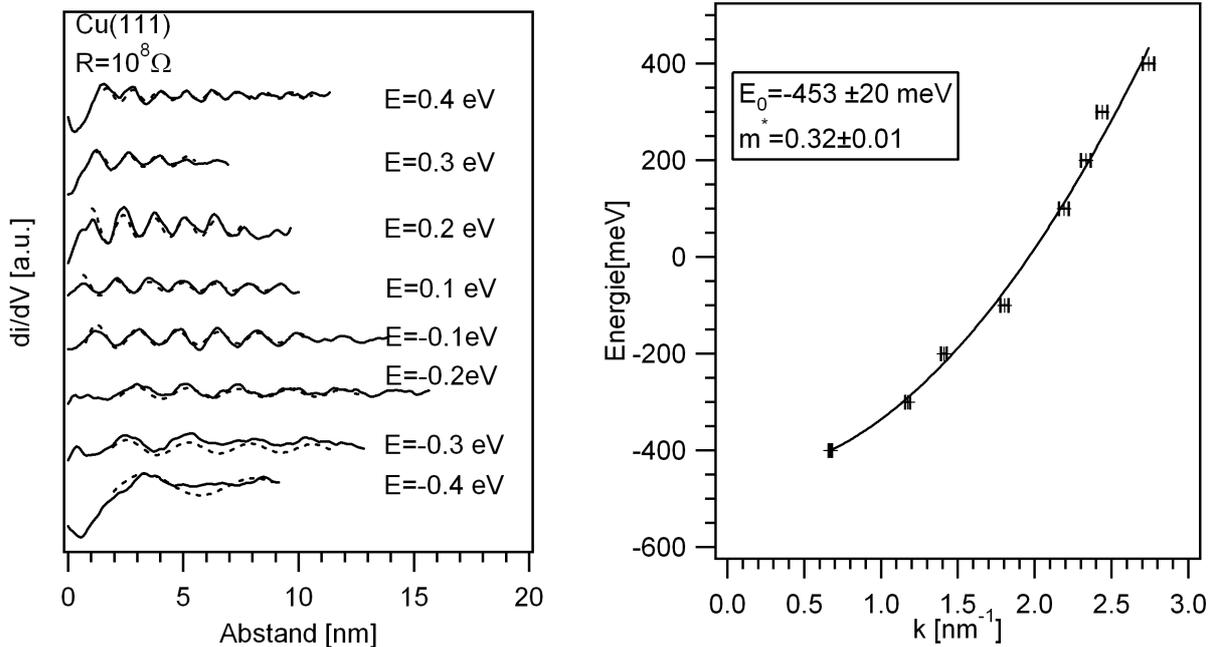


Abbildung 3.5: Links: Höhenprofile der stehenden Wellen an der Stufenkante. Es wurde jeweils ein Schnitt senkrecht zur Stufenkante auf der oberen Terrasse gemacht. Rechts: Auftragung der Energie gegen die gefundenen k-Vektoren und Anpassung der parabolischen Energieeigenwertgleichung.

Elektronengas des Oberflächenzustandes streuen können. Dadurch kann es unter bestimmten Voraussetzungen zur Ausbildung von stehenden Wellen kommen, sogenannten *Friedel-Oszillationen* (FRIEDEL 1958). Diese stehenden Wellen können nun mit dem STM abgebildet werden. Abbildung 3.4 zeigt links oben die topographische Abbildung einer Stufenkante auf der Cu(111)-Oberfläche. Die restlichen Abbildung zeigen dI/dV -Maps dieser Stufenkante bei verschiedenen, im Bereich des Oberflächenzustandes liegenden Biasspannungen. Auf allen diesen Bildern sind stehende Wellen zu sehen, die parallel zur Stufenkante verlaufen, d.h. sich senkrecht zu ihr ausbreiten. Die Wellen sind gedämpft, d.h. ihre Amplitude wird mit zunehmender Entfernung von der Stufenkante kleiner. Die Wellenlänge dieser stehenden Wellen verändert sich mit der Energie. Während bei -400 meV nur eine Amplitude mit großer Wellenlänge zu sehen ist, wird die Wellenlänge mit steigender Energie immer geringer. CROMMIE, LUTZ UND EIGLER (1993) haben eine Gleichung für diese stehenden Wellen quantenmechanisch hergeleitet. Die mathematische Behandlung der Totalreflektion einer Blochwelle am Potentialsprung einer Stufe liefert, unter der Bedingung, dass sich eine stehende Welle bildet:

$$LDOS(E, x) = (1 - J_0(2kx)) L_0 ; L_0 = \frac{m}{\pi \hbar^2} \quad (3.7)$$

Die Gleichung beschreibt die LDOS der stehenden Welle bei einer Energie E in einem

Abstand x zur Stufenkante. L_0 ist dabei die Zustandsdichte des Freien Elektronengases ohne Streuung und J_0 ist eine Besselfunktion Nullter Ordnung. Weiteres Umformen führt zu:

$$LDOS(E, x) = \left(\frac{1}{\pi k x}\right)^{1/2} \cos(2 k x - \phi) / L_0 \quad (3.8)$$

Abbildung 3.5 zeigt Höhenprofile, die durch die dI/dV -Maps der Stufenkanten gelegt wurden. Dabei wurde jeweils ein Schnitt senkrecht zur Stufenkante entlang der oberen Terrasse gemacht. Sehr schön sind die abklingenden Wellen unterschiedlicher Wellenlänge zu sehen. An diese Wellen wurde nun Gleichung (3.8) in der allgemeinen Form $LDOS = A \cos(2kx + B) + C$ angepasst. Die angepassten Wellenfunktionen sind gestrichelt dargestellt. Dadurch konnten die $k_{||}$ -Vektoren der Wellenfunktionen gefunden werden. Da für das Freie Elektronengas die Energieeigenwertgleichung

$$E = E_T + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{eff}} \quad (3.9)$$

gilt, kann durch entsprechendes Auftragen der Energie gegen den k -Vektor die parabolische Bandstruktur des Freien Elektronengases dargestellt werden. Mit der Energieeigenwertgleichung 3.9 ergibt sich dann die Bandkante des Oberflächenzustandes zu -453 ± 20 meV und die effektive Masse des Elektrons zu $0,32 \cdot m_{eff}$. Dies entspricht in ungefähr den Werten der Originalpublikation, in der m_{eff} zu $0,38 \cdot m_{eff}$ und die Bandkante bei $-0,44$ eV bestimmt wurde. Diese Ergebnisse stehen auch mit photoelektronen-spektroskopischen Studien in Einklang. Das Experiment zeigt die vielseitigen experimentellen Möglichkeiten der Rastertunnelmikroskopie, nicht nur die Topographie, sondern auch die elektronische Struktur der Oberfläche abzubilden.

3.2 Thermische Desorptionsspektroskopie (TDS)

Die Thermische Desorptionsspektroskopie ist eine experimentell eher einfache Methode, die aber wertvolle kinetische Informationen bezüglich Desorptionsordnung, Aktivierungsbarriere und Haftkoeffizient liefert. Dazu wird eine Oberfläche bei einer niedrigen Temperatur einer definierten Dosis eines Adsorbates ausgesetzt. Anschließend wird sie dann vor einem Quadrupolmassenspektrometer mit einer konstanten Heizrate ($dT/dt = \text{const}$) geheizt. Dabei werden die Signale der für das Experiment relevanten Massen in Abhängigkeit der Temperatur aufgetragen. Durch einen guten Basisdruck der UHV-Kammer und ein differentiell gepumptes Massenspektrometer wird eine Anreicherung der desorbierenden Komponenten in der Gasphase mit anschließender Readsorption verhindert. Mit TDS kann die intakte Desorption von adsorbierten Molekülen gemessen werden, aber auch das Auftreten möglicher Reaktionsprodukte einer Oberflächenreaktion detektiert werden. Dazu können auch mehrere Komponenten auf der Oberfläche koadsorbiert werden.

3. Messmethoden

Die Dosis einer gasförmigen Komponente wird durch Integration des Partialdrucks über die Zeit bestimmt und in der Regel in der Einheit Langmuir ($1L = 10^{-6}$ torr s) angegeben. Der Zusammenhang zwischen Dosis und Bedeckung der Oberfläche wird dann maßgeblich durch den Haftkoeffizienten bei gegebener Oberflächentemperatur bestimmt. Der Desorptionsprozess lässt sich kinetisch über die Polyani-Wigner-Gleichung beschreiben, die einen einfachen Arrheniusansatz verwendet:

$$\frac{-d\Theta}{dt} = \nu(\Theta)\Theta^m \exp\left(\frac{-E_{Des}(\Theta)}{RT}\right) \quad (3.10)$$

Dabei ist $\Theta=0..1$ die Bedeckung der Oberfläche und $\nu(\Theta)$ ein bedeckungsabhängiger Frequenzfaktor. Die Reaktionsordnung m liegt in der Praxis üblicherweise zwischen Null und Zwei, wobei man meistens eine Desorption erster Ordnung für nichtdissoziierende Moleküle und eine Desorption zweiter Ordnung für dissoziierende Moleküle findet. Bei einer Desorption erster Ordnung bleibt das Maximum des Desorptionssignals bei steigender Bedeckung bei der gleichen Temperatur. Dahingegen findet bei Desorption zweiter Ordnung mit steigender Bedeckung eine Verschiebung des Desorptionsmaximums zu niedrigeren Temperaturen statt. In der Literatur finden sich zahlreiche Auswertungsmethoden, um die einzelnen Parameter der Polyani-Wigner-Gleichung zu analysieren.³ Im Rahmen dieser Arbeit wurde nur die Auswertungsmethode nach REDHEAD (1964) zur Bestimmung der Desorptionsenergie verwendet. Der Vorteil dieser Methode liegt in ihrer Einfachheit. Unter der Annahme, dass Energie und Frequenzfaktor von der Bedeckung unabhängig sind, lässt sich die Polyani-Wigner-Gleichung differenzieren:

$$\frac{E_{des}}{RT_{max}} = \ln\left(\frac{m\nu\Theta^{m-1}}{\beta} T_{max}\right) - \ln\left(\frac{E_{des}}{RT_{max}}\right) \quad (3.11)$$

Für eine Desorption erster Ordnung mit ν/β im Bereich zwischen 10^{-8} K^{-1} und 10^{-13} K^{-1} gilt dann näherungsweise:

$$\frac{E_{des}}{RT} = \ln\left(\frac{\nu}{\beta} T_{max}\right) - 3,64 \quad (3.12)$$

Diese Bedingungen sind im Experiment erfüllt. Es wird eine Heizrampe von $\beta=3 \text{ K/s}$ verwendet und ein Frequenzfaktor von 10^{13} s^{-1} . Dieser Wert liegt im Bereich von typischen

3 siehe z.B. KING (1975), REDHEAD (1964) oder im Überblick DE JONG UND NIEMANTSVERDRIET (1990)

Adsorbat- bzw. Festkörperphononenschwingungen. Bei Kenntnis der Heizrate und der Temperatur des Desorptionsmaximums lässt sich so einfach die Desorptionsenergie abschätzen. Dabei liegt der systematische Schätzfehler aufgrund der in der Gleichung enthaltenen Näherungen bei ca. 1,5%. Der experimentelle Fehler durch Nichtkonstanz der Heizrate und Bestimmung des Temperaturmaximums bei einer Datenrate von ein bis drei Messpunkten pro Sekunde liegt nochmals bei ca. 1,5%. Bei den im vierten Kapitel vorgestellten Reaktionen mit Kohlenwasserstoffen ist die genaue Reaktionsordnung nicht bekannt, so dass der Fehler hier höher liegen kann. Im Allgemeinen liefert die Redhead-Methode jedoch eine sehr brauchbare Abschätzung der Desorptionsenergie, die in guter Näherung als die Bindungsenergie des Adsorbates gesehen werden kann.

3.3 Hochauflösende Elektronenenergieverlustspektroskopie (HREELS)

Die Hochauflösende Elektronenenergieverlustspektroskopie (HREELS) ist eine schwingungsspektroskopische Methode, die es ermöglicht Schwingungsspektren sowohl von auf Oberflächen adsorbierten Molekülen als auch von Oberflächenphononen aufzunehmen. Dabei wird ein monochromatischer Elektronenstrahl niedriger Energie (3-10 eV) auf die Oberfläche geschickt und in der Regel in spiegelnder Geometrie detektiert. Der größte Teil der Elektronen wird elastisch, d.h. ohne Energieverlust, an der Oberfläche gestreut. Ein Teil der Elektronen regt jedoch Schwingungen auf der Oberfläche an, wodurch diese Elektronen einen Verlust an kinetischer Energie erfahren. Mittels eines Analysators wird die Energieverteilung der gestreuten Elektronen bestimmt, die analog zur Infrarotspektroskopie, direkt das Schwingungsspektrum der Oberfläche darstellt. Aufgrund des anderen Anregungsmechanismus gelten jedoch andere Auswahlregeln bezüglich der anregbaren Schwingungen.

Es lassen sich Grundsätzlich zwei Anregungsmechanismen unterscheiden, die *Dipolstreuung* und die *Stoßstreuung*. Die *Dipolstreuung* wurde geschlossen quantenmechanisch behandelt (PERSSON 1980). Ein auf der Oberfläche adsorbiertes Molekül besitzt in der Regel durch Ladungsfluktuation ein dynamisches Dipolmoment. Dieses Dipolmoment induziert in der Ladung der Oberfläche ein Spiegelbild, einen Bilddipol. Für einen senkrecht auf der Oberfläche stehenden Dipol verstärken sich Dipol und Bilddipol und es resultiert ein Gesamtdipol mit einer Komponente senkrecht zur Oberfläche. Für einen parallel zur Oberfläche liegenden Dipol heben sich dagegen Dipol und Bilddipol auf, so dass kein resultierender Dipol mit einer Komponente senkrecht zur Oberfläche existiert (Abb. 3.7). Ein mit einer kinetischen Energie E_{kin} auf die Oberfläche zukommendes Elektron induziert ebenfalls eine Spiegelbildladung in der Oberfläche. Es hat folglich ein fluktuierendes elektrisches Feld senkrecht zur Oberfläche. Dieses Feld kann dann Schwingungen anregen, die eine resultierende Dipolkomponente senkrecht zur Oberfläche besitzen. Die Interaktion zwischen dem elektrischen Feld des Elektrons und der Oberfläche hat einen langreichweitigen Charakter. Das Elektron trifft nicht die Oberfläche oder das Molekül, sondern wird schon in einer Entfernung von bis zu 600 nm (IBACH UND MILLS 1982) gestreut. Eine besondere Eigenschaft der Dipolstreuung ist die Tatsache, dass die inelastisch gestreuten Elektronen

3. Messmethoden

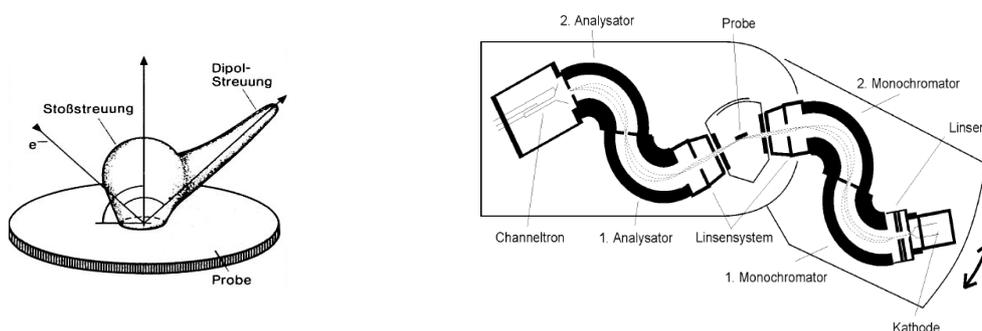


Abbildung 3.6: Links: Graphische Darstellung von Dipolstreuung und Stoßstreuung. Es wird deutlich, dass die Dipolstreuung in spiegelnder Geometrie stattfindet, während die Winkelverteilung der Stoßstreuung weitaus größer ist.. Rechts: Schnittzeichnung eines HREEL-Spektrometers vom Typ IB 2000 mit vier 127°-Analysatoren.

stark in Richtung der elastischen, also spiegelnd, gestreut werden. Aus dem beschriebenen Wechselwirkungsmechanismus lässt sich eine allgemeine Auswahlregel für Schwingungsanregungen durch Dipolstreuung formulieren: Es lassen sich nur totalsymmetrische Schwingungen (A' , A , A_1) anregen, wobei die Schwingung mit einer Änderung des Dipolmomentes senkrecht zur Oberfläche einhergehen muß. Dies bedeutet allerdings nicht, dass es nicht möglich ist, Schwingungen parallel zur Oberfläche anzuregen. Eine Änderung der Ladungsverteilung im Molekül während solcher Schwingungen induziert ja auch wieder entsprechende Bildladungen im Festkörper. Daraus kann durchaus ein Dipolmoment resultieren, das eine Komponente senkrecht zur Oberfläche besitzt.

Der zweite Wechselwirkungsmechanismus ist die *Stoßstreuung*. Während die Dipolstreuung ein in großer Entfernung zur Oberfläche stattfindender Prozess ist, bei dem die zur spiegelnden Streuung notwendige Impulsänderung des Elektrons durch die Oberfläche erfolgt, hat die Stoßstreuung eine kurzreichweitige Wechselwirkung. Die Streuung erfolgt hier sehr nahe am adsorbierten Molekül, bildlich gesprochen gibt es also einen Stoß zwischen Molekül und Elektron. Bei fester Anregungsenergie kommt es hier zur einer breiten Winkelverteilung der gestreuten Elektronen. Mit der *Stoßstreuung* können auch nicht-totalsymmetrische Moden angeregt werden. In den Experimenten dieser Arbeit wurde immer in spiegelnder Geometrie gemessen, so dass hier die Dipolstreuung dominiert, trotzdem aber auch ein kleiner Teil der detektierten Elektronen *Stoßstreuung* erfährt.

Das hier verwendete Spektrometer ist vom Typ IB 2000 (hergestellt von der Firma VSW) und besitzt vier 127°-Analysatoren, die eine maximale Auflösung von 1 meV erreichen. Es besteht aber eine negative Korrelation zwischen Auflösung und Intensität. Die Intensität des gestreuten Elektronenstrahls ist wiederum von der Beschaffenheit der Oberfläche abhängig, so dass in der Praxis bei Verwendung organischer Adsorbate Auflösungen von typischerweise 4 meV erzielt werden. Abbildung 3.6 zeigt eine Übersichtszeichnung des Spektrometers. Eine

3.3 Hochauflösende Elektronenenergieverlustspektroskopie (HREELS)

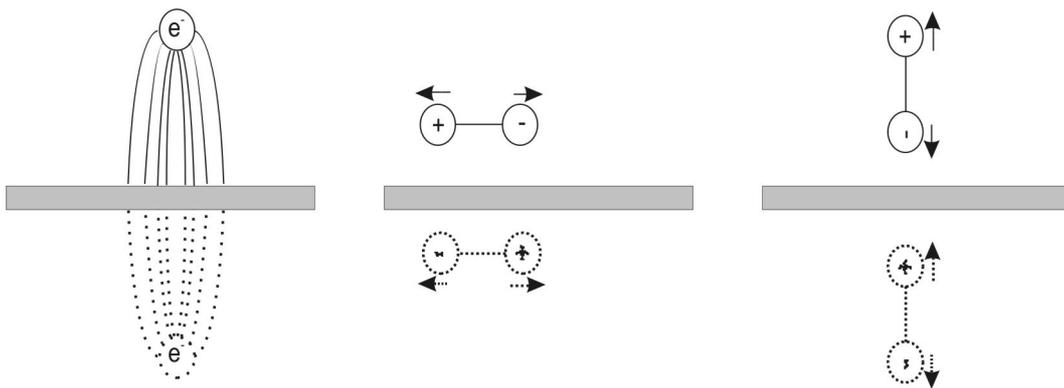


Abbildung 3.7: Verdeutlichung der HREELS-Auswahlregeln. Links das Feld eines sich der Oberfläche nähernden Elektrons und seiner Bildladung. Mitte und Rechts: Bildladungen eines waagrecht bzw. senkrecht auf der Oberfläche angeordneten Dipols.

LaB₆-Kathode erzeugt durch Glühemission Elektronen, die durch die ersten beiden 127°-Zylinderanalysatoren monochromatisiert werden. Das Resultat ist ein fokussierter monochromatischer Elektronenstrahl mit einer Energie von fünf eV. Die Probe ist normalerweise in spiegelnder Geometrie angeordnet. Die Justierung erfolgt durch Maximierung der Intensität der elastisch gestreuten Elektronen. Die beiden hinter der Probe angeordneten 127°-Analysatoren selektieren die gestreuten Elektronen nach ihrer Energie. Eine Detektion erfolgt dann in einem Sekundärelektronenvervielfacher (Channeltron).

Die Standardmethode der Schwingungsspektroskopie in der Chemie stellt üblicherweise die IR-Spektroskopie dar, die in Form von *IRAS* (*infrared reflection absorption spectroscopy*) auch auf Oberflächen möglich ist. Gegenüber HREELS gibt es einige Unterschiede, die sowohl Vor- aber auch Nachteile mit sich bringen. Bei IRAS muss das Licht eine Komponente besitzen, die senkrecht zur Oberfläche polarisiert ist, wodurch es auch nur Schwingungen anregen kann, die eine Dipolkomponente senkrecht zur Oberfläche besitzen. Da die Reflektivität von Metalloberflächen groß ist im Vergleich zur Absorption der Moleküle, liefern nur Schwingungen mit großen Dipolmomenten (wie z.B. CO) ausreichende Intensitäten. Die Auflösung hingegen ist sehr hoch, allerdings sind in der Regel nur Schwingungen zwischen 1000 und 3000 cm⁻¹ zugänglich. HREELS besitzt eine deutlich geringere Auflösung von ca. 3-4 meV (24-32 cm⁻¹), dafür sind aber auch Schwingungen unter 1000 cm⁻¹, wie z.B. Phononen oder Kohlenstoff-Metall-Schwingungen messbar. Der apparative Aufwand ist allerdings hoch und die HREELS-Methode ist auf den Einsatz im UHV beschränkt. Gleichzeitig ist die Beschaffenheit der Oberfläche entscheidend für die Qualität der Spektren. Bei IRAS gibt es diese beiden Einschränkungen weniger, da Infrarotspektroskopie auch bei hohen Drücken und an polykristallinen Oberflächen durchgeführt werden kann. Daher ist die IR-Spektroskopie eine Standardmethode in der Katalysatorforschung. HREELS dagegen hat sich besonders in den fundamentalen UHV-Studien zur Adsorption von Molekülen bewährt, da sie bei den meisten Molekülen hohe Signalintensitäten liefert und auch die Metall-Molekül-

3. Messmethoden

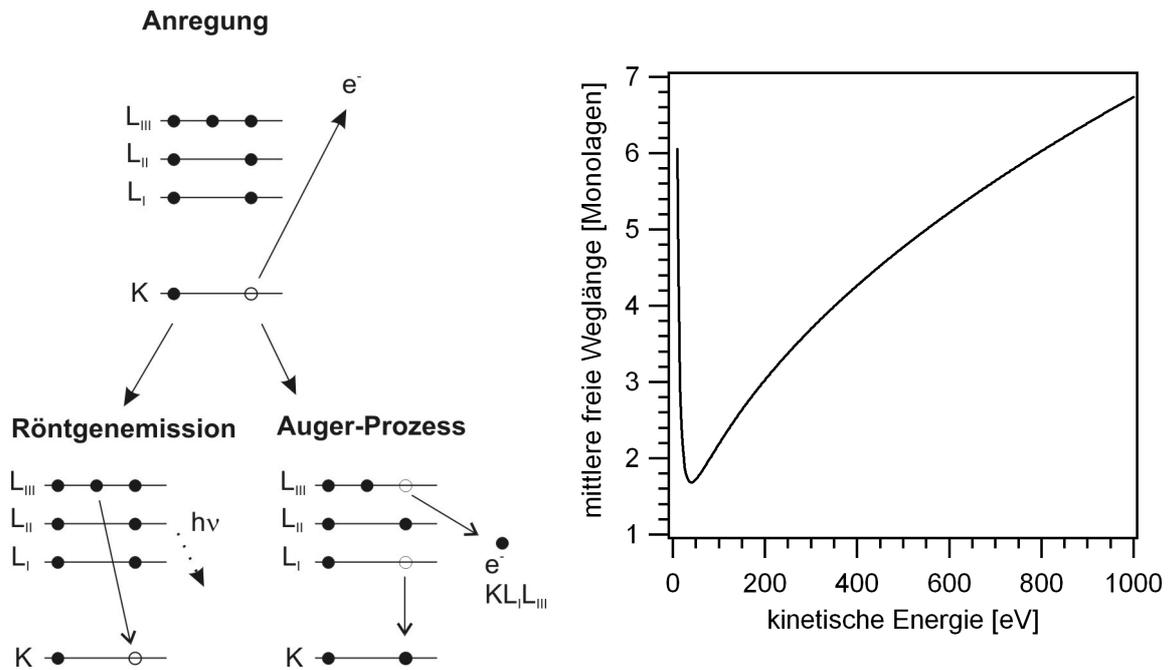


Abbildung 3.8: Links: Energiediagramm für die Röntgenemission und den Auger-Prozess. Rechts: Die mittlere freie Weglänge eines Elektrons in einem Übergangsmetall in Abhängigkeit seiner kinetischen Energie.

Schwingungen in den niedrigen Wellenzahlbereichen gemessen werden können.

3.4 Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES)

Die Auger-Elektronen-Spektroskopie ist eine hervorragende Methode zur Charakterisierung der chemischen Zusammensetzung einer Oberfläche. Sie beruht auf der Emission von Elektronen mit für die einzelnen Elemente charakteristischen kinetischen Energien (Auger-Elektronen). Durch Anregung eines Elektrons aus einer inneren Schale wird dort ein Loch generiert, das durch Relaxation eines Elektrons aus einer höheren Schale wieder gefüllt wird. Die dabei freiwerdende Energie wird entweder als Röntgenquant emittiert oder emittiert wiederum ein Elektron aus einer Schale. Die kinetische Energie dieses Auger-Elektrons ist nicht nur elementspezifisch, sondern auch von der primären Anregungsenergie unabhängig. Zur Ionisation wird in der Regel ein Elektronenstrahl mit einer kinetischen Energie von 1-3 keV verwendet. Die Ionisierungswahrscheinlichkeit eines Elektrons aus einem Energieniveau E_i ist proportional zu $1/E_i^2$, sowie vom Verhältnis der Primärenergie E_P zur Ionisierungsenergie E_I abhängig. Wenn die Primärenergie zu hoch ist, kommt es zu keiner geeigneten Interaktion des Primärelektrons mit dem gebundenen Elektron, da ersteres einfach zu schnell ist. Die höchste Ionisierungswahrscheinlichkeit ergibt sich für $E_P/E_i \approx 2-3$. Mit

wachsender Ordnungszahl des Elements nimmt die Wahrscheinlichkeit der Emission eines Auger-Elektrons ab, während die Wahrscheinlichkeit der Emission eines Röntgenquants zunimmt. Dies führt dazu, dass für Ordnungszahlen bis 12 die Augerelektronenausbeute ungefähr eins beträgt und für höhere Ordnungszahlen dann deutlich abfällt. Der Augerprozess ist graphisch in Abbildung 3.8 gezeigt. Eine Bilanzierung der Energien führt zu folgender kinetischen Energie des Auger-Elektrons:

$$E_{kin} = E_K - E_{L(I)} - E_{L(III)} + E_R + \Phi \quad (3.13)$$

Dabei ist Φ die Austrittsarbeit der Oberfläche und E_R ein Relaxationsterm, der die Elektron-Loch-Wechselwirkung am ionisierten Atom berücksichtigt.

Die Intensität eines Augersignals ist proportional zur Anzahl der Atome dieses Elements. Es lassen sich jedoch nicht ohne weiteres absolute Mengen angeben, da die Augerausbeute und Ionisierungswahrscheinlichkeit für jedes Element verschieden sind. Zum einen existieren aber tabellierte Korrekturfaktoren und zum anderen ist es meistens vollkommen ausreichend relative Änderungen der Zusammensetzung zu betrachten. Weiterhin ist die Oberflächensensitivität zu beachten. Sie wird in erster Linie durch die mittlere freie Weglänge sowohl der Primärelektronen als auch der Auger-Elektronen im Festkörper bestimmt. Abbildung 3.8 zeigt eine Auftragung der mittleren freien Weglänge für Elektronen in einem Festkörper gegenüber ihrer kinetischen Energie. Man sieht, dass die Eindringtiefe eines Primärstrahls von 3 keV sehr hoch ist, die mittlere freie Weglänge von Auger-Elektronen, die typischerweise Energien von einigen hundert eV haben, aber mit ein bis vier Atomlagen relativ niedrig ist. Je näher die Energie des zur Auswertung verwendeten Auger-Signals am Minimum der mittleren freien Weglänge liegt (Abbildung 3.8 rechts), desto oberflächensensitiver ist die Methode. Auger-Elektronen, die von Atomen aus tieferen Schichten kommen, werden ähnlich dem Lambert-Beerschen-Gesetz mit einem Faktor von $\exp(-z/z_0)$ gedämpft. Dabei ist z die Tiefe des emittierenden Atoms und z_0 die mittlere freie Weglänge eines Auger-Elektrons mit einer gegebenen kinetischen Energie. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Auger-Elektronen-Spektroskopie zur Bestimmung der Zusammensetzung von binären Legierungen verwendet. Dabei zeigt sich, dass es schwer ist, die Stöchiometrie absolut zu bestimmen, da immer über die ersten vier bis fünf Lagen gemittelt wird, wobei der Beitrag der einzelnen Lagen zum Gesamtsignal exponentiell abnimmt. Bei Monolagenlegierungen ist dies unproblematisch, aber bei Multilagenlegierungen kann dadurch schon ein deutlicher Fehler entstehen.

Apparativ erfolgt die Energieseparation der Auger-Elektronen mit einem zylindrischen Spiegelanalysator (*CMA, cylindric mirror analyser*) und einem Sekundärelektronenvervielfacher (Channeltron) zur Detektion. Da die Signale der Auger-Elektronen klein gegenüber denen der Sekundärelektronen sind, wird in der Regel ein differenziertes Spektrum dn_i/dE_i aufgezeichnet. Die Differenzierung des Spektrums erfolgt schon während der Messung durch Verwendung eines Lock-In-Verstärkers. Dabei wird die Energierampe des Analysators mit

3. Messmethoden

einer Sinusspannung mit kleiner Amplitude und einer Frequenz von ca. 1 kHz moduliert. Diese Spannungsrampe wird zusammen mit dem Signal des Detektors im Lock-In-Verstärker phasensensitiv verstärkt, woraus sich dann das abgeleitete Signal dn_i/dE_i ergibt. Mathematisch ist der Prozess im Verstärker nichts anderes als eine Taylorreihenentwicklung des Signals, wobei, bedingt durch die geringe Amplitude der aufmodulierten Frequenz, Terme höherer Ordnung vernachlässigt werden können. Man erhält für die Intensität $I(U+\Delta U)$ mit der auf die Rampe U aufmodulierten Spannung $\Delta U = k \sin(\omega t)$:

$$I(U+\Delta U) = I_0(U) + I'(U)k \sin(\omega t) + \frac{1}{4}I''(U)k^2 \cos(2\omega t) \quad (3.14)$$

In den Experimenten im Rahmen dieser Arbeit wurde immer eine Primärenergie von 3 keV, eine Modulationsfrequenz von 1 kHz und eine Amplitude von 1,25 V verwendet.

3.5 Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)

LEED (*low energy electron diffraction*) wird verwendet, um die langreichweitige Ordnung der Oberfläche eines Einkristalls bzw. einer Legierung zu bestimmen. Es handelt sich um eine Beugungsmethode, bei der im Gegensatz zur Röntgenbeugung niederenergetische Elektronen verwendet werden. Diese haben eine kinetische Energie zwischen 50 und 200 eV. Wie im vorigen Abschnitt gezeigt, ist die Eindringtiefe von Elektronen dieser Energie mit vier bis fünf Atomlagen minimal, woraus sich eine hohe Oberflächensensitivität der Methode ergibt. Die Elektronen der kinetischen Energie E_{kin} können gemäß der *de Broglie-Beziehung* als Welle der Wellenlänge λ betrachtet werden:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{(2m_e E_{\text{kin}})}} \quad (3.15)$$

Die Streuung dieser Wellen am Kristallgitter der Oberfläche erfolgt gemäß der *Bragg-Gleichung*:

$$n\lambda = d_{hk} \sin(\alpha) \quad (3.16)$$

Durch ein Gittersystem, das inelastisch gestreute Elektronen herausfiltert, werden die gebeugten Elektronen auf einen Fluoreszenzschirm projiziert. Die Symmetrie der LEED-Spots entspricht der Darstellung des Kristallgitters im reziproken Raum. Der Streuprozess kann, wie in Abbildung 3.9 gezeigt, durch die Konstruktion einer *Ewald-Kugel* beschrieben werden. Eine häufig verwendete Notation zur Angabe von Überstrukturen ist die Wood-

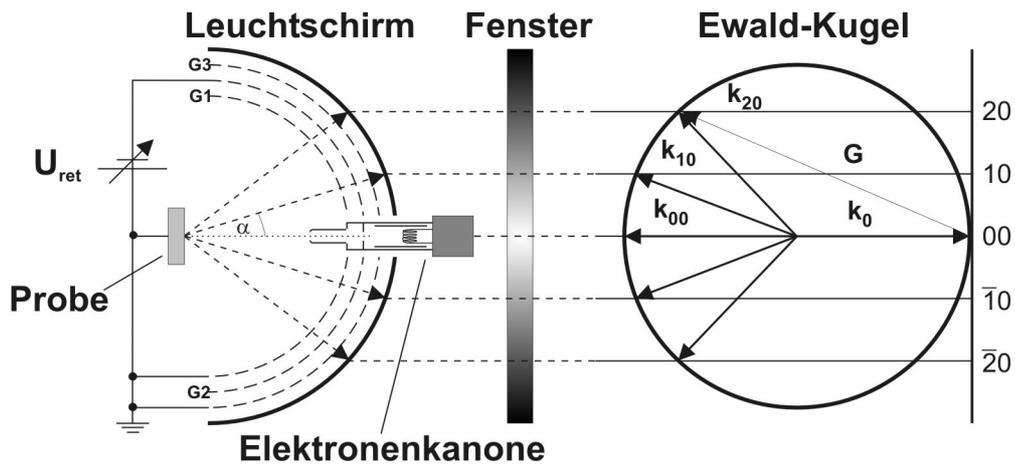


Abbildung 3.9: Aufbau eines LEED und beispielhafte Konstruktion der Ewald-Kugel.

Notation (WOOD 1964). Sie gilt nur für kommensurable Überstrukturen und gibt einfach die Länge der Einheitsvektoren der Überstruktur in Relation zu den Einheitsvektoren des Substrats an. Zusätzlich kann noch ein Winkel angegeben werden, der die Rotation der Einheitszelle der Überstruktur gegenüber der Einheitszelle des Substrats angibt.

$$(|a_1|/|a_0| \times |b_1|/|b_0|) R \alpha \quad (3.17)$$

Der apparative Aufbau ist ebenfalls in Abbildung 3.9 zu sehen. Das LEED-Experiment besteht aus einer entlang der Längsachse eingebauten Elektronenkanone, einem Fluoreszenzschirm und einem Gittersystem zur Filterung der inelastisch gestreuten Elektronen.

3.6 Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS)

UPS ist eine Variante der Photoelektronenspektroskopie, bei der zur Anregung monochromatisches UV-Licht verwendet wird. Dadurch ist es möglich das Valenzband, insbesondere in der Nähe der Fermikante, zu spektroskopieren und näherungsweise die Zustandsdichte (*LDOS, local density of states*) der Oberfläche darzustellen. Außerdem ist es auf einfache Art möglich, die makroskopische Austrittsarbeit einer Oberfläche zu bestimmen.

Mit einer Gasentladungslampe wird durch Gasentladung von Helium monochromatisches Licht erzeugt, mit dem die Oberfläche dann bestrahlt wird. Abhängig vom Heliumdruck kann entweder HeI-Strahlung mit 21,21 eV oder HeII-Strahlung mit 40,8 eV erzeugt werden. Gemäß dem Einsteinschen photoelektrischen Effekt werden dann durch die Photonen

3. Messmethoden

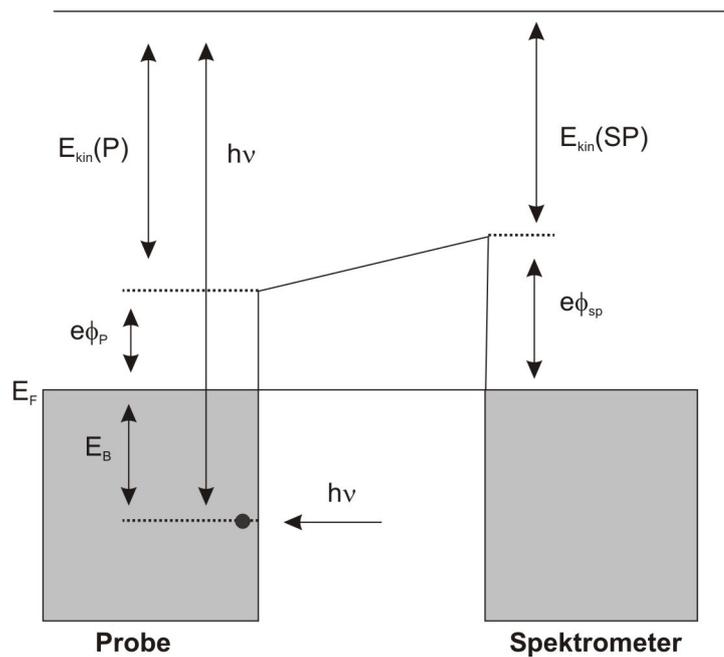


Abbildung 3.10: Energiediagramm eines UP-Spektrometers

Elektronen mit einer bestimmten kinetischen Energie aus dem Festkörper herausgelöst. Die Energieseparierung der Photoelektronen erfolgt in einem hemisphärischen 180°-Analysator mit einer energieunabhängigen Auflösung von ca. 200 meV. Die anschließende Detektion erfolgt wiederum in einem Sekundärelektronenvervielfacher (*Channeltron*). Abbildung 3.10 zeigt die Energiebilanz des photoelektrischen Effekts. Das Elektron muß neben seiner Bindungsenergie noch die Austrittsarbeit der Oberfläche überwinden, so dass für seine kinetische Energie gilt:

$$E_{kin}(P) = h\nu - E_B - e\phi_P \quad (3.18)$$

Bedingt durch die Austrittsarbeit des Spektrometers wird hier eine andere kinetische Energie gemessen:

$$E_{kin}(SP) = h\nu - E_B - e\phi_{SP} \quad (3.19)$$

Elektronen an der Fermikante haben definitionsgemäß eine Bindungsenergie $E_B=0$ und damit die höchste kinetische Energie:

3.6 Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS)

$$E_{kin}(SP)_{max} = h\nu - e\phi_{SP} \quad (3.20)$$

Die Elektronen an der Abrißkante des Spektrums haben die geringste kinetische Energie, die durch den Austrittsunterschied zwischen Probe und Spektrometer festgelegt ist:

$$E_{kin}(SP)_{min} = e\phi - e\phi_{SP} \quad (3.21)$$

Daraus ergibt sich für die Breite ΔE des Spektrums:

$$\Delta E = [E_{kin}(SP)_{max} - E_{kin}(SP)_{min}] = h\nu - e\phi \quad (3.22)$$

Das heißt, dass aus der Breite des Spektrums und der Kenntnis der Energie der Primärstrahlung sich die Austrittsarbeit der Oberfläche berechnen lässt. Eine große Zahl der Photoelektronen wird beim Transport durch den Festkörper inelastisch gestreut, was zu einem Energieverlust führt. Daher ist kurz vor der Abrißkante immer ein großes Signal zu sehen, das von diesen Sekundärelektronen stammt. Durch die niedrige Anregungsenergie ist die finale Energie der herausgelösten Elektronen immer noch im Bereich der nichtbesetzten Zustände des Metalls, so dass das Spektrum nicht die eigentliche *LDOS*, sondern eine Faltung besetzter und unbesetzter Zustände zeigt. Bei Verwendung einer hohen Anregungsenergie (40,8 eV) werden die Zustände an der Fermikante und im Valenz-d-Band allerdings schon sehr gut abgebildet.

In der vorliegenden Arbeit wurde UPS sowohl zur Bestimmung der Zustandsdichten an den Fermikanten der verschiedenen Legierungssysteme als auch zur Messung der Austrittsarbeit der Oberflächen verwendet. Die Lage des d-Bandes und die Zustandsdichte an der Fermikante bestimmen die Reaktivität der Oberflächen und verändern sich durch Legierungsbildung. Organische Adsorbate, insbesondere auch abgeschiedener Kohlenstoff, verändern die Austrittsarbeit der Oberfläche, so dass UPS hier zur Quantifizierung der abgeschiedenen Mengen herangezogen wurde.

3. Messmethoden

4. Binäre PtCu/Cu(111)-Legierungen

Aufgrund ihrer guten katalytischen Eigenschaften werden einkristalline, binäre PtCu-Oberflächenlegierungen schon seit Anfang der 1990er Jahre erforscht. Die Oxidation von Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid auf Platin ist eine aus anwendungstechnischer Sicht interessante Reaktion, da auf diese Weise Kohlenmonoxid aus Abgasen eliminiert werden kann. In Auto- bzw. industriellen Katalysatoren werden für diese Reaktion dispers verteilte Platincluster auf Oxidträgermaterialien verwendet. Um diese Reaktionen besser verstehen zu können, sind CO Adsorption und Oxidation auf niedrigindizierten Platineinkristallen und auf geträgerten Platinclustern mittlerweile viel untersuchte Modellsysteme. Der Einsatz von PtCu-Legierungen ist hier von Interesse, da solche Legierungen ein Adsorptions- und Reaktionsverhalten zeigen, das sich deutlich von dem der reinen Komponenten unterscheidet und mit der Stöchiometrie und Morphologie der Legierungen stark variiert. Ziel des *surface science* Ansatzes ist es nun, an wohldefinierten Systemen Herstellung, Morphologie, elektronische Eigenschaften, sowie Adsorptions- und Reaktionsverhalten solcher Legierungen zu untersuchen. Grundsätzlich gibt es zwei verschiedene Wege binäre Oberflächenlegierungen herzustellen: Zum einen ist es möglich aus beiden Komponenten eine Volumenlegierung herzustellen und diese als Einkristall wachsen zu lassen, zum anderen kann man mittels Expitaxie das zweite Metall als dünnen Film auf eine einkristalline Oberfläche des anderen Metalls aufwachsen lassen und durch Tempern eine wenige atomare Schichten dünne Oberflächenlegierung erzeugen. Beide Wege sind im Falle des Systems CuPt besprochen worden. Es existieren zahlreiche experimentelle Studien, in denen eine breite Palette an spektroskopischen Oberflächenmethoden eingesetzt wurde. Der eigene experimentelle Beitrag zu diesem System besteht aus der ersten STM-Studie, die das Wachstum von dünnen Platinfilmen auf Cu(111)-Einkristallen und die anschließende Legierungsbildung durch Tempern des Films untersucht. Diese STM-Daten stellen eine nützliche Ergänzung zu den bereits vorhandenen spektroskopischen Daten dar. Zur Interpretation und Diskussion der experimentellen Daten werden verschiedene kinetische und thermodynamische Konzepte eingesetzt, mit denen über das konkrete System hinaus zahlreiche allgemeine Erkenntnisse über Herstellung und Eigenschaften binärer Systeme gewonnen werden können. Zusammen mit den Daten aus den zahlreichen bereits publizierten Studien soll versucht werden, ein komplettes Bild des Systems CuPt/Cu(111) zu zeichnen. Hierbei sollen neben Wachstum und Legierungsbildung unter anderem auch elektronische Eigenschaften, Adsorption und Reaktion beschrieben werden.

Das Kapitel beginnt mit einem Literaturüberblick über bereits bestehende Studien, gefolgt von einem experimentellen Teil zum Wachstum von dünnen Platinfilmen auf Cu(111). Dieser Teil ist nicht nur wichtig für die nachfolgende Herstellung der Legierungsoberflächen, sondern auch von allgemeinem Interesse für das Verständnis von Clustersystemen. Aus zahlreichen Experimenten ist bekannt, dass die Reaktivität von Clustern stark von deren Größe, Morphologie und Verteilung auf einer Trägeroberfläche abhängt. Diese Eigenschaften

4. Binäre PtCu/Cu(111)-Legierungen

wiederum werden während des Wachstums bestimmt. Ein tieferes Verständnis solcher Prozesse macht es möglich, für eine bestimmte Anwendung optimale Systeme herzustellen. Der danach folgende Abschnitt beschäftigt sich mit den Experimenten zur Legierungsbildung. An Hand von Literaturdaten werden dann die elektronische Struktur und das Adsorptionsverhalten von kleinen Molekülen, wie CO oder O₂ diskutiert. Den Abschluss bilden schließlich experimentelle und theoretische Studien zur eigentlichen CO-Oxidation.

4.1 Literaturüberblick

Das Phasendiagramm für CuPt-Volumenlegierungen zeigt, dass beide Metalle in allen Stöchiometrien miteinander mischbar sind. Es existieren zwei geordnete Phasen: Cu₃Pt und CuPt. Die Cu₃Pt-Phase besitzt eine L1₂-Struktur vom Cu₃Au-Typ, während CuPt aus alternierenden Schichten von Kupfer und Platin besteht. Die Mischungsenthalpie für beide Phasen ist mit ca. -40 kJ/mol exotherm. Die Gitterkonstante von Platin ist 7,9 % größer als die von Kupfer (LANDOLT UND BÖRNSTEIN 1994). Wie bereits eingangs erwähnt, gibt es sowohl Experimente auf CuPt-Volumenlegierungen als auch auf Oberflächenlegierungen, die durch Aufdampfen und Tempern erzeugt wurden.

Eine der ersten Studien zum Wachstum von dünnen Pt-Filmen auf Cu(111) wurde von BELKHOUE ET AL. (1993) publiziert. Die Autoren haben mittels AES, PES, XPD und LEED das Wachstum von Filmen bis ca. 5 ML Dicke charakterisiert. Sie kommen zu dem Schluss, dass nahezu perfektes Lagenwachstum (*Frank-Van der Merwe-Wachstum*) stattfindet und auch bei Raumtemperatur noch eine scharfe Grenzfläche zwischen Platin und Kupfer vorliegt. Da der Atomradius von Platin ca. 7,9 % größer als der von Kupfer ist, ist die aufgedampfte Platinmonolage komprimiert und hat eine Gitterkonstante von nur 2,55 Å. Bei Bedeckungen über 5 ML ähnelt der Platinfilm der Pt(111)-Oberfläche und durch Relaxierung nähert die Gitterkonstante des Films sich dem Wert der Pt(111)-Oberfläche von 2,77 Å an. In einer weiteren Studie der gleichen Autoren (BELKHOUE ET AL. 1993a) wurde mit gleicher Methodik die Legierungsbildung beim Tempern solcher Filme untersucht. Dazu wurden Filme von einer bis drei Monolagen Dicke bei Temperaturen von 570 bis 620 K getempert. Anfänglich diffundiert das Platin schnell in die Oberfläche hinein, wobei sich durch kinetische Hemmungen nach einigen Minuten an der Oberfläche eine Stöchiometrie von 25 % Platin und 75 % Kupfer einstellt, die für Temperzeiten bis ca. 40 min stabil bleibt. Die Gitterkonstante dieser Cu₃Pt-Oberfläche ist vergleichbar mit der von Cu₃Pt(111)-Volumenlegierungen. Die elektronische Struktur verändert sich ebenfalls: Sowohl der Volumen- als auch der Oberflächen-Pt-4f_{7/2}-Peak verschieben sich beim Legieren um 150 meV bzw. 110 meV. Daraus lässt sich schliessen, dass sich die chemische Umgebung der Atome verändert hat.

SHEN ET AL. (1996, 1996a) haben mit Hilfe der Streuung niederenergetischer Ionen (*low energy ion scattering, LEIS*) die Zusammensetzung und Struktur der Legierungsphase genauer untersucht und mit Daten von Cu₃Pt(111)-Volumenlegierungen verglichen. Die Messungen bestätigten sowohl den postulierten *Frank-Van der Merwe-Wachstumsmodus* als auch eine Durchmischung und Legierungsbildung bei 550-650 K. Die aufgewachsenen Platinfilme

besitzen eine reguläre fcc-Struktur. Nach Tempern solcher Filme entsteht eine Legierungsphase, die aus mindestens drei Schichten Cu₃Pt-Legierung besteht. Die Autoren konnten keine langreichweitige Ordnung innerhalb dieser Phasen beobachten, jedoch mit hoher Wahrscheinlichkeit ausschliessen, dass es sich um CuPt(111)- oder CuPt₃(111)-Phasen handelt.

Von SCHRÖDER ET AL. (1996,1996a) wurden sowohl Wachstum als auch Legierungsbildung und die Adsorption von CO auf den Legierungsflächen untersucht. Dabei wurden AES, Xe/CO-TDS, sowie HREELS und Austrittsarbeitsmessungen verwendet. Bezüglich Wachstum und Legierungsbildungen konnten die Ergebnisse der anderen aufgeführten Arbeiten bestätigt werden: Platin wächst lagenweise auf der Cu(111)-Oberfläche auf und durch Tempern bei 500-600 K entsteht eine Legierungsphase mit der Stöchiometrie Cu₃Pt. Xe-TDS-Messungen zeigen, dass die einzelnen Platinlagen in Form von Inseln aufwachsen, die bei höheren Bedeckungen dann miteinander verschmelzen und eine geschlossene Lage bilden. Die Bindungsenergie für auf Pt on-top Plätzen adsorbiertes CO ist mit 140 kJ/mol sehr ähnlich zu Werten auf Pt(111)-Oberflächen. Auf Cu-Atomen dagegen findet nur eine schwache Physisorption des CO statt. Nach der Legierungsbildung zeigt die Adsorption von Xenon weiterhin, dass die oberste Lage der Legierungsoberflächen aus einzelnen, in einer Cu-Matrix eingebetteten, Pt-Atomen besteht. In Einklang mit anderen Arbeiten konnte auch hier keine langreichweitige Ordnung beobachtet werden. Die Adsorptionsenergie für CO in on-top-Position auf Pt-Atomen ist auch hier deutlich größer als auf Cu-Atomen. Aus HREELS-Messungen konnte gezeigt werden, dass bei höheren Pt-Bedeckungen auch CuPt-Brückenplätze besetzt werden. Die Adsorptionsenergie für CO-Moleküle auf eingebetteten Pt-Atomen ist jedoch ca. 25 % niedriger als auf Pt(111)-Oberflächen.

DASTOOR ET AL. (2005) steuern mit einer MEIS-Studie noch ein mechanistisches Detail zur Legierungsbildung bei. Sie beobachten, dass an Stufenkanten schon bei deutlich niedrigeren Temperaturen bis hinunter zu 200 K eine Legierungsbildung durch Inkorporation einzelner Pt-Atome stattfindet.

Mit der eigentlichen katalytischen Oxidation von Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid haben sich auf experimenteller Seite KUMMER (1975), DE JONSTEC UND PONEC (1980) und KOŁODZIEJCZYK (1997,1997a) beschäftigt. Cu-modifizierte Pt(111)-Oberflächen zeigten dabei eine deutlich höhere Reaktivität als reine Pt(111)-Oberflächen. Da die Pt-CO-Bindung relativ stark ist, sind diese bei höheren CO-Partialdrücken normalerweise komplett mit CO bedeckt, was zu einer Inhibitierung der Oberfläche führt, da die hohe CO-Bedeckung die Sauerstoffadsorption behindert. Die höhere Reaktivität der Cu-modifizierten Oberfläche wird der Tatsache zugeschrieben, dass die CO-Pt-Bindung hier deutlich schwächer ist. ZHANG ET AL. (2001) haben mittels DFT-Rechnungen die Adsorption von Kohlenmonoxid und Sauerstoff auf Pt(111), Cu(111) und Cu₃Pt(111) verglichen und sind in ihren Rechnungen zu den gleichen Schlüssen gekommen. Desweiteren haben sie den Reaktionsmechanismus untersucht und die involvierten Übergangszustände berechnet.

Neben Experimenten mit Oberflächenlegierungen, die durch Aufdampfen und Tempern von dünnen Pt-Filmen auf Cu(111) erzeugt wurden, gibt es auch zahlreiche Studien an

4. Binäre PtCu/Cu(111)-Legierungen

Cu₃Pt(111)-Volumenlegierungen. Die Legierung kristallisiert in einem Cu₃Au-Strukturtyp, in dem die Pt-Atome die Ecken der Elementarzelle und die Cu-Atome die Flächenzentren besetzen. Dies führt auf der (111)-Oberfläche zu einer p(2×2)-Überstruktur, die erstmals von SCHNEIDER ET AL. (1992) beschrieben wurde. Durch Sputtern mit Argonionen wird vorzugsweise das leichtere Kupfer entfernt, was zu einer Pt-Anreicherung in der Oberfläche führt und eine Zerstörung der Überstruktur bewirkt. Das Tempern einer solchen Oberfläche führt dann durch Segregation wieder zu einer Cu-reicheren Oberfläche, bis hin zur Wiederherstellung der p(2×2)-Überstruktur. Das Phasendiagramm zeigt für die Cu₃Pt-Legierung bei 853 K einen Ordnungs-Unordnungsübergang, d.h. Tempern bei höheren Temperaturen führt zu einer Cu₃Pt-Phase, die keine langreichweitige Ordnung besitzt. Die Pt-Atome sind hier entweder einzeln in der Cu-Matrix verteilt, aber auch teilweise in Form von Ketten mit einem bis vier Atomen Länge angeordnet. Die Adsorption von Wasserstoff (LINKE 1994 und BECKER 1994), Kohlenmonoxid (BECKER 1999) und Ethen (BECKER 1999a, PELSTER 1999) wurden mittels TDS und HREELS untersucht. Die einzelnen Pt-Atome wirken als aktive Zentren für die dissoziative Wasserstoffadsorption. Die Wasserstoffmoleküle werden dabei an den Pt-Zentren dissoziiert und anschliessend auf Pt-on-top-Plätzen adsorbiert. Kohlenmonoxid adsorbiert vorzugsweise auf Pt-on-top-Plätzen, wiederum mit einer Adsorptionsenergie die gegenüber der reinen Pt(111)-Oberfläche um ca. 25 % reduziert ist. Ethen adsorbiert auf einzelnen Platinatomen. Im Gegensatz zu Pt(111) findet bei höheren Temperaturen kein Zerfall des Ethens, sondern eine intakte Desorption statt. Der $\pi\sigma$ -Faktor beträgt nur 0,44 gegenüber 0,98 für Ethen auf Pt(111).¹

4.2 Epitaxie von dünnen Pt-Filmen auf Cu(111)

Als Epitaxie (v. griechisch „epi“- „auf“, „über“ und taxis- „ordnen“ bzw. „ausrichten“) wird das geordnete Wachstum eines Films auf einer Trägersubstanz bezeichnet, bei dem die atomare Struktur des Trägers als Templat für die Struktur des Film wirkt. Bestehen Substrat und Schicht aus dem gleichen Material spricht man von Homoepitaxie, ansonsten von Heteroepitaxie. Es werden drei verschiedene Wachstumsmodi unterschieden, die nach den Forschern benannt sind, von denen sie erstmals untersucht und publiziert wurden (ZANGWILL 1988). *Frank-van der Merwe-Wachstum* bezeichnet einen zweidimensionalen Wachstumsmodus, bei dem das Material schichtweise aufwächst, wobei jede Schicht vollständig abgeschlossen wird, bevor die nächste beginnt. Das Gegenstück hierzu stellt der *Volmer-Weber-Wachstumsmodus* dar, bei dem von Beginn an ein dreidimensionales Inselwachstum stattfindet. Einen Mittelweg bildet das *Stranski-Krastanov-Wachstum*, bei dem zunächst ein oder zwei Monolagen geschlossen aufwachsen, auf denen dann nachfolgend ein dreidimensionales Inselwachstum stattfindet. Aus thermodynamischer Sicht ist ein zweidimensionales Lagenwachstum (*Frank-van der Merwe*) bevorzugt, wenn die Summe aus Freier

1 Der $\pi\sigma$ -Faktor ist ein Maß für die Hybridisierung der beiden Kohlenstoffatome des Ethens. Er ist Null für gasförmiges Ethen mit sp²-hybridisierten Kohlenstoffatomen und Eins für C₂H₄Br mit sp³-hybridisierten Kohlenstoffatomen. Siehe auch STUVE UND MADIX (1985), bzw. Kapitel 5.

Oberflächenenergie des Adsorbates und Freier Energie der Grenzfläche kleiner ist als die Freie Oberflächenenergie des Substrats. Im Falle von Heteroepitaxie kommt noch ein zusätzlicher Energieterm dazu, der durch Spannungen an der Grenzfläche bedingt ist. Diese Spannungen sind umso größer, je höher die Differenz der Gitterkonstanten der beiden Materialien ist. Beim *Stranski-Krastanov-Wachstum* ändert sich das Vorzeichen der oben dargestellten Energiebilanz nach dem Aufwachsen einer bestimmten Anzahl von Lagen und es findet damit ein Übergang von einem zweidimensionalen Schicht- zu einem dreidimensionalen Inselwachstum statt.

Bedingt durch die experimentellen Rahmenbedingungen, wie Substrattemperatur und Aufdampfrate findet in der experimentellen Realität Wachstum selten im thermodynamischen Gleichgewicht statt. Die Morphologie der Filme wird daher weniger durch thermodynamische als durch kinetische Parameter bestimmt. Eine Vielfalt an Diffusionsprozessen, wie die Diffusion einzelner Atome über Substratterassen (*intralayer mass transport*), die Diffusion über Stufenkanten (*interlayer mass transport*), sowie die Diffusion entlang der Umrandung bestehender Adsorbatinseln bestimmen den Wachstumsprozess. Bei Kenntnis der Energiebarrieren dieser Diffusionsprozesse lassen sich Wachstumsmechanismen mit Hilfe von Modellen der Statistischen Thermodynamik und der Kinetik beschreiben. Eine solche Beschreibung ermöglicht es dann im zweiten Schritt, experimentelle Parameter wie Substrattemperatur und Aufdampfgeschwindigkeit geeignet zu variieren, um eine gewünschte Filmmorphologie zu erhalten. Die Inseldichte wird schon in einem sehr frühen Stadium des Wachstums durch die Dichte an Nukleationskeimen bestimmt, während die Form der Inseln im weiteren Verlauf des Wachstums durch Substratsymmetrie und Kantendiffusion bestimmt wird. Die theoretische Basis für das Verständnis von kinetisch bestimmtem Wachstum bildet die Nukleationstheorie, die bereits in den 1970er Jahren von J. A. Venables formuliert wurde (VENABLES 1973). Mit der Entwicklung des STM stand ab Ende der achtziger Jahre dann auch eine leistungsfähige experimentelle Methode zur Verfügung, die es ermöglicht, die Morphologie der Oberfläche im atomaren Maßstab im Realraum abzubilden. Die folgende theoretische Erläuterung der Nukleationstheorie basiert auf einem Übersichtsartikel von BRUNE (1998)². Die darin beschriebenen Modelle werden dann zur Auswertung der eigenen experimentellen Daten zum Filmwachstum von Pt auf Cu(111) verwendet.

4.2.1 Nukleationstheorie

Die Diffusion einzelner Atome über Substratterassen ist der Schlüsselmechanismus im Wachstum dünner Filme. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Atom bei gegebener Temperatur von einem Adsorptionsplatz auf einen benachbarten springt, lässt sich mit Hilfe der Theorie des Übergangszustandes (*transition state theory, TST*) beschreiben:

² Der Artikel liefert einen Überblick über die theoretische und experimentelle Forschung zur Epitaxie auf Metalloberflächen, insbesondere mittels STM. Obwohl der Artikel bereits zehn Jahre alt ist, ist er immer noch der Standardartikel zu diesem Gebiet.

4. Binäre PtCu/Cu(111)-Legierungen

$$\nu = \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G}{kT}\right) \quad (4.1)$$

Dabei steht ν für die Sprungfrequenz [s^{-1}] und ΔG für die Differenz der Freien Gibbs Energie zwischen dem Sattelpunkt (Übergangszustand) und dem Minimum (Adsorptionsplatz). Die Größe dieser Energie wird durch das Substrat und die Wechselwirkung des Adatoms mit dem Substrat bestimmt. Im Allgemeinen wird die Freie Energie in einen Energie- und einen Entropieterm zerlegt, was zu folgender Schreibweise führt:

$$\nu = \nu_0 \exp\left(\frac{-E_m}{kT}\right) \quad \text{mit} \quad \nu_0 = \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{\Delta S_{vib}}{k}\right) \quad (4.2)$$

ν_0 bezeichnet hier die Anzahl an Sprungversuchen, die durch Multiplikation mit dem Boltzmann-Term die Anzahl tatsächlicher Sprünge pro Sekunde ergibt. Die Anzahl der Sprungversuche ist gleich der Schwingungsfrequenz des Adatoms in seinem Bindungsplatz. Diese liegt üblicherweise im Bereich der Frequenz von Festkörperphononen in Metallen, d.h. im Bereich von 10^{11} - 10^{13} s^{-1} . ν_0 ist in guter Näherung temperaturunabhängig, da ΔS_{vib} temperaturabhängig ist und der Exponentialterm damit bei Temperaturänderungen den Vorfaktor wieder ausgleicht. Die Diffusion ist somit in einem klassischen Arrheniusansatz beschrieben, der aus Vorfaktor und Energiebarriere besteht. Die mittlere Diffusionsstrecke pro Zeiteinheit (hier in einer Sekunde) ergibt sich durch Einsetzen in die Einstein-Gleichung:

$$D = \frac{1}{2d} \nu \quad (4.3)$$

Dabei ist d der Abstand zwischen zwei Adsorptionsplätzen. Bei Annahme einer geordneten Oberfläche mit einheitlichen Adsorptionsplätzen ist dies in der Regel die Gitterkonstante des Substrats.

Zur Herleitung der Nukleationstheorie (*mean-field nucleation theory*) empfiehlt es sich zuerst einmal die stattfindenden Prozesse qualitativ zu betrachten. Während des Aufdampfens treffen einzelne Atome mit einem Fluss (*Flux*) F , gemessen in MLs^{-1} , statistisch verteilt auf der Oberfläche auf. Wenn nun bei gegebener Diffusionsenergiebarriere die Temperatur so niedrig ist, dass Diffusion praktisch nicht möglich ist, findet ein statistisches Wachstum statt (*hit and stick growth*). Ist die Temperatur der Oberfläche dagegen hoch genug, diffundieren die einzelnen Atome über die Oberfläche. Sobald dabei zwei Atome aufeinandertreffen, können sie ein Dimer bilden. Bei moderaten Temperaturen ist dieses Dimere stabil, kann allerdings nicht weiter diffundieren, was dazu führt, dass ein ortsfester, stabiler Nukleationskeim entsteht. Mit steigender Dimerkonzentration (d.h. Keimdichte) nimm die mittlere freie Weglänge für Monomere ab und die Wahrscheinlichkeit wird immer höher, dass ein diffundierendes Monomer anstatt auf ein anderes Monomer auf einen bestehenden

Nukleationskeim trifft. Dies hat zur Folge, dass sich nach einiger Zeit eine Sättigung an Keimen einstellt und praktisch nur noch Wachstum der bestehenden Inseln stattfindet. Die Inseldichte bleibt dann konstant, während die Größe der Inseln wächst. Bei höheren Bedeckungen können dann einzelne Inseln miteinander verschmelzen, was dann wiederum zu einer Abnahme der Inseldichte führt (Koaleszenz).

Zahlreiche Forscher haben versucht diesen einfachen qualitativen Ansatz in ein formalkinetisches Modell zu überführen.³ Die kinetischen Gleichungen für die Dichte an Monomeren n_1 und Dimeren bzw. Inseln n_x lauten:

$$\frac{dn_1}{dt} = F - 2\sigma_1 D n_1^2 - \sigma_x D n_1 n_x - \kappa_x F (Ft - n_1) - 2\kappa_1 F n_1 \quad (4.4)$$

$$\frac{dn_x}{dt} = \sigma_1 D n_1^2 + \kappa_1 F n_1 \quad (4.5)$$

Die Änderung der Monomerkonzentration bilanziert sich nach Gleichung 4.4 aus der Menge der auftreffenden Atome minus der Anzahl Monomere, die durch Diffusion Dimere bilden, minus der Anzahl Monomere die sich durch Diffusion an eine bestehende Insel anlagern. Die letzten beiden Terme in Gleichung 4.4 beschreiben Prozesse, bei denen ein Monomer beim Aufdampfen direkt auf ein bestehendes Monomer bzw. eine bestehende Insel auftrifft. Bei geringen Bedeckungen (0,12 ML und weniger) sind diese beiden Terme sehr klein und praktisch kaum von Bedeutung. Gleichung 4.5 beschreibt analog das Wachstum der Inseldichte durch Bildung von Dimeren, entweder nach Diffusion oder durch direktes Auftreffen auf der Oberfläche. Sämtliche geometrischen Informationen der Oberfläche, wie Symmetrie, Abstand der Adsorptionsplätze, Form der Inseln und mittlerer Abstand der Inseln sind allein in den beiden Koeffizienten σ_1 und σ_x (in der englischen Fachterminologie *capture numbers* genannt) enthalten. Es wird sowohl für die Monomer- als auch für die Inselkonzentration von einer gleichmäßigen Verteilung der Spezies auf der Oberfläche ausgegangen (daher die englische Bezeichnung *mean field nucleation theory*). Das Differentialgleichungssystem (4.4) und (4.5) ist analytisch nicht lösbar, es sind nur numerische Approximationen möglich. In der Literatur gibt es vielfältige Ansätze, die *capture numbers* möglichst exakt zu beschreiben, um eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Daten zu erzielen. Im Folgenden soll darauf kurz eingegangen werden, da dies für die nachfolgende Auswertung der experimentellen Daten von essentieller Bedeutung ist.

Ein Ansatz *capture rates* zu bestimmen stellt die sogenannte Gitternäherung (*lattice approximation*) dar. Bei diesem Modellansatz wird angenommen, dass die Inseln gleichverteilt auf einem zweidimensionalen Gitter angeordnet sind. Das Differentialgleichungssystem (4.4) und (4.5) wird dann auf diesem Gitter gelöst. Die *capture rates* sind selber von der Bedeckung

3 Die Literatur über Wachstumsmechanismen von Kristallen geht bis in die 1920er Jahre zurück (z.B. die Arbeiten von Frenkel). Einen guten Überblick, sowie eine detaillierte Herleitung bietet ein Übersichtsartikel von VENABLES ET AL. (1984)

4. Binäre PtCu/Cu(111)-Legierungen

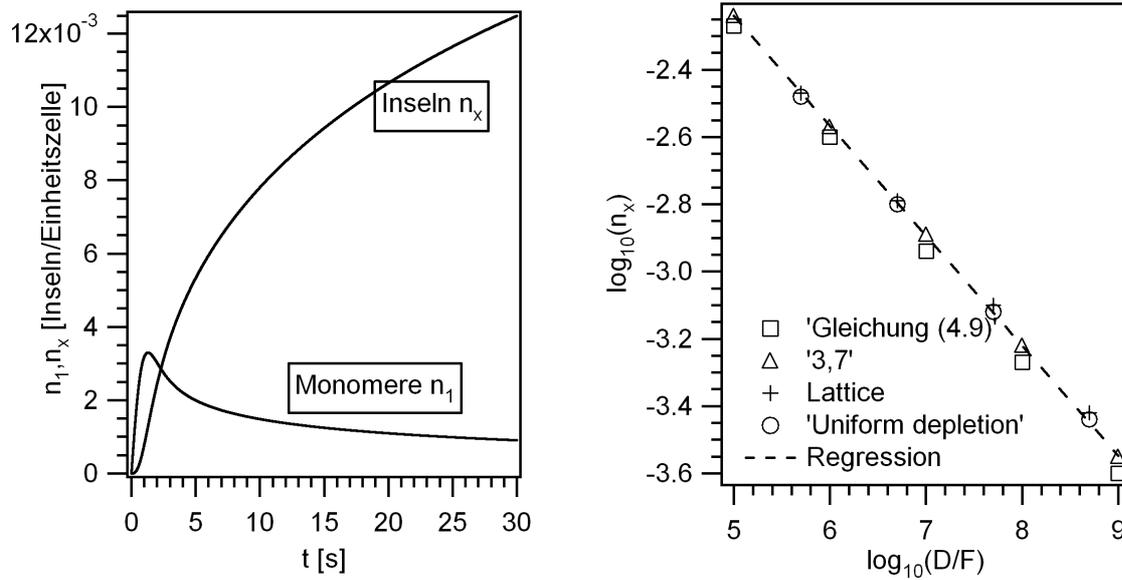


Abbildung 4.1: Links: Zeitlicher Verlauf der Monomerkonzentration n_1 und der Inselkonzentration n_x durch numerisches Lösen des Differentialgleichungssystems mit $\sigma_1=3$, $\sigma_x=7$ und $D/F=10^5$. Rechts: Ergebnisse der Differentialgleichungen mit verschiedenen Näherungen für die *capture numbers* σ_1 und σ_x im Vergleich zur Lösung von Gleichung (4.8) mit $\eta=0,25$ und $\chi=1/3$.

der Oberfläche mit stabilen Inseln abhängig. Wenn $\Theta= Ft$ (F entspricht der Aufdampftrate) die Gesamtbedeckung der Oberfläche zum Zeitpunkt t ist, kann $Z=\Theta \cdot n_1$ als der Teil gesehen werden, der mit stabilen Inseln bedeckt ist. Für die *capture rates* σ_1 und σ_x ergeben sich nach VENABLES (1973) dann folgende Ausdrücke:

$$\sigma_x = \frac{4 \pi (1-Z)}{\ln\left(\frac{1}{Z} - \frac{(3-Z)(1-Z)}{2}\right)} \quad (4.6a)$$

$$\sigma_1 = 4 \pi (1-n_1) \frac{n_x}{n_1} \frac{1}{\ln\left(\frac{1}{Z} - (3-Z) \frac{(1-Z)}{2}\right)} \quad (4.6b)$$

Eine Verfeinerung dieses Ansatzes ist der *uniform depletion approximation* Ansatz, der ebenfalls von VENABLES (1973) hergeleitet wird. Er ist numerisch anspruchsvoll, da die *capture numbers* hier implizite Variablen sind und die beiden modifizierten Besselfunktionen K_0 und K_1 verwendet werden. Die Wurzelterme sind jeweils die Argumente der Besselfunktionen:

$$\sigma_x = 2\pi \sqrt{\sigma_x \frac{Z}{\pi}} \frac{K_1\left(\sqrt{\sigma_x \frac{Z}{\pi}}\right)}{K_0\left(\sqrt{\sigma_x \frac{Z}{\pi}}\right)} \quad (4.7)$$

$$\sigma_x = 2\pi \sqrt{\sigma_x \frac{n_x}{\pi}} \frac{K_1\left(\sqrt{\sigma_x \frac{n_x}{\pi}}\right)}{K_0\left(\sqrt{\sigma_x \frac{n_x}{\pi}}\right)} \quad (4.8)$$

In der aller einfachsten Variante werden, einfachen geometrischen Überlegungen folgend, für hexagonale Oberflächen und Bedeckungen bis 0,15 ML $\sigma_1=3$ und $\sigma_x=7$ gesetzt. Der rechte Teil von Abbildung 4.1 zeigt numerische Lösungen der Gleichungen (4.4) und (4.5) für alle drei oben beschriebenen Ansätze. Aufgetragen sind in doppeltlogarithmischer Weise die Inseldichte gegen das Verhältnis von Diffusion zu Aufdampfrate (D/F). Es ist zu sehen, dass alle drei Ansätze sehr ähnliche Ergebnisse liefern. Durch sämtliche Datenpunkte lässt sich eine Ausgleichsgerade mit einer Steigung von $\chi=1/3$ und einem Achsenabschnitt von $\eta=0,25$ legen.

Im linken Teil von Abbildung 4.1 ist der zeitliche Verlauf der Monomerkonzentration n_1 und der Inselkonzentration n_x während des Aufdampfens dargestellt. Die Kurven sind numerische Lösungen des Differentialgleichungssystems mit den Parametern $\sigma_1=3$, $\sigma_x=3$ und $D/F=10^5$. Es bestätigt sich das Ergebnis der oben angestellten qualitativen Überlegungen. Die Monomerkonzentration steigt zu Beginn an, bis durch die einsetzende Diffusion Dimere und nachfolgend Inseln gebildet werden. Die Monomerkonzentration sinkt dann wieder und geht in einen *steady state* über, während die Menge an neugebildeten Inseln schliesslich konvergiert.

Eine weitere, auf thermodynamischen Überlegungen basierende Herleitung der Nukleationstheorie findet sich bei VENABLES (1987). Sie lautet für zweidimensionales Wachstum:

$$n_x = \eta(\Theta, i) \left(\frac{D}{F}\right)^{-\chi} \exp\left(\frac{E_i}{(i+2)kT}\right) \quad \text{mit } \chi = \frac{i}{i+2} \quad (4.9)$$

Die mittlere Inseldichte n_x ist hier proportional zum Verhältnis von Diffusion und Aufdampfrate, welches mit einem Exponenten χ skaliert wird. In der dargestellten Form ist der Exponent für zweidimensionales Wachstum gültig und enthält als einzige Größe die kritische Clustergröße i . Die kritische Clustergröße ist per Definition die Größe eines Clusters in Atomen, der sich bei Aufnahme eines zusätzlichen Atoms in einen stabilen Cluster umwandelt. In einer thermodynamischen Argumentationsweise heißt dies, dass die Freie Gibbs Energie als Funktion der Clustergröße hier ein Minimum aufweist. Der Vorfaktor η ist wiederum von Bedeckung und kritischer Clustergröße abhängig. Für eine kritische Clustergröße von Eins und eine Bedeckung von 0,12 ML findet sich bei VENABLES (1987) ein

4. Binäre PtCu/Cu(111)-Legierungen

| Methode | $\eta(\Theta=0,12; i=1)$ | χ |
|--------------------------|--------------------------|--------|
| Gl. (2.8) | 0,25 | 0,3333 |
| $\sigma_1=3; \sigma_x=7$ | 0,249 | 0,327 |
| Lattice | 0,218 | 0,317 |
| Uniform depl. | 0,21 | 0,317 |

Tabelle 4.1: Steigung und Achsenabschnitt von linearen Regressionen durch die nach verschiedenen Methoden numerisch errechneten Daten aus Abbildung 4.1 rechts.

Vorfaktor von $\eta=0,25$. Tabelle 4.1 zeigt das Ergebnis von linearen Regressionen durch die Daten aus Abbildung 4.1. Es zeigt sich, dass alle drei Lösungsmethoden der kinetischen Differentialgleichungen recht ähnliche Ergebnisse liefern, die sehr nah an den Werten der thermodynamisch abgeleiteten Gleichung 4.9 liegen. Sowohl die *lattice approximation*- als auch die *uniform depletion approximation*- Methode liefern Werte für die Steigung χ und den Achsenabschnitt η , die etwas niedriger sind als die Werte aus Gleichung 4.9. Der einfache Ansatz konstanter *capture rates* ($\sigma_1=3; \sigma_x=7$) liefert ziemlich genau $\eta=0,25$ und $\chi=0,33$. Diese beiden Werten werden im nachfolgenden experimentellen Teil dann auch zur Auswertung der Messdaten mittels Gleichung 4.9 verwendet. Für eine kritische Clustergröße von $i=1$ stellt die Energie E_i in Gleichung 4.9 die Diffusionsbarriere für einzelne Adatome auf einer Terrasse dar. Das in der Praxis gängige experimentelle Verfahren ist, mit konstanter Aufdampftrate und Bedeckung Exptaxieexperimente in einem Temperaturbereich zu machen, in dem $i=1$ gilt. Aus einem einfachen Arrheniusplot aus mittlerer Inseldichte n_x und inverser Temperatur $1/T$ kann dann die Diffusionsbarriere bestimmt werden. Ein kritischer Aspekt ist die Frage, wie experimentell verifiziert werden kann ob wirklich im Bereich $i=1$ gearbeitet wird. In der Literatur werden verschiedene Kriterien und Lösungsansätze genannt, die im folgenden kurz vorgestellt werden sollen.

Eine, von der Nukleationstheorie unabhängige Methode, die kritische Clustergröße zu bestimmen, ist die Messung des Beginns des sogenannten Ostwald Reifeprozesses (*Ostwald ripening*). Dazu wird bei tiefen Temperaturen eine Oberfläche präpariert, die eine große Dichte kleiner Inseln besitzt, die zum größten Teil aus Dimeren bestehen. Wird die Oberfläche nun langsam erwärmt, bleibt die mittlere Inselgröße zunächst konstant. Dies bedeutet zweierlei: Zum einen findet keine Dissoziation statt, wodurch die mittlere Inselgröße sich verringern würde, zum anderen findet auch keine Diffusion der Inseln statt, wodurch die mittlere Inselgröße sich erhöhen würde, da Inseln verschmelzen würden. Ab einer bestimmten Temperatur kommt es dann zu einem exponentiellen Anstieg der mittleren Inselgröße. Dies ist der Punkt, an dem das *Ostwald ripening* einsetzt und der Bereich in dem Dimere stabil und ortsfest sind, d.h. der $i=1$ Bereich, aufhört. Eine experimentelle Umsetzung findet sich z.B. bei BRUNE ET AL. (1994) an Hand des Systems Ag/Pt(111).

Eine zweite, augenscheinlich sehr einfache, Methode besteht darin, eine Messserie bei

konstanter Temperatur und unterschiedlichen Aufdampfzeiten durchzuführen und durch doppeltlogarithmische Darstellung von Gleichung (4.9) die kritische Clustergröße aus der Steigung des Graphen zu bestimmen. Das Problem ist hier, dass der Einfluss der Aufdampfzeit auf die Inseldichte oft sehr gering ist und im Bereich statistischer Schwankungen liegt. Dies setzt auf jeden Fall einen sehr stabil arbeitenden Verdampfer voraus. Es gibt jedoch verschiedene Arbeiten, in denen dieser Ansatz gewählt wurde, beispielsweise bei MÜLLER ET AL. (1996) oder PRIETO ET AL. (2000).

AMAR UND FAMILY (1995) haben aus Monte-Carlo-Simulationen die statistische Inselgrößenverteilungen in Abhängigkeit der kritischen Clustergröße bestimmt und festgestellt, dass die Verteilung charakteristisch nur von der kritischen Clustergröße i abhängt. Zur Darstellung einer solchen Verteilung wird die Anzahl Inseln N_s einer Größe S gegen die Größe S aufgetragen. Dabei wird die Inselzahl mit der Gesamtzahl und die Inselgröße mit der mittleren Inselgröße normiert. Für $i=0$ ergibt sich eine exponentiell abfallende Funktion, während sich für $i>1$ gaussähnliche Verteilungen ergeben, die die kritische Clustergröße als Parameter enthalten. Mit steigender kritischer Clustergröße wird das Maximum der Verteilung größer, während gleichzeitig die Breite abnimmt, da die Fläche unter der Kurve für alle i konstant bleibt. Es ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen den theoretisch berechneten Verteilungskurven und verschiedenen experimentellen Messungen. Die Methode ist z.B. erfolgreich auf die Systeme Cu/Ni(100) (MÜLLER ET AL. 1996) und Ag/Pt(111) (BRUNE ET AL. 1999) angewendet worden.

4.2.2 Wachstum von Pt-Filmen auf Cu(111)

Die Epitaxieexperimente von Pt auf Cu(111) wurden in dem in Kapitel 3 beschriebenen Tieftemperatur-STM durchgeführt. Für diese Experimente ist es vollkommen ausreichend das STM statt mit flüssigem Helium nur mit flüssigem Stickstoff zu kühlen. Durch den Doppeldewar können dabei Temperaturen von fast 77 K erreicht werden. Die Cu(111)-Oberfläche wurde durch zehnmütigen Argonionenbeschuss (*Sputtern*) bei 300 K und einem Argonpartialdruck von 3×10^{-5} mbar gereinigt. Danach wurde die Oberfläche durch fünfzehnminütiges Tempern bei 850 K ausgeheilt. Nach mehreren Zyklen wurde die Reinheit der Oberfläche durch Kontrolle mit AES und STM überprüft. Das Aufdampfen des Platins erfolgte mit dem in Kapitel 2 beschriebenen Elektronenstoßverdampfer. Soweit nicht anders angegeben wurden in allen hier beschriebenen Epitaxieversuchen die gleichen Aufdampfparameter verwendet: $U=2200$ V, Emission 13 mA, Aufdampfzeit 30 s. Da es keine Flusskontrolle durch eine Quarzmikrowaage gibt, konnte der Fluss nur nach dem Aufdampfen aus STM-Bildern der Oberfläche bestimmt werden. Dazu wurde jeweils über eine Serie aus mehreren STM-Bildern die Bedeckung gemittelt und durch die Aufdampfzeit dividiert. Im Allgemeinen lagen die Aufdampfzeiten reproduzierbar im Bereich zwischen 1×10^{-3} und 3×10^{-3} MLs⁻¹. Da die Emission des Verdampfers im Betrieb leichten Schwankungen unterworfen ist, kann keine Aussage über die zeitliche Varianz des Flusses während des Aufdampfens gemacht werden. Die aus den STM-Bildern bestimmten Flussraten

4. Binäre PtCu/Cu(111)-Legierungen

sind lediglich über die gesamte Aufdampfzeit gemittelte Werte. Nach dem Aufdampfen wurde die Probe noch ca. 10 min zum Abkühlen im Probenhalter belassen. Die Endtemperatur lag, bauartbedingt durch die Flüssigstickstoffkühlung des Probenhalters, bei 130-140 K. Danach wurde die Probe auf das ca. 77 K kalte STM transferiert. Bedingt durch die schlechte Wärmeleitfähigkeit des STM dauerte es dann ca. 10-12 h bis die Probe mit dem STM bei 77 K im thermischen Gleichgewicht war. In der Regel wurde auch dann erst gemessen, da ansonsten die starke thermische Drift die Qualität der STM-Bilder stark beeinflusste.

Abbildung 4.2 zeigt eine Serie STM-Bilder von Oberflächen, auf denen mit den oben genannten Parametern bei Substrattemperaturen zwischen 150 und 450 K Platinfilme im Submonolagenbereich aufgedampft wurden. Die Bedeckung Θ liegt auf allen Oberflächen zwischen 0,1 und 0,15 ML. Es fällt sofort auf, dass mit steigender Temperatur die Inseldichte abnimmt, während die durchschnittliche Inselgröße ansteigt. Alle Inseln sind genau eine Platinlage hoch, so dass das in anderen Studien postulierte *Frank-Van der Merwe-Wachstum* bestätigt werden kann. In der trigonalen Form der Inseln spiegelt sich die dreizählige Symmetrie der fcc-(111)-Oberfläche wieder, die hier als Templat (Schablone) wirkt. Die Spitzen der Inseln sind alle gleich ausgerichtet und verlaufen entlang der Hochsymmetrierichtungen der Oberfläche. Bei 150 K sind die Inseln mit einer durchschnittlichen Größe von ca. 13 nm² noch recht klein, zeigen aber schon eine trigonale Form. Bei 260 K ist die Inseldichte schon merklich geringer und die mittlere Inselgröße ist auf ca. 30 nm² angestiegen. Die Inseln sind nicht kompakt, sondern zeigen eher die Form eines Propellers mit drei schmalen Blättern. Die Kanten sind stark zerklüftet mit zahlreichen kleinen, nach außen wachsenden Armen. Die Form der Inseln stellt daher eine Zwischenstufe zwischen dendritisch (verzweigt) und kompakt dar. Auf den genauen Wachstumsmechanismus, der die Bildung der Inseln beeinflusst, wird im nächsten Unterabschnitt genauer eingegangen. Bei Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur nimmt die Inselgröße weiter zu, bei 400 K beträgt sie schon 370 nm². Die Inseln sind jetzt trigonal kompakter, haben jedoch nicht die perfekte Form eines gleichseitigen Dreiecks. Die Kanten sind immer noch zerklüftet, wenn auch nicht in dem Maße, wie z.B. bei 260 K Substrattemperatur. Es wurden keine Epitaxieversuche bei Temperaturen oberhalb von 450 K durchgeführt, wofür es zwei Gründe gibt. Zum einen ist die Mobilität und damit die mittlere freie Weglänge der Adatome so hoch, dass der größten Teil zu den Stufenkanten diffundiert und sich dort auf der unteren Terrasse sammelt. Dies führt insbesondere auf kleinen Terrassen dazu, dass keine oder nur sehr wenige Inseln gebildet werden, dafür aber ein breiter Saum entlang der Stufenkanten zu sehen ist. Zum anderen findet bei Temperaturen über 450 K schon erste Legierungsbildung an den Stufenkanten durch Inkorporation einzelner Atome statt. Es ist aber wünschenswert die beiden Prozesse Epitaxie und Legierungsbildung getrennt voneinander zu untersuchen, da bei Überlagerung beider Vorgänge die Komplexität des Systems deutlich zu hoch wird, was insbesondere die Anwendung theoretischer Modelle erschwert. Die Nukleationstheorie ist unter den idealen Bedingungen von unendlich großen, homogenen Substratterrassen abgeleitet und berücksichtigt keinerlei Inkorporationsprozesse in die Oberfläche hinein.

4.2 Epitaxie von dünnen Pt-Filmen auf Cu(111)

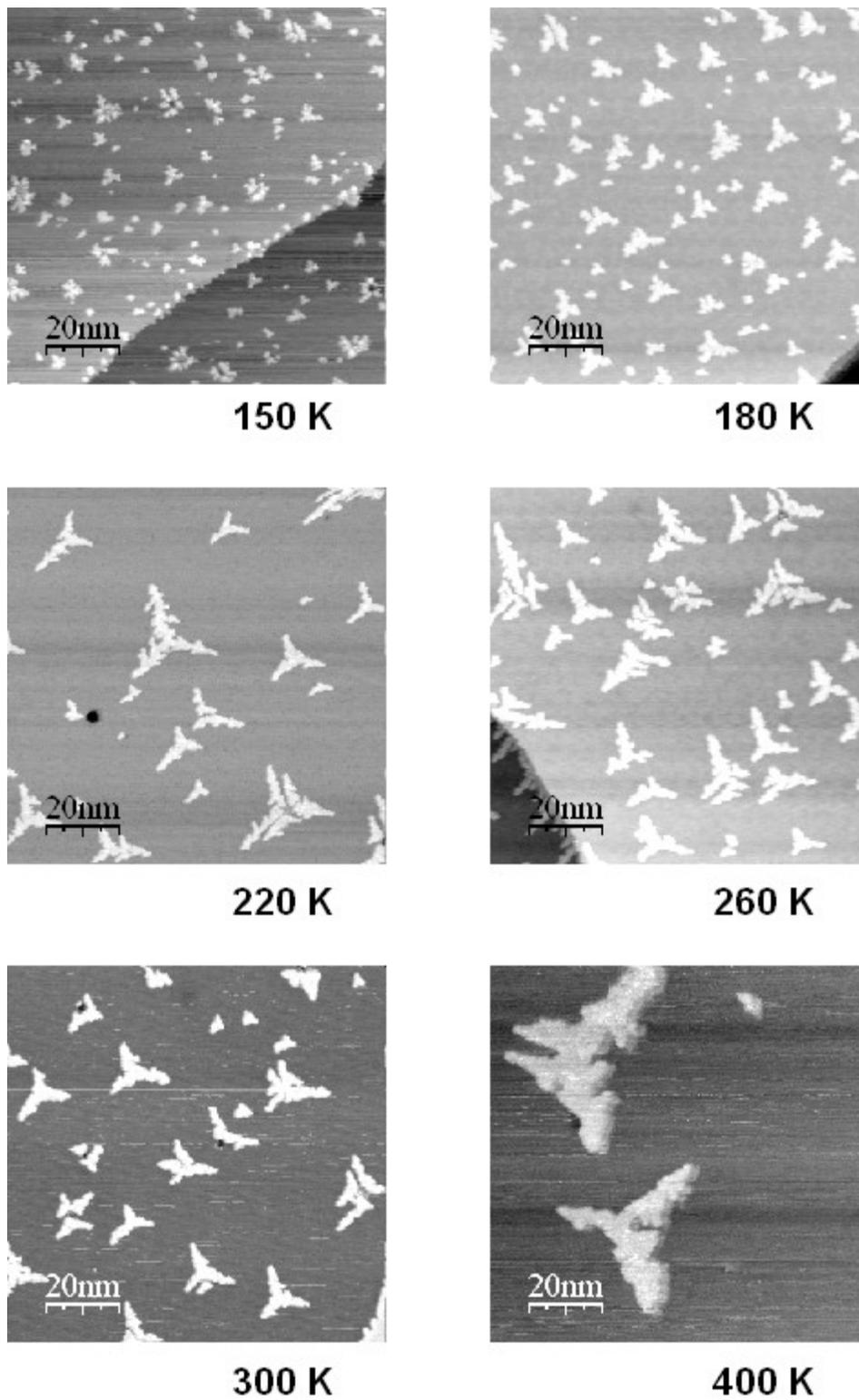


Abbildung 4.2: STM-Bilder nach Aufdampfen von ca. 0,12 ML Pt auf Cu(111) bei einem Fluss von 3×10^{-3} MLs⁻¹ und den angegebenen Substrattemperaturen. Alle Bilder sind 100x100 nm² groß. $U_B=0,5$ V; $I=1$ nA.

4. Binäre PtCu/Cu(111)-Legierungen

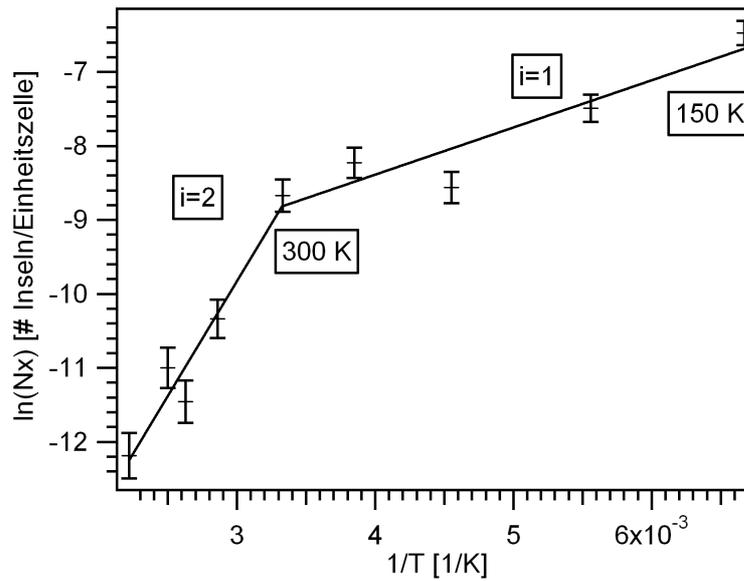


Abbildung 4.3: Arrheniusauftragung der logarithmierten Inseldichte gegen den Kehrwert der Temperatur. Dem Bereich von 150 bis ca. 300 K ist eine kritische Clustergröße von Eins zugeordnet, dem Bereich oberhalb von 300 K eine solche von Zwei.

Da die Barriere für die Diffusion einzelner Adatome der entscheidende Faktor für Inseldichte und -größe ist, soll diese im Folgenden aus den STM-Daten bestimmt werden. Dazu wird die logarithmierte Form von Gleichung 4.9 für den Bereich $i=1$ (stabile Dimere) in Form einer Arrheniusauftragung verwendet:

$$\ln n_x = \ln \eta - \frac{1}{3} \ln \left(\frac{v_0}{F} \right) - \frac{E_i}{3} \frac{1}{kT} \quad (4.10)$$

Dazu muss für jede Temperatur aus den STM-Bildern die Inseldichte n_x bestimmt werden. n_x wird in Anzahl Inseln pro Einheitszelle des Substrats gemessen. Für kleine Bedeckungen ergeben sich dadurch natürlich Werte, die deutlich kleiner als eins sind. Auf den ersten Blick erscheint diese Einheit unhandlich, sie hat jedoch den Vorteil, dass sie dimensionslos ist und die gleiche Größenordnung wie die ebenfalls dimensionslose Einheit Monolagen (ML) hat. Mit Hilfe einer für STM-Bilder entwickelten Bilderkennungssoftware wird die Anzahl der Inseln pro Bild gezählt und durch die Zahl der durch die Bildgröße gegebenen Elementarzellen dividiert. Es wird jeweils über eine Serie von mehreren Bildern gemittelt, wobei die Abweichung im Allgemeinen in der Größenordnung von ca. 5 % liegt. Als mittlere Aufdampftrate wurde zuvor aus den STM-Bildern ein Fluß von $F=3 \times 10^{-3} \text{ MLs}^{-1}$ berechnet. Abbildung 4.3 zeigt eine Arrheniusauftragung der aus den STM-Bildern ermittelten Daten. Es sind zwei lineare Bereiche zu erkennen mit einem Übergang, der knapp oberhalb von 300K

4.2 Epitaxie von dünnen Pt-Filmen auf Cu(111)

| 9. Gruppe | 10. Gruppe | 11. Gruppe |
|-----------|------------|------------|
| | Ni 220 | Cu 100 |
| Rh 160 | Pd 350 | Ag 95 |
| Ir 290 | Pt 260 | |

Tabelle 4.2: Selbstdiffusionsenergie für einzelne Atome auf fcc(111)-Oberflächen in meV. Entnommen aus STELTENPOHL UND MEMMEL (2000)

liegt. Der Bereich unterhalb von 300 K wird dem Bereich $i=1$ zugeordnet, während oberhalb von 300 K auch Dimere mobil sind ($i=2$). Aus dem Bereich $i=1$ lässt sich aus der Steigung eine Aktivierungsenergie für die Diffusion von einzelnen Pt-Atomen von 260 meV bestimmen. Der Vorfaktor η wird für die verwendeten Bedeckungen von 0,1 bis 0,15 ML in Einklang mit den in Abschnitt 4.2.1 diskutierten Annahmen gleich 0,25 gesetzt. Bei einem Fluß von $3 \times 10^{-3} \text{ MLs}^{-1}$ ergibt sich daraus ein Frequenzfaktor von $\nu_0 = 4 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$. Dieser liegt damit genau im Bereich der Festkörperphononen zwischen 10^{12} und 10^{13} s^{-1} . Es gibt nur relativ wenige Studien, in denen Diffusionsbarrieren für Metallatome quantitativ bestimmt wurden. Die einzige bekannte Studie, in der Cu(111) als Substrat verwendet wurde, stammt von PIETRO ET AL. (2000). Für Co/Cu(111) wurde hier eine Diffusionsbarriere von 190 meV bestimmt. Für die Diffusion von Pt auf Pt(111) konnten BOTT ET AL. (1996) eine Barriere von 260 meV ermitteln. Ein Vergleich der Inselfichten in den STM-Bildern dieser Arbeiten mit den hier präsentierten Ergebnissen zeigt, dass die Daten relativ zueinander konsistent sind. Im Allgemeinen sind die Diffusionsbarrieren auf den dichtgepackten fcc-(111)-Oberflächen deutlich niedriger als z.B. auf (110)- oder (100)-Oberflächen. Diese Oberflächen sind anisotrop und weisen in der Regel zwei sehr unterschiedliche Barrieren für die Diffusion jeweils entlang oder senkrecht zu den dichtgepackten Reihen auf. Tabelle 4.2 gibt einen Überblick über experimentell bestimmte Energiebarrieren für die Selbstdiffusion auf Übergangsmetall(111)-Oberflächen. Das einzige sonst noch auf hexagonalen Oberflächen untersuchte heteroepitaktische System ist Ag/Pt(111) mit einer Barriere von 160 meV. Aufgrund der wenigen Daten ist es schwer, einen Trend auszumachen. Bei den Energiebarrieren zur Selbstdiffusion in Tabelle 4.2 ist kein klarer Zusammenhang zwischen Stellung im Periodensystem und Selbstdiffusionsenergie zu sehen. Auch bei heteroepitaktischen System korrelieren weder Stellung im Periodensystem, noch der Größenunterschied der beiden Atome mit der Diffusionsbarriere. Hier wären sicher theoretische Studien gefragt, um die genauen Einflußfaktoren auf die Potentialmulden und Übergangszustände zu identifizieren. Es gibt z.B. Überlegungen, ob ein besetzter Oberflächenzustand in Form eines zweidimensionalen quasifreien Elektronengases die Aktivierungsbarriere herabsetzt. Damit wird z.B. die ungewöhnlich hohe Diffusionsbarriere für Pd/Pd(111) erklärt, da Pd(111) die einzige Oberfläche mit einem vollständig unbesetzten Oberflächenzustand ist (STELTENPOHL UND MEMMEL 2000). Auf jeden Fall liegt die

4. Binäre PtCu/Cu(111)-Legierungen

Diffusionsbarriere für Pt/Cu(111) für fcc(111)-Oberflächen schon im mittleren bis höheren Bereich. Trotzdem wären noch Temperaturen deutlich niedriger als 150 K nötig, um die Diffusion einzelner Atome vollständig zu unterdrücken und den Bereich $i=0$ zu erreichen. Dies wäre z.B. interessant um Adsorptionsexperimente an einzelnen, isolierten Platinatomen durchzuführen.

4.2.3 Die Inselformen von Pt-Inseln auf Cu(111)

Im vorangegangenen Abschnitt wurde in erster Linie die Nukleation betrachtet, d.h. die Keimbildung und damit erste Phase des Inselwachstums. Die Nukleationstheorie zeigt, wie das Zusammenspiel von Diffusionsbarriere, Oberflächentemperatur und Aufdampftrate die Dichte an Nukleationskeimen und damit auch die Dichte an Inseln bestimmt. In der Beschreibung der experimentellen Daten wurden schon die unterschiedlichen Formen der Inseln von trigonal kompakt bis trigonal dendritisch erwähnt. In diesem Abschnitt soll der Wachstumsmechanismus der Inseln, beginnend vom wenige Atome umfassenden Nukleationskeim bis hin zur fertigen Insel, untersucht werden, um zu zeigen, wodurch die unterschiedlichen Formen der Inseln zustande kommen.

Dazu ist es zunächst wieder sinnvoll, ein rein qualitatives Bild eines solchen Wachstumsprozesses zu zeichnen. Abbildung 4.4 zeigt auf der linken Seite eine kleine aus 23 Atomen bestehende Insel, die als etwas größerer Nukleationskeim angesehen werden kann. Die Insel hat eine, durch das Substrat als Templat vorgegebene, trigonale Form. Ein von der Terrasse neu hinzukommendes Atom kann sich an eine der Inselkanten anlagern. In den Vorstellungen des Modells wird angenommen, dass Bedingungen herrschen, unter denen die Insel stabil ist, d.h. dass die Anlagerung eines weiteren Adatoms irreversibel ist. Das Atom besitzt jetzt nicht nur eine Wechselwirkung mit dem Substrat, sondern auch Bindungen zu zwei Inselatomen. Es kann weiterhin diffundieren, aber die Insel nicht mehr verlassen. Dies führt dazu, dass es entlang der äußeren Begrenzung der Insel entlang diffundieren wird. Durch die zusätzlichen Bindungen zu den Kantenatomen wird die Aktivierungsbarriere hierfür deutlich anders sein als für die Diffusion auf einer Terrasse. An den Kanten der Insel gibt es Plätze mit einer Koordinationszahl von zwei (im Folgenden sei mit Koordinationszahl immer nur die Koordination mit Inselatomen gemeint), während es an den Ecken der Insel nur einfach koordinierte Plätze gibt. Treffen sich nun zwei entlang der Kante diffundierende Adatome, finden sich beide in einem dreifach koordinierten Platz wieder. Unter der Annahme, dass bei gegebener Temperatur die durch die dritte Bindung erhöhte Diffusionsbarriere nicht überwunden werden kann, haben beide Atome ihren (vorerst) finalen Platz erreicht. Wie kompakt oder verzweigt nun die Insel wächst hängt von dem Verhältnis von der Diffusionsrate entlang der Kante und der Anlagerungsrate neuer Atome ab. Je seltener sich neue Atome anlagern und je schneller die Kantendiffusion ist, umso mehr Zeit hat ein Atom die Inselumrandung zu „erkunden“ und seinen finalen, hochkoordinierten Platz zu finden. Dies ist im rechten Teil von Abbildung 4.4 skizziert. Ideal, im Sinne von einem kompakten

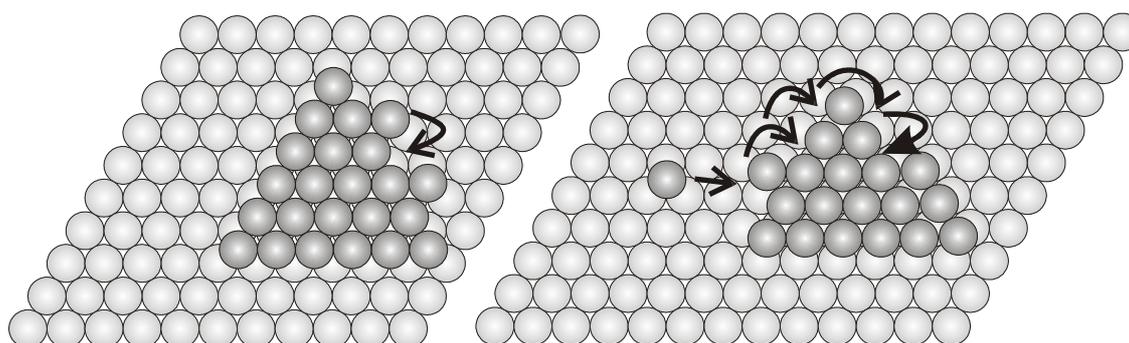


Abbildung 4.4: Links: Trigonale Insel auf einer hexagonalen Oberfläche. Die beiden Atome auf der Kante sitzen in zweifach koordinierten Plätzen und können entlang der Kante diffundieren. Rechts: Ein Kantenatom umrundet durch Diffusion die Insel, um seinen finalen hochkoordinierten Platz an einer Stufe zu erreichen. Gleichzeitig lagert sich links ein neues Atome an der Terrasse an.

Inselwachstum, wäre es, wenn das Atom die Insel einmal umrunden könnte und sich an der Stufe auf der rechten Kanten anlagern könnte, bevor ein neues Atom sich an der Insel anlagert. Ist die Anlagerungsrate neuer Atome jedoch hoch, kommen in dieser Zeit mehrere neue Atome hinzu, so dass sich auch an den anderen Kanten Stufen mit hochkoordinierten Plätzen bilden und es durch immer weitere Verzweigungen zu einem dendritischen Wachstum kommt. Da die Diffusionsrate temperaturabhängig ist und die Anlagerungsrate von der Aufdampftrate abhängig ist, sollten niedrige Temperaturen und hohe Aufdampftraten ein dendritisches Wachstum begünstigen und umgekehrt hohe Temperaturen und niedrige Aufdampftraten zu eher kompaktem Wachstum führt.

Eine vielseitige theoretische Methode, solche Mechanismen zu untersuchen, bieten auf Monte-Carlo-Simulationen beruhende Gittergasmodelle. Die grundlegende Idee solcher Modelle ist folgende: Die Oberfläche mit ihren Adsorptionsplätzen wird als diskretes Gitter dargestellt, wobei für jeden Adsorptionsplatz gespeichert wird, ob er belegt ist oder nicht. In jeder Zeiteinheit Δt der Simulation wird zufällig eine bestimmte Anzahl von Gitterplätzen ausgewählt. Wenn ein solcher Gitterplatz belegt ist, wird aus der Koordinationszahl des Atoms seine Diffusionsaktivierungsbarriere berechnet. Im einfachsten Fall geschieht dies durch Summation von Paarbindungsenergien mit den Nachbaratomen. Solche Paarbindungsenergien, bzw. im anspruchsvolleren Fall die Potentialmulde, in der das Atom sitzt, lassen sich ab initio durch quantenchemische Methoden berechnen. Eine Möglichkeit wären hier z.B. DFT-Rechnungen. Bei gegebener Aktivierungsbarriere und Oberflächentemperatur wird nun durch Ziehen einer Zufallszahl an Hand der Boltzmannstatistik entschieden, ob das Atom einen Sprung auf einen Nachbarplatz machen darf oder nicht. Auf anisotropen Oberflächen wird die Richtung durch Ziehung einer zusätzlichen Zufallszahl bestimmt. Durch immer weiter optimierte Implementierung solcher Algorithmen und der Verfügbarkeit immer schnellerer Computer sind solche Simulationen zu einem leistungsstarken Werkzeug der theoretischen Oberflächenphysik geworden und auf

4. Binäre PtCu/Cu(111)-Legierungen

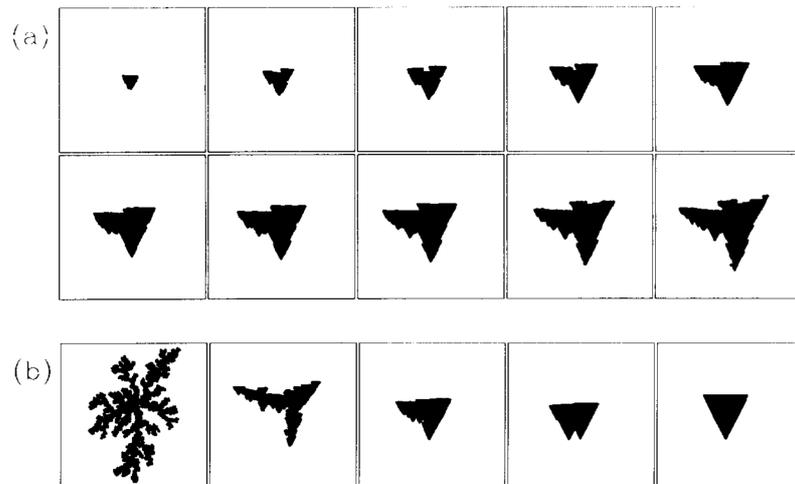


Abbildung 4.5: Ergebnisse von Gittergassimulationen zum Inselwachstum. a) Wachstumssequenz einer Insel von 500 auf 7500 Atome bei einem Verhältnis von $h_c/I=10^2$. b) Inseln, die mit Verhältnissen von $h_c/I=10^0, 10^1, 10^2, 10^3$ und 10^4 gewachsen sind. Aus BARTELT UND EVANS (1994).

zahlreiche konkrete Beispiele angewendet worden.

BARTELT UND EVANS (1994) haben einen ähnlichen Weg beschritten und versucht, ein sehr universelles Minimalmodell zum Inselwachstum auf hexagonalen Oberflächen zu konstruieren. Aus diesem Modell konnten dann einige qualitative und auch quantitative allgemeingültige Zusammenhänge abgeleitet werden. Dieses Modell soll hier verwendet werden, um aus den STM-Daten für Pt/Cu(111) die Diffusionsbarrieren für die Diffusion von Platinatomen entlang der Inselkanten abzuschätzen und den oben beschriebenen Mechanismus an Hand der experimentellen Daten nachvollziehen zu können. Das Modell verwendet folgenden Algorithmus:

Es wird von einer hexagonalen fcc(111)-Oberfläche ausgegangen, auf der schon ein kleiner Nukleationskeim vorhanden ist, z.B. ein Dreieck aus drei Adatomen. In jedem Schritt wird nun mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit p entschieden, ob entweder ein neues Atom angelagert wird, oder die vorhandenen mobilen Kantenatome diffundieren dürfen. Die Anlagerung eines neuen Atoms geschieht in der Weise, dass ein Atom in größerer Distanz zur Insel auf die Oberfläche gesetzt wird und dann per *random walk* zur Insel diffundiert. Zur Diffusion der Kantenatome wird für jedes Atom mit einer Wahrscheinlichkeit ϵ entschieden, in welche der beiden Richtungen es diffundieren darf. Grundsätzlich dürfen alle einfach oder zweifach koordinierten Atome diffundieren, hingegen sind alle dreifach und höher koordinierten Atome ortsfest. Kein Atom darf die Insel wieder verlassen. Die beiden Wahrscheinlichkeiten p und ϵ sind mit der Sprungrate h_c (*hopping rate*) und der Anlagerungsrate I (*impingment rate*) über folgende Gleichung verknüpft:

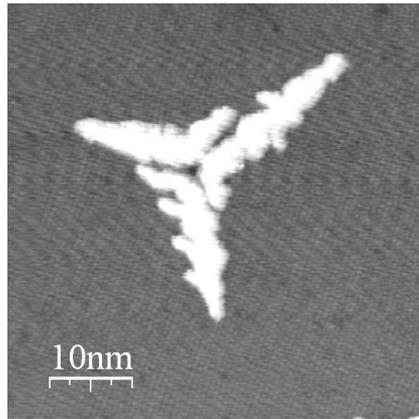


Abbildung 4.6: STM-Bild einer Platininsel, die bei einem Fluss von $4,4 \times 10^{-3}$ MLs $^{-1}$ und einer Oberflächentemperatur von 260 K aufgedampft wurde. Bildgröße 50x50 nm 2 , $U_B=0,5$ V; $I=1$ nA

$$\frac{h_e}{I} = \epsilon \frac{(1-p)}{2p} \quad (4.11)$$

Das Modell ist sehr einfach und basiert nur auf wenigen Grundannahmen. Trotzdem liefert es recht realistische Ergebnisse, wie in Abbildung 4.5 zu sehen ist. Der obere Teil zeigt eine Wachstumssequenz von 500 auf 7500 Atome bei einem Verhältnis von $h_e/I=10^2$. Es ist deutlich die Entwicklung einer trigonal kompakten Insel mit zerklüfteten Kanten zu sehen. Der untere Teil zeigt Ergebnisse von Simulationen mit Verhältnissen von $h_e/I=10^0..10^4$. Hier wird der Übergang von dendritischem zu kompaktem Wachstum deutlich. Insbesondere das zweite und dritte Bild ($h_e/I=10^1$ bzw 10^2) weisen hohe Ähnlichkeit zu den Pt/Cu(111) Inseln auf den gezeigten STM-Bildern auf. Um die Form der Inseln in einer einfachen Größe zu quantifizieren, haben die Autoren die beiden Längen L_W und L_C eingeführt. L_W bezeichnet dabei die Armlänge in Atomen von äußeren, endständigen Armen einer dendritischen Insel. L_C , die kritische Länge, bezeichnet die Kantenlänge einer Insel, die sich gerade in der Transformation von einer perfekt kompakten Insel zu einer Insel mit gestuften Kanten befindet. Durch Auswertung einer großen Menge von Simulationsdaten konnten die Autoren folgenden empirischen Zusammenhang finden:

$$L_C, L_W \sim 1,7 \left(\frac{h_e}{I} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.12)$$

Sowohl L_W als auch L_C lassen sich mit einer gewissen Genauigkeit aus STM-Bildern bestimmen. Dabei ist die Bestimmung von L_W exakter, sofern Bilder mit einer einigermaßen guten Auflösung vorhanden sind. Da üblicherweise nicht so viel Inseln in einem Bild sind,

4. Binäre PtCu/Cu(111)-Legierungen

dass man ein kontinuierliches Spektrum an Kantenlängen hat, ist die Bestimmung der kritischen Kantenlänge üblicherweise fehlerbehafteter. Sind z.B. nur perfekte Insel mit 10 nm Kantenlänge und gestufte Inseln mit 20 nm Kantenlänge zu sehen, dann liegt L_C irgendwo zwischen 10 und 20 nm. Auch ist es oft, je nach Qualität der Bilder, nicht ganz einfach zu sagen, ob eine Insel noch perfekt geformt ist oder schon gestufte Kanten aufweist. Die Anlagerungsrate I kann mit den experimentell zugänglichen Größen Aufdampftrate F und Inseldichte n_x beschrieben werden:

$$I = \frac{F}{n_x} \quad (4.13)$$

Laut den Autoren gilt Gleichung 4.13 in einem *steady state* Bereich, also in einem Bereich, in dem die Aufdampftrate ungefähr der Anlagerungsrate an den Inseln entspricht und die Anzahl freier Atome auf den Terrassen nahezu konstant ist. Die Sprungrate selber kann wieder durch einen einfachen Arrheniusansatz beschrieben werden:

$$h_e = \nu_0 e^{\frac{-E_{\text{Kante}}}{kT}} \quad (4.14)$$

Dabei wird wieder von einem Frequenzfaktor im Bereich von 10^{12} bis 10^{13} s^{-1} ausgegangen. Die Autoren selber haben diese Auswertungsmethode auf verschiedene in der Literatur vorhandene STM-Daten angewendet. Aus STM-Bildern von Pt/Pt(111) aus einem Artikel von BOTT ET AL. (1992) haben sie z.B. eine Kantendiffusionsbarriere von 400 meV abgeschätzt. Eine Anwendung auf Co/Cu(111) von PIETRO ET AL. (2000) liefert für diese System eine Barriere von 350 meV.

Abbildung 4.6 zeigt das STM-Bild einer Platininsel, die durch 30 s Aufdampfen bei einer Oberflächentemperatur von 260 K und einer Aufdampftrate von $F=4,4 \times 10^{-3} \text{ MLs}^{-1}$ erzeugt wurde. Anwendung von (4.12) liefert eine Anlagerungsrate von $I=16,4$ Atomen/s. Die mittlere Länge der Arme an den Inselkanten bestimmt sich zu $L_w=8$ Atomen. Dies führt dann über (4.11) zu einer Sprungfrequenz von $h_e=618 \text{ s}^{-1}$. Bei einem Frequenzfaktor von $\nu_0=10^{12} \text{ s}^{-1}$ resultiert daraus eine Aktivierungsbarriere für Kantendiffusion von 480 meV. Dies ist deutlich höher als für die Systeme Co/Cu(111) und Pt/Pt(111). Ein Vergleich der STM-Bilder dieser Systeme zeigt, dass die Energiebarrieren relativ zueinander konsistent sind. Je niedriger die Energiebarriere bei ansonsten gleichen Bedingungen ist, umso kompakter und weniger zerklüftet sind die Inseln. Eine Verifizierung der absoluten Höhe der Energiebarriere wäre nur mit einer Kombination aus quantenchemischen ab initio Methoden und Monte-Carlo-Simulationen möglich.

Insgesamt bestätigt sich der beschriebene Wachstumsmechanismus, sowohl durch die

experimentellen Daten zu Pt/Cu(111) als auch durch Vergleich mit den Daten zu Co/Cu(111) und Pt/Pt(111). Die trigonale Inselnform wird durch die Symmetrie der fcc(111)-Oberfläche bestimmt. Ob die Insel dann eher dendritisch oder kompakt wächst, hängt von Anlagerungs- und Kantendiffusionsrate ab. Bei niedrigen Temperaturen und hohen Aufdampfraten ist die Anzahl an sich neu anlagernden Atomen groß und die Mobilität entlang der Kante gering, was zu eher dendritisch geformten Inseln führt. Bei höheren Temperaturen und geringen Aufdampfraten haben die Atome mehr Zeit sich perfekt zu ordnen und es entstehen kompakte, perfekter geformte Inseln.

4.2.4 Zusammenfassung und Schlußfolgerungen

Was ist nun das Gesamtfazit der Epitaxieversuche? Speziell über das System Pt/Cu(111) kann gesagt werden, dass sich die Ergebnisse bereits bestehender spektroskopischer Arbeiten bestätigen lassen. Platin wächst lagenweise in einem *Frank-Van der Merwe-Wachstum*. Die erste Lage wird dabei aus einzelnen Inseln gebildet, die bei hohen Bedeckungen verschmelzen. Die Anzahl der Inseln wird durch die Anzahl an Nukleationskeimen bestimmt, die mit zunehmender Temperatur sinkt. Die Form der Inseln lässt sich durch den oben ausgiebig diskutierten Wachstumsmechanismus erklären.

Die katalytischen Eigenschaften einer Oberfläche sind meistens eng mit deren Morphologie verknüpft. Die Größe und Anzahl an Atomlagen einer Insel bestimmen sowohl die elektronische Struktur als auch die Zahl und Art der verfügbaren Adsorptionsplätze. Die Dichte an Inseln bestimmt die Strecke, die Adsorbate auf der Oberfläche per Diffusion zurücklegen müssen, um ein katalytisch aktives Zentrum zu erreichen. Manchmal sind auch nur die Kanten einer Insel katalytisch aktiv. Ein Beispiel dafür sind MoS₂ Inseln auf Au(111), die eine katalytische Aktivität zur Dehydrosulfurierung von Kohlenwasserstoffen aufweisen (LAURITSEN ET AL. 2003 und 2004). Die Au(111)-Oberfläche weist eine $(22 \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion („Chevron“- bzw. „Herring bone“-Struktur) auf, auf der Molybdänatome bei niedrigen Temperaturen bevorzugt an den Knickpunkten der Rekonstruktion Nukleationskeime bilden. Bei höheren Temperaturen kann man dann an diesen Nukleationskeimen trigonale Molybdäninseln wachsen lassen, die durch eine nachfolgende Exposition mit H₂S sulfidiert werden. Die koordinativ ungesättigten Kantenatome der MoS₂-Insel wirken dann als Adsorptionszentren für Thiole. Ein anderes Beispiel zeigt, dass es auch durchaus gewollt sein kann, dass keine Nukleation auf den Terrassen stattfindet, sondern durch Aufdampfen bei höheren Temperaturen nur die Stufenkanten dekoriert werden. VANG ET AL. (2006) zeigen, dass die Dissoziation von Ethen auf Ni(111) bei Raumtemperatur bevorzugt an Stufenkanten abläuft. Dies führt, ausgehend von den Kanten, zu einem Wachstum von Graphitfilmen, die als Katalysatorgift wirken. Durch Dekoration der Stufenkanten mit Silber wird diese Reaktion nahezu vollständig unterdrückt und die Selektivität der Oberfläche erhöht. Dazu wird Silber bei Oberflächentemperaturen aufgedampft, bei denen keine Inselbildung stattfindet, sondern sämtliche Silberatome bis zur nächsten Stufenkante diffundieren.

4. Binäre PtCu/Cu(111)-Legierungen

Diese Beispiele zeigen die Nützlichkeit eines detaillierteren Verständnis von Nukleation und Wachstum von Inseln und dünnen Filmen. Bei Kenntnis des Mechanismus kann durch geschicktes Variieren der experimentellen Parameter in gewissen Grenzen die Morphologie der Oberfläche für die entsprechende Anwendung maßgeschneidert werden. Insbesondere Metallcluster und -inseln auf Oxidfilmen haben in den letzten Jahren immer mehr als Modellsysteme für Katalyse auf oxidgeträgerten Nanopartikeln an Bedeutung gewonnen. Zur Herstellung solcher Systeme ist es daher wichtig, entsprechende Exptaxieverfahren zu verstehen und zu beherrschen.

4.3 CuPt/Cu(111)-Oberflächenlegierungen

Durch Tempern können nun aus den aufgedampften dünnen Platinfilmen Oberflächenlegierungen erzeugt und deren Entstehung mittels STM verfolgt werden. Diese Experimente erfolgen analog zu den Experimenten von SCHRÖDER ET AL (1994), um einen direkten Vergleich zu ermöglichen. Es wird zu sehen sein, dass es schwer ist mit dem STM auf Legierungsflächen atomare Auflösung und chemische Sensitivität zu erzielen. Daher kann ein Gesamtbild der Legierungsoberflächen nur durch Kombination der STM-Daten mit den bereits vorhandenen spektroskopischen Daten entstehen. Ein weiterer Punkt in der Diskussion soll der Vergleich zwischen den hier erzeugten CuPt/Cu(111)-Oberflächenlegierungen und den Cu₃Pt(111)-Legierungsoberflächen sein. Oberflächen von Volumenlegierungen müssen nicht zwangsläufig die gleichen Eigenschaften und Strukturen wie die Oberflächen der korrespondierenden, aus dünnen Filmen bestehenden, Oberflächenlegierungen haben. Gemeinsamkeiten und Unterschiede sind hier sicher von allgemeiner Bedeutung. Weiterhin ist der Vergleich mit ähnlichen Systemen wichtig. Dazu bietet sich das System PdCu/Cu(111) (BACH AAEN ET AL. 1998) an. Es hat nicht nur im Volumenphasendiagramm sehr ähnliche Eigenschaften, sondern wurde auch in der Literatur mit vergleichbaren Methoden untersucht. Der nächste Abschnitt beginnt mit einigen allgemeinen Fakten zu Oberflächenlegierungen, insbesondere im Hinblick auf thermodynamische Eigenschaften. Danach werden die bereits bekannten Volumenlegierungen von Cu und Pt beschrieben. Nach dem Vorstellen des STM-Experiments und der Beschreibung der Daten soll versucht werden, aufgrund aller verfügbarer Daten und Fakten ein stimmiges Gesamtbild zu erstellen und zu diskutieren.

4.3.1 Allgemeine Eigenschaften binärer Legierungsoberflächen

Die Oberfläche eines reinen Metalles unterscheidet sich in ihrer Geometrie oft von der darunterliegenden Volumenphase. Bei binären Legierungen ist nicht nur die Struktur der Oberfläche anders als im Volumen, sondern oft auch die Stöchiometrie. Die thermodynamische Erklärung hierfür liegt in der Minimierung der Oberflächenenergie. Das

4.3 CuPt/Cu(111)-Oberflächenlegierungen

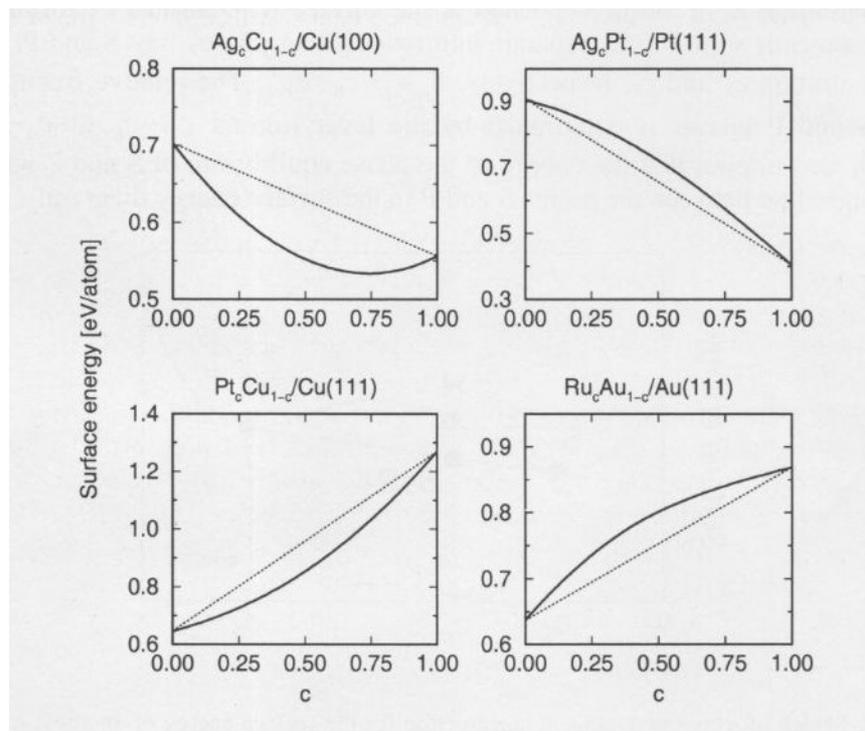


Abbildung 4.7: Theoretische Berechnung von Oberflächenenergiekurven für jeweils eine Monolage ungeordnete Legierung. Es existieren vier verschiedene Klassen von Legierungen. Für jede Klasse ist ein repräsentatives Beispiel angegeben. Die gestrichelte Kurve stellt die ideale Mischung dar, während die durchgezogene Kurve die reale Mischung darstellt. Aus RUBAN et al. (2002).

Spalten eines Festkörpers zur Erzeugung einer Oberfläche bedeutet immer, dass Bindungen gebrochen werden und damit die Koordinationszahl der Oberflächenatome reduziert wird. Je stärker die intermetallischen Bindungen sind und je mehr Bindungen gebrochen werden müssen, desto höher ist die Energie einer solchen Oberfläche. Die Atome im Volumen eines fcc-Kristalles haben normalerweise eine Koordinationszahl von 12. Diese reduziert sich für Atome auf einer (111)-Oberfläche auf 9. Offenere Oberflächen haben eine noch höhere Oberflächenenergie, da die Koordinationszahl sich hier noch weiter reduziert. Jedes physikalische System ist bestrebt, seine Energie zu minimieren, was dazu führt, dass Oberflächen rekonstruieren oder relaxieren, um die Oberflächenenergie zu minimieren. Bei binären Legierungen ist diese Minimierung der Oberflächenenergie die Triebkraft für Segregation. Im Zusammenhang mit Legierungen bedeutet Segregation die Anreicherung einer Komponente an der Oberflächen, wo sie dann eine höhere Konzentration als im Volumen hat. Im Allgemeinen ist dies das Element mit der niedrigeren Oberflächenenergie. Im thermodynamischen Gleichgewicht stellt die Langmuir-McLean-Gleichung die einfachste Variante zur Beschreibung der Segregation dar:

4. Binäre PtCu/Cu(111)-Legierungen

$$\frac{c_{surface}^A}{c_{surface}^B} = \frac{c_{bulk}^A}{c_{bulk}^B} e^{-\Delta G/kT} \quad (4.14)$$

Das Konzentrationsverhältnis der Elemente A und B unterscheidet sich an der Oberfläche und im Volumen in Abhängigkeit der Temperatur. ΔG ist die Freie Enthalpie der Segregation, d.h. die Änderung der Energie bei Austausch eines Atoms der Sorte A aus dem Volumen mit einem Atom der Sorte B an der Oberfläche. Bei Systemen, wo weder eine eindeutige Tendenz zur Ordnung, noch zur Entmischung herrscht, ist die Freie Enthalpie der Segregation näherungsweise die Differenz der Freien Oberflächenenergie beider Elemente.

Die Freie Oberflächenenergie selber ist experimentell nur schwer zugänglich. Sie sollte aber proportional zu der Verdampfungsenthalpie des Elements und der Anzahl der gebrochenen Bindungen sein. Sie kann mittlerweile recht zuverlässig quantenchemisch aus *first-principle-calculations* berechnet werden. Ein sehr einfaches analytisches Erklärungsmodell ist das Friedel-Modell (FRIEDEL 1969), dass als Haupteinflussfaktor auf die Oberflächenenergie γ die Besetzung des Valenz-d-Bandes verwendet:

$$\gamma = \frac{1}{20} \left[1 - \sqrt{\frac{z_s}{z_b}} \right] W N^d (10 - N^d) \quad (4.15)$$

Dabei ist N^d die Anzahl der Elektronen im Valenz-d-Band, W die Breite des d-Bandes und z_s und z_b sind die Koordinationszahlen eines Atoms an der Oberfläche bzw. im Volumen. Der Einfluss des d-Bandes ist deshalb so hoch, da die d-Orbitale im Gegensatz zum freien Elektronengas sehr lokalisierte Metallbindungen bilden. Deshalb ist die Oberflächenenergie von Übergangsmetallen auch höher als die von einfachen sp-Metallen, die nur ein delokalisiertes Elektronengas besitzen. Aus der Gleichung (4.15) des Friedel-Modells folgt, dass Elemente mit einem halb besetzten d-Band innerhalb einer Periode die höchste Oberflächenenergie haben, was entlang der Periode zu einer parabolischen Form der Energiekurve führt. Geht man von 3d- über 4d- zu 5d-Metallen, dann wird die Breite des d-Bandes größer, was zu einer Erhöhung der Oberflächenenergie führt. Ferner haben, wie schon oben besprochen, offene Oberflächen (z_s/z_b ist klein) eine höhere Energie als geschlossene.

Betrachtet man nun die Entstehung von Oberflächenlegierungen aus thermodynamischer Sicht, lassen sich drei Haupteinflussfaktoren identifizieren:

- Die Differenz der Freien Oberflächenenergie beider Komponenten, die zu Segregation führt, d.h. zur Anreicherung der Komponente mit der geringeren Oberflächenenergie.
- Die Mischungsenthalpie beider Komponenten, die sowohl exo- als auch endotherm sein kann. Sie variiert, je nachdem welche Stöchiometrie eine Phase hat und ob sie geordnet oder ungeordnet ist.

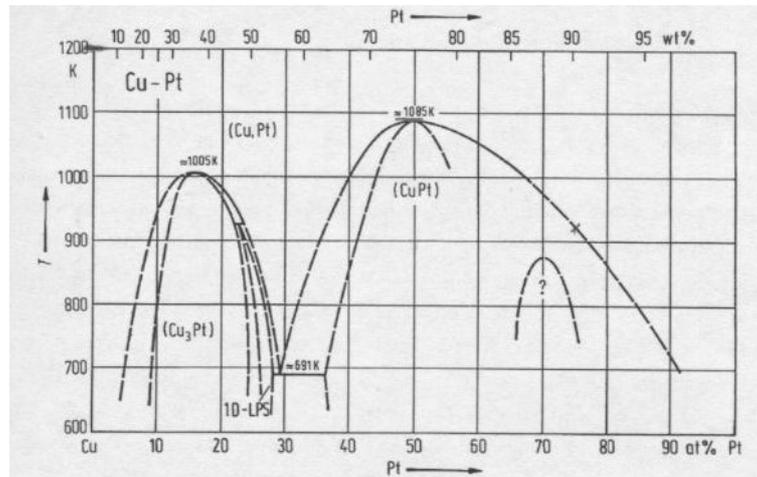


Abbildung 4.8: Volumenphasendiagramm für CuPt. Aus LANDOLT UND BÖRNSTEIN (1994)

- Mechanische Spannungen, die an Grenzflächen durch unterschiedliche Atomradien beider Komponenten entstehen können. Meist tritt hier eine Relaxierung durch Rekonstruktion der Oberfläche oder Segregation der Komponenten mit dem größeren Radius auf.

Der erste Faktor, die Segregation, wurde bereits beschrieben. Die Mischungsenthalpie zweier Elemente A und B hängt in erster Linie von den relativen Bindungsstärken A-A, B-B und A-B ab. Ist die Bindungsstärke A-B größer als die der reinen Komponenten, dann werden beide Elemente versuchen die maximale Koordinationszahl mit dem jeweils anderen Element zu erreichen, was zu einer exothermen Mischungsenthalpie führt. Die Struktur der Phase hängt neben den Atomradien entscheidend von der Stöchiometrie der Mischung ab. Ist die Komponente A z.B. nur in starkem Unterschuss vertreten, dann entsteht eine verdünnte Lösung von A in B, bei der A statistisch verteilt ist. Bei anderen Stöchiometrien können dann aber durchaus auch geordnete Phasen entstehen, die sich oft durch einen großen Enthalpiegewinn auszeichnen und damit besonders stabil sind. Sind die Bindungen A-A und B-B dagegen jeweils stabiler als A-B, dann kommt es zu einer Entmischung und zu einer Inselbildung der einen Komponente auf der Oberfläche des Substratmetalls.

Mechanische Spannungen entstehen in erster Linie, wenn das aufgedampfte Metall einen deutlich größeren Atomradius hat. Dünne Filme eines solchen Metalles wachsen dann oft inkommensurabel auf oder sind stark komprimiert, um Kommensurabilität mit dem Substrat zu erreichen. Der Einbau größerer Atome in tiefere Lagen des Kristallgitters führt dann zu starken Verzerrungen, was eine Segregation dieser Atomsorte an die Oberfläche begünstigt. Für Systeme mit nur kleinen Atomradiendifferenzen können solche Spannungen

4. Binäre PtCu/Cu(111)-Legierungen

vernachlässigt werden. Dann sind Segregationsenthalpie und Mischungsenthalpie die beiden Haupttriebkräfte.

Wie schon oben angeführt ist die Segregationsenthalpie in erster Näherung die Differenz der Oberflächenenergien beider Komponenten. Betrachtet man eine Legierung aus A, die auf einen Festkörper aus B aufgedampft oder in ihm gelöst ist, so bedeutet eine negative Segregationsenthalpie, dass die Komponente A sich an der Oberfläche anreichert. Umgekehrt bedeutet eine positive Segregationsenthalpie, dass A sich im Volumen löst bzw. an der Oberfläche von B bedeckt wird. Eine Durchmischung findet statt, wenn die Mischungsenthalpie negativ (also exotherm) ist, ansonsten tritt eine Phasenseparation auf. RUBAN ET AL. (2002) haben für ein breites Spektrum an Übergangsmetallen mittels DFT-Rechnungen Oberflächen- und Segregationsenthalpien bestimmt und die Ergebnisse in vier Kategorien unterteilt. Diese vier Kategorien ergeben sich jeweils aus der Kombination von positiver bzw. negativer Mischungsenthalpie und positiver bzw. negativer Segregationsenthalpie. Dazu wurde jeweils eine Monolage einer ungeordneten Legierung der Stöchiometrie A_cB_{1-c} auf einem Festkörper aus B berechnet. Es kommt zwar in der Praxis selten vor, dass eine lückenlose Reihe solcher idealen Legierungen existiert, das Modell liefert aber trotzdem einige nützliche theoretische Erkenntnisse. In Abbildung 4.7 sind vier Diagramme für die repräsentativen Systeme Ag/Cu(100), Ag/Pt(111), Pt/Cu(111) und Ru/Au(111) dargestellt. Es ist jeweils die Oberflächenenergie in eV/Atom als Funktion der Stöchiometrie aufgetragen. Die gestrichelte Kurve repräsentiert jeweils die ideale Mischung, während die durchgezogene Kurve die reale Mischung der Komponenten darstellt. Die Kurven können sowohl positive als auch negative Steigung bzw. Krümmung haben. In den beiden Parametern Steigung und Krümmung sind sowohl Mischungsenthalpie als auch Segregationsenthalpie enthalten. Die ideale Mischungslinie verbindet jeweils die beiden Punkte für die freie Oberfläche von B ($c=0$) und einer unendlich dicken pseudomorphen Schicht von A auf B ($c=1$). Verläuft die Oberflächenenergiekurve oberhalb dieser Linie, dann tritt eine Separation in A und B auf, d.h. die Mischungsenthalpie ist positiv. Verläuft sie dagegen unterhalb dieser Linie ist die Mischungsenthalpie negativ und es tritt eine Durchmischung auf. Aus den Diagrammen kann man also für die Systeme Ag/Cu(100) und Pt/Cu(111) eine Legierungsbildung erwarten, während z.B. Ag auf Pt(111) ausschließlich Inseln auf der Oberfläche bilden sollte. Dies wird experimentell so auch bestätigt. Theoretisch lässt sich die Mischungsenthalpie auch als Summe von Paarbindungsenergien A-A, B-B und A-B darstellen. Die Steigung der Oberflächenenergiekurven wiederum korreliert mit der Segregationsenthalpie und damit mit der Segregationsrichtung. Im Falle von Pt auf Cu(111) und Ru auf Au(111) sollten sich Pt bzw. Ru im Volumen des Substrates lösen, während Ag auf Pt(111) an der Oberfläche bleiben sollte.

In der bisherigen Betrachtung wurde nur von ungeordneten Legierungen ausgegangen, in der Realität gibt es jedoch viele Fälle in denen eine kurz- und oft sogar langreichweitige Ordnung auftritt. Eine kurzreichweitige Ordnung ist sehr lokal, z.B. das Auftreten von Ketten bestimmter Länge, die selber jedoch zufällig verteilt angeordnet sind. Bei einer langreichweitigen Ordnung besetzen beide Elemente jeweils ein vollständiges Untergitter.

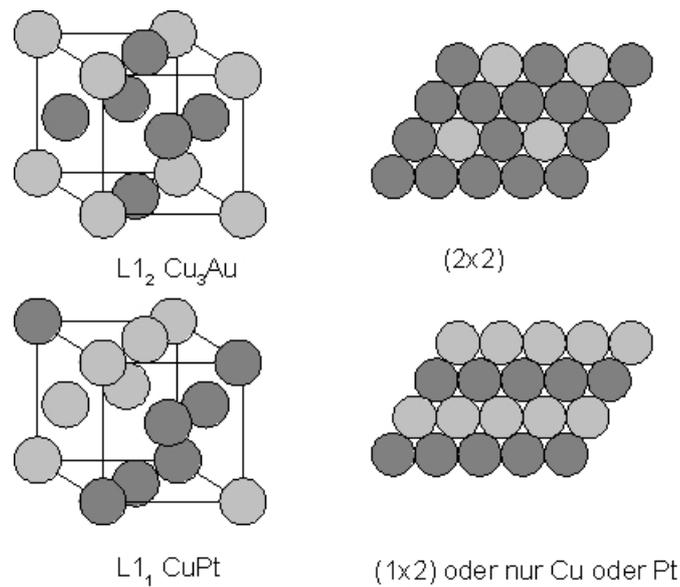


Abbildung 4.9: Die Elementarzellen von geordneten Cu_3Pt - und CuPt -Legierungen und die dazugehörigen (111)-Oberflächen.

Eine solche Ordnung erfordert in der Regel eine feste Stöchiometrie. Sie tritt auf, wenn der Energiegewinn aus ihr größer ist als der aus einem Segregationsprozess, der die Stöchiometrie der Oberfläche verändern würde. Die Struktur solcher Oberflächenlegierungen entspricht dann oft der der Volumenlegierungen, kann jedoch z.B. durch Rekonstruktionen auch von ihnen abweichen. Auf jeden Fall sind die Kenntnisse der Volumenphasendiagramme bei der Interpretation von Oberflächenlegierungen von großer Hilfe. Zusammen mit thermodynamischen Daten, wie Oberflächenenergien, Segregationsenergien und Mischungsenergien, lassen sich so Bildung und Eigenschaften von Oberflächenlegierungen verstehen.

4.3.2 Das Volumenphasendiagramm für Pt/Cu

Für kubisch-flächenzentrierte (fcc) Metalle wie Kupfer existieren einige typische geordnete Legierungsstrukturen im Festkörpervolumen. Das Phasendiagramm in Abbildung 4.8 zeigt, dass Cu und Pt in beliebigen Stöchiometrien mischbar sind. Bei einem Anteil von ca. 28 % Pt hat das System einen eutektischen Schmelzpunkt bei 691 K. Es existieren neben dem weiten Bereich an ungeordneten Phasen drei geordnete Phasen, Cu_3Pt , CuPt und CuPt_3 . Cu_3Pt und CuPt kristallisieren in der L_{12} bzw. der L_1 Struktur, während CuPt_3 in einer komplizierten kubischen Struktur kristallisiert. Abbildung 4.9 zeigt eine Übersicht der Elementarzellen dieser Strukturen, sowie der korrespondierenden (111)-Oberflächen. Die L_{12} -Struktur (Cu_3Au -Typ) besteht aus einer kubisch-flächenzentrierten Elementarzelle, in der die Kupferatome die Flächenzentren und die Platinatome die Ecken der Elementarzelle besetzen. Die (111)-Fläche

4. Binäre PtCu/Cu(111)-Legierungen

einer solchen Legierung besitzt, bei Abwesenheit von Segregation, die gleiche Stöchiometrie wie das Volumen und enthält eine (2×2) -Überstruktur der Platinatome. Beim L_{11} -Typ (CuPt) ist die Verteilung beider Komponenten auf Eckpunkte und Flächenzentren recht komplex. Die Elementarzelle ist doppelt so groß, wie die in der Abbildung gezeigte Zelle. Für die (111)-Oberfläche ergeben sich entweder alternierende Lagen von reinem Cu und reinem Pt, oder eine gemischte (1×2) -Überstruktur. In diesen Beispielen sind Struktur und Stöchiometrie der Oberfläche mit der des Volumens identisch. Die geordnete CuPt_3 -Phase weist eine sehr komplexe Struktur auf. Die Größe der Elementarzelle entspricht dem achtfachen der einfachen fcc-Elementarzelle. In dieser großen Elementarzelle besetzt Pt die Ecken und Flächenmitten, während sämtliche anderen Positionen vom Cu besetzt werden. Die (111)-Ebenen bestehen alternierend aus Schichten, in denen abwechselnd Pt- und Cu-Atome eine (2×2) -Überstruktur ausbilden. Die restlichen Plätze sind statistisch zu 80 % mit Pt- und zu 20 % mit Cu-Atomen besetzt. Die Bildung dieser Legierungen ist exotherm mit ca. 40 kJ mol^{-1} .⁴ In Experimenten mit $\text{Cu}_3\text{Pt}(111)$ -Kristallen wurde die (2×2) -Oberflächenstruktur auch mittels LEED gefunden (LINKE 1994). Da das leichtere Kupfer schneller weggesputtert wird als Platin, führt Sputtern zu einer Platinanreicherung der Oberfläche und damit zu einem Verschwinden der geordneten Struktur. Durch Tempern bei Temperaturen unterhalb des Ordnungs-Unordnungsüberganges ($T=853 \text{ K}$) der Cu_3Pt -Phase kommt es durch Kupfersegregation aus dem Volumen wieder zu einem Ausgleich der Stöchiometrie der Oberfläche und damit auch zu einer Wiederherstellung der geordneten Struktur. Das Verhalten von Oberflächenlegierungen, die durch Tempern eines dünnen Films entstanden sind, ist hier anders. In den LEED-Experimenten von SCHRÖDER ET AL. (1994) mit Pt/Cu(111)-Legierungen konnten keine langreichweitig geordneten Phasen gefunden werden. Dies könnte durch zwei Unterschiede zwischen den beiden Systemen erklärt werden: Zum einen sind zur Ausbildung der oben genannten Strukturen größere Mengen an Platin nötig, da diese Strukturen erst bei Ausbildung mehrerer Lagen und damit einer dreidimensionalen Koordination der Atome stabil sind. Zum Anderen ist bei Volumenlegierungen die Stöchiometrie im ganzen Festkörper konstant, während bei dünnen Pt-Filmen ein abrupter Konzentrationsabfall zwischen der Oberfläche und dem Volumen stattfindet. Dieser Konzentrationsgradient begünstigt eine Diffusion und Verteilung des Platins im Kristallvolumen, was zu einem Entropiezuwachs führt. Hat der Festkörper dagegen einen hohen Platinanteil, dann ist es einfacher auch an der Oberfläche einen hohen Platinanteil herzustellen und damit eine geordnete Struktur zu stabilisieren.

4.3.3 STM-Experimente zur Legierungsbildung von Pt/Cu(111)

Die Untersuchung des Bildungsprozess von CuPt/Cu(111)-Oberflächenlegierungen erfolgt ebenfalls mit Hilfe von STM-Messungen. Als Vorexperiment ist in Abbildung 4.10 eine Auger-Temperserie für einen ca. 2ML dicken Pt-Film auf Cu(111) gezeigt. Das normierte Signalverhältnis von Pt/Cu ist hier gegen die Temperatur aufgetragen. Bis ca. 450 K findet

⁴ Alle thermodynamischen und strukturellen Daten zu CuPt-Volumenlegierungen stammen aus LANDOLT UND BÖRNSTEIN (1994)

4.3 CuPt/Cu(111)-Oberflächenlegierungen

keine Konzentrationsveränderung an der Oberfläche statt, was auch im Einklang mit den bisherigen STM-Messungen zum Filmwachstum steht. Zwischen 450 und 700 K findet eine Diffusion von Platin in die Oberfläche hinein und damit ein Abfall der Auger-Intensitäten statt. In diesem Bereich ist eine Bildung von Oberflächenlegierungen zu erwarten, was u. a. von SCHNEIDER ET AL. (1994) und BELKHOUS ET AL. (1993a) z.B. durch Adsorptionsexperimente (Xe,CO) gezeigt wurde. Bei Temperaturen oberhalb von 700 K löst sich das Platin fast vollständig im Kristallvolumen auf. Während es bei der Verwendung von Methoden, die über die gesamte Oberfläche mitteln (wie LEED und AES), von Vorteil ist, mit Filmen von einer Monolage und dicker zu arbeiten, ist für STM-Experimente das Arbeiten im Submonolagenbereich günstiger. Durch Verwendung geringer Bedeckungen bleibt immer ein großer Bereich der Substratoberfläche unbedeckt. Dieser Bereich kann dann als Referenz verwendet werden, was die Identifikation einzelner Phasen erleichtert. Insbesondere auf Legierungsoberflächen ist nicht routinemäßig mit dem Erreichen atomarer Auflösung zu rechnen, und die chemische Identifikation einzelner Komponenten ist oft schwierig bis unmöglich. Daher wird in den folgenden Experimenten, wie schon in den Epitaxieexperimenten, eine Bedeckung von 0,1 bis 0,15 Monolagen beibehalten.

Als Ausgangspunkt der Experimente dient ein Pt-Film dieser Dicke, der bei einer Substrattemperatur von 250 K und einem Fluss im Bereich von 10^{-3} MLs⁻¹ aufgedampft wurde. Ziel war es, eine größere Anzahl mittelgroßer, trigonal geformter Inseln auf den Terrassen zu erzeugen und nur eine geringe Menge Platin an den Stufenkanten zu deponieren. Es ist zu erwarten, nicht zuletzt aus den Experimenten von DASTOOR ET AL. (2005), dass der Legierungsprozess an den Stufenkanten anders und vor allem frühzeitiger abläuft als auf den Terrassen. Die Oberfläche wurde nach dem Aufdampfen des Platins dann schrittweise für jeweils 5 min auf 450, 500, 600 und 700 K getempert. Im Anschluß an jeden Temperaturschritt wurden jeweils bei 77 K STM-Messungen durchgeführt. Die Abbildungen 4.11 und 4.12 zeigen eine repräsentative Auswahl an STM-Aufnahmen. Unmittelbar nach dem

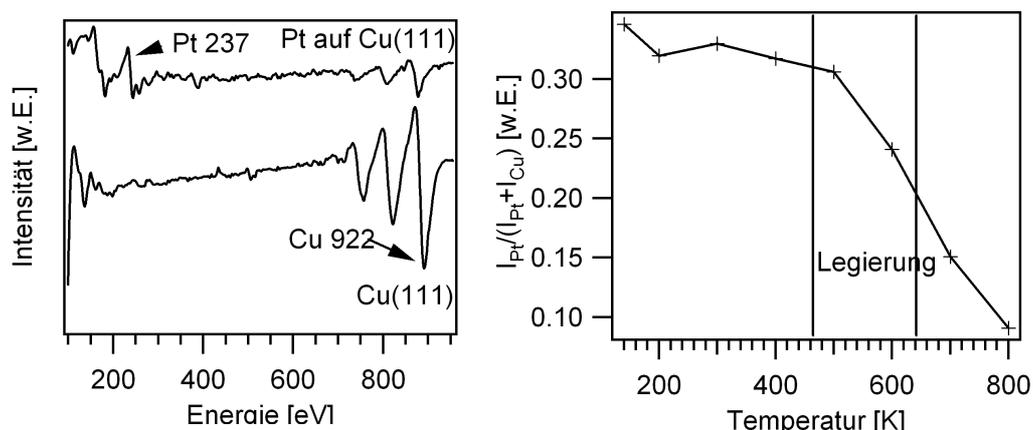


Abbildung 4.10: Links: Auger-Spektren der reinen Cu(111) Oberfläche und nach Aufdampfen mehrerer Monolagen Platin. Rechts: Ergebnis einer Auger-Temperserie. Es ist das normierte Verhältnis des Cu 922 eV und des Pt 237 eV Signals gegen die Temperatur aufgetragen.

4. Binäre PtCu/Cu(111)-Legierungen

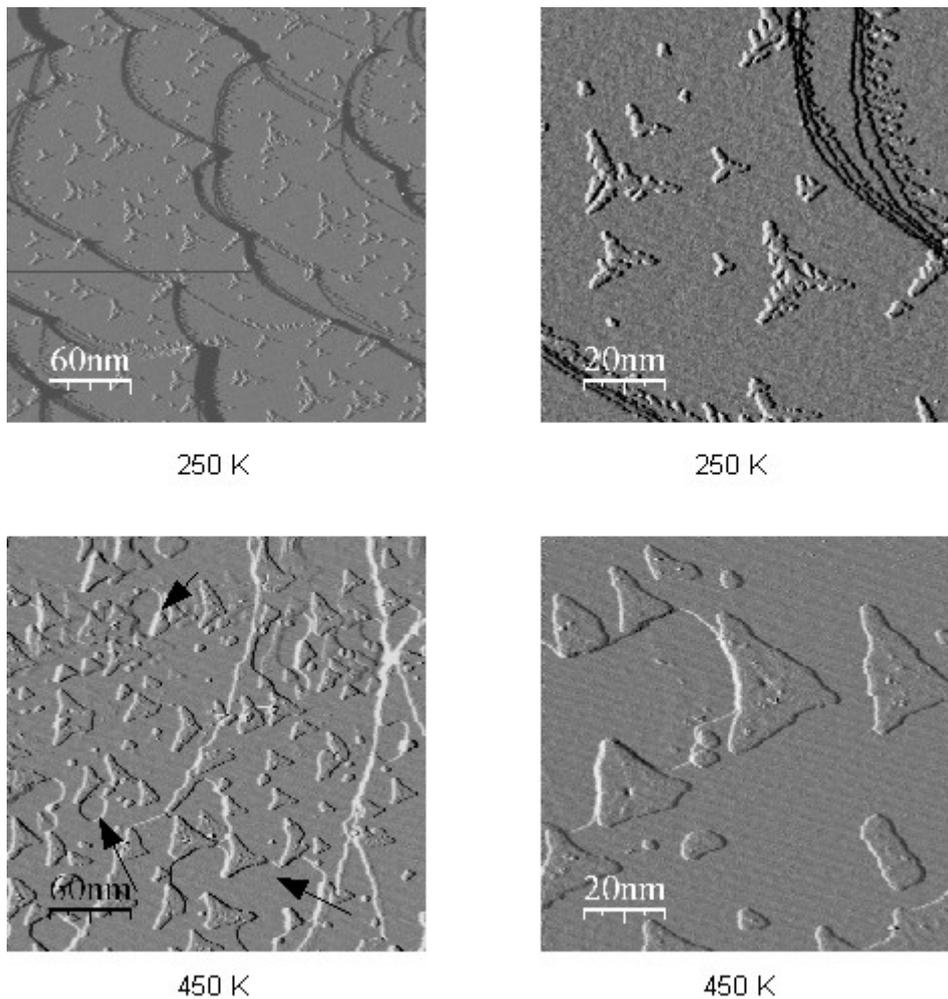
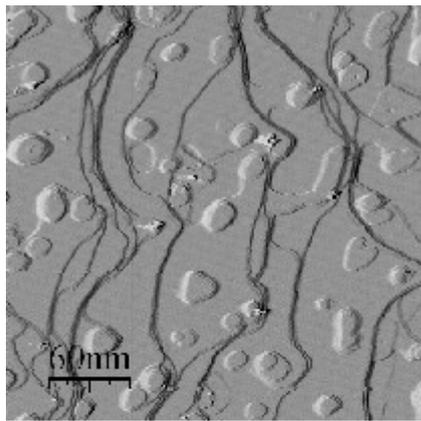


Abbildung 4.11: STM-Bilder einer Temperserie. Die oberen beiden Bilder zeigen die Oberfläche nach Aufdampfen von ca. 0,15 ML Platin bei 250 K. Die unteren beiden Bilder zeigen die gleiche Oberfläche nach fünfminütigem Tempern bei 450 K. U_B jeweils 0,5 V, I jeweils 1 nA.

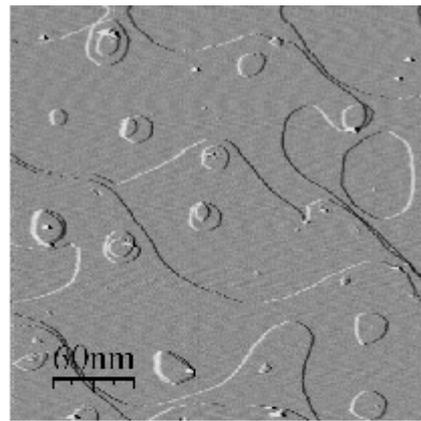
Aufdampfen bei 250 K sind auf den Terrassen zahlreiche dendritisch-trigonal geformte Inseln zu erkennen, während die Stufenkanten nur mit einem dünnen, ebenfalls dendritisch gewachsenen, Saum von Platinatomen dekoriert sind.

Nach fünfminütigem Tempern bei 450 K fällt sofort auf, dass die Inseln deutlich kompakter geworden sind, aber noch immer ihre trigonale Form besitzen und immer noch entlang der Hauptsymmetrierichtungen der (111)-Oberfläche angeordnet sind. Dies deutet darauf hin, dass es zu keinem langreichweitigen Transport von Platinatomen gekommen ist, sondern nur Umlagerungen an den Inselkanten stattgefunden haben, die zu einem Ausheilen der zerklüfteten Ränder führten. In der Übersichtsaufnahme sind mehrere runde, teilweise recht großflächige Vertiefungen zu erkennen (in Abb. 4.11 mit Pfeilen markiert). Diese

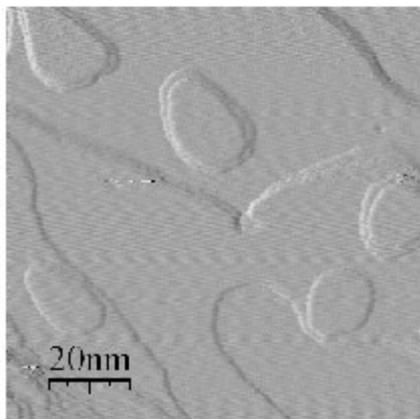
4.3 CuPt/Cu(111)-Oberflächenlegierungen



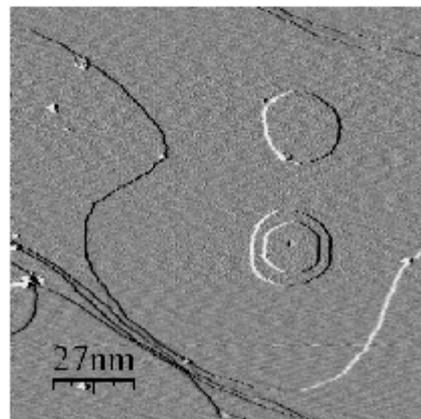
500 K



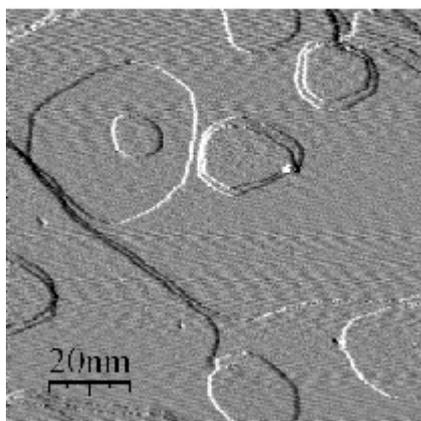
600 K



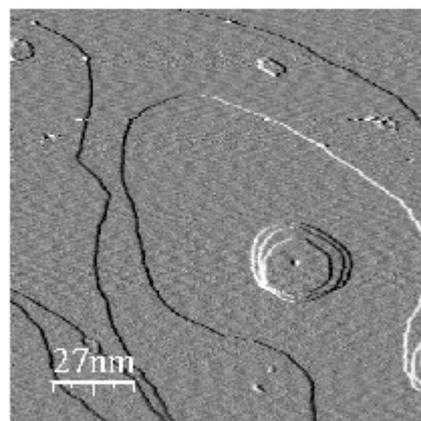
500 K



600 K



500 K



600 K

Abbildung 4.12: Fortsetzung der Temperserie aus Abbildung 4.11. Die linke Spalte zeigt Bilder der Oberfläche nach fünfminütigem Tempern bei 500 K. In der rechten Spalte sind Bilder nach weiterem fünfminütigem Tempern bei 600 K dargestellt. U_B jeweils 0,5 V, I jeweils 1 nA.

4. Binäre PtCu/Cu(111)-Legierungen

Vertiefungen sind genau eine Kupferlage tief. Offensichtlich ist hier Kupfer aus der Oberfläche herausgelöst und transportiert worden. In der Detailaufnahme der Platininseln bei 450 K ist zu erkennen, dass die Oberfläche der Pt-Inseln teilweise texturiert ist und kleinere Erhebungen aufweist. Als erste Hypothese wäre daher anzunehmen, dass Kupfer aus der Oberfläche herausgelöst wurde und in die Inseln hineinsegregiert ist. Durch die geringere Oberflächenenergie des Kupfers wäre dies ein thermodynamisch begünstigter Prozess. Die Frage, warum das Kupfer aus der Oberfläche herausgelöst wird und nicht aus dem Kristallvolumen in die Inseln hineinsegregiert, bleibt noch zu diskutieren. Der Platinsaum an den Stufenkanten ist schon nach Tempern bei 450 K verschwunden. Offensichtlich sind die Platinatome in die Stufenkanten hineindiffundiert. Es lassen sich im Bereich der Stufen mit dem STM jedoch keine geordneten oder auch ungeordneten Legierungsphasen auflösen.

Betrachtet man die Bilder der bei 500 K getemperten Oberfläche (Abb. 4.12), dann sieht man nun eine fundamentale Veränderung der Oberfläche. Die Inseln sind nun nicht mehr trigonal, sondern rund bis teilweise hexagonal. Dies entspricht der thermodynamischen Gleichgewichtsform für Inseln auf hexagonalen Oberflächen. Die trigonale Form der Inseln beim Wachstum ist zwar teilweise auch durch die Symmetrie der Oberfläche gegeben, teilweise aber auch durch die Limitierung der Diffusionsprozesse bedingt, wie in Abschnitt 4.2 beschrieben wurde. Da die Cu(111)-Oberfläche isotrop ist, besitzen die Inseln im thermodynamischen Gleichgewicht eine hexagonale Symmetrie. Es gibt einige wenige Inseln, die sich im Übergangsstadium befinden und noch eher trigonal geformt sind. Auffällig ist vor allem, dass die meisten Inseln nun aus zwei Lagen bestehen, wobei die oberste Lage geringfügig kleiner als die darunterliegende ist. Die Zahl der Inseln ist, zumindest im Rahmen der Meßgenauigkeit, konstant geblieben. Die Größe der Flächen, an denen jetzt Kupfer fehlt, hat zugenommen. Es scheint keinen räumlichen oder geometrischen Zusammenhang zwischen der Lage der Kupferfehlstellen und den Inseln zu geben. Manchmal umschließen diese Vertiefungen ganze Inseln, an anderen Stellen grenzen sie an eine oder mehrere Inseln, woanders wiederum liegen sie vollkommen isoliert. Daher liegt es nahe anzunehmen, dass Kupferatome sehr mobil sind und problemlos über größere Distanzen transportiert werden können. Die Inseln selber lassen sich nicht atomar auflösen, so dass ihre Struktur und Zusammensetzung aus Sicht des STM unklar bleibt. Da ihre Größe aber zugenommen hat und anscheinend größere Mengen Kupfer auf der Oberfläche transportiert wurden, ist zunächst davon auszugehen, dass es sich um eine CuPt-Legierung unbekannter Stöchiometrie handelt.

Tempert man die Probe weiter bei 600 K, gibt es keine größeren Veränderungen mehr. Die hexagonale Form der Inseln tritt nun noch deutlicher hervor. Manche Inseln sind jetzt sogar drei Lagen hoch und sind von Kupfersenken umgeben. Die Zahl der Inseln scheint, wiederum im Rahmen der Messgenauigkeit, schon abgenommen zu haben. Bei 700 K nimmt die Anzahl der Inseln dann stark ab, wobei gleichzeitig auch die Kupfersenken verschwinden, d.h. entweder durch Segregation aus dem Volumen oder Wanderung von Stufenkanten wieder aufgefüllt wurden. Ab dieser Temperatur löst sich das Platin im Kupferkristall auf. Die STM-Beobachtungen stehen mit der eingangs gezeigten AES-Temperserie und dem aus anderen

Experimenten erwarteten Verhalten des Systems in Einklang. Aufgrund der fehlenden atomaren Auflösung und der fehlenden chemischen Sensitivität des STM lassen sich die Strukturen und Zusammensetzungen der verschiedenen Phasen nicht bestimmen. Daher ist eine tiefgehende Interpretation der STM-Daten nur in Kombination mit den existierenden spektroskopischen Daten, dem Volumenphasendiagramm und dem Vergleich mit ähnlichen Systemen möglich. Hier bietet sich neben dem System $\text{Cu}_3\text{Pt}(111)$ besonders das System $\text{CuPd}/\text{Cu}(111)$ (BACH AAEN ET AL.1998) an. Im folgenden Abschnitt soll versucht werden aus all diesen Daten und Fakten ein stimmiges Gesamtbild des Legierungssystems zu erstellen.

4.3.4 CuPt/Cu(111)-Legierungen: Ein Gesamtbild

Zunächst erscheint es sinnvoll die beiden Prozesse der Legierungsbildung auf Terrassen und an Stufenkanten getrennt voneinander zu betrachten. Die Legierungsbildung auf den Terrassen scheint bei Temperaturen von 450 bis 500 K durch Einbau von Kupferatomen in die Platininsel hinein zu beginnen. Der vorhergehende Prozess, die Umwandlung der Inseln von trigonal dendritisch zu trigonal kompakt und weiter in ihre hexagonale Gleichgewichtsform, ist in der Literatur schon mehrfach beschrieben worden und von der Interpretation her unstrittig. Komplizierter ist die Frage nach der Stöchiometrie und Struktur der Legierungsinseln. Alle vorangegangenen Publikationen sind sich einig, dass die Legierungsbildung bei Temperaturen um 500 K einsetzt. Es konnte jedoch in keiner Studie mittels LEED eine langreichweitige Ordnung der Oberfläche, analog zur $\text{Cu}_3\text{Pt}(111)$ -Oberfläche, nachgewiesen werden. AES-, XPS- und LEIS-Daten zeigen jedoch eine Stöchiometrie der Oberflächenlegierung, die ungefähr dem Verhältnis Cu_3Pt entspricht. Durch Adsorptionsexperimente mit CO konnte gezeigt werden, dass es sich um dispers in der Cu-Matrix verteilte Pt-Atome handelt. Mittels HREELS-Messungen ist ersichtlich, dass das CO bevorzugt auf on-top-Plätzen von Pt-Atomen adsorbiert und dann erst auf Cu-on-top-Plätzen bzw. CuPt-Brückenplätzen (SCHRÖDER ET AL. 1994). Das Fehlen von PtPt-Brückenplätzen deutet auf die disperse Verteilung einzelner Pt-Atome hin. Aus Sicht des Volumenphasendiagramms sind zunächst alle Stöchiometrien möglich, da Cu und Pt lückenlos mischbar sind. Die Legierungsbildung ist exotherm, so dass eine Triebkraft zur Mischung von Cu und Pt vorhanden ist. Gleichzeitig ist durch die niedrigere Oberflächenenergie des Kupfers eine Triebkraft zur Anreicherung von Kupfer in der Oberfläche vorhanden. Dies sollte bevorzugt zur Ausbildung von platinarmen Legierungsphasen führen. Da im Submonolagenbereich gearbeitet wird und die Platinkonzentration im Volumen Null beträgt, gibt es keine äußeren Umstände, die eine hohe Platinstöchiometrie der Oberflächenlegierung erzwingen können. Hier besteht sicher ein deutlicher Unterschied zu Cu_3Pt -Volumenkristallen, in denen homogen im gesamten Kristall zunächst eine festgestellte Stöchiometrie herrscht. BACH AAEN ET AL. (1997) haben theoretisch für das eng verwandte System $\text{Pd}/\text{Cu}(111)$ die Oberflächenenergie als Funktion der Stöchiometrie für verschiedene geordnete und ungeordnete PdCu-Legierungen berechnet. Da die Volumenphasendiagramme beider Systeme eine sehr hohe Ähnlichkeit haben, können

4. Binäre PtCu/Cu(111)-Legierungen

diese Ergebnisse in guter Näherung sicher auch auf Pt/Cu(111) übertragen werden. Für ungeordnete PdCu-Legierungen wächst demnach die Oberflächenenergie für Platinkonzentrationen über 25 % überproportional stark an. Ein absolutes Minimum findet sich für die geordnete Cu₃Pd Legierungsphase auf Cu(111). Dabei ist die Ausbildung zweier Lagen Cu₃Pd-Legierung auf Cu(111) stabiler als die Ausbildung nur einer Lage. Überzieht man jeweils die ein oder zwei Lagen Cu₃Pd-Legierung noch mit einer Lage Kupfer, dann tritt nochmals eine geringfügige Minimierung der Oberflächenenergie ein. Diese Berechnungen bestätigen also die Hypothese, dass es sich bei den Inseln wohl um Legierungsphasen mit geringer Platinkonzentration handelt und die Stöchiometrie Cu₃Pt bevorzugt sein könnte. Sie liefern weiterhin auch eine interessante Interpretation für die in den 500 K STM-Bildern zu erkennenden zweilagigen Inseln. Es macht auch anschaulich Sinn, dass die Ausbildung mehrerer Legierungslagen thermodynamisch sinnvoll ist. Da die Bindung CuPt stabiler als die Bindungen CuCu und PtPt ist, ist es für die Pt-Atome energetisch vorteilhaft sich dreidimensional mit der maximalen Anzahl Cu-Atome zu koordinieren und zwei Lagen Legierung zu bilden. In diesem Sinne haben die Legierungen eine hohe kurzreichweitige Ordnung innerhalb der Koordinationssphäre einzelner Pt-Atome. Es ergibt sich aber kein weitergehender Energiegewinn durch eine langreichweitigere Anordnung der Atome, so dass diese anscheinend auch ausbleibt. LEIS-Experimente bestätigen das Vorhandensein von zwei oder drei Legierungslagen, so dass sich hier ein konsistentes Bild ergibt. Durch die Adsorptionsexperimente kann auch als gesichert angenommen werden, dass die Legierungsfläche bei 500 K noch nicht mit einer Kupferschicht überzogen ist. Bei höheren Temperaturen ist dies aber durchaus vorstellbar. Die dreilagigen Inseln bei 600 K könnten durchaus zweilagige Legierungsinselformen sein, die durch Segregation mit einer Lage Kupfer überzogen sind. Einen endgültigen Beweis hierfür gibt es jedoch nicht. Die Ausbildung einer hochgeordneten Struktur, wie z.B. der (2×2)-Überstruktur der Cu₃Pt(111)-Oberfläche, erfordert in der Regel die genaue Einhaltung der nötigen Stöchiometrie. In einem Volumenlegierungskristall mit definierter Stöchiometrie und einer hohen Ordnung ist daher die Wahrscheinlichkeit einer ebenfalls hochgeordneten Oberfläche höher als bei Legierungen aus dünnen Filmen. Allerdings nimmt auch bei solchen Legierungskristallen oft über die Zeit durch häufiges Tempern der Ordnungsgrad im Volumen ab. Gleichzeitig kann sich durch Segregationsprozesse eine Komponente in der Oberfläche und im oberflächennahen Bereich stark anreichern. Beides führt dann auch hier zur Abnahme langreichweitiger Ordnung in der Oberfläche. Die Experimente von AAEN BACH ET AL. (1998) mit Pd/Cu(111) zeigen nahezu ähnliche Ergebnisse, wie die hier gezeigten Experimente: Bei ca. 500 K bilden sich Legierungsinselformen ohne langreichweitige Ordnung, was auch mit dem STM nicht abzubilden war. Da hier keine zusätzlichen Experimente (z.B. Adsorptionsexperimente) durchgeführt wurden, konnten die Autoren nicht mit absoluter Sicherheit ausschließen, dass die Legierungsinselformen mit einer Kupferlage bedeckt sind. Allerdings deutet auch hier alles auf dispers in der Cu-Matrix verteilte Pd-Atome hin. Auch diese Legierungen sind metastabil, da bei höheren Temperaturen eine verstärkte Kupfersegregation einsetzt und sich das Palladium ebenfalls im Kristall auflöst.

Der zweite Prozess, der noch einer näheren Betrachtung bedarf, ist der Transport des Kupfers aus der Oberfläche zu den Legierungseinseln. Die großen Kupferfehlstellen an der Oberfläche erscheinen zunächst überraschend, da man eher eine Diffusion des Kupfers aus dem Volumen in die Inseln erwarten würde. Das Kristallvolumen hat, zumindest in Relation zur Oberfläche, ein nahezu unendlich großes Reservoir an Kupferatomen. Anscheinend ist es aber energetisch günstiger, das Kupfer von der Oberfläche zu verwenden. Da es keine Relation zwischen der Lage der Kupfersenken und den Inseln gibt, müssen die Kupferatome sehr mobil sein. Geht man davon aus, dass die Kupferatome über die Inselkanten in die Platininseln hineindiffundieren, dann kann der Transport zu den Inseln entweder nur auf der Oberfläche oder innerhalb der ersten Kupferlage erfolgen. Beide Prozesse sollen im folgenden näher untersucht werden. Eine Diffusion auf der Oberfläche würde aus drei Schritten bestehen: Zunächst muß ein Kupferatom durch einen Austauschmechanismus aus der ersten Lage auf die Oberfläche ausgestossen werden. Dann kann es im zweiten Schritt per *random walk* über die Oberfläche zu einer Inseln diffundieren, wo es dann im dritten Schritt wieder inkorporiert wird. Die Energiebarriere für die Selbstdiffusion von Kupfer auf der (111)-Oberfläche ist mit $E_{\text{diff}}=0,1$ eV relativ niedrig (STOLTZE 1994). Daher kann ein Kupferatom schon bei Raumtemperatur im Mittel eine Strecke von $l_d \approx 60 \mu\text{ms}^{-1}$ zurücklegen. Geschwindigkeitsbestimmend wären daher eher der Austritt des Atoms auf die Oberfläche und die Inkorporation in die Insel. Beide Prozesse sind aber bei 500 K durchaus denkbar, da bei dieser Temperatur ja prinzipiell eine Durchmischung der Komponenten stattfindet. Wenn sich erst einmal eine Kupfersenke gebildet hat, können Kupferatome von der Kante dieser Senke auf die obere Terrasse gebracht werden. Dieser Prozess ist energetisch sicher weniger anspruchsvoll als der Ausstoß eines Atoms aus einer geschlossenen (111)-Lage. FLORES ET AL. (1997a, 1997b) haben diese Mechanismen am Beispiel Mn/Cu(100) sehr detailliert gemessen und diskutiert. Sie haben auch einen Mechanismus zur Diffusion innerhalb der ersten Lage vorgeschlagen, bei dem ein Massentransport durch Diffusion von Leerstellen stattfindet. Jeder Festkörper enthält intrinsisch eine gewisse, von der Temperatur abhängige, Konzentration an Fehlstellen. Für Cu(111) liegt die Aktivierungsenergie zur Bildung einer solchen Fehlstelle bei ca. 0,62 eV, was bei 500 K zu einer Fehlstellenkonzentration von ca. 10^{-6} führt.⁵ Die Aktivierungsbarriere zur Diffusion einer solchen Fehlstelle liegt ebenfalls bei 0,62 eV, was während einer fünfminütigen Temperperiode bei 500 K einer mittleren Diffusionsweglänge dieser Fehlstellen von 20-35 nm entspricht.⁶ Die Weglänge ist im Vergleich recht gering, was an der relativ niedrigen Konzentration an Defektstellen liegt. Da die Kupfersenken aber auch schon nach einer Temperzeit von 10 s zu sehen sind, scheint eine Diffusion der Kupferatome auf der Oberfläche wahrscheinlicher als ein Transport in Form von Leerstellenwanderung. Dies würde aber bedeuten, dass die Kupferatome über die Inselkante aufgenommen werden und nicht aus einer der unteren Lagen. Da die Kanten der Inseln vollkommen glatt aussehen

5 Für die Leerstellenkonzentration gilt $c_v = \exp(-E_F/kT)$ (siehe FLORES ET AL. 1997a)

6 Die mittlere Diffusionsweglänge beträgt $\langle x^2 \rangle^{1/2} = (4Dt)^{1/2}$, wobei t die Zeit und D die Diffusionskonstante sind. D berechnet sich aus der Sprungrate Γ , der Gitterkonstanten d und der Anzahl nächster Nachbarn z zu $D = d^2\Gamma/z$. Die Sprungrate Γ wiederum berechnet sich aus der Zahl der Leerstellen und der Aktivierungsenergie $\Gamma = z \times c_v \times \nu \times \exp(-E/kT)$. (siehe FLORES ET AL. 1997a und BACH AAN ET AL. 1998)

4. Binäre PtCu/Cu(111)-Legierungen

und kein dendritisches Wachstum von Kupferatomen an der Inselkante stattfindet, kann dieser Teilschritt jedenfalls keine hohe Aktivierungsbarriere besitzen und geschwindigkeitsbestimmend sein. STM-Arbeiten zum Wachstum von Kupfer auf Pt(111)-Oberflächen (NOHLEN 1996) zeigen z.B. bei Temperaturen von 600 K dendritisches Wachstum von Kupferinseln. Es findet dort zwar bei dieser Temperatur ebenfalls Legierungsbildung statt, diese hat jedoch im Vergleich zur Kupferdiffusion eine höhere Aktivierungsbarriere und ist damit bei diesem System geschwindigkeitslimitierend. Da bei Pt/Cu(111) die Inseln ab 500 K aber glatte Stufenkante und eine (nahezu) hexagonale Form besitzen, scheinen hier Aktivierungsbarrieren keine Rolle mehr zu spielen und das System befindet sich wohl im thermodynamischen Gleichgewicht.

Die diskutierten Mechanismen sind ebenfalls wichtig zur Beschreibung des Legierungsbildungsprozesses an Stufenkanten. Da die an den Stufenkanten deponierten Platinatome schon bei 450 K verschwunden waren, setzt die Legierungsbildung hier anscheinend deutlich früher ein. Nach den Messungen von FLORES ET AL. (1997,1997a) mit Mn/Cu(110) werden Adatome von der unteren Terrasse einer Stufenkante durch Auslöschung von Leerstellen in die Kante inkorporiert. Dort können sie dann mittels des oben beschriebenen Diffusionsmechanismus in die obere Terrasse diffundieren. Auch wenn dies auf den STM-Bildern nicht aufgelöst ist, muß auf der oberen Terrasse einer Stufenkante ein wenige Nanometer breiter Streifen an Legierungsphase vorhanden sein. Bei Mn/Cu(111) beispielsweise ist die Bildung einer CuMn/Cu(111)-Oberflächenlegierung durch Inkorporation von einzelnen Atomen in eine Substratstufenkante im Höhenprofil erkennbar (SCHNEIDER 2000).

Ausgehend von diesen Interpretationen lassen sich drei Szenarien zur Legierungsbildung entwerfen, von denen leider nur das erste experimentell abgesichert ist. Das erste Szenario ist das folgende: Durch Aufdampfen bei niedrigen Temperaturen wird eine Vielzahl von Platininseln auf den Terrassen gebildet und zusätzlich noch eine gewisse Menge Platin an den Stufenkanten deponiert. Beim Tempern kommt es dann zu zwei Prozessen: Das Platin an den Stufenkanten wird in die obere Terrasse inkorporiert und bildet dort entlang der Kanten einen Streifen Legierungsphase. Gleichzeitig wandern Kupferatome aus der ersten Lage durch Diffusion auf der Oberfläche zu den vorhandenen Platininseln und es bilden sich dort zwei Lagen Legierungsphase aus. Anzahl, Größe und Dichte dieser Legierungsinseln sind durch die beim Aufdampfen festgelegte Platininselgröße und -dichte vorgegeben. Im zweiten Szenario wird davon ausgegangen, dass die Temperatur beim Aufdampfen so hoch ist, dass sämtliche Platinatome sofort zu den Stufenkanten diffundieren und es nicht zur Ausbildung von Inseln auf den Terrassen kommt. Dann wäre der Mechanismus an den Stufenkanten hier der einzige Weg zur Legierungsbildung. Da der Diffusionsmechanismus von Platinatome in die Terrasse hinein deutlich langsamer ist, käme es hier nur zur Bildung von Legierungsstreifen entlang der Stufenkanten. Die Morphologie der Oberfläche wäre also vollkommen anders als im ersten Szenario. In einer dritten Variante würde das Platin bei Temperaturen aufgedampft, bei denen es sofort auch auf den Terrassen inkorporiert wird. Dadurch würde es zu keiner Diffusion des Platins auf den Terrassen kommen. Die Folge wäre, dass weder Inseln gebildet werden, noch

| Oberfläche | CO exp. | CO theo. | O exp. | O theo. |
|-------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| Cu(111) | 50 ¹ | 63 ⁴ | 456 ⁴ | 438 ⁴ |
| Cu ₃ Pt(111) | 88 ² | 145 ⁴ | ----- | 413 ⁴ |
| Pt(111) | 134 ³ | 153 ⁴ | 406 ⁴ | 381 ⁴ |

¹ PELSTER (2000) ² SCHRÖDER ET AL. (1996) ³ STEINIGER ET AL. (1982) ⁴ ZHANG ET AL. (2001) u. Referenzen

Tabelle 3: Theoretisch und experimentell bestimmte Adsorptionsenergien für CO und O auf Cu(111), Cu₃Pt(111) und Pt(111). Alle Energien sind in kJ/mol angegeben.

die Stufenkanten dekoriert werden. Da die Atome statistisch verteilt auf die Oberfläche treffen, würde sie auch statistisch verteilt inkorporiert werden. Da eine Diffusion in der ersten Lage eine sehr viel höhere Aktivierungsbarriere hat, bildet sich zunächst eine Legierung aus statistisch in der ersten Lage verteilten Platinatomen. Erst ab einer höheren Platinkonzentration in der Oberfläche würde es durch Energieminimierung zur Ausbildung einer langreichweitigen Ordnung oder mehrerer Schichten Legierungsphase kommen. Die Morphologie der Oberfläche würde sich wieder deutlich von den beiden anderen Szenarien unterscheiden.

Alle drei Szenarien gelten für geringe Bedeckungen im Submonolagenbereich. Bei Platinbedeckungen von einer oder gar mehreren Monolagen entfallen sämtliche horizontalen Diffusionsprozesse auf der Oberfläche und zwar sowohl von Platinatomen als auch von Kupferatomen. Hier ist wohl eher mit einer vertikalen Durchmischung beider Komponenten durch Segregation von Kupfer in den Platinfilm hinein zu rechnen. Das Resultat dürfte eine sehr viel homogenere Verteilung der Legierungsphasen auf der Oberfläche sein. Gleichwohl dürften die Stufenkanten auch hier eine besondere Rolle spielen, vielleicht nicht zuletzt als Domänengrenzen in dem fertigen Legierungsfilm.

4.4 Adsorption und Oxidation von CO auf CuPt-Legierungen

CuPt-Legierungen haben eine weitaus höhere Reaktivität für die Oxidation von Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid als reine Platin- oder Kupferoberflächen. Reines Platin hat zwar auch eine hohe Reaktivität bezüglich CO-Oxidation, neigt aber durch die starke Pt-CO-Bindung zur Selbstinhibitierung. Das adsorbierte CO ist so stark gebunden, dass Sauerstoff nur schwer adsorbieren kann. Im Folgenden soll diskutiert werden, wie sich die strukturellen und elektronischen Eigenschaften der CuPt/Cu(111)-Legierungsoberfläche auf die Adsorption von CO und O₂ und die Reaktivität der Oberfläche auswirken. Zurückgehend auf eine Arbeit von SACHTLER (1973) unterscheidet man zwischen *Ensemble-* und *Ligandeneffekt*. Ersterer beschreibt die Entstehung bzw. den Wegfall von Adsorptionsplätzen durch die geänderte Besetzung von Oberflächenplätzen nach dem Legieren, während letzterer die

4. Binäre PtCu/Cu(111)-Legierungen

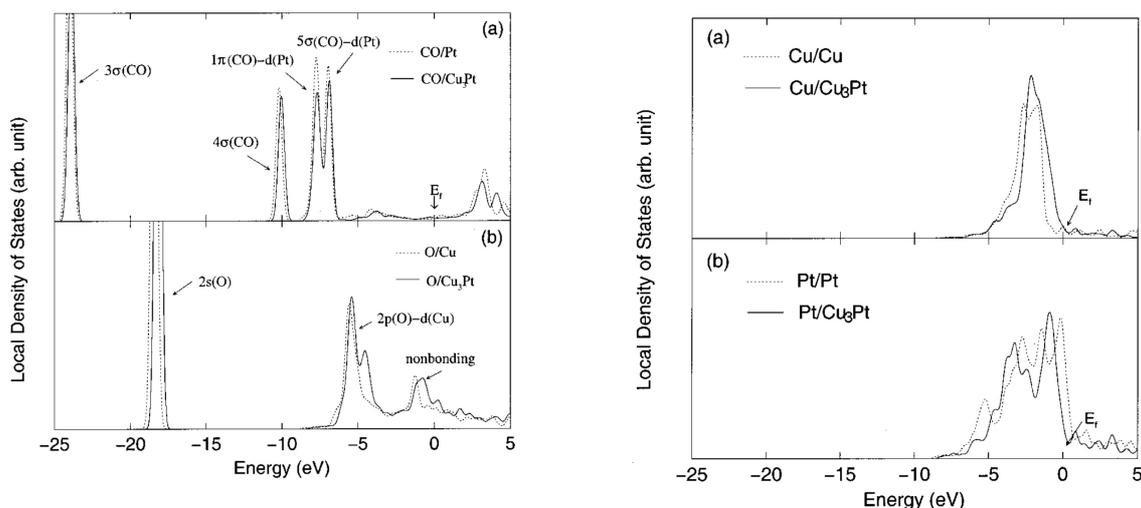


Abbildung 4.13: Berechnete LDOS: Links oben : projiziert auf ein CO-Molekül auf CO/Pt(111) und CO/Cu₃Pt(111). Links unten: projiziert auf ein O-Atom auf O/Pt(111) und O/Cu₃Pt(111). Rechts oben: LDOS der reinen Cu(111)- und der Cu₃Pt(111)-Oberflächen projiziert auf ein Cu-Atom. Rechts unten: LDOS der reinen Pt(111)- und der Cu₃Pt(111)-Oberflächen projiziert auf ein Pt-Atom. Aus ZHANG ET AL. (2001).

Veränderung der elektronischen Struktur einzelner Atome durch ihre neue chemische Umgebung beschreibt. Kritiker führen an, dass diese Erklärung zu stark vereinfachend ist, da geometrische und elektronische Struktur miteinander gekoppelt sind und sich gegenseitig bedingen. Das Konzept hat sich in der Praxis trotzdem bewährt, da es hilft die verschiedenen Einflussfaktoren zu klassifizieren, auch wenn es weder den reinen *Ensemble-*, noch den reinen *Ligandeneffekt* gibt.

Experimentelle und theoretische Studien sind sich einig, dass CO stärker auf Pt(111) als auf Cu(111) bindet und umgekehrt atomarer Sauerstoff stärker auf Cu(111) als auf Pt(111) bindet. Dabei bevorzugt CO auf allen Oberflächen on-top-Plätze, während atomarer Sauerstoff bevorzugt in dreifach-Muldenplätzen gebunden wird. Für die Cu₃Pt(111)-Oberfläche gibt es nur zwei experimentelle Arbeiten (BECKER ET AL. 1999 und SCHRÖDER ET AL. 1996), die zeigen, dass CO auf Pt on-top-Positionen adsorbiert und die Adsorptionsenergie geringer als auf der reinen Pt(111)-Oberfläche ist. In Ermangelung weiterer experimenteller Daten wird im folgenden auf eine theoretische DFT-Studie von ZHANG ET AL. (2001) zurückgegriffen. Auch diese Studie kommt zu dem Schluß, dass CO auf Pt on-top-Positionen und atomarer Sauerstoff in Cu dreifach-Muldenplätzen adsorbiert. Für die Bindungsenergien des CO ergibt sich die Reihenfolge Cu(111)<Cu₃Pt(111)<Pt(111) und für die Bindungsenergien des Sauerstoffs die umgekehrte Reihenfolge Pt(111)<Cu₃Pt(111)<Cu(111). Sämtliche theoretischen und experimentellen Energien sind in Tabelle 4.3 angegeben. Es fällt auf, dass die theoretischen Werte teilweise absolut zu hoch sind, die relative Reihenfolge aber in Theorie und Experiment gleich ist. Da sowohl CO als auch O auf der Cu₃Pt(111)-Oberfläche

4.4 Adsorption und Oxidation von CO auf CuPt-Legierungen

auf den gleichen Adsorptionsplätzen wie auf den reinen Oberflächen adsorbieren, kann hier nicht von einem *Ensembleeffekt* gesprochen werden. Die schwächeren Bindungen müssen durch die geänderte elektronische Umgebung der Atome erklärt werden, also eher durch einen *Ligandeneffekt*. Dazu ist es nützlich, sowohl die lokale Zustandsdichte (*local density of states, LDOS*) der Oberfläche als auch die energetische Lage der Rumpfelektronen der Oberflächenatome (*surface core level shifts*) zu betrachten. Durch die Bindung zwischen zwei unterschiedlichen Metallatomen kommt es zu einer Ladungsverschiebung zwischen den beiden Atomen und damit zu einer Verschiebung der Rumpfelektronenniveaus. Häufig kommt es gleichzeitig auch zu einer Rehybridisierung der Orbitale. RODRIGUEZ UND GOODMAN (1992) konnten zeigen, dass ein *surface core level shift* auch immer mit einer Verschiebung des d-Bandzentrums und einer Änderung der Adsorptionsenergie für CO einhergeht. BELKHOU ET AL. (1993a) haben bei Ausbildung der Cu₃Pt/Cu(111)-Legierung bei ca. 500 K eine Verschiebung des Pt 4f_{7/2}- und des Cu 3p-Niveaus um ca. 100 meV zu kleineren Bindungsenergien hin beobachtet. Diese Verschiebung ist nicht groß, deutet aber auf eine geänderte elektronische Umgebung beider Atome hin. Es gibt keine ausreichenden Messdaten der LDOS von Cu₃Pt(111), daher sind in Abbildung 4.13 rechts Daten aus DFT-Rechnungen gezeigt. Das 3d-Band von Cu ist komplett gefüllt und dadurch auch sehr kompakt. Auf der (111)-Oberfläche liegt es ca. 2 eV unter der Fermikante. Nach dem Legieren verschiebt sich das Bandzentrum um ca. 0,42 eV zur Fermikante hin. Das nicht komplett besetzte 5d-Band des Platins ist recht breit und schneidet die Fermikante. Nach dem Legieren verschiebt sich das Bandzentrum um 0,1 eV von der Fermikante weg.

Wie wirken sich diese Verschiebungen nun auf die Adsorption von CO und O aus? Die Grenzorbinaletheorie beschreibt die Bindungen durch Wechselwirkung von HOMO und LUMO des Adsorbats mit dem d-Band (bzw. mit dem d-Bandschwerpunkt im Modell von HAMMER UND NØRSKOV 2000). Der linke Teil von Abbildung 4.13 zeigt diese Wechselwirkungen. Das HOMO des Sauerstoffatoms ist das 2p-Orbital, das bei ca. 5 eV unter der Fermikante eine ähnlichere Energie wie das Cu d-Band hat. Daher kommt es zu einer Mischung dieser Zustände, die einen stark bindenden Charakter hat. Durch eine Verschiebung des Cu d-Bandes in Richtung Fermikante wird die Energiedifferenz zwischen dem O 2p-Orbital und den Cu 3d-Zuständen größer, was die Bindung auf der Legierungsoberfläche schwächt. Die O-Pt-Bindung ist noch schwächer, da die Energiedifferenz zwischen dem Pt 5d-Band und dem O 2p-Orbital noch größer ist und es dadurch zu Ausbildung von antibindenden Zuständen unterhalb der Fermikante kommt. Weiterhin ist die Überlappung zwischen dem O 2p-Orbital und dem diffuseren d-Band geringer, was ebenfalls die Bindung schwächt. Die Bindung Cu-CO ist relativ schwach, da das schmale vollbesetzte 3d-Band nur wenig mit dem 5σ-Orbital (HOMO) und dem 2π-Orbital (LUMO) des CO wechselwirken kann. Umgekehrt kann das breite, nicht vollständige d-Band des Pt eine starke Hinbindung zum CO durch Wechselwirkung mit dem 5σ-Orbital und eine starke Rückbindung durch Wechselwirkung mit dem 2π-Orbital ausbilden. Durch die Verschiebung des Bandzentrums von der Fermikante weg werden diese Wechselwirkungen jedoch schwächer, da nun auch antibindende Zustände unter der Fermikante liegen. Durch die Theorie kann also erklärt

4. Binäre PtCu/Cu(111)-Legierungen

werden, warum Cu eine höhere Affinität zu Sauerstoff und Pt eine höhere Affinität zu CO hat. Ferner kann gezeigt werden, dass auf der Legierungsoberfläche durch Verschiebung des Pt d-Bandes zu geringfügig kleineren Energien und des Cu d-Bandes zu deutlich höheren Energien die Bindungsenergie beider Moleküle sinken.

Für die Gesamtreaktivität sind aber nicht nur die Bindungsenergien von Edukten und Produkten ausschlaggebend, sondern auch die Höhe der Aktivierungsbarriere, also die Energie des Übergangszustandes. Dieser ist mit den vorhandenen spektroskopischen Methoden auf Oberflächen noch nicht messbar, wurde aber von ZHANG ET AL. (2001) für Cu(111), Pt(111) und Cu₃Pt(111) berechnet. Dabei wurde das CO jeweils auf Pt on-top und der atomare Sauerstoff in einem benachbarten Cu dreifach-Muldenplatz adsorbiert. Es zeigt sich, dass der Übergangszustand auf Cu₃Pt(111) eine Energiebarriere von ca. 77 kJ/mol und auf Pt(111) eine geringfügig höhere Barriere von 84 kJ/mol hat.

Die Cu₃Pt(111)-Oberfläche zeigt also eine höhere Reaktivität bezüglich der CO Oxidationsreaktion als Pt(111), da auf ihr der Übergangszustand (geringfügig) niedriger ist und das CO schwächer gebunden ist. Durch diese schwächere Bindung wird die Autoinhibierung der Oberfläche geringer, da zu stark gebundenes CO die Adsorption von Sauerstoff auf der Oberfläche beeinträchtigt. Durch die Struktur der Legierung werden die beiden Reaktanden räumlich zusammen adsorbiert. Dabei sind die Bindungen so stark, dass keine Desorption stattfindet, bevor der Übergangszustand der Reaktion erreicht ist. Andererseits sind die Bindungen auch nicht so stark, dass es zu einer irreversiblen Adsorption der Moleküle kommt. Sterisch ist die Reaktion wenig anspruchsvoll, da nur jeweils benachbart ein Pt-Platz und ein Dreifachmulden-Cu-Platz benötigt werden. Daher ist für die Reaktivität die langreichweitige Ordnung der Oberfläche nicht so entscheidend. Auf einer Cu₃Pt-Oberfläche mit (2×2)-Überstruktur ist jedoch durch den hohen Ordnungsgrad die Anzahl an reaktiven Zentren maximal.

4.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden das Wachstum dünner Pt-Filme auf Cu(111), sowie der Bildungsprozess von CuPt/Cu(111)-Oberflächenlegierungen untersucht. Ferner wurden an Hand von DFT-Daten die Adsorptions- und Reaktionseigenschaften dieser Legierungen untersucht.

Platin wächst lagenweise auf Cu(111) auf. Mittels Nukleationstheorie konnte aus STM-Daten eine Diffusionsbarriere von 260 meV für Pt Atome auf der Cu(111)-Oberfläche bestimmt werden. Das Verhältnis von Aufdampftrate und Diffusion bestimmt die Dichte an Nukleationskeimen und damit auch die spätere Dichte an Inseln. Durch die Symmetrie der fcc(111)-Oberfläche haben die Inseln eine trigonale Form. Bei hohen Temperaturen wachsen sie eher kompakt, bei niedrigeren Temperaturen eher verzweigt dendritisch. Der Mechanismus des Inselwachstums konnte theoretisch durch Vergleich mit Gittergassimulationen beschrieben werden. Der entscheidende Schritt beim Wachstum der Inseln ist die Diffusion

von Pt Atomen entlang der Inselkante zu ihrem finalen Platz. Die Barriere dieser Diffusion konnte zu 490 meV geschätzt werden. Bei hoher Diffusionsrate und niedriger Aufdampftrate entstehen nun eher kompaktere Inseln, während bei niedriger Diffusionsrate und hoher Aufdampftrate eher verzweigte Inseln entstehen. Auf Katalysatoroberflächen haben mittlerer Abstand, Größe und Form von Inseln oder Clustern entscheidenden Einfluß auf deren Reaktivität.

Durch Tempern von Pt-Filmen im Submonolagenbereich konnten CuPt-Legierungsinselformiert werden. Dabei wird Cu aus der Oberfläche herausgelöst und per Diffusion auf der Oberfläche zu den Pt-Inseln transportiert, wo es dann inkorporiert wird. Dadurch entstehen zweilagige Inseln einer CuPt-Legierung. Durch Vergleich mit spektroskopischen Daten kann mit hoher Wahrscheinlichkeit angenommen werden, dass diese Legierungsinselformiert aus einer ungeordneten Cu₃Pt-Legierung bestehen. Diese Legierung besteht aus einzelnen Platinatomen, die in einer Kupfermatrix eingebettet sind. Die beiden Triebkräfte zur Bildung der Legierung sind die exotherme Bildungsenthalpie, sowie die kleinere Oberflächenenergie des Kupfers, die zu einer Segregation des Kupfers an die Oberfläche führt. Dies führt auch dazu, dass die Legierung metastabil ist. Bei Temperaturen ab 600 K werden die Legierungsinselformiert wahrscheinlich langsam mit Kupfer überzogen und das Platin fängt an sich im Kristallvolumen aufzulösen.

Durch die Pt-Cu-Bindung in der Legierung ändert sich die elektronische Struktur der Oberfläche. Das Cu 3d-Band verschiebt sich in Richtung der Fermikante, während sich das Pt 5d-Band von der Fermikante weg verschiebt. Dies hat zur Folge, dass CO und O schwächer gebunden werden als auf den jeweils reinen Oberflächen. Durch diese schwächeren Bindungen und einer gegenüber Pt(111) geringfügig kleineren Aktivierungsbarriere ist die Aktivität der Legierungsoberfläche gegenüber einer CO Oxidation höher als die Aktivitäten der beiden reinen Oberflächen.

Das System Cu/Pt ist zum einen wegen seines Anwendungspotentials von Interesse, bietet aber auch die Möglichkeit allgemeine physikalische und chemische Konzepte für Oberflächen zu testen und mit experimentellen Daten zu untermauern. Die Nukleationstheorie zum Beispiel ist ein nützliches Konzept zum quantitativen Verständnis von Wachstumsprozessen. Es gibt aber vergleichsweise wenige experimentelle Arbeiten, in denen Diffusionsbarrieren auf Oberflächen bestimmt wurden. Um hier allgemeinere Trends aufzuzeigen, ist es sicher nützlich die vorhandene Datenbasis zu erweitern. Für die theoretische Beschreibung von Legierungsbildung sind Größen wie die Mischungsenthalpie und die Oberflächenenergie wichtig, die aber experimentell oft schwer zu bestimmen sind. Aus diesem Grunde wurden viele dieser Daten nur aus theoretischen Berechnungen gewonnen und es ist notwendig die daraus abgeleiteten Modelle und Prinzipien zumindest qualitativ mit experimentellem Datenmaterial zu überprüfen.

Von realen Katalysatoren wird nicht nur eine hohe Reaktivität und Selektivität erwartet, sondern auch eine langfristige chemische und thermische Stabilität. Die Untersuchung von Diffusions- und Legierungsprozessen ist daher nicht nur im Hinblick auf die Herstellung solcher Katalysatoren von Nutzen, sondern auch für die Beurteilung der langfristigen Stabilität

4. Binäre PtCu/Cu(111)-Legierungen

der Oberfläche. Temperaturen von 500-600 K sind in realen Reaktoren nicht ungewöhnlich, würden aber bei CuPt-Katalysatoren sicher schon zu einer Kupfersegregation führen und damit langsam den Katalysator desaktivieren. Gleichzeitig gibt es auch adsorbatinduzierte Segregationen, bei denen die starke Bindung eines Adsorbates mit einer der Komponenten die Triebkraft zur Segregation darstellt (z.B. BADDELEY 2002). Bekannt ist diese Form der Segregation bei der Wechselwirkung von Sauerstoff mit binären Legierungen. Dies führt in der Regel zu einer Segregation der oxophileren Komponente. Da die CO-Pt-Bindung wesentlich stärker als die CO-Cu-Bindung ist, könnte bei hohen CO-Partialdrücken eine Triebkraft zur Segregation von Pt entstehen, die die Cu-Segregation vielleicht kompensieren könnte. Zu hohe CO-Partialdrücke könnten dann wiederum zu einer Autoinhibierung der Oberfläche führen. Hier wären geeignete Experimente sicher sehr interessant. Generell ist die Segregation in allen binären Systemen ein Problem, dem beim Entwurf eines Katalysators Rechnung getragen werden muß. Der letztlich einzige Weg zu einer vollständigen Unterdrückung läge im Aufbringen einer einzigen Monolage Legierung auf einem inerten Oxidträger. In solch einem System sollte die Oberflächenstöchiometrie sich auch bei hohen Temperaturen nicht mehr verändern. Allerdings wäre die Herstellung solch einer Oberfläche selbst unter den idealen Bedingungen von Molekularstrahlepitaxie im UHV schwer.

Auch Katalysatoroberflächen, die aus Metallclustern bestehen, die auf einem zweiten inerten Metall oder Oxid aufgebracht sind, können sich unter Betriebsbedingungen durch Diffusion verändern. Es kann zu Veränderungen der Form der einzelnen Cluster, aber auch zur Verschmelzung (Koaleszenz) von Clustern kommen. Dadurch würde die Clusterdichte langfristig abnehmen. Die Reaktivität solcher Oberflächen ist aber entscheidend von Clusterdichte, -größe und -form abhängig.

5. Hydrierung von Butadien auf Pd- und Pt-Oberflächen

Katalysatoren, die Butadien selektiv zu Buten hydrieren, ohne dabei Butan zu produzieren, sind von hohem anwendungstechnischem Interesse in der petrochemischen und der chemischen Grundstoffindustrie. Im Allgemeinen werden in kommerziellen Verfahren Katalysatoren aus Platin- und Palladiumnanopartikeln auf Oxidträgern verwendet. Auch die Grundlagenforschung beschäftigt sich schon länger intensiv mit dieser Reaktion. Der *surface science* Ansatz bietet nun die Möglichkeit, an Platin- und Palladium-Modellkatalysatoren die Adsorption und den Reaktionsmechanismus genauer zu studieren. Die grundsätzlichen Fragen sind dabei: Wie sind Reaktivität und Selektivität an der jeweiligen Oberfläche? Wie ist das Molekül adsorbiert? Wie ist der genaue Reaktionsmechanismus? Gibt es einen möglichst universellen Zusammenhang zwischen Adsorptionsmodus, Reaktivität und Selektivität? Die Beantwortung dieser Fragen verlangt eine breite Palette an experimentellen Methoden und vor allem auch eine Kombination von Experiment und quantenchemischen Rechnungen. Die nächste Frage lautet dann: Gelten die unter UHV-Bedingungen erhaltenen Erkenntnisse auch unter Reaktionsbedingungen, also unter hohen Drücken? Zu der Frage, wie dieses *pressure gap* überbrückt werden kann, sind in den vergangenen Jahren zahlreiche Publikationen erschienen, die teilweise auch Experimente zur Butadienhydrierung behandeln. Da schon aus zahlreichen anderen Systemen bekannt ist, dass binäre Legierungen im Vergleich mit den reinen Komponenten oft bessere katalytische Eigenschaften aufweisen, werden die Untersuchungen dann auch hier auf binäre PtSn- bzw. PdSn-Legierungen ausgedehnt. Diese Mischungen aus Übergangs- und Hauptgruppenmetall haben nicht nur interessante katalytische Eigenschaften, sondern erfüllen auch den Anspruch, Modellsysteme zu sein, da sie hochgeordnete Phasen bilden. Das Kapitel ist wie folgt geordnet: Nach einem Überblick über den gegenwärtigen Stand der Literatur zur Butadienhydrierung auf Einkristallen werden dann die experimentellen Rahmenbedingungen, sowie die Herstellung und Eigenschaften der PtSn- und PdSn-Legierungen besprochen. Dabei sind im Hinblick auf das Butadien besonders die Adsorptionseigenschaften des Ethens auf diesen Oberflächen von Bedeutung, da Ethen als einfachstes Alken ein gut untersuchtes und verstandenes Modelladsorbat ist. Danach wird im Detail die Butadienadsorption und -hydrierung auf Pd(111) und Pt(111), den PtSn/Pt(111)-Legierungen sowie den PdSn/Pd(111)-Oberflächenlegierungen untersucht. Anschließend erfolgt dann eine Diskussion der Daten und der Versuch, die oben formulierten Fragestellungen zu beantworten.

5.1 Literaturüberblick

Die organische Chemie auf Oberflächen hat sich mittlerweile zu einem großen Feld entwickelt, wie z.B. ein Übersichtsartikel von ZAERA (2006) deutlich macht. Im Zusammenhang mit den hier durchgeführten Experimenten zur Butadien-Hydrierung sind

5. Hydrierung von Butadien auf Pd- und Pt-Oberflächen

besonders die Oberflächenchemie des Butadien, sowie allgemein die organische Oberflächenchemie auf den binären PdSn- bzw. PtSn-Legierungen von Interesse.

Die ersten Arbeiten, die sich mit der unterschiedlichen Aktivität und Selektivität von Übergangsmetallen in Bezug auf katalytische Butadien-Hydrierung befasst haben, stammen von BOND ET AL. (1965) und WELLS ET AL. (1968). Sie zeigen, dass Platin und Palladium unter den Übergangsmetallen die höchste Hydrierungsaktivität besitzen. Weitere Reaktionsstudien¹ auf einkristallinen Pd- und Pt-Oberflächen unter erhöhtem Druck (d.h. einem Gesamtdruck in der Größenordnung von einigen mbar) zeigen, dass Pd eine höhere Aktivität und Selektivität besitzt und das offeneren Oberflächen wie die (110)-Oberfläche eine höhere Reaktivität als die dichtgepackte (111)-Oberfläche besitzen. Aufgrund der unterschiedlichen Rahmenbedingungen dieser Experimente ist ein quantitativer Vergleich problematisch, wohingegen die qualitativen Trends eindeutig sind. Da der Vergleich der katalytischen Eigenschaften der beiden homologen Elemente Pd und Pt von grundlegendem Interesse ist, wurden mehrere *surface-science-Studien* durchgeführt, um die Adsorptionseigenschaften von Butadien und deren Auswirkung auf das Reaktionsverhalten auf diesen Oberflächen zu untersuchen. Die Studien von TOURILLON ET AL. (1996) bzw. BERTOLINI ET AL. (1996) untersuchen die Adsorption von Butadien und 1-Buten auf Pt(111), Pd(111), Pd(110) und Pd₅₀Cu₅₀(111) mittels NEXAFS und UPS sowie im Falle von Pt(111) mit HREELS. Die Autoren kommen zu folgenden Ergebnissen: 1,3-Butadien ist auf Pt(111) 1,4-di- σ gebunden, wobei eine zentrale CC-Doppelbindung zwischen C2 und C3 erhalten bleibt. Auf Pd(111) hingegen ist es di- π gebunden mit einer Konformation, die eher dem Gasphasenmolekül ähnelt. Das 1-Buten Molekül ist auf Pt(111) di- σ gebunden und auf Pd(111) π -gebunden. Die bessere Aktivität und Selektivität von Pd(111) gegenüber Pt(111) wird durch die relativen Adsorptionsenergien von 1-Buten und 1,3-Butadien erklärt. Da Butadien auf Pd(111) deutlich stärker als 1-Buten gebunden ist, wird dieses unter Reaktionsbedingungen schneller durch Butadien verdrängt und kann nicht weiter zu Butan hydrieren. Auf Pt(111) ist diese Energiedifferenz geringer, was zu einer geringeren Selektivität führt. Weiterhin argumentieren die Autoren, dass auch der Adsorptionsmodus einen Einfluss auf die Selektivität hat. Ihrer Ansicht nach lassen sich π -gebundene Doppelbindungen leichter hydrieren, so dass Pd(111) bevorzugt 1-Buten bilden sollte, während auf Pt(111) bevorzugt 2-Buten entstehen sollte. Auf Grund dieser Argumente geben sie die Reaktivitätsfolge Pt(111) < Pd(111) < Pd(110) < Pd₅₀Cu₅₀(111) an. Diese Beobachtungen stimmen durchaus mit Reaktionsexperimenten bei erhöhten Drücken überein. Von AVERY UND SHEPPARD (1986) stammt die bislang einzige Studie, die eine Kombination von TDS und HREELS verwendet. Die Autoren haben die Adsorption von cis- und trans-2-Buten, 2-Butin und 1,3-Butadien auf Pt(111) untersucht. 1-Buten ist ihrer Analyse zufolge bei niedrigen Temperaturen di- σ gebunden. Bei 250-300 K kommt es durch eine erste Hydrierung zur Bildung von *n*-Butin und dann bei Temperaturen im Bereich von 400 bis 500 K zu einer vollständigen Dehydrierung und der Ausbildung von elementarem Kohlenstoff. Butadien ist bei niedrigen Temperaturen di- σ und bei Raumtemperatur tetra- σ adsorbiert. Es wird bei Temperaturen zwischen 385 und 650 K

¹ OUDAR ET AL. (1987), OUCHAIB ET AL. (1989), PRADIER ET AL. (1988), SILVESTRE-ALBERO ET AL. (2005)

ebenfalls schrittweise zu Kohlenstoff dehydriert. In drei theoretischen Studien zur Adsorption von Butadien und Buten (1-Buten, cis/trans-2-Buten) auf Pt(111) und Pd(111) kommen VALCÁRCEL ET AL. (2004, 2005) und MITTENDORFER ET AL. (2003) zu folgenden Ergebnissen, die in einigen Punkten von den Interpretationen der experimentellen Daten abweichen: Butadien adsorbiert sowohl auf Pd(111) als auch auf Pt(111) mit recht ähnlichen Adsorptionsenergien zwischen 155 und 160 kJ/mol in einer tetra- σ -Geometrie. Dabei ähnelt die Adsorptionsgeometrie auf Pd(111) eher der Gasphasenkonformation des Moleküls als die Adsorptionsgeometrie auf Pt(111). 1-Buten ist auf beiden Oberflächen di- σ adsorbiert mit nahezu gleichen Energien zwischen 70 und 90 kJ/mol. Damit scheint die Erklärung der unterschiedlichen Reaktivitäten und Selektivitäten durch die relativen Adsorptionsenergien nicht mehr haltbar. In VALCÁRCEL ET AL. (2005) wurden mögliche Reaktionspfade für Hydrierungsreaktionen und deren Übergangszustände berechnet. Die Autoren kommen zu dem Schluss, dass die unterschiedlichen Fähigkeiten der beiden Oberflächen entsprechende, energetisch günstige Übergangszustände zu stabilisieren, ausschlaggebend für die beobachteten Aktivitäten und Selektivitäten sind. Da es für Pd(111) außer den oben erwähnten NEXAFS-Messungen keinerlei experimentelle Daten gibt, wird diese Lücke an experimentellen Daten durch die hier gezeigten TDS- und HREELS-Experimente geschlossen. Für die Adsorption von Butadien und Buten auf Pd(110) gibt es zwei derartige experimentelle Arbeiten von KATANO ET AL. (2002, 2003), in denen eine Kombination von TDS, HREELS, NEXAFS und STM verwendet wurde. Die Arbeiten zeigen, dass Butadien auf Pd(110) zum Teil bei Temperaturen von 204 K zu Buten hydriert wird, während ein Teil der Butadienmonolage bei höheren Temperaturen (400-600 K) zu Kohlenstoff dehydriert wird. Weiterhin konnten die Autoren mittels STM zeigen, dass Butadien bedeckungsabhängig in unterschiedlichen Domänen und Geometrien adsorbiert. Bei niedrigen Bedeckungen ($\Theta < 0,25$ ML) bilden sich $c(4 \times 2)$ -, $p(4 \times 2)$ - und $1D-(4 \times n)$ -Domänen, in denen Butadien stark π -gebunden ist. Bei höheren Bedeckungen werden kompaktere Domänen gebildet wie z.B. $1D-(2 \times n)$ und $1D-(3 \times n)$, in denen das Butadien schwächer π -gebunden adsorbiert. Diese schwach π -gebundene Spezies ist die reaktive Spezies, die zu Buten hydriert werden kann. Die Reaktionstemperatur liegt über der Buten-Desorptionstemperatur, so dass die Hydrierung reaktions- und nicht desorptionslimitiert abläuft.

Die Erforschung der selektiven Butadienhydrierung wurde auch auf binäre Legierungen ausgedehnt. Reaktionsstudien unter erhöhtem Druck wurden auf $Pd_{50}Cu_{50}(111)$ -Kristallen von LIANOS ET AL. (1997) und auf $Pt_3Sn(111)$ -Kristallen von JUGNET ET AL. (2005) durchgeführt. Die Reaktivität der PdCu-Legierung ist deutlich höher als die Reaktivität von Pd(111), obwohl es in der Oberfläche weniger aktive Zentren (Pd-Atome) gibt. Die Legierung hat starke Ähnlichkeit mit den im vorigen Kapitel vorgestellten CuPt-Legierungen. Auch hier sind vereinzelte Pd-Atome statistisch in einer Cu-Matrix verteilt. Durch Ladungstransfer und Rehybridisierung sind sowohl die *core level* (z.B. das Pd 3d-Band) als auch der Schwerpunkt des Pd 4d-Valenzbandes verschoben. Durch diese Verschiebung kommt es zu einer schwächeren Wechselwirkung zwischen den Pd-Atomen und Adsorbaten wie dem Butadien und dem Buten (elektronischer Effekt, *Ligandeneffekt*). Die Selektivität zwischen Buten und Butan ist

5. Hydrierung von Butadien auf Pd- und Pt-Oberflächen

dabei genau wie auf Pd(111) sehr hoch, d.h. es entsteht kaum Butan. Auf Pt₃Sn(111)-Oberflächen ist die Reaktivität deutlich geringer als auf Pt(111), dafür steigt die Selektivität bezüglich Buten/Butan deutlich an. Dabei ist es gleichgültig, ob die Oberfläche eine p(2×2)- oder (√3×√3)R30°-Überstruktur besitzt. Von ZAHO ET AL. (2004, 2005) wurden diese Hydrierungsreaktionen auf den beiden PtSn-Legierungen im UHV mittels TDS untersucht. Im Gegensatz zur Pt(111)-Oberfläche ist auf den Legierungsoberflächen im UHV eine selektive Hydrierung von Butadien zu Buten möglich, wobei der auf Pt(111) dominierende Zerfallsmechanismus in Oberflächenkohlenstoff weitgehend unterdrückt ist. Die Adsorptionsenergie konnte zu 88 bzw. 75 kJ/mol für die (2×2) bzw. (√3×√3)R30° Oberfläche bestimmt werden. Es gibt bislang in der Literatur keine Schwingungsspektren von Butadien auf diesen Oberflächen, so dass die Adsorptionsgeometrien der Moleküle auf den PtSn-Legierungsoberflächen unbekannt sind. Hierzu werden in den folgenden Abschnitten entsprechende HREELS-Messungen präsentiert. Erwähnenswert sind noch zwei Arbeiten von SILVESTRE-ALBERO ET AL. (2005, 2007), in denen die Butadienhydrierung auf Pd(110) und Pd(111) mit einer Kombination von UHV-Experimenten und Reaktionsexperimenten unter erhöhtem Druck untersucht wurden. Bei diesen Arbeiten geht es neben dem Nachweis der Struktursensitivität der Hydrierungsreaktion auch um die Weiterentwicklung allgemeiner Konzepte, um das *pressure gap* zwischen UHV-Experimenten und Reaktionsexperimenten unter erhöhtem Druck zu überbrücken. Auch hier zeigte sich, dass Pd(110) gegenüber Pd(111) eine höhere Aktivität und Selektivität bezüglich der Hydrierung zu 1-Buten besitzt und die Reaktion somit struktursensitiv ist. Während die Aktivität mit höheren Temperaturen steigt, sinkt die Selektivität bezüglich Buten (insbesondere 1-Buten) deutlich. Die Selektivität bezüglich 1-Buten ist bei kleinen Umsätzen zunächst hoch, nimmt aber später durch Readsorption von 1-Buten ab. Das readsorbierte 1-Buten isomerisiert zu cis/trans-2-Buten bzw. wird weiter zu *n*-Butan hydriert. Bei Temperaturen von 300 K und kurzen Verweilzeiten gab es nur eine geringe Desaktivierung durch Bildung von Oberflächenkohlenstoff durch den Zerfall von Butadien-Molekülen. Es war nicht möglich, unter Reaktionsbedingungen mittels IRAS Oberflächenspezies zu detektieren, so dass der Reaktionsmechanismus und etwaige Zwischenstufen nicht bestimmt werden konnten. Temperaturabhängige XPS-Messungen unter UHV-Bedingungen auf Pd(111) zeigen, dass Butadien sehr stabil adsorbiert ist und erst ab ca. 500 K schrittweise zerfällt. Die Autoren schließen sich der These an, dass die starke Bindung des Butadiens an die Oberfläche eine Readsorption und damit eine Weiterreaktion des Butens verhindert. Sie betonen aber gleichzeitig, dass es schwer ist, von UHV-Experimenten auf Reaktionsexperimente bei erhöhtem Druck zu schließen. Ihr Argument ist, dass neben dem Gesamtdruck besonders der Wasserstoffpartialdruck eine wichtige Rolle spielt. Große Mengen an koadsorbiertem Wasserstoff könnten die Adsorptionseigenschaften des Butadiens verändern. Dies könnte dann dazu führen, dass unter Reaktionsbedingungen ein anderer Adsorptionsmodus existiert als unter UHV-Bedingungen. Weiterhin gibt es von den gleichen Autoren (SILVESTRE-ALBERO ET AL. 2006) noch eine Arbeit, in der versucht wird, das *material gap* zu überbrücken. Hier werden statt einkristalliner Pd-Oberflächen Pd-Nanopartikel auf einem ultradünnen Oxidfilm als Träger verwendet (Pd/Al₂O₃/NiAl(110)).

Hier zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit der Reaktivität von der Partikelgröße. Pd-Partikel mit einer Größe über 4 nm zeigen eher das Verhalten einer Pd(111)-Oberfläche, während kleinere Partikel eher das Verhalten einer offeneren Pd(110)-Oberfläche aufweisen. Auch diese Arbeit zeigt wieder die Struktursensitivität der Reaktion.

5.2 Herstellung von PtSn/Pt(111)-Oberflächenlegierungen

Die Herstellung und die Eigenschaften von PtSn/Pt(111)-Oberflächenlegierungen wurden vielfach beschrieben, u.a. in der Dissertation von HAUBRICH (2007), in der sich eine umfassende Darstellung findet. Wie schon bei den CuPt-Legierungen gibt es zwei Möglichkeiten: entweder die Herstellung einer einkristallinen Volumenlegierung oder die Herstellung dünner Legierungsfilme durch Aufdampfen von Zinn auf einen Platineinkristall. Beide Wege werden im Folgenden kurz besprochen, wobei in den gezeigten Experimenten der zweite Weg verwendet wird.

Die interessanten Adsorptionseigenschaften der PtSn-Legierungen beruhen auf dem sehr unterschiedlichen Charakter beider Metalle. Platin ist ein Edelmetall der X. Nebengruppe mit einem Schmelzpunkt von 2041 K und einem Siedepunkt von 4098 K. Es besitzt eine Elektronenkonfiguration von $[\text{Xe}] 4f^{14}5d^96s^1$, d.h. es besitzt ein nicht ganz gefülltes d-Valenzband, das die Fermikante schneidet. Platin ist ein aus katalytischer Sicht sehr interessantes Metall, da sein 5d-Band aufgrund seiner energetischen Lage und Symmetrie gut mit Kohlenwasserstoffen wechselwirken kann. Zinn dagegen ist ein Hauptgruppenmetall mit einem vollständig gefüllten d-Band und einer Elektronenkonfiguration von $[\text{Kr}] 4d^{10}5s^2p^2$, wodurch es fundamental andere Adsorptionseigenschaften als das Platin hat. Das sp-Band ist energetisch breit und tief liegend und kann fast gar nicht mit Kohlenwasserstoffen in eine bindende Wechselwirkung treten. Der Schmelzpunkt des Zinns ist mit 550 K deutlich niedriger als der des Platins, was sich auch in einer deutlich niedrigeren Freien Oberflächenenergie niederschlägt. Auf der Pauling-Elektro negativitätsskala ist Zinn mit einem Wert von 1,96 leicht elektropositiver als Platin mit einem Wert von 2,28.

Platin und Zinn bilden eine Reihe geordneter Phasen, wie in dem Phasendiagramm in Abbildung 5.1 zu sehen ist. Die Bildungsenthalpie dieser Volumenphasen ist exotherm mit Energien im Bereich von -50 – -60 kJ/mol. Die beiden Phasen Pt_3Sn und PtSn sind den entsprechenden, im vorhergehenden Kapitel beschriebenen, Cu_3Pt - bzw. CuPt-Phasen sehr ähnlich. Die PtSn-Phase ist hexagonal geordnet (P63/mmc) mit einer Bildungsenthalpie von -58,6 kJ/mol und einem Schmelzpunkt von 1549 K. Die Pt_3Sn -Phase hat die gleiche kubisch-flächenzentrierte Struktur wie Cu_3Pt bzw. Cu_3Au ($L1_2$). In dieser Struktur besetzen die Platinatome die Flächenzentren und die Zinnatome die Ecken. Die Bildungsenthalpie beträgt -50,2 kJ/mol und der Schmelzpunkt der Phase liegt bei 1675 K. Die Pt_3Sn -Phase ist die am meisten verwendete und am besten charakterisierte Phase. Die (111)-Oberfläche dieser Phase besitzt eine (2×2)-Überstruktur der Zinnatome. Durch Sputtern werden vorzugsweise die leichteren Zinnatome abgetragen, so dass es zu einer Platinanreicherung in der Oberfläche kommt. Durch Tempern wiederum segregiert Zinn, bedingt durch seine kleinere

5. Hydrierung von Butadien auf Pd- und Pt-Oberflächen

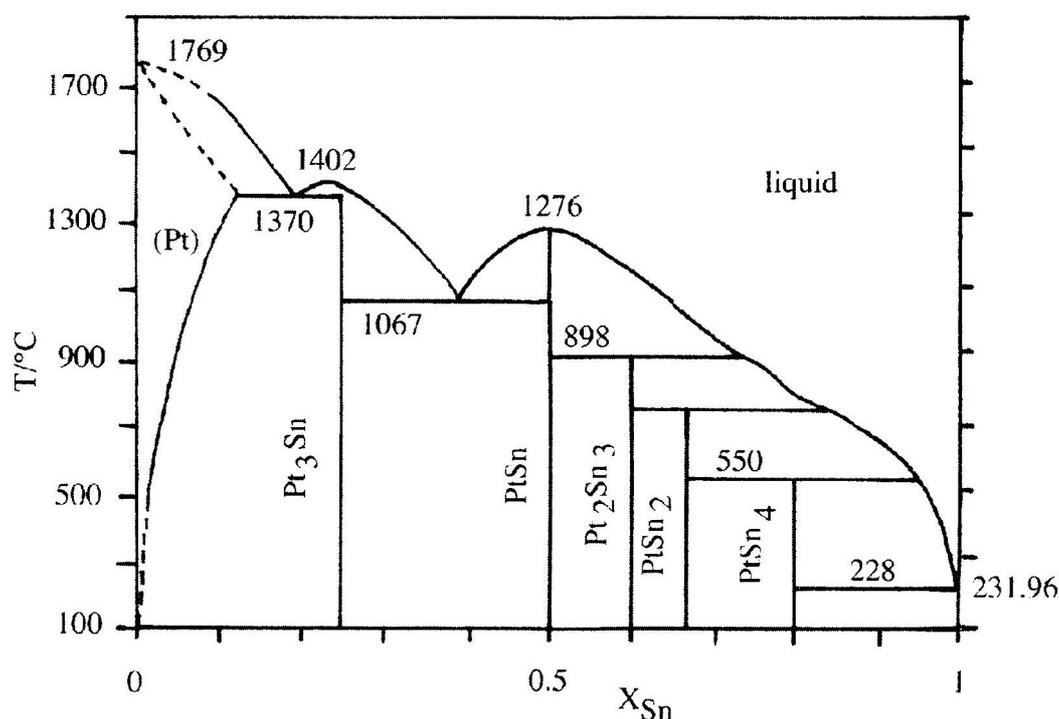


Abbildung 5.1: Volumenphasendiagramm für PtSn-Legierungen. AUS MASSALSI ET AL. (1990)

Oberflächenenergie und seinen größeren Atomradius, aus dem Volumen an die Oberfläche. Bei Temperaturen zwischen 750 und 900 K entsteht dann zunächst eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur des Zinn, bei einer Stöchiometrie von Pt_2Sn . Bei höheren Temperaturen entsteht dann wieder die (2×2) -Überstruktur mit der Stöchiometrie Pt_3Sn als Fortsetzung der Volumenstruktur. Beide Oberflächen wurden intensiv mittels LEED, SPA-LEED, LEIS und STM untersucht.² In einem weiten Temperaturbereich koexistieren beide Phasen und es gibt jeweils kleine Domänen beider Strukturen. Erst längere Temperzeiten bei hohen Temperaturen führen zu einer vollständigen Ausbildung der $p(2 \times 2)$ -Struktur mit großen Terrassen. Die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur als Zwischenstruktur ist dabei genau eine Atomlage dick. Es lassen sich folgende Gründe für die Stabilität der geordneten Phasen finden:

- Die Mischungsenthalpie ist exotherm, was eine Durchmischung der Komponenten begünstigt.
- Das Zinn als Minoritätskomponente besitzt die kleinere Oberflächenenergie, was zu einer Anreicherung von Zinn in der Oberfläche führt. Im Gegensatz zu Cu_3Pt -Legierungen, in denen das Kupfer als Majoritätskomponente die kleinere Oberflächenenergie besitzt, findet hier keine vollständige Bedeckung der Oberfläche mit Zinn statt.
- Das Zinn besitzt nicht nur die niedrigere Oberflächenenergie, sondern auch den

² Eine Zusammenfassung aller experimenteller Daten sowohl zu Pt_3Sn -Volumenlegierung als auch zu $\text{PtSn/Pt}(111)$ -Oberflächenlegierungen finden sich in SPELLER UND BARDI (2002)

5.2 Herstellung von PtSn/Pt(111)-Oberflächenlegierungen

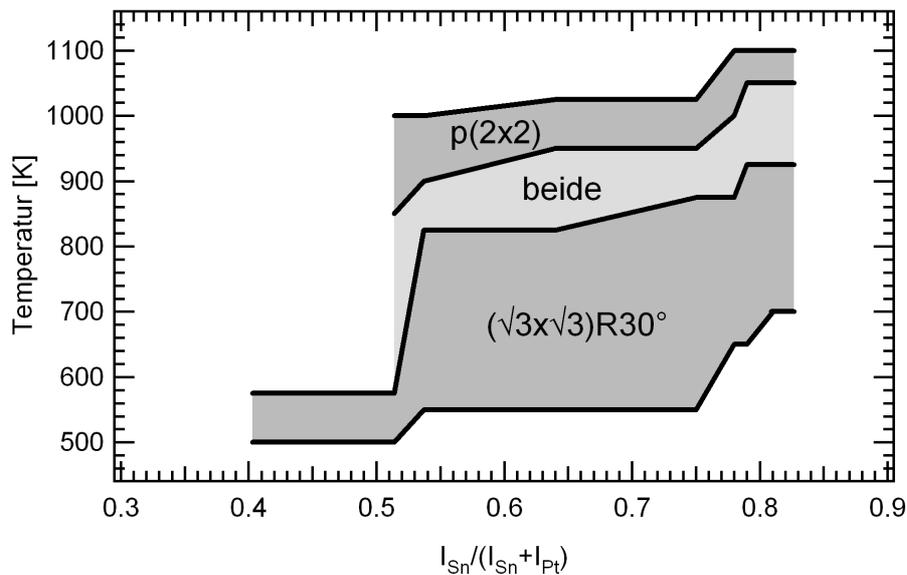


Abbildung 5.2: Entstehungsphasendiagramm für PtSn/Pt(111)-Oberflächenlegierungen. Zinnfilme mit dem angegebenen Auger-Verhältnis wurden bei 300 K aufgedampft und bei der angegebenen Temperatur kurz getempert. Die Strukturbestimmung der Oberfläche erfolgte mittels LEED. Aus HAUBRICH (2007)

größeren Atomradius, was eine zusätzliche Triebkraft zur Anreicherung von Zinn an der Oberfläche darstellt. Auch hier besteht ein deutlicher Unterschied zu den Cu_3Pt -Legierungen.

Insgesamt tragen diese drei Triebkräfte dazu bei, dass geordnete Legierungsphasen auf der (111)-Oberfläche stabil sind.

Der zweite Weg, geordnete PtSn-Legierungen zu erzeugen, liegt in der Deposition von Zinn auf einer Pt(111)-Oberfläche. Dieser Weg wurde erstmals von PAFRET UND WINDHAM (1989) beschrieben. Zinn lässt sich leicht aus einer direkt über einer Glühwendel geheizten Knudsenzelle verdampfen und wächst, den AES-Daten aus dieser Studie zufolge, auf Pt(111) in einem *Stranski-Krastanov-Wachstum*. Nach Ausbildung einer Monolage Zinn kommt es zum dreidimensionalen Wachstum von Zinninseln auf dieser Monolage. HAUBRICH (2007) hat diese Experimente systematisch wiederholt. Die Pt(111)-Oberfläche wird durch mehrere Zyklen von zehnminütigem Sputtern bei 900 K (Primärenergie 2 kV) und fünfminütigem Tempern bei 1150 K präpariert. Die Sauberkeit der Oberfläche wird mit AES und HREELS kontrolliert. Hauptverunreinigung ist in der Regel Kohlenstoff, der beim Zerfall von organischen Molekülen entstanden ist. Das Zinn wird bei einer Substrattemperatur von 300 K aufgedampft. Die deponierte Menge wird aus dem normierten Verhältnis $I_{\text{Sn}}/(I_{\text{Sn}}+I_{\text{Pt}})$ der Augersignale von Sn (430 eV) und Pt (237 eV) bestimmt. Nach dem Aufdampfen wird die Probe schrittweise getempert und mittels LEED die Struktur der Oberfläche bestimmt. Auf diese Weise ist das Phasendiagramm in Abbildung 5.2 entstanden. Es handelt sich um ein

5. Hydrierung von Butadien auf Pd- und Pt-Oberflächen

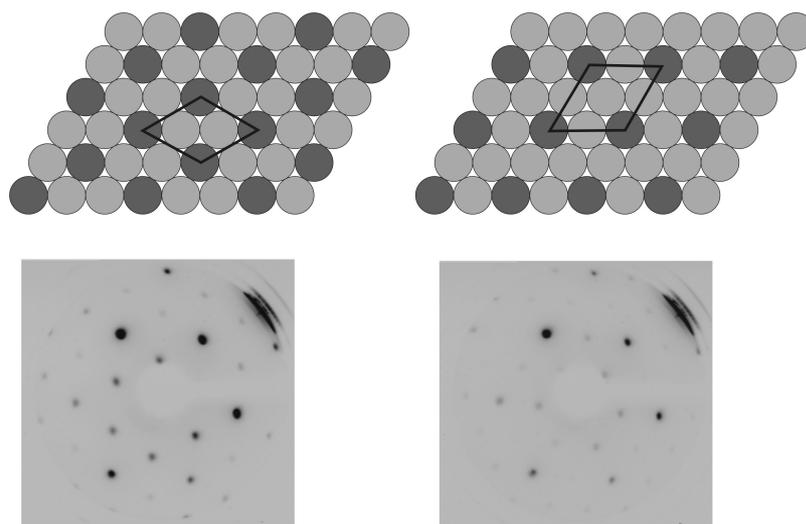


Abbildung 5.3: Links: Kugelmodell und LEED-Bild der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ $\text{Pt}_2\text{Sn}/\text{Pt}(111)$ -Oberfläche. Rechts: Kugelmodell und LEED-Bild der $p(2 \times 2)$ $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{Pt}(111)$ -Oberfläche.

Entstehungsphasendiagramm, da auf der waagerechten Achse die Zinnmenge nach dem Aufdampfen und vor dem Tempern aufgetragen ist und nicht die Stöchiometrie der jeweiligen Phase. Es ist der gleiche Trend wie auf der (111)-Oberfläche der Pt_3Sn -Legierung zu erkennen. Bei Temperaturen ab ca. 520 K bis 800 K wird zunächst eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ mit einer Stöchiometrie von Pt_2Sn gebildet. Diese Struktur ist über einen Temperaturbereich von mehreren hundert Kelvin stabil. Im Bereich zwischen 800 und 900 K koexistieren wieder beide Phasen, während oberhalb von 900 K ausschließlich eine $p(2 \times 2)$ -Überstruktur mit einer Pt_3Sn -Stöchiometrie gebildet wird. Bei noch höheren Temperaturen löst sich das Zinn dann im Volumen des Platinkristalls auf. OVERBURY ET AL. (1991, 1992) haben diese dünnen Legierungsfilme mittels LEIS untersucht und festgestellt, dass die Legierungen genau eine Atomlage dick sind und die Zinnatome um ca. 33 pm aus der Oberfläche herausragen. Aus thermodynamischer Sicht wirken hier wieder die bereits beschriebenen Triebkräfte: Die exotherme Mischungsenthalpie begünstigt eine Durchmischung in der ersten Lage, während die kleinere Oberflächenenergie und der größere Radius der Zinnatome verhindern, dass Zinn sofort in tiefere Lagen diffundiert. Die Pt_2Sn -Phase ist jedoch thermodynamisch benachteiligt, da hier eine hohe Zinnkonzentration in der Oberfläche herrscht und Sn-Sn-Wechselwirkungen nicht so günstig wie Pt-Sn-Wechselwirkungen sind. Erst in der Pt_3Sn -Phase können sich Platin- und Zinnatome maximal miteinander koordinieren, was dann auch zu einem maximalen Energiegewinn führt. Das überschüssige Zinn diffundiert bei der Phasenumwandlung dann in tiefere Lagen. Die Triebkraft hierfür ist das abrupte Konzentrationsgefälle zwischen der ersten Lage und dem Kristallvolumen. Gleichzeitig resultiert aus dem Auflösen des Zinns im Festkörper ein großer Entropiegewinn, so dass beide Oberflächenlegierungsphasen letztlich nur metastabil sind und bei noch höheren Temperaturen das Zinn vollständig im Platinkristall gelöst wird.

Die Auswirkungen des Zinns auf die Adsorptionseigenschaften der Oberfläche lassen sich

5.2 Herstellung von PtSn/Pt(111)-Oberflächenlegierungen

wieder in *Ensembleeffekt* und *Ligandeneffekt* unterteilen. Da das Zinn ein sp-Metall ist und kein Valenz-d-Band besitzt, wechselwirkt es kaum mit Kohlenwasserstoffen und blockiert damit bestimmte Adsorptionsplätze (*Ensembleeffekt*). Lediglich mit Sauerstoff besteht eine gute Wechselwirkung, da das Sauerstoff 2p-Orbital und die sp-Zustände energetisch in einem ähnlichen Bereich liegen und geeignete Symmetrien besitzen. Hier wirken die Zinnatome als Koordinationszentren für Sauerstoffatome in Aldehyden oder Alkoholen. Abbildung 5.3 zeigt LEED-Bilder und Kugelmodelle beider Legierungsoberflächen. Auf der Pt₂Sn/Pt(111)-Oberfläche gibt es keine dreifachen Platinmuldenplätze mehr und die Anzahl an Platinbrückenplätzen ist gegenüber der reinen Oberfläche reduziert. Auf der Pt₃Sn/Pt(111)-Oberfläche sind noch alle Platinadsorptionsplätze erhalten, jedoch in verringerter Anzahl. Die Legierungsbildung hat auch Einfluß auf die elektronische Struktur der Oberfläche (*Ligandeneffekt*). Durch die in die Oberfläche eingebauten Zinnatome wird die Überlappung der Pt d-Orbitale verringert, was zu einer Verschmälerung des d-Bandes führt. Neben XPS-Messungen, die während des Legierens einen *surface core level shift* beobachten (GALETOTTI ET AL. 1994), gibt es auch UPS-Messungen (PAFFET ET AL. 1990), die eine Veränderung der LDOS im Bereich des d-Bandes beobachten. Von DELBECQ ET AL. (2003) gibt es DFT-Rechnungen aller drei Oberflächen, die die experimentellen Daten gut beschreiben. Nach diesen Berechnungen kommt es zu einem Ladungstransfer des elektropositiveren Zinns zum Platin, das in den Legierungsoberflächen negativer geladen ist als in der reinen Pt(111)-Oberfläche. Im Falle der Pt₂Sn/Pt(111)-Oberfläche verliert ein Zinnatom 0,42 e⁻, während ein Platinatom 0,13 e⁻ gewinnt. Ein Zinnatom in der Pt₃Sn/Pt(111)-Oberfläche verliert 0,53 e⁻ und ein Platinatom gewinnt hier 0,10 e⁻. RODRIGUEZ ET AL. (1998) sind in ihren Arbeiten zu dem gleichen Schluss gekommen und postulieren einen Sn(5s,5p)→Pt(6s,6p) Ladungstransfer. Das d-Band wird in den Legierungen schmaler und hat vor allem an der Fermikante eine andere Form. Auf Pt(111) herrscht hier eine hohe Zustandsdichte, die für Pt₃Sn/Pt(111) kleiner wird und für Pt₂Sn/Pt(111) völlig verschwindet. Der berechnete d-Bandschwerpunkt im Verhältnis zur Fermikante verschiebt sich von -1,93 eV für Pt(111) auf -2,09 eV für die p(2×2) Pt₃Sn/Pt(111)-Legierung und weiter zu -2,12 eV für die (√3×√3)R30° Pt₂Sn/Pt(111)-Legierung. Im Sinne des Grenzorbitalmodells von Nørskov (HAMMER UND NØRSKOV 2000) bedeutet diese d-Bandverschiebung eine Schwächung der Adsorbat-Oberflächenbindung. Eine genauere Analyse der Bindungen von einfachen Kohlenwasserstoffen zu den Legierungsoberflächen findet sich in Abschnitt 5.4.

5.3 Herstellung von PdSn/Pd(111)-Oberflächenlegierungen

Die analog existierenden PdSn-Legierungen sind insgesamt weniger gut charakterisiert und weniger für Adsorptions- und Katalysestudien verwendet worden als die oben beschriebenen PtSn-Legierungen. Sie wurden erstmals von LEE ET AL. (1997) durch Deposition von Zinn auf Pd(111) hergestellt und in ihren strukturellen und elektronischen Eigenschaften untersucht. Versuche mit einkristallinen PdSn-Volumenlegierungen existieren nicht.

Palladium ist das niedrigere Homologe des Platins. Es hat einen Atomradius von 137,6 pm

5. Hydrierung von Butadien auf Pd- und Pt-Oberflächen

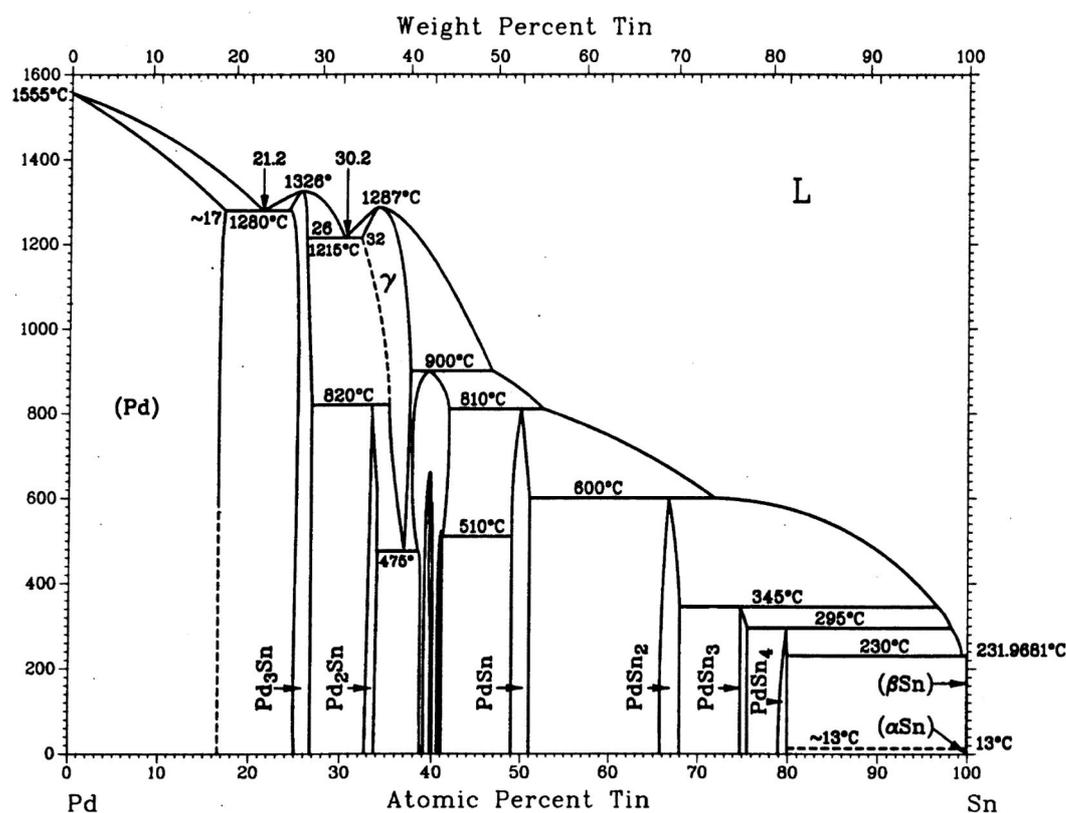


Abbildung 5.4: Volumenphasendiagramm von PdSn. Aus MASSALSI ET AL. (1990)

und kristallisiert ebenfalls in einer fcc-Struktur. Der Schmelzpunkt liegt bei 1825 K und der Siedepunkt liegt bei 3413 K. Es besitzt eine Elektronenkonfiguration von [Kr]4d¹⁰. In der zweiten Langperiode ist der Energieunterschied zwischen den 4d-Orbitalen und dem 5s-Orbital größer als der Unterschied zwischen den 5d-Orbitalen und dem 6s-Orbital in der dritten Langperiode, was die unterschiedliche Elektronenkonfiguration von Platin und Palladium erklärt.

Das Volumenphasendiagramm von PdSn ist dem von PtSn sehr ähnlich, wenngleich es etwas komplexer ist und einige Phasen mehr enthält. Die Pd₃Sn-Phase kondensiert jedoch auch in der L₁₁-Struktur (Cu₃Au-Typ), ist aber geringfügig schmaler und hat einen etwas niedrigeren Schmelzpunkt von 1553 K. Die Bildungsenthalpie ist genau wie bei Pt₃Sn exotherm mit -55 kJ/mol.

LEE ET AL. (1997) fanden für das Wachstum von Zinn auf Pd(111) ein *pseudo-Stranski-Krastanov-Wachstum*, bei dem lagenweise zwei geschlossene Monolage aufwachsen, auf denen dann ein dreidimensionales Inselwachstum stattfindet. Eine Reproduktion dieses Experiments zeigt Abbildung 5.5. Das Palladium wurde durch mehrere Zyklen von 10 min Sputtern bei 300 K (Primärenergie 2 kV) und 15 min Tempern bei 1050 K präpariert. Die Sauberkeit der Oberfläche wurde mittels AES überprüft, wobei die Hauptverunreinigungen zumeist

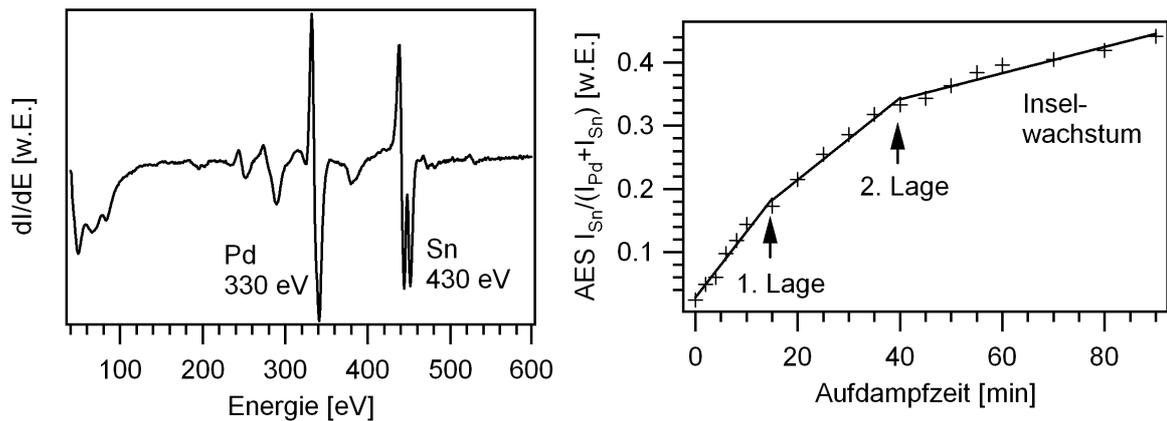


Abbildung 5.5: Links: Auger-Spektrum einer zinnbedeckten Pd(111)-Oberfläche. Rechts: Auger-Wachstumskurve von Zinn auf Pd(111). Den ersten beiden Wendepunkten wird die Vollendung der ersten bzw. zweiten Lage zugeordnet.

Kohlenstoff und in geringen Mengen Schwefel waren. Zur Bestimmung der Zinnmenge wird das normierte Verhältnis des Pd (330 eV) Signals und des Sn (433 eV) Signals verwendet. Der linke Teil von Abbildung 5.5 zeigt exemplarisch ein Augerspektrum einer mit Zinn bedeckten Palladiumoberfläche. Der rechte Teil der Abbildung zeigt eine Auftragung der normierten Zinnmenge gegen die Aufdampfzeit. Das Zinn wurde aus einem direkt geheizten Tiegel bei einer Substrattemperatur von 300 K aufgedampft. Dem ersten Wendepunkt im Diagramm kann die Vollendung der ersten Monolage zugeordnet werden. Analog der Interpretation aus der Literatur wäre der zweite Wendepunkt dann der Übergang von der zweiten geschlossenen Lage zum dreidimensionalen Inselwachstum. Abbildung 5.6 zeigt das Tempverhalten eines solchen Zinnfilms. Es ist wieder die normierte Zinnmenge aufgetragen, diesmal gegen die jeweilige Tempertemperatur. Der Abfall der Intensität zeigt, dass das Zinn genau wie beim Platin in die Oberfläche hineindiffundiert und sich bei Temperaturen über 900 K schließlich im Volumen des Pd(111)-Kristalls löst. Dazwischen sind zwei kleine Plateaus bei 750 K und 850 K zu sehen, an denen der Oberfläche anhand von LEED-Bildern eine $p(2 \times 2)$ - bzw. $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur zugeordnet werden kann. Verwunderlich ist die Reihenfolge der Strukturen. Die $p(2 \times 2)$ -Oberfläche ist zinnärmer mit einer Stöchiometrie von $Pd_3Sn/Pd(111)$ und sollte daher erst bei höheren Temperaturen nach der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur entstehen, zumal sie auch die thermodynamisch stabilere Phase sein sollte. Die hier wirkenden thermodynamischen Triebkräfte sind die gleichen wie bei den PtSn-Legierungen: Die exotherme Mischungsenergie bewirkt eine Durchmischung beider Komponenten. Durch die niedrigere Oberflächenenergie und den größeren Atomradius wird das Zinn zunächst oberflächennah in der ersten Lage gehalten, bevor es sich dann im Kristallvolumen löst, was zu einem hohen Entropiegewinn führt. Da die $p(2 \times 2)$ -Struktur nur beim Tempern von Zinnfilmen mit einer Dicke von mehr als 3 ML auftritt, kann die umgekehrte Reihenfolge beider Phasen mit folgender Hypothese erklärt werden: Zunächst findet bei Temperaturen ab

5. Hydrierung von Butadien auf Pd- und Pt-Oberflächen

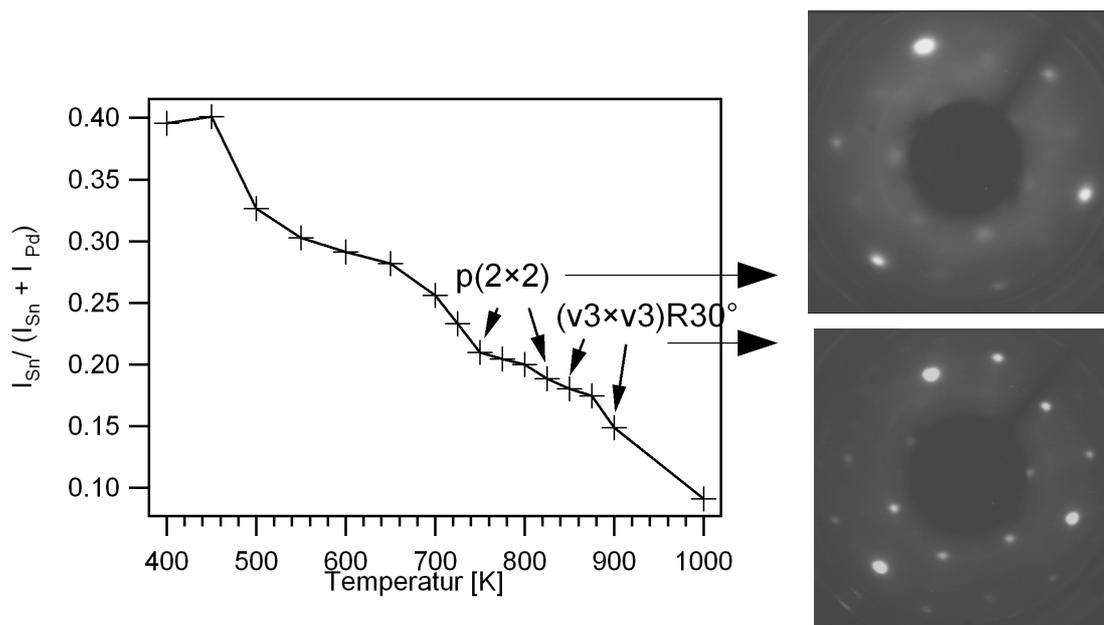


Abbildung 5.6: AES-Messung des Zinngehaltes in der Oberfläche und den ersten Lagen als Funktion der Temperatur. Bei 750 K entsteht eine $p(2 \times 2)$ -Überstruktur (oberes LEED-Bild), bei 850 K eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur (unteres LEED-Bild).

500 K eine Durchmischung von Zinn und Palladium statt, wobei das Zinn in die obersten drei oder vier Lagen des Kristalls eindringt. In der ersten Lage herrscht dann durchaus eine Stöchiometrie von Pd_3Sn und es entsteht bei 750 K eine $p(2 \times 2)$ -Struktur. Die gemessene Augerintensität stellt ja immer eine Summation über die obersten vier oder fünf Lagen des Kristalls dar, wodurch die Stöchiometrie von Multilagenlegierungen schwer zu bestimmen ist. Eine dreidimensionale Koordination der Atome stabilisiert eine $p(2 \times 2)$ -Struktur. Bei höheren Temperaturen löst sich dann das Zinn aus der dritten und vierten Lage im Volumen auf, was zu einer Destabilisierung der $p(2 \times 2)$ -Struktur führt. Bedingt durch die geringere Oberflächenenergie und den größeren Atomradius kommt es dann zur Segregation von Zinn aus der zweiten Lage zurück in die erste Lage. Dies führt dann zu einer Pd_2Sn -Stöchiometrie und der Ausbildung einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur, die als Monolagenlegierung stabil ist. Da die Augerspektroskopie aber über mehrere Lagen mittelt, ergibt sich insgesamt ein Abfall der Intensität. Bei Temperaturen ab 900 K kommt es dann zu einer vollständigen Auflösung des Zinns im Kristallvolumen. Auf den ersten Blick erscheint solch ein Prozess, in dem zuerst eine Diffusion in den Kristall hinein und dann eine partielle Segregation an die Oberfläche zurück stattfindet unwahrscheinlich. Es gibt jedoch sowohl theoretische Rechnungen als auch experimentelle Studien an anderen Systemen, die ein solches Verhalten bestätigen. Experimentell konnte gezeigt werden, dass eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur in allen Systemen $\text{Sn}/\text{M}(111)$ mit $\text{M}=\text{Pt}, \text{Ni}, \text{Cu}$ bei einer Temperatur von ca. $0,38 \cdot T_{\text{Schmelz}}$ gebildet wird. In TERAOKA (1990) finden sich theoretische Rechnungen zur Bildung von $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -

5.3 Herstellung von PdSn/Pd(111)-Oberflächenlegierungen

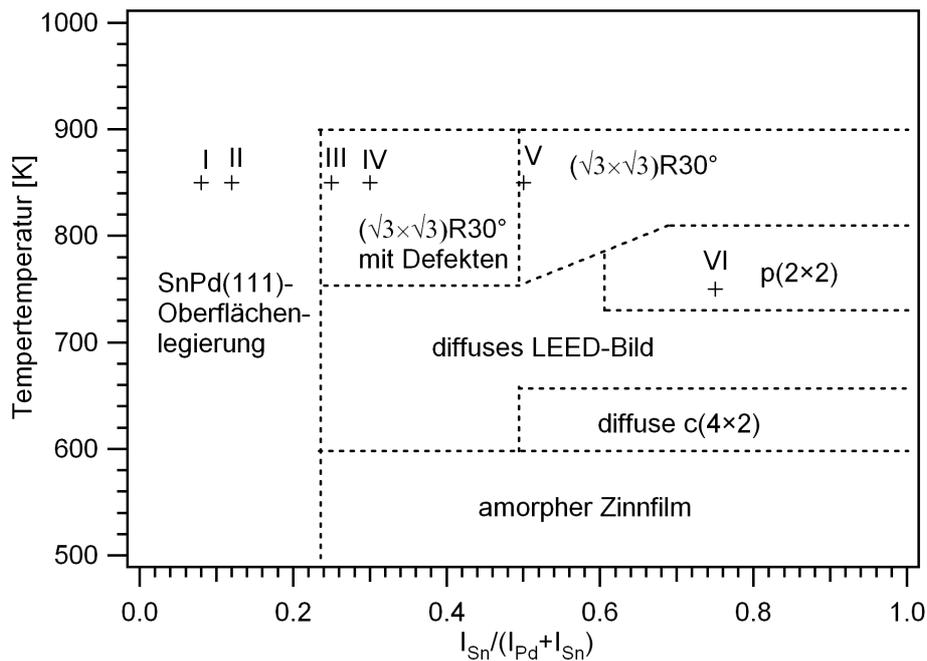


Abbildung 5.7: Entstehungsphasendiagramm für PdSn/Pd(111)-Oberflächenlegierungen. Es sind die aufgedampfte Zinnmenge und die Tempertemperatur aufgetragen. Die Substrattemperatur während des Aufdampfens betrug 300 K. Das Phasendiagramm wurde aus AES- und LEED-Daten erstellt.

Strukturen auf fcc(111)-Oberflächen von binären Legierungen, die auf thermodynamischen Berechnungen (*Bragg-Williams-Näherung*) beruhen. Der Autor zeigt, dass solche Strukturen nur bei kleinen Zinnkonzentrationen und einem Verhältnis von Segregations- zu Bildungsenthalpie von größer als eins gebildet werden. Da die Volumenphasen, die Atomradien und die Mischungsenthalpien mit Zinn für Platin und Palladium sehr ähnlich sind, lässt sich das unterschiedliche Verhalten der Oberflächenlegierungen am ehesten auf die unterschiedlichen Oberflächenenergien von Platin und Palladium zurückführen, die maßgeblich die Segregation beeinflussen. Die Oberflächenenergie von Palladium ist niedriger als die von Platin, was in erster Näherung an den unterschiedlichen Schmelztemperaturen abgelesen werden kann.

Abbildung 5.7 zeigt ein Entstehungsphasendiagramm für die PdSn/Pd(111)-Legierungen, das analog zu dem Phasendiagramm für PtSn/Pt(111) aus AES- und LEED-Daten entstanden ist. Der aufgedampfte Zinnfilm diffundiert ab 600 K in die Oberfläche hinein, wobei erst eine ungeordnete Phase entsteht, aus der sich dann bei höheren Temperaturen die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur bildet. Bei relativen Zinnmengen größer 0,5 existiert zwischen 600 und 650 K noch eine Phase mit einer sehr diffusen LEED-Struktur, die mit hoher Wahrscheinlichkeit einer $c(4 \times 2)$ -Struktur entspricht. Bei relativen Zinnmengen größer als 0,6 entsteht ab ca. 730 K die $p(2 \times 2)$ -Struktur, die sich dann oberhalb von ca. 800 K in eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur umwandelt. Durch das unterschiedliche Verhalten in den Hydrierungsexperimenten konnten

5. Hydrierung von Butadien auf Pd- und Pt-Oberflächen

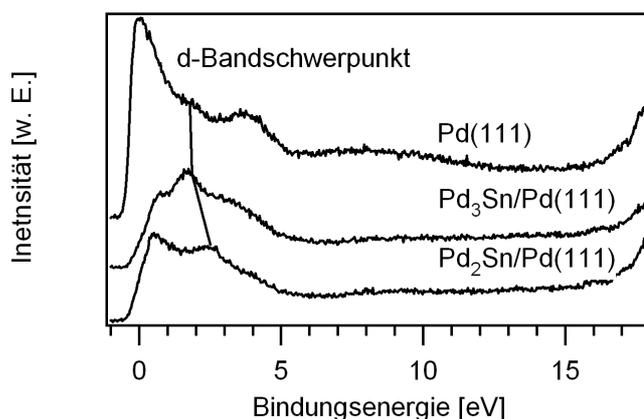


Abbildung 5.8: HeII-UP-Spektren von Pd(111), Pd₂Sn/Pd(111) und Pd₃Sn/Pd(111). Es ist deutlich die Abnahme der Zustandsdichte an der Fermikante zu sehen.

noch zwei weitere Phasen unterschieden werden. $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Oberflächen, die aus geringen Zinnmengen hergestellt wurden, zeigen eine höhere Reaktivität als solche aus hohen Zinnmengen. Die LEED-Bilder sind jeweils identisch, was zu der Hypothese führt, dass $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Oberflächen mit geringen Zinnmengen Defekte in Form von freien Palladiumflächen besitzen. Auf Oberflächen, die aus Zinnfilmen kleiner als 0,2 erzeugt wurden, verändert sich die Reaktivität linear mit der Zinnmenge. Da im LEED nur die (1×1) -Struktur des Palladiums zu sehen ist, handelt es sich hier wohl um einzelne, statistisch angeordnete Zinnatome in der ersten Palladiumlage. Das LEED-Bild der $p(2\times 2)$ -Oberfläche ist gegenüber dem der PtSn $p(2\times 2)$ -Oberfläche deutlich diffuser. Dies ist dadurch bedingt, dass es sich zum einen um eine Multilagenlegierung handelt und zum anderen anscheinend die langreichweitige Ordnung nicht so perfekt ist wie bei der entsprechenden PtSn-Oberfläche. Die in den späteren Reaktionsstudien eingesetzten Oberflächen sind mit römischen Zahlen gekennzeichnet. Bei Legierung I und II handelt es sich um verdünnte SnPd(111)-Legierungsfilme mit $I=0,08$ bzw. $I=0,12$. Die Legierungen III und IV sind defektreiche Pd₂Sn/Pd(111)-Oberflächenlegierungen mit $I=0,23$ und $I=0,3$. Legierung V und VI sind jeweils eine perfekt geordnete Pd₂Sn/Pd(111)- und eine Pd₃Sn/Pd(111)-Oberfläche.

Die geometrischen und elektronischen Eigenschaften verhalten sich sehr analog zu denen der PtSn/Pt(111)-Legierungen. Die Elektronegativität von Palladium ist mit 2,2 nur geringfügig kleiner als die von Platin, so dass es auch hier zu einem Ladungstransfer vom Zinn auf das Palladium kommt. Das 4d-Band des Palladiums ist kompakter als das 5d-Band des Platins, es treten aber die gleichen Effekte auf. Das Zinn stört die Überlappung der d-Orbitale und es kommt zu einer Verringerung der Zustandsdichte an der Fermikante und zu einer Verschiebung des d-Band-Schwerpunkts zu höheren Energien. Es gibt jedoch für das System PdSn/Pd(111) keine DFT-Rechnungen, aus denen die Zustandsdichte exakt bestimmt werden kann. Abbildung 5.8 zeigt jedoch drei HeII-UP-Spektren von Pd(111), Pd₂Sn/Pd(111) und Pd₃Sn/Pd(111). Es ist zum einen deutlich die Dämpfung der Zustandsdichte an der Fermikante zu sehen, zum anderen ist das sp-Band des Zinns bei ca. 3 eV Bindungsenergie

sichtbar. Die Austrittsarbeit der Legierungsoberfläche ist mit 5,5 eV geringer als die der reinen Pd(111)-Fläche (5,8 eV). Die Geometrien der beiden geordneten Phasen sind vollkommen analog zu denen der entsprechenden PtSn-Legierungen.

5.4 Die Adsorption von Ethen und CO auf den Legierungsoberflächen

Kohlenmonoxid und Ethen sind zwei beliebte Sondenmoleküle zur Bestimmung der Adsorptionseigenschaften von Oberflächen. Dies liegt in erster Linie daran, dass beide Moleküle relativ klein sind und sich daher die Bindungsverhältnisse sowohl innerhalb der Moleküle als auch die mit der Oberfläche exakt beschreiben lassen. Diese Beschreibung kann rein qualitativer Natur sein, z.B. mit herkömmlichen MO- oder Grenzorbitalmodellen, aber auch quantitativ durchgeführt werden, was mittlerweile meistens über DFT-Rechnungen geschieht. Die Adsorption von Kohlenmonoxid ist strukturinsensitiv, da das Molekül in der Regel die Adsorption an on-top-Plätzen bevorzugt. Es gibt zwar auch brückengebundenes CO, aber da dies meistens energetisch etwas ungünstiger ist, findet die Besetzung von Brückenplätzen erst bei hohen Bedeckungen statt. Anschaulich wird die CO-Metall-Bindung oft über das aus der metallorganischen Chemie stammende Blyholder-Modell (BLYHOLDER 1964) beschrieben. Bei diesem Modell handelt es sich um ein einfaches Grenzorbitalmodell, das es in zahlreichen Modifikationen gibt. Das HOMO des CO ist das 5σ -Orbital, das am Kohlenstoff lokalisiert ist und mit geeigneten leeren Metallorbitalen (in der Regel d-Hybridorbitale) wechselwirken kann und eine σ -Hinbindung zwischen Molekül und Metall bildet. Das LUMO des CO ist das $2\pi^*$ -Orbital der CO-Bindung. Es kann mit gefüllten Metallorbitalen geeigneter Symmetrie wechselwirken und Elektronen des Metalls aufnehmen. Dadurch wird die Metall-Kohlenstoff-Bindung zusätzlich gestärkt (Rückbindung) und die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung geschwächt. HOFFMANN (1987) hat dieses Konzept auf Oberflächen erweitert, indem er statt einzelner d-Orbitale eines Metallatoms die d-Bänder der Oberfläche betrachtet hat. Das Ergebnis ist relativ ähnlich, es gibt jedoch zwei neue Wechselwirkungsmechanismen, die in einzelnen isolierten Metallkomplexen nicht möglich sind. Bei der Wechselwirkung eines besetzten MO mit einem besetzten d-Zustand kann es dazu kommen, dass das neu gebildete antibindende Orbital energetisch oberhalb der Fermikante liegt und seine Elektronen an das Metall abgibt. So kann auch aus der Wechselwirkung zweier besetzter Zustände ein bindendes MO entstehen. Das gleiche funktioniert auch mit einem unbesetzten MO und einem unbesetzten d-Zustand. Liegt das resultierende bindende MO unter der Fermikante, kann es mit Elektronen des Metalls gefüllt werden. Dadurch entsteht aus der Wechselwirkung zweier unbesetzter Orbitale eine Bindung. HAMMER UND NØRSKOV (2000) haben eine Vielzahl von DFT-Rechnungen zur Adsorption von CO auf Übergangsmetallen durchgeführt und diese im Sinne der Grenzorbitaltheorie interpretiert. Dazu wird die aus der Rechnung resultierende Elektronendichteverteilung in die Orbitale des Moleküls bzw. die LDOS (*local density of states*) der Oberfläche projiziert. So konnten sie zeigen, dass es ausreicht, die Wechselwirkung der Zustände am Schwerpunkt des d-Bandes mit den Grenzorbitalen des Moleküls zu betrachten. Bei dieser Wechselwirkung

5. Hydrierung von Butadien auf Pd- und Pt-Oberflächen

| Oberfläche | Bindungsenergie (kJ/mol) | Literaturstelle |
|----------------------------|-----------------------------|----------------------|
| Pt(111) | 121 | PAFFET ET AL. (1990) |
| Pt ₃ Sn/Pt(111) | 105 | |
| Pt ₂ Sn/Pt(111) | 101 | LEE ET AL. (1997) |
| Pd(111) | 116 | |
| Pd ₃ Sn/Pd(111) | 95 | |
| Pd ₂ Sn/Pd(111) | 91 | |

Tabelle 5.1: Bindungsenergie von CO auf den verschiedenen Pt- und Pd-haltigen Oberflächen. Die Energien wurden mit Hilfe der Redhead-Methode aus TDS-Daten bestimmt.

kommt es zu einer Aufspaltung in bindende und antibindende Zustände. Je weiter der d-Bandschwerpunkt von der Fermikante entfernt ist, desto mehr antibindende Zustände liegen unter der Fermikante und sind damit besetzt. Daraus resultiert eine Schwächung der Metall-CO-Bindung. Tabelle 5.1 zeigt die Desorptionsenergien von CO auf Pt(111), Pd(111) und jeweils auf den beiden PtSn/Pt(111)- und PdSn/Pd(111)-Oberflächen. Die Energien wurden mit Hilfe von Redhead-Auswertungen aus TDS-Daten gewonnen. Da die Grenzorbitale des CO's nicht mit dem breiten sp-Band des Zinn wechselwirken können, kommt es auf allen Oberflächen zu einer Adsorption auf Pd bzw. Pt on-top-Plätzen. CO ist auf Pt(111) geringfügig stärker als auf Pd(111) gebunden. Auf beiden Oberflächen kommt es bei steigendem Zinngehalt zu einer Verringerung der Energien um bis zu 20 %. Wie in den beiden vorigen Abschnitten gezeigt, verschiebt sich der d-Bandschwerpunkt des Pd bzw. Pt mit steigendem Zinngehalt der Legierung von der Fermikante weg und es kommt zu einer Verringerung der Zustandsdichte an der Fermikante und damit zu einer Schwächung der Bindung. Theorie und Experiment liefern für dieses einfache Molekül also einen konsistenten Trend.

Für das Verständnis der Butadienadsorption ist die Adsorption des Ethens, als einfachstes Modellmolekül für die Klasse der Alkene natürlich von besonderem Interesse. Auch die Ethenadsorption wurde bereits auf allen sechs Oberflächen mittels TDS und Schwingungsspektroskopie (HREELS) untersucht (siehe Tabelle 5.2). Genau wie beim CO existiert auch hier bereits ein gutes Verständnis der Bindung aus Bindungsmodellen der Metallorganik (DEWAR, CHATT UND DUNCANSON 1953). Abbildung 5.9 links zeigt die für die Beschreibung der Ethen-Metall-Bindung wichtigen Wechselwirkungen. Das HOMO des Ethens ist das bindende π -Orbital, das durch Wechselwirkung der beiden p_z -Orbitale der Kohlenstoffatome gebildet wird. Es kann mit geeigneten leeren Metallorbitalen (z.B. s , p_z , d_z^2 oder $d_{x^2-y^2}$) wechselwirken und eine σ -Hinbindung bilden, bei der Elektronendichte vom Ethen auf das Metall übertragen wird. Die Hinbindung wird im Allgemeinen als eine $2e3c$ - σ -Bindung (Zweielektronen-Dreizentrenbindung) beschrieben. Das LUMO des Ethens ist das

5.4 Die Adsorption von Ethen und CO auf den Legierungsoberflächen

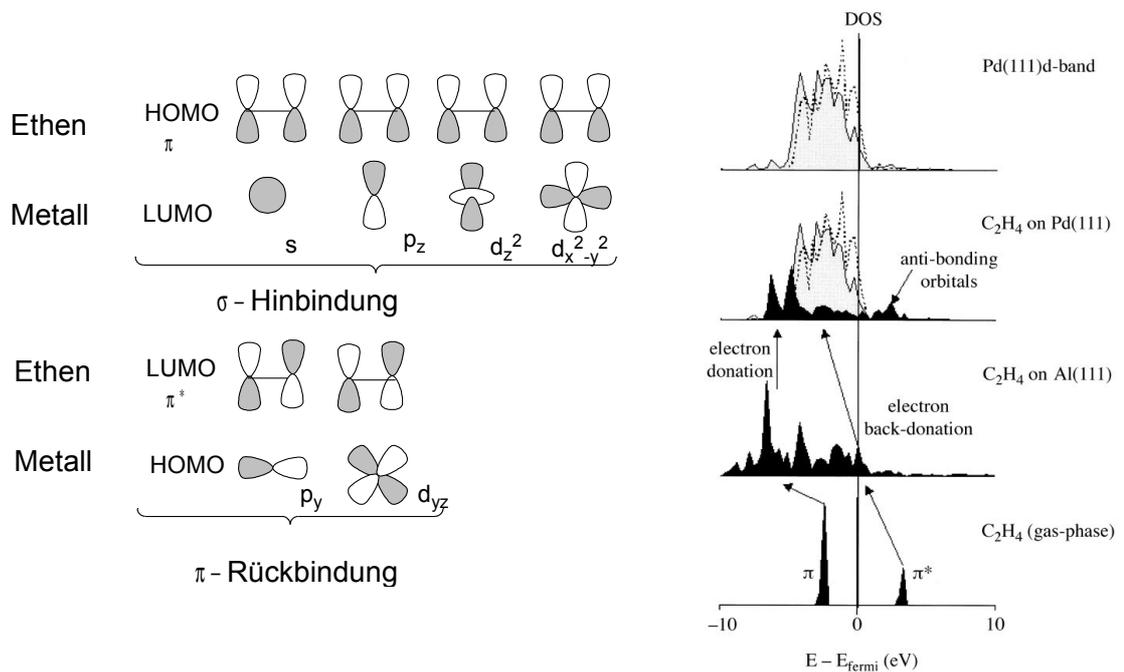


Abbildung 5.9: Links: Wechselwirkung zwischen HOMO und LUMO des Ethens und Metallorbitalen in metallorganischen Komplexen. Rechts: Grenzorbitalbetrachtung der Adsorption von Ethen auf Pd(111). Die Projektion der LDOS in das Kohlenstoff 2p Orbital ist dunkel dargestellt, während die Projektion der LDOS in das Pd d-Band hell dargestellt ist. Aus PALLASSANA UND NEUROCK (2000).

| Oberfläche | Bindungsenergie (kJ/mol) | $\pi\sigma$ -Faktor | Literatur |
|----------------------------|--------------------------|---------------------|--------------|
| Pt(111) | 71 | 0,97 | ESSEN ET AL. |
| Pt ₃ Sn/Pt(111) | 59 | 0,99 | (2007) |
| Pt ₂ Sn/Pt(111) | 47 | 0,94 | |
| Pd(111) | 59 | 0,71 | HAMM (2004) |
| Pd ₃ Sn/Pd(111) | 46 | 0,37 | |
| Pd ₂ Sn/Pd(111) | 27 | 0,31 | |

Tabelle 5.2: Bindungsenergien und $\pi\sigma$ -Faktoren von Ethen auf Pd(111), Pt(111) und den entsprechenden Zinnlegierungen. Die Bindungsenergien wurden mittels einer Redhead-Auswertung aus TDS-Daten bestimmt. Der $\pi\sigma$ -Faktor wurde mittels der Methode von STUVE UND MADIX (1985) aus HREELS-Daten bestimmt.

5. Hydrierung von Butadien auf Pd- und Pt-Oberflächen

antibindende π^* -Orbital, das mit geeigneten gefüllten Metallorbitalen wechselwirkt und Elektronendichte vom Metall aufnimmt (Rückbindung). Dabei handelt es sich wieder um eine $2e3c$ -Bindung, diesmal allerdings vom Typ π . Diese Rückbindung führt dann im weiteren zu einer Schwächung der Doppelbindung des Ethens und zu einer Rehybridisierung der Kohlenstoffatome von sp^2 nach sp^3 . Abhängig von der Stärke von Hin- und Rückbindung liegt die Metall-Ethen-Bindung von ihrem Charakter her irgendwo zwischen einer π -Bindung und einer $di-\sigma$ -Bindung mit entsprechender Hybridisierung der Kohlenstoffatome. Auf Oberflächen findet die $di-\sigma$ -Bindung nicht zu einem, sondern zu zwei benachbarten Metallatomen statt. Ethen ist also nur in einem π -Adsorptionsmodus strukturinsensitiv, während bei einer $di-\sigma$ -Adsorption ein Ensemble von zwei geeigneten Metallatome vorhanden sein muss. Dies ist aber auf allen hier betrachteten Oberflächen der Fall, so dass hier vor allem wieder elektronische Einflüsse der Oberfläche die Adsorptionseigenschaften des Moleküls verändern. Der rechte Teil von Abbildung 5.9 zeigt die Bindung von Ethen als Grenzorbitalinterpretation von DFT-Rechnungen von PALLASSANA UND NEUROCK (2000). Das unterste Bild zeigt das π - und das π^* -Orbital von gasförmigem Ethen. Die Wechselwirkung mit dem sp -Band wurde nun durch Berechnung von Ethen auf Al(111) beschrieben. Sie führt zu einer Verbreiterung der π - und π^* -Zustände und einer leichten Verschiebung zu höheren Bindungsenergien. Das π^* -Orbital liegt nun sehr nah an der Fermikante. Durch Überlappung mit den d -Zuständen entstehen dann bindende und antibindende Zustände. Die Lage und Breite des d -Bandes bestimmt die Lage dieser Zustände relativ zur Fermikante und damit die Bindungsstärke und den Hybridisierungsgrad der Ethenkohlenstoffatome. Experimentell lässt sich der Hybridisierungsgrad der Kohlenstoffatome aus der Lage der $\nu(C-H)$ -, $\nu(CC)$ - und $\delta(CH_2)$ -Schwingungen bestimmen, die sich mit einer zunehmender sp^3 -Hybridisierung der Atome zu kleineren Wellenzahlen hin verschieben. STUVE UND MADIX (1985) haben als quantitative Größe den $\pi\sigma$ -Faktor eingeführt, der sich aus der Lage der genannten Schwingungsbanden berechnet. Er ist null für sp^2 -hybridisiertes, gasförmiges Ethen und eins für sp^3 -hybridisiertes Dibromethan ($C_2H_4Br_2$), das als Modellmolekül für $di-\sigma$ -gebundenes Ethen fungiert. Für Band 1 wird das höherenergetische Band und für Band 2 das niederenergetische Band des Modenpaares $\nu-CC$ und $\delta-CH_2$ eingesetzt (Energien in meV):

$$\pi\sigma(C_2H_4) = \left(\frac{201,2 - \text{Band I}}{201,2} + \frac{166,4 - \text{Band II}}{166,4} \right) / 0,366 \quad (5.1)$$

Tabelle 5.2 zeigt die Bindungsenergien und die $\pi\sigma$ -Faktoren für Ethen auf den sechs verwendeten Oberflächen. Die Bindungsenergien wurden wieder durch eine Redhead-Auswertung von TDS-Daten gewonnen. Die $\pi\sigma$ -Faktoren wurden mittels Formel 5.1 aus HREEL-Spektren bestimmt. Bei den Bindungsenergien zeigt sich der gleiche Trend wie für CO. Die Adsorptionsenergien sind auf Pt(111) und dessen Legierungen absolut gesehen höher als auf Pd(111) und seinen Legierungen. Mit steigendem Zinngehalt sinkt die Adsorptionsenergie aber sowohl auf den PtSn/Pt(111)- als auch auf den PdSn/Pd(111)-Legierungen wiederum um bis zu 40 %. Überraschend ist der Trend des $\pi\sigma$ -Faktors. Dass

5.4 Die Adsorption von Ethen und CO auf den Legierungsoberflächen

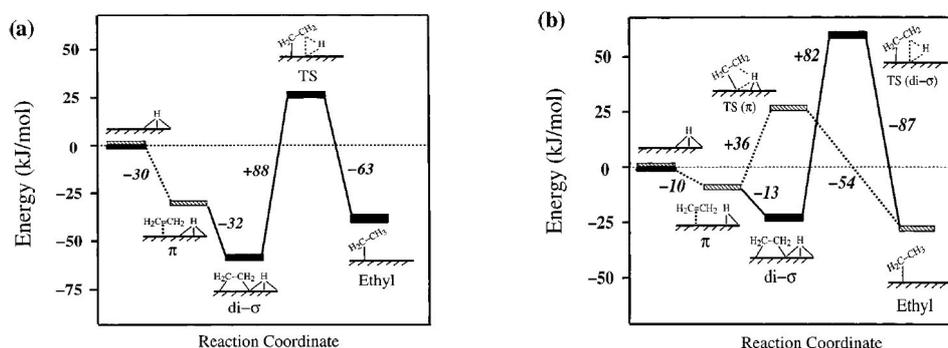


Abbildung 5.10: DFT berechnete Energieprofile für die Ethenhydrierung auf Pd(111). Links: (2×3) Adsorption von Ethen und atomarem Wasserstoff (niedrige Bedeckung). Es existiert nur di- σ gebundenes Ethen. Rechts: $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ Adsorption von Ethen und atomarem Wasserstoff (hohe Bedeckung). Hier gibt es eine Koexistenz von di- σ - und π -gebundenem Ethen. Aus NEUROCK ET AL. (2000).

Ethen auf Pt(111) mehr sp^3 -hybridisiert ist als auf Pd(111), passt in das Gesamtbild, da es auf Pt(111) auch stärker gebunden ist. Auf den PtSn/Pt(111)-Legierungen bleibt die Hybridisierung gleich, während auf PdSn/Pd(111)-Legierungen die Bindung mit zunehmender Zinnmenge mehr und mehr π -Charakter bekommt. Hier tritt also ein deutlicher Unterschied zwischen beiden Legierungssystemen auf. Es gibt zwei interessante Arbeiten von NEUROCK ET AL. (2000) und PALLASSANA UND NEUROCK (2000) zur Reaktivität von Ethen auf Palladium. Die Autoren haben sich mittels DFT-Rechnungen mit mechanistischen Details der Ethenadsorption, -hydrierung und -dehydrierung auf Pd(111) und Pd(111)/M(111)-Filmen ($M = \text{Re}, \text{Ru}$ und Au) beschäftigt. Diese Filme bestehen aus jeweils einer Lage Pd, das pseudomorph auf dem anderen Metall aufgewachsen wurde. Die Unterschiede der Oberflächen sind in erster Linie elektronischer Natur. Die Ergebnisse der DFT-Rechnungen wurden von den Autoren sowohl mittels der Methode von Hammer und Nørkov (Wechselwirkung der Grenzorbitale mit dem d-Bandschwerpunkt), als auch mit zwei empirischen Modellen der organischen Chemie interpretiert. Das *Evans-Polyani-Modell* ist eines von zahlreichen *LFER-Modellen* (*linear free energy relationship*), die versuchen, für Reaktionen mit strukturell ähnlichen Reaktanden eine lineare Beziehung zwischen der Freien Gesamtenergie der Reaktion und den Reaktionsraten (Aktivierungsenthalpie) herzustellen. Bei dem zweiten verwendeten Modell handelt es sich um das *Hammond-Postulat*, das versucht, eine Beziehung zwischen der Struktur des Übergangszustandes und der Reaktionsenergie herzustellen. Demnach haben stark exotherme Reaktionen einen späten, dem Produkt ähnlichen Übergangszustand, während endotherme Reaktionen einen frühen, eduktähnlichen Übergangszustand besitzen. Aus der Analyse der DFT-Daten ergaben sich folgende Fakten:

- Die Adsorptionsenergie des Ethen variiert linear mit der Lage des d-Bandschwerpunktes. Diese Beobachtung steht im Einklang mit den Arbeiten von Hammer und Nørkov und den experimentellen Beobachtungen.
- Die Aktivierungsbarriere für die Ethenhydrierung ist niedriger, wenn das Ethen schwach gebunden ist. Andersherum ist die Barriere für die Dehydrierungsreaktion

5. Hydrierung von Butadien auf Pd- und Pt-Oberflächen

niedriger für stark gebundenes Ethen.

- Es gilt die *Evans-Polyani-Beziehung*, d.h. die Aktivierungsbarrieren von Hydrierung/Dehydrierung sind proportional sowohl zur Freien Gesamtenergie der Reaktion als auch zur Adsorptionsenergie des Ethens.
- Es gilt das *Hammond-Postulat*, d.h. mit zunehmender Exothermie der Reaktion, ähnelt der Übergangszustand in seinen geometrischen Eigenschaften dem Produkt.
- Die Aktivierung der CH-Bindung erfolgt durch einen Rückbindungsprozess, bei dem Metallelektronen in das antibindende σ_{CH}^* -Orbital transferiert werden. Die Lage dieses Orbitals ist durch die Stärke der Wechselwirkung mit dem Metall gegeben, die wiederum von der Lage des d-Bandschwerpunktes abhängt.

In der zweiten Studie von NEUROCK ET AL. (2000) konnte gezeigt werden, dass nicht unbedingt die stabilste Spezies auf der Oberfläche die mit der niedrigsten Reaktionsaktivierungsbarriere ist. Wie aus den experimentellen Daten in Tabelle 5.2 ersichtlich ist, ist di- σ gebundenes Ethen auf Pd(111) die stabilste Spezies. Bei hohen Bedeckungen wurde aber sowohl im Experiment, als auch in Rechnungen eine weniger stark gebundene π -Spezies gefunden. Sie existiert nur bei hohen Bedeckungen aufgrund eines energetischen Kompromisses, da hier eine stark repulsive Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung auftritt. Abbildung 5.10 zeigt zwei Reaktionsprofile für Ethen auf Pd(111). Das linke Profil wurde für eine (2×3) Adsorptionsgeometrie von Ethen und atomarem Wasserstoff berechnet und stellt damit eine Oberfläche mit niedriger Bedeckung dar. Der atomare Wasserstoff adsorbiert in den Muldenplätzen, während die Ethenmoleküle di- σ gebunden auf zwei Pd-Atomen adsorbieren. Die berechnete Adsorptionsenergie des Ethens liegt mit -62 kJ/mol nahe an dem experimentell bestimmten Wert aus Tabelle 5.2. Der Übergangszustand hat eine intrinsische Aktivierungsbarriere von 88 kJ/mol und eine scheinbare, von der Energie der reinen Oberfläche aus gesehene Aktivierungsbarriere von 26 kJ/mol . Es handelt sich um einen Drei-Zentren-Übergangszustand (Pd-C-H), in dem gleichzeitig die Metall-Kohlenstoff- und die Metall-Wasserstoff-Bindungen gebrochen werden und eine Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung geknüpft wird. Für π -gebundenes Ethen konnte hier kein stabiler Übergangszustand gefunden werden, so dass die Hydrierung von di- σ gebundenem Ethen hier die einzige verfügbare Reaktionsroute ist. Der rechte Teil von Abbildung 5.10 zeigt eine Oberfläche mit hoher Bedeckung. Die Moleküle sind in einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ Periodizität angeordnet und es gibt sowohl π -gebundenes Ethen als auch di- σ gebundenes Ethen. Die absoluten Adsorptionsenergien sind auf Grund der starken lateralen Repulsion der Moleküle kleiner als auf Oberflächen mit niedriger Bedeckung. Die π -Spezies ist aber wiederum nur halb so stark gebunden wie die di- σ -Spezies. Diesmal existieren für beide Spezies Reaktionspfade, wobei der Übergangszustand für π -gebundenes Ethen mit einer scheinbaren Aktivierungsenergie von 26 kJ/mol deutlich niedriger als der für di- σ gebundenes Ethen (59 kJ/mol) liegt. Die Geometrie der Übergangszustände ist ebenfalls sehr unterschiedlich. Im Falle des di- σ gebundenen Ethens liegt der Übergangszustand spät auf der Reaktionskoordinate und ist dem Produkt ähnlich. Für den anderen Reaktionsweg liegt der Übergangszustand früh auf der Reaktionskoordinate und ähnelt dem Edukt. Er hat eine komplizierte Fünf-Zentren-Geometrie. Das Ethen ist auf

5.4 Die Adsorption von Ethen und CO auf den Legierungsoberflächen

einem Pd-Atom π -gebunden, während der Wasserstoff auf einen zweifach koordinierten Brückenplatz wechselt und von da aus in die Doppelbindung inseriert. Es besteht im Übergangszustand eine Koordination der beiden Kohlenstoffatome mit dem zentralen Pd-Atom und dem Wasserstoffatom sowie eine Koordination des Wasserstoffatoms mit zwei benachbarten Pd-Atomen. Die Energieprofile zeigen zum einen die Gültigkeit des *Hammond-Postulats* und zum anderen unterstützen sie die Beobachtung, dass die Größe der Energiebarriere des Übergangszustandes mit der Bindungsstärke des Moleküls korreliert.

Experimentelle Arbeiten zeigen, dass unter höheren Drücken in der Tat π -gebundenes Ethen die hauptsächlich an der Reaktion beteiligte Spezies ist. CREMER ET AL. (1996) haben die Hydrierung von Ethen zu Ethan auf Pt(111) bei 1 atm Druck mittels SFG untersucht. Dabei zeigt sich, dass die Oberfläche sowohl mit di- σ gebundenem Ethen als auch mit Ethylidin, das durch Dehydrierung von Ethen entstanden ist, bedeckt ist. Die Reaktionsrate ist jedoch unabhängig von der di- σ Ethenkonzentration. Daher wird davon ausgegangen, dass beide Spezies nicht bzw. nur in sehr geringem Ausmaß an der eigentlichen Hydrierung beteiligt sind. Diese erfolgt an π -gebundenem Ethen nach dem in Abbildung 5.10 rechts gezeigten Mechanismus, der in der Literatur auch unter dem Namen *Horiuti-Polyani-Mechanismus* (HORIUTI UND POLYANI 1934) bekannt ist. Die unter erhöhtem Druck durchgeführten Experimente zeigen, wie schwer es ist, die unter UHV-Bedingungen gewonnenen Erkenntnisse auf Experimente unter Reaktionsbedingungen zu übertragen. Die Theorie zeigt, dass es bei komplexeren Molekülen, die in mehreren verschiedenen Geometrien adsorbieren können auch in der Regel mehrere Reaktionspfade gibt. Der unter UHV-Bedingungen günstigste Reaktionspfad muss nicht auch unter Reaktionsbedingungen der günstigste sein. Insbesondere scheint es, zumindest ohne theoretische Berechnung von Reaktionspfaden, keine eindeutige Beziehung zwischen dem Adsorptionsmodus und der Reaktivität zu geben. Das System Ethen auf Pd(111) bzw. Pt(111) ist noch ein sehr einfaches Modellsystem, das aber trotzdem schon eine erhebliche Komplexität aufweist. Im weiteren Verlauf wird aber deutlich, dass die gewonnenen Erkenntnisse sich auf die Butadienhydrierung übertragen lassen.

5.5 Butadienhydrierung auf Pd(111) und Pt(111)

Die Butadienhydrierung auf Pd(111) und Pt(111) wurde mittels TDS und HREELS untersucht. Zusätzlich wurden DFT-Rechnungen angefertigt³, um die Adsorptionsgeometrien und -energien der unterschiedlichen Adsorptionsmoden des Butadiens zu bestimmen. Aus diesen Rechnungen wurden Schwingungsspektren berechnet, die dann zur Interpretation der Messdaten verwendet wurden.

Abbildung 5.11 zeigt zwei Serien von TD-Spektren für Butadien auf Pd(111). Es wurden jeweils 6L Deuterium und 6L Butadien bzw. 4L Wasserstoff und 4L Butadien bei 90 K adsorbiert. Da Palladium ein exzellenter Wasserstoffspeicher ist, enthält der Kristall immer Wasserstoff, der aus dem Restgas adsorbiert wurde. Um eine gewisse Einheitlichkeit zu

³ Die DFT-Rechnungen wurden von Ana Valcárcel und Françoise Delbecq am CNRS (Ecole Normale Supérieure de Lyon, Frankreich) angefertigt und sind in BREINLICH ET AL. (2007) publiziert.

5. Hydrierung von Butadien auf Pd- und Pt-Oberflächen

wahren, wurde bei allen Experimenten jeweils vor der Butadiendosierung kurz auf 500 K geheizt und dann nach dem Abkühlen zunächst 4L Wasserstoff dosiert. Im Falle des Experiments mit Wasserstoff ist mit folgenden Reaktionsprodukten zu rechnen: Desorption von intaktem Butadien ($m/e=54$), Buten ($m/e=56$) und Butan ($m/e=58$). Bei Buten kann es sich um 1-Buten, cis-2-Buten und trans-2-Buten handeln. Es lässt sich massenspektrometrisch allerdings nicht zwischen diesen drei Spezies unterscheiden, so dass Buten im folgenden als Sammelbegriff für eine Mischung dieser drei einfach hydrierten Spezies steht. Im TD-Spektrum in Abbildung 5.11 rechts ist deutlich ein starkes Butadiendesorptionssignal bei 120 K zu sehen, das der Desorption aus der Butadien-Multilage zugeordnet werden kann. Eine Redhead-Analyse liefert eine Desorptionsenergie von 32 kJ/mol, was nahe an der Verdampfungsenthalpie des Butadiens liegt. Bei 230 K findet eine Desorption von Buten statt. Das TDS-Signal ist sehr symmetrisch, was für eine reaktionslimitierte Desorption spricht. Nach Redhead beträgt die scheinbare Aktivierungsbarriere ca. 58 kJ/mol. Es findet keine weitere Desorption von Butadien aus der Monolage statt, d.h. es findet eine vollständige Umsetzung des adsorbierten Butadiens statt. Im ganzen Temperaturbereich findet keine Butanentwicklung statt. Nach der Reaktion ist die mittels UPS gemessene Austrittsarbeit der Oberfläche um ca. 1 eV gefallen, was für eine Kohlenstoffabscheidung (Verkokung) auf der Oberfläche spricht. Bei Verwendung von Deuterium ist die Produktverteilung komplizierter, da neben Deuterium auch Wasserstoff aus dem Restgas auf der Oberfläche präsent ist und es deshalb mehrere Reaktionswege und gemischte Produkte gibt. Neben Buten (C_4H_8) entsteht bei gleicher Temperatur auch deuteriertes d-Buten ($C_4H_6D_2$ bzw. $C_4H_7D_1$). Wiederum ist keine Spur von Butan oder deuteriertem d-Butan ($C_4H_6D_4$) zu finden. Insgesamt sind die Ergebnisse beider TD-Experimente konsistent und deuten auf eine hohe Selektivität der Pd(111)-Oberfläche bezüglich Buten hin. Zur Bestimmung der auf der Oberfläche präsenten Molekülspezies wurde eine HREELS-Serie durchgeführt. Bei 90 K wurde wiederum nach Vorbelegung mit 4 L Wasserstoff eine Multilage (10 L) Butadien adsorbiert und schrittweise kurz getempert, wobei nach jedem Temperschritt auf 100 K abgekühlt wurde und ein HREELS-Spektrum aufgenommen wurde. Die Spektrenserie ist in Abbildung 5.12 gezeigt. Das Spektrum bei 100 K zeigt die physisorbierte Butadienmultilage und hat große Ähnlichkeit mit IR-Spektren von kondensierten Butadienphasen. Nach der Desorption der Multilage verändert sich das Spektrum deutlich und zeigt die chemisorbierte Monolage. Zwischen 160 K und 300 K, also in dem Temperaturbereich in dem die Hydrierung stattfindet, verändert sich das Spektrum nicht. Lediglich die Intensität wird mit abnehmender Butadienbedeckung geringer. Insbesondere sind keine neuen Spezies wie z.B. Buten auf der Oberfläche zu detektieren. Dies bestätigt die erste Vermutung, dass hier eine Desorptionslimitierung vorliegt und es zu einer sofortigen Desorption der entstehenden Butenmoleküle kommt. Bei Temperaturen oberhalb von 400 K vereinfacht sich das Spektrum stark und zeigt verschiedene Kohlenwasserstoffspezies, die durch Dehydrierung von Teilen der Butadienmoleküle entstehen. Diese Dehydrierung führt letztendlich dann zur Entstehung einer Kohlenstoffschicht, die die Oberfläche überzieht. Werden mehrere Reaktionszyklen ohne Neupräparation der Oberfläche durchgeführt, sieht man eine rapide Abnahme der

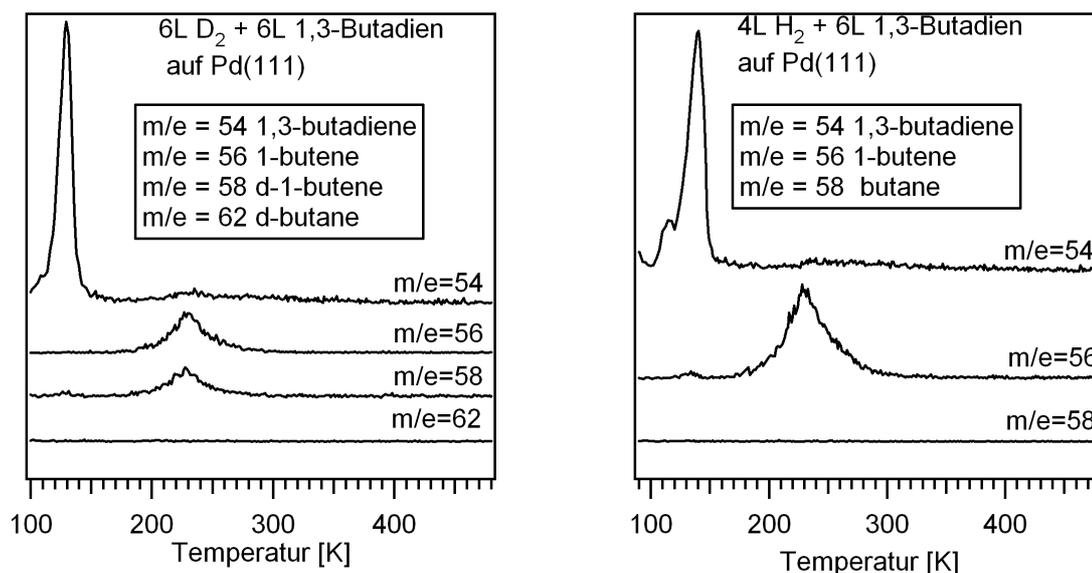


Abbildung 5.11: Links: TD-Spektren nach Adsorption von 6L D₂ und 6L 1,3-Butadien auf Pd(111). Rechts: TD-Spektren nach Adsorption von 4L H₂ und 6L 1,3-Butadien. Adsorptionstemperatur jeweils 90 K, $\beta=3$ K/s.

Reaktivität der Oberfläche. Statt dessen desorbiert ein großer Teil des neu adsorbierten Butadiens intakt von der Oberfläche. Es findet also eine Verkokung der Katalysatoroberfläche statt, was auch bei der technischen Anwendung von Katalysatoren ein häufig auftretendes Problem ist. Temperaturabhängige XPS-Messungen von SILVESTRE-ALBERO ET AL. (2007) unterstützen die hier gefundenen Resultate. Bei diesen Messungen wurde nach Butadienadsorption das C1s-Signal in Abhängigkeit von der Temperatur beobachtet. Auch hier wurde bei 120 K eine Desorption der Multilage und ab ca. 500 K ein Zerfall des Butadiens in einfache Kohlenwasserstofffragmente und letztendlich in Kohlenstoff beobachtet.

Zur Bestimmung der Adsorptionsgeometrie des Moleküls wurden die Ergebnisse von DFT-Rechnungen mit dem in Abbildung 5.13 vergrößert dargestellten Monolagenspektrum (160 K) verglichen. Der in den Rechnungen (VALCÁRCEL ET AL. 2004) stabilste Adsorptionsmodus ist der tetra- σ -Modus mit einer Adsorptionsenergie von -166 kJ/mol. Bei diesem Adsorptionsmodus sind alle Kohlenstoffatome über σ -Bindungen mit der Oberfläche koordiniert. Die beiden nächststabileren Geometrien sind ein 1,4-di- σ -2,3- π -Modus (Metallacyclus) mit -154 kJ/mol und ein 1,2-di- σ -3,4- π -Modus mit -151 kJ/mol. Butadienmoleküle, die di- π oder einfach di- σ gebunden sind, sind mit -138 kJ/mol bzw. -91 kJ/mol deutlich schwächer gebunden. Das experimentelle Spektrum unterscheidet sich schon rein qualitativ deutlich vom Multilagen- bzw. Gasphasenspektrum des Butadiens. Zwei für die qualitative Interpretation wichtige Schwingungen sind die $\nu(\text{CH})$ -Streckschwingung, deren Lage Auskunft über die Hybridisierung der Kohlenstoffatome gibt, und die $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Streckschwingung, die Informationen über den Doppelbindungsgrad zwischen den

5. Hydrierung von Butadien auf Pd- und Pt-Oberflächen

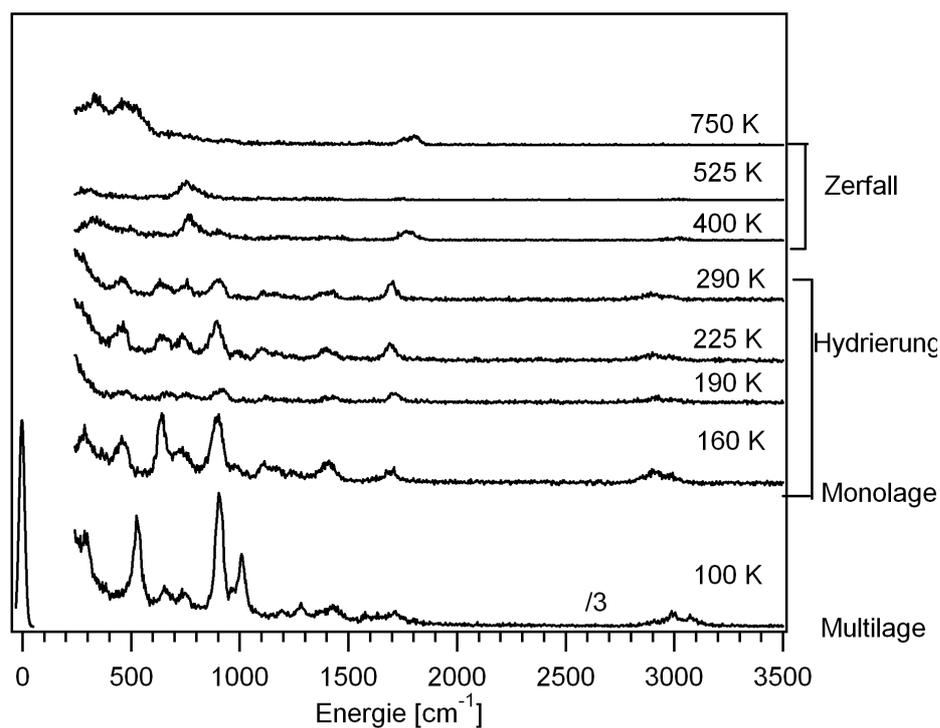


Abbildung 5.12: HREEL-Spektrenserie nach Adsorption von 4L H_2 und 10L Butadien auf Pd(111) bei 90 K.

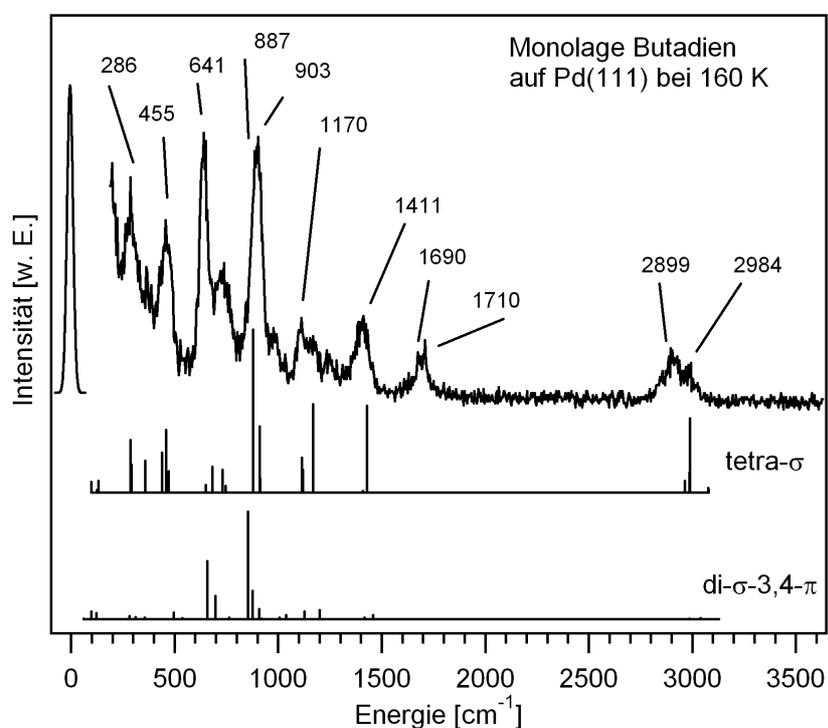


Abbildung 5.13: Experimentell gemessenes Monolagenspektrum nach Adsorption von 4 L H_2 und 10 L Butadien bei 90 K und kurzem Tempern bei 160 K. Zum Vergleich sind zwei DFT-Spektren für tetra- σ und di- σ -3,4- π adsorbiertes Butadien gezeigt (1/6 ML Bedeckung). (BREINLICH ET AL. 2007)

5.5 Butadienhydrierung auf Pd(111) und Pt(111)

| Schwingung | Experiment (cm ⁻¹) | DFT 1/6 ML tetra-σ-Mode (cm ⁻¹) |
|---|-----------------------------------|--|
| $\nu(\text{C-H})$ | 2900, 2984 | 3002 |
| $\delta(\text{CH}_2)+\nu(\text{C-C})$ | 1411 | 1430,1415 |
| $\rho(\text{CH}_2)$ | 1170 | 1170 |
| $\rho(\text{CH})+\nu(\text{C-C})$ | | 1123 |
| $\omega(\text{CH}_2)$ | 903 | 910 |
| $\rho(\text{CH}_2)$ | | 879 |
| $\tau(\text{CH}_2)+\omega(\text{CH}_2)$ | 941 | 653 |
| $\delta(\text{CCC})$ | | 470 |
| $\nu(\text{C-Pd})$ | 455 | 451 |

Tabelle 5.3: Zuordnung der Banden für das HREEL-Spektrum der Butadienmonolage auf Pd(111) aus Abbildung 5.13. Zum Vergleich sind die mittels DFT berechneten Werte für 1/6 ML tetra-σ adsorbiertes Butadien gegeben.

Kohlenstoffatomen liefert. Die $\nu(\text{CH})$ -Streckschwingung ist mit 2903 cm⁻¹ deutlich rotverschoben gegenüber dem Gasphasenwert von 3080 cm⁻¹. Dies deutet auf sp³-hybridisierte Kohlenstoffatome hin. Im Bereich von 1590-1600 cm⁻¹ ist keine Doppelbindungsschwingung mehr zu erkennen, so dass eine erste Vermutung auf tetra-σ gebundenes Butadien deutet. In der Tat stimmt das berechnete Spektrum für diese Geometrie hervorragend mit dem experimentellen Spektrum überein.⁴ Lediglich die Schwingung bei 1710 cm⁻¹ kann nicht erklärt werden. In diesem Bereich treten weder bei gasförmigen Butadien noch bei einem der anderen möglichen Adsorptionsmodi des Butadiens Schwingungen auf. Höchstwahrscheinlich handelt es sich um eine Carbonyl-Streckschwingung einer unbekanntes gasförmigen Komponente (möglicherweise CO) aus dem Restgas der UHV-Kammer. Tabelle 5.3. zeigt eine Zuordnung der Schwingungsmoden aus Experiment und Rechnung. Neben den schon erwähnten Schwingungen sind die *wagging-Moden* bei 903 und 641 cm⁻¹ noch sehr intensitätsstark, da sie eine hohe Dipolmomentänderung senkrecht zur Oberfläche besitzen. Die $\nu(\text{Pd-C})$ -Streckschwingung liegt bei 455 cm⁻¹. Die Intensitäten des berechneten Spektrums für eine di-σ-3,4-π-Adsorption sind sehr schwach, passen aber auch zu dem experimentellen Spektrum. Es ist zu vermuten, dass diese Spezies, insbesondere bei hohen Bedeckungen, als Minoritätsspezies auf der Oberfläche vorhanden ist.

TD- und HREEL-Spektren für Butadien auf Pt(111) sind schon in den Arbeiten von ZHAO UND KOEL (2004), AVERY UND SHEPARD (1986) und BERTOLINI ET AL. (1994) publiziert worden. Das TD-Spektrum gleicht dem von Pd(111). Bei 120 K findet eine Butadiendesorption aus

⁴ Bei den berechneten Spektren ist zu beachten, dass, bedingt durch den harmonischen Ansatz, die $\nu(\text{CH})$ -Streckschwingungen um ca. 100 cm⁻¹ überschätzt werden. Dies ist ein Problem, das in nahezu allen DFT-Arbeiten auftritt, da Anharmonizität beim Berechnen der Schwingungen nicht berücksichtigt wird. Siehe z.B. HAUBRICH (2007) und VALCÁRCEL ET AL. (2004)

5. Hydrierung von Butadien auf Pd- und Pt-Oberflächen

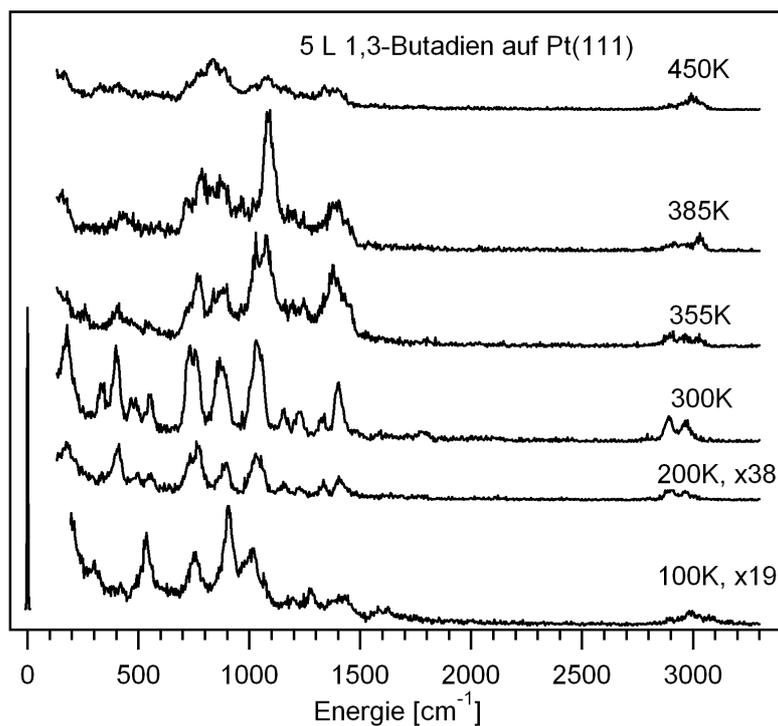


Abbildung 5.14: HREELS-Temperserie nach Adsorption von 5 L 1,3-Butadien auf Pt(111) bei 90 K. Die Oberfläche wurde jeweils kurz bei der angegebenen Temperatur getempert.

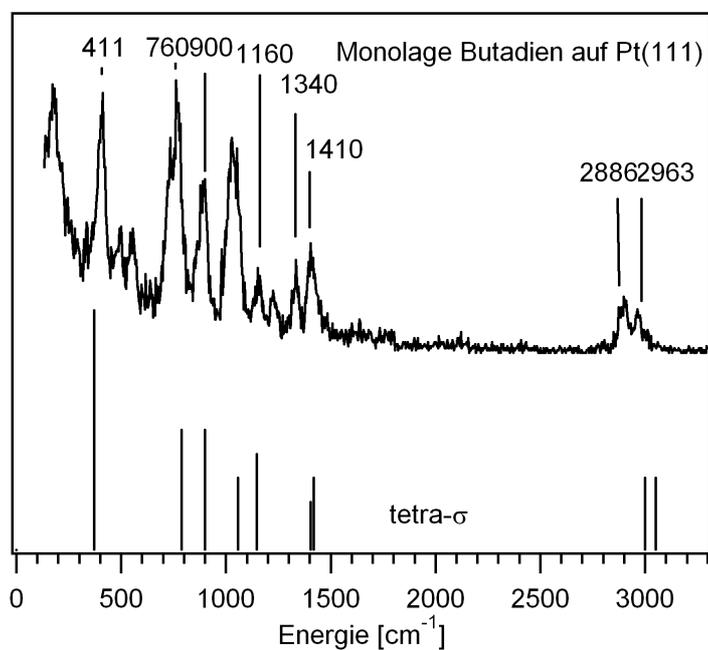


Abbildung 5.15: HREEL-Spektrum von einer Monolage Butadien auf Pt(111) zusammen mit den wichtigsten Banden eines mittels DFT berechneten Spektrums für tetra- σ adsorbiertes Butadien. DFT-Daten aus VALCÁRCEL ET AL. (2004).

| Schwingung | Experiment (cm ⁻¹) | DFT 1/6 ML tetra-σ-Mode (cm ⁻¹) |
|---------------------|-----------------------------------|--|
| ν(C-H) | 2886, 2963 | 3000,3050 |
| δ(CH ₂) | 1416 | 1418 |
| ρ(CH ₂) | 1160 | 1148 |
| ν(C-C) | 1036 | 1058 |
| χ(CH) | 896 | 900 |
| τ(CH ₂) | 760 | 788 |
| ν(C-Pt) | 411 | 370 |

Tabelle 5.4: Zuordnung der Schwingungen aus dem experimentellen und dem berechneten Monolagenspektrum für Butadien auf Pt(111) in Abbildung 5.15.

der Multilage statt, während das auf der Oberfläche chemisorbierte Butadien schrittweise bei Temperaturen ab 400 K dehydriert. Anschließend konnte mittels AES eine größere Kohlenstoffdeposition auf der Oberfläche beobachtet werden. Eine Desorption von Buten oder Butan konnte auf Pt(111) nicht beobachtet werden. Die HREELS-Messungen der genannten Autoren wurden in der eigenen Apparatur reproduziert. Abbildung 5.14 zeigt eine Temperserie nach Adsorption von 5 L Butadien auf Pt(111). Das Spektrum bei 100 K ähnelt wieder der kondensierten Phase von Butadien und stammt von der Butadienmultilage. Zwischen 200 und 300 K sind Spektren zu sehen, die von der chemisorbierten Monolage stammen. Bei höheren Temperaturen setzt der Zerfall der Moleküle ein. Die Spektren vereinfachen sich und zeigen eine Mischung verschiedener Kohlenwasserstofffragmente.

Das Monolagenspektrum sieht qualitativ anders aus als das Multilagenspektrum, aber auch anders als das Monolagenspektrum auf Pd(111). Es weist jedoch wiederum einige für tetra-σ adsorbiertes Butadien charakteristische Signale auf. Die ν(CH)-Schwingung ist wieder um ca. 150 cm⁻¹ rotverschoben und im Bereich von 1500-1600 cm⁻¹ ist keine ν(C=C)-Streckschwingung zu sehen. Dies deutet wieder auf eine sp³-Hybridisierung der Kohlenstoffatome und das Fehlen der Doppelbindungen hin. In die Vergrößerung des Monolagenspektrums in Abbildung 5.15 sind die wichtigsten Banden des theoretisch berechneten Spektrums für tetra-σ adsorbiertes Butadien auf Pt(111) eingezeichnet. Es besteht wieder eine hohe Übereinstimmung, nur die ν(CH)-Schwingungen sind wieder überschätzt. In den DFT-Rechnungen ist der tetra-σ-Adsorptionsmodus mit -160 kJ/mol auch auf Pt(111) der stabilste Modus. Es folgt der gleiche Trend wie auf Pd(111): Die 1,4-di-σ-2,3-π- und 1,2-di-σ-3,4-π-Moden sind mit -150 bzw. -140 kJ/mol etwas weniger stabil und di-π- bzw. di-σ-Moden sind mit -120 und -89 kJ/mol deutlich schwächer gebunden. Tabelle 5.4. zeigt eine Zuordnung der einzelnen Schwingungen. Auffällig ist die ν(C-Pt)-Schwingung, die mit 411 cm⁻¹ ca. 40 cm⁻¹ niedriger als die entsprechende ν(C-Pd)-Schwingung liegt.

5. Hydrierung von Butadien auf Pd- und Pt-Oberflächen

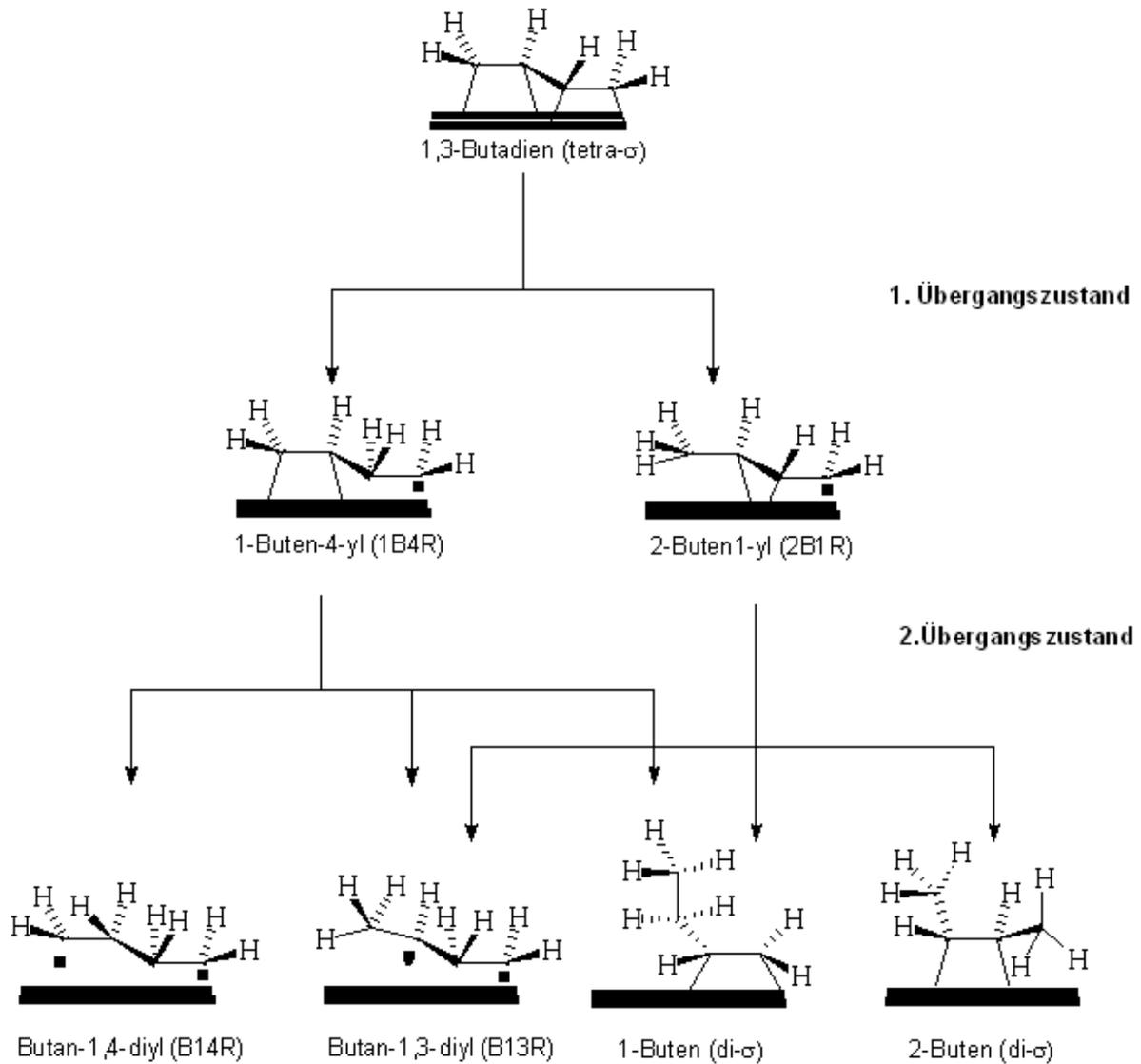


Abbildung 5.16: Allgemeine Reaktionswege zur Hydrierung von 1,3-Butadien über einen Horiuti-Polyani-Mechanismus. Die Reaktion verläuft zweistufig, entweder über 1-Buten-4-yl oder über 2-Buten-1-yl als Zwischenstufe. Die Oberfläche ist mit Wasserstoff vorbelegt, der dissoziiert adsorbiert ist, wobei die einzelnen Wasserstoffatome in dreifach koordinierten Muldenplätzen liegen.

5.5 Butadienhydrierung auf Pd(111) und Pt(111)

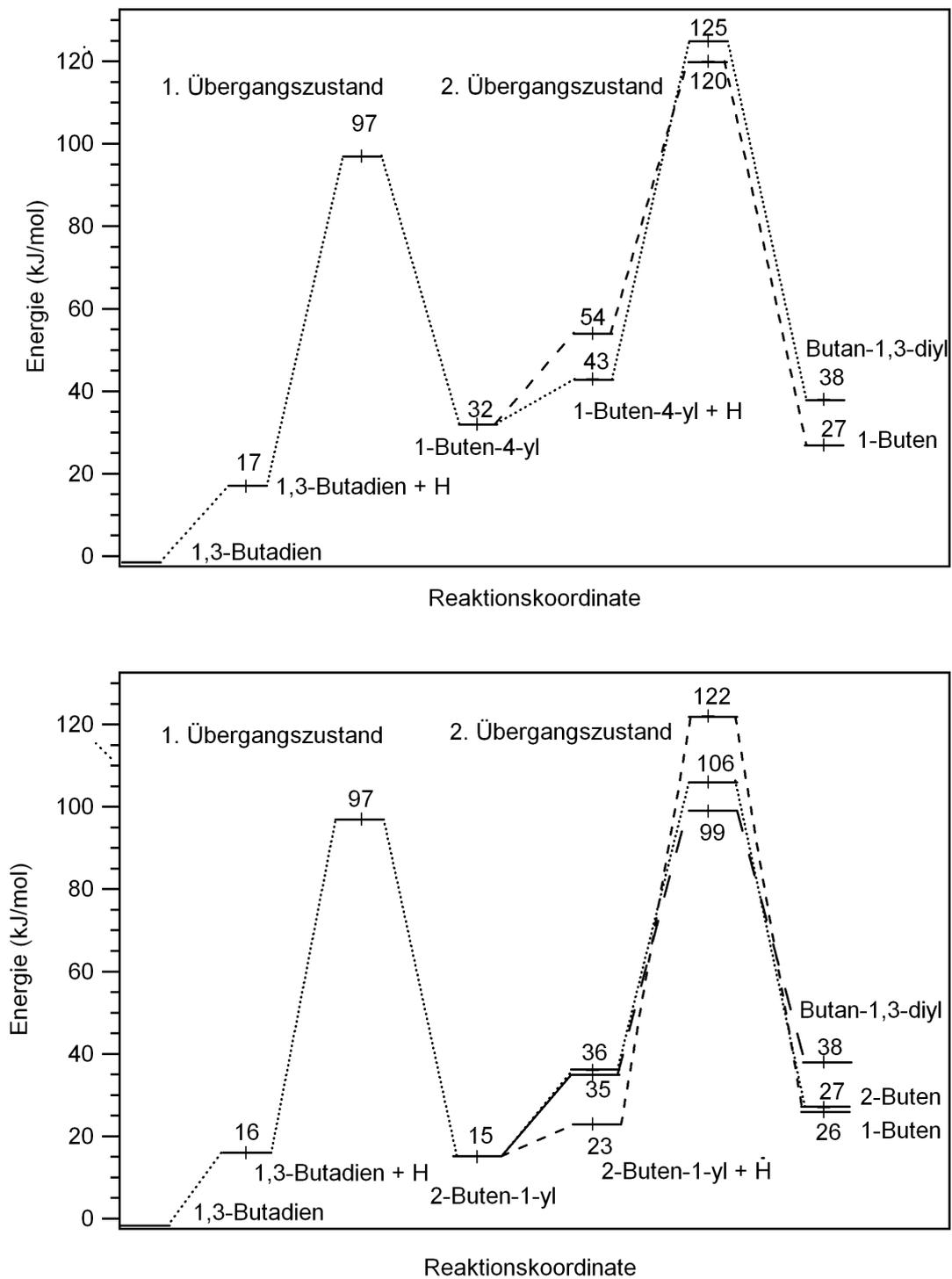


Abbildung 5.17: Energieprofile für die Butadienhydrierung auf Pt(111). Es wird von tetra- σ -adsorbiertem Butadien ausgegangen. Die Zwischenstufen sind jeweils 1-Buten-4-yl (oben) und 2-Buten-1-yl (unten). Im 2. Übergangszustand sind die Energiedifferenzen zwischen Zuständen, die zu Buten und zu Butanradikalen führen, sehr ähnlich. Nach Daten aus VALCÁRCEL ET AL. (2005).

5. Hydrierung von Butadien auf Pd- und Pt-Oberflächen

Es zeigt sich aus diesem kombinierten Ansatz aus DFT und Experiment, dass Butadien sowohl auf Pd(111) als auch auf Pt(111) in einer tetra- σ Konfiguration adsorbiert ist und auf beiden Oberflächen ähnliche Adsorptionsenergien besitzt. Die Adsorptionsgeometrie auf Pd(111) ähnelt mehr der Gasphasengeometrie des Butadiens, während das Molekül auf Pt(111) stärker verzerrt wird. Das zeigt sich auch bei einer Zerlegung der Adsorptionsenergie in ihre einzelnen Komponenten (VALCÁRCEL ET AL. 2004). Die Adsorptionsenergie besteht aus der Verzerrungsenergie des Moleküls, der Verzerrungsenergie der Oberfläche und der Wechselwirkungsenergie zwischen Molekül und Oberfläche. Die Verzerrungsenergie für das Molekül ist auf Pt(111) deutlich höher als auf Pd(111), was allerdings auch durch eine höhere Wechselwirkungsenergie mit der Oberfläche kompensiert wird. Nach Summation der Einzelkomponenten resultiert dann eine sehr ähnliche Adsorptionsenergie für beide Moleküle. Die NEXAFS-Messungen von BERTOLINI ET AL. (1996) wurden damals anders interpretiert. Demnach ist Butadien auf Pd(111) di- π gebunden und auf Pt(111) tetra- σ gebunden. Dies ist aber lediglich eine Überinterpretation der Daten unter der Annahme, dass es nur diese beiden Möglichkeiten in ihrer Reinform gibt. In der Tat zeigen die NEXAFS-Spektren einen höheren π -Bindungsgrad für das Molekül auf Pd(111). Letztlich entspricht dies aber einem tetra- σ -Modus mit einer geringeren Molekülverzerrung. Das Hauptargument für die bessere Selektivität der Pd(111)-Oberfläche war in dieser Arbeit die größere Energiedifferenz zwischen der Adsorption von Butadien und Buten auf Pd(111). Demnach wird das Buten dann schneller von Butadien verdrängt und daher nicht zu Butan weiterhydriert. Dieses Argument ist allerdings aus zweierlei Gründen problematisch: Zum einen gilt es nur unter thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen, die sich, wenn überhaupt, nur in einem Satzreaktor unter höherem Druck finden lassen. Bei TDS-Experimenten wird durch die ständig steigende Temperaturrampe weit vom thermodynamischen Gleichgewicht entfernt gearbeitet. Insbesondere ist die Gasphasenkonzentration aller Spezies null, da alle Desorptionsprodukte sofort abgepumpt werden und es zu keiner Readsorption kommen kann. Die Adsorption des Butadiens und die Reaktion und Desorption sind im TDS-Experiment im Gegensatz zum Reaktor zwei nacheinander ablaufende Prozesse. Zum anderen haben die Rechnungen und Experimente gezeigt, dass die Differenz der Adsorptionsenergien von Butadien und Buten auf beiden Oberflächen sehr ähnlich sind und daher nur sehr bedingt die stark unterschiedliche Selektivität erklären können.

Daher wurden von VALCÁRCEL ET AL. (2005) in einer weiteren theoretischen Arbeit mögliche Reaktionspfade und Übergangszustände für die Butadienhydrierung auf Pd(111) und Pt(111) berechnet. Durch die unterschiedliche energetische Lage der Übergangszustände kann die höhere Selektivität der Pd(111)-Oberfläche erklärt werden. Zur Bestimmung der Reaktionspfade wurde DFT hier mit der *nudged elastic band method*⁵ kombiniert. Als Mechanismus wurde der bereits beim Ethen beschriebene *Horiuti-Polanyi-Mechanismus* verwendet. Abbildung

5 Bei der *nudged elastic band method* werden durch lineare Interpolation zwischen einem Ausgangs- und einem Endzustand mehrere Zwischenbilder erzeugt. Jedes dieser Bilder wird in einem Hyperraum senkrecht zur Reaktionskoordinate, d.h. der Verbindungslinie zwischen den Bildern, optimiert. Dadurch wird der Pfad der minimalen Energie gefunden, auf dem dann auch der Übergangszustand liegt. Siehe auch VALCÁRCEL ET AL. (2005).

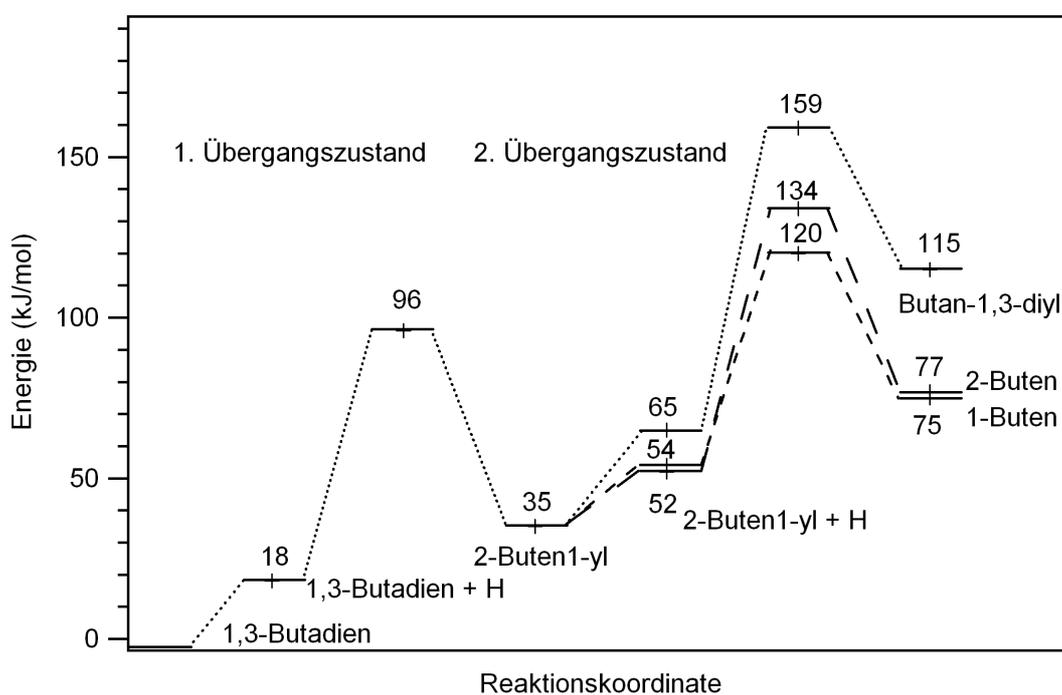
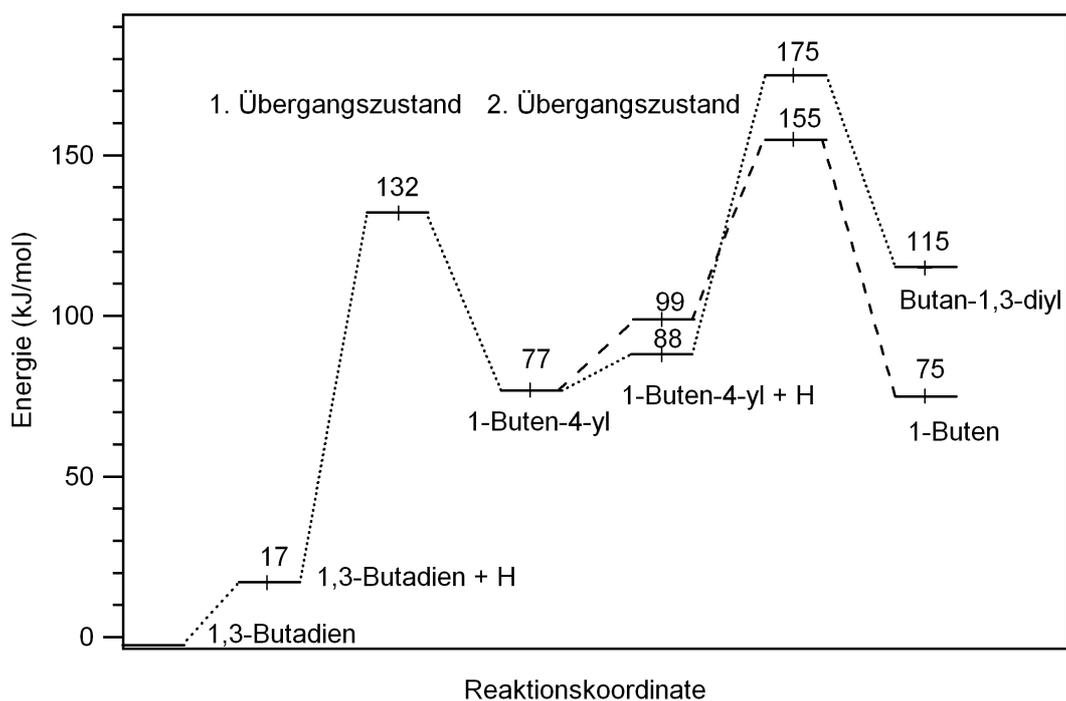


Abbildung 5.18: Energieprofile für die Butadienhydrierung auf Pd(111). Es wird von tetra- σ -adsorbiertem Butadien ausgegangen. Die Zwischenstufen sind jeweils 1-Buten-4-yl (oben) und 2-Buten1-yl (unten). Im 2. Übergangszustand sind die Energiedifferenzen zwischen Zuständen, die zu Buten führen, deutlich niedriger als solche, die zu Butanradikalen führen. Nach Daten aus VALCÁRCEL ET AL. (2005).

5. Hydrierung von Butadien auf Pd- und Pt-Oberflächen

5.16 zeigt den Reaktionsmechanismus. Der Ausgangszustand der Reaktion ist tetra- σ -gebundenes Butadien, das zusammen mit atomarem Wasserstoff koadsorbiert ist. Die Wasserstoffatome besetzen auf Platin und Palladium dreifach koordinierte Muldenplätze. Der erste Reaktionsschritt besteht in der Addition eines Wasserstoffatoms entweder an einem der terminalen Kohlenstoffatome oder an einem der mittleren Kohlenstoffatome. Ersteres führt zur Entstehung eines 2-Buten-1-yl-Radikals (2B1R)⁶, letzteres zur Entstehung eines 1-Buten-4-yl-Radikals (1B4R). Der Übergangszustand besteht jeweils aus einem aktivierten Komplex, in dem eine Dreizentrenbindung M-C-H vorliegt. Es kommt zu einem konzertierten Prozess, in dem gleichzeitig die Metall-Kohlenstoff-Bindung gelöst wird und die Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung geknüpft wird. Die Längen dieser drei Bindungen im Übergangszustand sind ein Maß dafür, ob der Übergangszustand eher eduktähnlich ist (früh auf der Reaktionskoordinate) oder eher produktähnlich ist (spät auf der Reaktionskoordinate). Im vorliegenden Fall ist der erste Reaktionsschritt hin zu einer radikalischen Zwischenspezies immer sowohl früh als auch endotherm. Ausgehend von 1-Buten-4-yl als Zwischenstufe gibt es nun drei Möglichkeiten zur Addition des zweiten Wasserstoffatoms. Addition an das radikalische C1-Atom führt zu Entstehung von 1-Buten, Addition an das C3-Atom führt zu Butan-1,4-diyl (B14) und Addition an das C4-Atom führt zu Butan-1,3-diyl (B13). Diese beiden letzteren diradikalischen Spezies sind direkte Vorläufer des Butanmoleküls, da die weitere Addition von zwei Wasserstoffatomen an die beiden Kohlenstoffradikale exotherm ist und nahezu keine Aktivierungsbarriere hat. Das 1-Buten reagiert nicht weiter, da seine Desorptionsenergie deutlich geringer ist als die Aktivierungsenergie für eine mögliche Weiterreaktion. Mit 2-Buten-1-yl als Zwischenstufe gibt es wiederum drei Möglichkeiten zur Weiterreaktion: Es kann entweder 1-Buten, 2-Buten oder Butan-1,3-diyl gebildet werden. Der Reaktionsmechanismus für die zweite Wasserstoffaddition ist analog zu dem der ersten. Es handelt sich wieder um einen aktivierten Dreizentrenkomplex aus Metall, Kohlenstoff- und Wasserstoffatom. Übergangszustände, die zu Molekülen mit geschlossener Elektronenkonfiguration führen, also zu 1-Buten oder 2-Buten sind späte Übergangszustände, während solche die zu radikalischen Butanspezies führen, frühe Übergangszustände sind.⁷

Die genaue Selektivität der beiden Oberflächen ergibt sich nun aus der relativen Lage der Übergangszustände. Die Abbildungen 5.17 und 5.18 zeigen die Energieprofile beider Reaktionswege jeweils für Pt(111) und Pd(111). Den Ausgangszustand in den Diagrammen bildet jeweils tetra- σ adsorbiertes Butadien und atomar adsorbierter Wasserstoff, die noch unendlich weit voneinander entfernt sind. Der nächste Schritt ist die Koadsorption beider Spezies, was in Folge von repulsiven Wechselwirkungen zu einem Energieanstieg von ca. 17 kJ/mol führt. Auf Pt(111) hat der erste Übergangszustand sowohl für 1B4R als auch für 2B1R eine Aktivierungsenergie von 97 kJ/mol, so dass beide Moleküle in gleicher Menge gebildet werden. Auf Pd(111) ist der erste Übergangszustand für 1B4R mit 132 kJ/mol deutlich höher, so dass hier bevorzugt 2B1R gebildet wird. Auf beiden Oberflächen ist der erste

6 Zur Nomenklatur der Zwischenprodukte: Die Ziffer vor dem B gibt die Position der Doppelbindung an, während die Ziffer(n) vor dem R die radikalischen Kohlenstoffatome angeben. Vgl. Abbildung 5.16

7 Eine genaue Tabellierung der Geometrien sämtlicher Übergangszustände findet sich in VALCÁRCEL ET AL. (2005), während die Edukt- und Produktgeometrien in VALCÁRCEL ET AL. (2005) aufgeführt sind.

Reaktionsschritt endotherm, auf Pd(111) sogar deutlicher als auf Pt(111). Die Selektivität der Oberfläche wird dann im zweiten Übergangszustand bestimmt. Auf Pt(111) liegen die Aktivierungsbarrieren, die jeweils zu B13R, 1B und 2B führen, nur wenige kJ/mol auseinander, wobei B13R sogar die niedrigste Barriere hat. Dadurch wirkt Pt(111) deutlich unselektiver. Auf Pd(111) ist der Übergangszustand, der zu 1B führt, der niedrigste mit einem Abstand von 39 bzw. 20 kJ/mol zu den Übergangszuständen, die zu B13R führen. Dieser zweite Reaktionsschritt ist auf Pt(111) leicht und auf Pd(111) stark endotherm. Bildet man nun eine Gesamtselektivität aus jeweils beiden Reaktionswegen und Übergangszuständen kommt man zu folgender Produktverteilung: Butan > 1-Buten > 2-Buten für Pt(111) und 1-Buten > 2-Buten > Butan für Pd(111). Dies stimmt sowohl mit den UHV- als auch mit den Reaktionsexperimenten überein. Die Frage, warum die Übergangszustände auf den beiden Oberflächen unterschiedlich stabilisiert werden, lässt sich durch die elektronische Struktur der Oberflächen beantworten. Projektionen der LDOS für B13R und 1B auf Pd(111) und Pt(111) zeigen, dass es bei der Wechselwirkung der C_{p_z} -Orbitale mit dem d_z^2 -Band zu einer Aufspaltung in bindende und antibindende Zustände kommt. Da der d-Bandschwerpunkt von Pd(111) höher als der von Pt(111) liegt und das Pd 4d-Band insgesamt kompakter ist, kommt es zu einer unterschiedlichen Stabilisierung beider Spezies auf den beiden Oberflächen. Da die Geometrie der Oberflächen gleich ist, lässt sich die Selektivität alleine durch die elektronische Struktur und die damit verbundene Fähigkeit zur Stabilisierung unterschiedlicher Übergangszustände beschreiben.

Ein Vergleich mit TDS- und HREELS-Experimenten auf Pd(110) (KATANO ET AL. 2002, 2003) zeigt jedoch sehr deutlich, dass der Reaktionsmechanismus struktursensitiv ist. Das Butadien ist auf Pd(110) di- π -gebunden. Dabei hat das Molekül eine trans-Konfiguration und die Doppelbindungen sind jeweils mit einem benachbarten Pd-Atom koordiniert. Genau wie in Reaktionsexperimenten zeigt die Pd(110)-Oberfläche auch unter UHV-Bedingungen eine höhere Reaktivität als die (111)-Oberfläche. Buten desorbiert reaktionslimitiert schon bei ca. 200 K, während verbleibendes Butadien bei Temperaturen von 270 bis 500 K schrittweise dehydriert wird. Gezielt adsorbiertes Buten desorbiert bereits bei 170 K. Hydrierung tritt erst bei hohen Bedeckungen auf, da die Adsorptionsgeometrien bedeckungsabhängig sind und erst bei hohen Bedeckungen eine schwach gebundene π -Spezies vorhanden ist, die als die reaktive Spezies identifiziert werden konnte. Hier existieren deutliche Analogien zur Ethenadsorption. Im Vergleich mit den Experimenten auf Pd(111) wird deutlich, dass es ausgehend von unterschiedlichen Ausgangsgeometrien wahrscheinlich eine ganze Reihe von Reaktionspfaden zur selektiven Hydrierung gibt und dass aus der Adsorptionsgeometrie des Moleküls nicht zwangsläufig auf die Reaktivität und Selektivität der Oberfläche geschlossen werden kann. Welcher Mechanismus bevorzugt abläuft, hängt dann von der Geometrie und der elektronischen Struktur der Oberfläche ab. Hier zeigt sich wiederum eine Analogie zum Ethen, das unter UHV-Bedingungen in seinem stabilsten Adsorptionsmodus vorliegt, der di- σ -Geometrie. Bei hohen Drücken ist diese Spezies jedoch nur passiv auf der Oberfläche vorhanden und das reaktive Molekül ist eine schwach π -gebundene, unter UHV-Bedingungen nicht existente, Spezies.

5. Hydrierung von Butadien auf Pd- und Pt-Oberflächen

Es ist daher wichtig, die Ergebnisse aus den UHV-Experimenten auch experimentell auf Reaktionsversuche unter höheren Drücken zu übertragen. Dazu existieren zwei Arbeiten von SILVESTRE-ALBERO ET AL. (2005, 2007), in denen die Butadienhydrierung auf Pd(111) und Pd(110) bei Drücken von 10 mbar mit GC und IRAS untersucht wurde. Sie zeigen ebenfalls, dass die Aktivität und die Selektivität Buten/Butan von Pd(110) höher ist als die von Pd(111). Nach Ablauf der Reaktion finden sich jedoch auf beiden Oberflächen Kohlenstoff und einfache Kohlenwasserstoffverbindungen, die über eine längere Zeit hinweg die Oberfläche deaktivieren. Mit IRAS konnten allerdings während der Reaktion keine Oberflächenspezies identifiziert werden, so dass unklar bleibt, welche Spezies unter diesen Bedingungen die reaktive ist.

Die Ergebnisse der Adsorptions- und Reaktionsexperimente mit Butadien auf Pd(111) und Pt(111) lassen sich also folgendermaßen zusammenfassen: Das Butadien ist auf beiden Oberflächen ähnlich stark mit ca. 160 kJ/mol gebunden. Es besitzt einen tetra- σ -Adsorptionsmodus mit einer trans-Konfiguration des Moleküls. Dabei ist das Molekül auf Pt(111) stärker gegenüber der Gasphasengeometrie verzerrt als auf Pd(111). Während auf Pt(111) nur ein Zerfall durch schrittweise Dehydrierung in Oberflächenkohlenstoff und Wasserstoff stattfindet, ist auf Pd(111) eine Hydrierung des Butadiens unter UHV-Bedingungen möglich. Dabei ist die Selektivität zu Buten fast vollständig und es entsteht kein Butan. Als konkurrierender Prozess findet jedoch auch auf Pd(111) ein Zerfall eines Teiles der Moleküle in Kohlenstoff und Wasserstoff statt. Die Hydrierung ist reaktionslimitiert und findet bei einer Temperatur von 230 K statt. Das gebildete Buten verläßt dabei sofort durch Desorption die Oberfläche. Die unterschiedliche Selektivität von Pt(111) und Pd(111) läßt sich durch die unterschiedliche Stabilisierung der jeweiligen Übergangszustände durch die Oberflächen erklären. Da die Geometrie beider Oberflächen gleich ist, sind dafür elektronische Effekte verantwortlich. Das etwas kompaktere, höher liegende 4d-Band des Pd gegenüber dem 5d-Band des Pt scheint hier der ausschlaggebende Faktor zu sein. Ein Vergleich mit Pd(110) zeigt, dass die Reaktion struktursensitiv ist und auch mit einer anderen Ausgangsgeometrie des Moleküls funktioniert. Auch hier findet aber Zerfall als Konkurrenzreaktion statt. Während im UHV unter TDS-Bedingungen die Stabilisierung der Übergangszustände sicher der entscheidende Faktor der Selektivität ist, gilt jedoch unter Reaktionsbedingungen gleichzeitig immer noch das oft angeführte Argument, dass die geringere Adsorptionsenergie des Butens wichtig für die Selektivität ist. Im UHV führt sie zu einer sofortigen Desorption des gebildeten Butens und unter höheren Drücken verlangsamt sie eine Readsorption von Buten und verhindert damit beide Male eine Weiterreaktion des Moleküls. Diese kann jedoch nicht vollständig verhindert werden, so dass bei hohen Umsätzen in Satzreaktoren die Selektivität der Katalysatoren einbricht. Im Folgenden soll gezeigt werden, wie durch Legierung der beiden Oberflächen mit Zinn die Reaktivität verändert werden kann und die unerwünschte Nebenreaktion der Verkokung durch Butadienzerfall unterdrückt werden kann.

5.6 Butadienhydrierung auf PtSn/Pt(111)-Legierungen

Die PtSn/Pt(111)-Oberflächenlegierungen eignen sich als gut charakterisierte und hochgeordnete Monolagenlegierungen hervorragend, um die Auswirkungen von Zusammensetzung, Struktur und elektronischen Eigenschaften der Oberfläche auf die Adsorption und Reaktivität zu untersuchen. TDS-Experimente zu Adsorption und Reaktion von Butadien auf der Pt₂Sn/Pt(111)-Oberfläche mit einer ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Überstruktur und der Pt₃Sn/Pt(111)-Oberfläche mit einer p(2×2)-Überstruktur sind in der Literatur schon bekannt (ZHAO ET AL. 2004, 2005). Es gibt jedoch noch keine schwingungsspektroskopischen Daten, die Rückschlüsse auf die Adsorptionsgeometrien des Butadiens zulassen.

Tabelle 5.5 zeigt eine Zusammenfassung dieser TDS-Experimente im Vergleich mit der reinen Pt(111)-Oberfläche. Vor der Adsorption des Butadiens bei jeweils 100 K wurden bei gleicher Temperatur unterschiedliche Dosen (0-0,5 ML) von atomarem Wasserstoff adsorbiert. Während des Heizens wurden die Massen m/e=54 (Butadien), m/e=56 (Buten) und m/e=58 (Butan) aufgezeichnet. Wie schon beschrieben, zerfällt Butadien auf der reinen Pt(111)-Oberfläche durch schrittweise Dehydrierung bei 400 - 700 K zu Kohlenstoff und Wasserstoff. Es kommt zu keiner Desorption von Buten oder Butan. Das Butadien-Desorptionssignal bei 120 K stammt auf allen Oberflächen immer von in der Multilage gebundenem Butadien. Auf den beiden Legierungsoberflächen ändert sich die Reaktivität nun deutlich. Auf der Pt₃Sn/Pt(111)-Oberfläche desorbieren Teile der Butadienmonolage bei 330 K, während bei 351 K Buten von der Oberfläche desorbiert. Das Mengenverhältnis dieser beiden Spezies hängt entscheidend von der Wasserstoffvorbelegung der Oberfläche ab. Wurde kein Wasserstoff adsorbiert, dann findet nahezu keine Hydrierung statt und große Teile des Butadiens desorbieren bei 330 K. Bei einer Koadsorption von 0,5 ML Wasserstoff findet fast ausschließlich Hydrierung statt. Butan konnte bei keinem Experiment detektiert werden, so dass die Hydrierung auch hier sehr selektiv erfolgt. Unabhängig von der Wasserstoffvorbelegung findet immer auch ein Zerfall von Teilen der Butadienmonolage statt, so dass nach dem TDS-Experiment mittels AES Kohlenstoff auf der Oberfläche detektiert werden kann. Gegenüber der reinen Pt(111)-Oberfläche fällt die Menge allerdings deutlich geringer aus. Erst mit der höheren Zinnkonzentration der Pt₂Sn/Pt(111)-Oberfläche wird dieser Reaktionsweg dann vollständig unterdrückt. Das Butadien ist hier schwächer gebunden, es findet schon eine Desorption bei 275 K statt. Auch die Aktivierungsbarriere für die Hydrierung liegt nun niedriger, die Butendesorption findet bei 280 - 350 K statt. Das Verhältnis von Butadien- zu Butendesorption wird wieder entscheidend durch die Vorbelegung der Oberfläche mit Wasserstoff bestimmt. Insgesamt ist die Pt₂Sn/Pt(111)-Oberfläche weniger reaktiv als die Pt₃Sn/Pt(111)-Oberfläche, dafür aber selektiver, da der Zerfall hier weitestgehend unterdrückt ist. Die Tabelle zeigt auch die nach Redhead gewonnenen Desorptionsenergien. Geht man davon aus, dass die Butendesorption wieder reaktionslimitiert stattfindet, ist die Desorptionsenergie ein gutes Maß für die Aktivierungsbarriere der Hydrierung. Die folgenden HREELS-Experimente werden diese Annahme bestätigen.

Ziel dieser Experimente ist es nun wieder, den Zusammenhang zwischen

5. Hydrierung von Butadien auf Pd- und Pt-Oberflächen

| Oberfläche | T _{Desorption} Butadien[K] | E _{Desorption} [kJ/mol] | T _{Desorption} Buten [K] | E _{Aktivierung} [kJ/mol] | Kohlenstoff- abscheidung |
|---|--|-------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------|
| Pt(111) | 135 | 32 | ----- | ----- | ja |
| Pt ₃ Sn/Pt(111) p(2×2) | 135, 330 | 32, 88 | 351 | 91 | ja |
| Pt ₂ Sn/Pt(111) (√3×√3)R30° | 121, 275 | 32, 75 | 282, 348 | 72,90 | nein |

Tabelle 5.5: Zusammenfassung der TDS-Daten für Butadienhydrierung auf PtSn/Pt(111)-Oberflächenlegierungen im Vergleich mit Pt(111). Es sind die Desorptionsenergien für Butadien und Buten, sowie die nach Readhead berechneten Aktivierungsbarrieren angegeben. Nach Daten aus ZHAO ET AL. (2004, 2005)

Adsorptionsgeometrie, Bindungsstärke und Reaktivität zu untersuchen. Dazu wurden auf beiden Legierungsoberflächen jeweils 5 L Butadien bei 100 K adsorbiert. Dies entspricht einer Multilagenbedeckung der Oberflächen. Anschließend wurden die Oberflächen schrittweise kurz auf die angegebenen Temperaturen geheizt und danach zur Aufnahme der Spektren wieder auf 100 K abgekühlt. Der obere Teil von Abbildung 5.19 zeigt die Serie für die Pt₂Sn/Pt(111)-Oberfläche. Bei 100 K ist wieder das Multilagenspektrum des Butadiens zu sehen, das genau wie auf Pt(111) und Pd(111) dem Gasphasenspektrum gleicht. Nach Tempern auf 200 K desorbiert die Multilage und das Spektrum zeigt die Butadienmonolage. Qualitativ sieht das Monolagenspektrum deutlich anders als das Multilagenspektrum aus. Eine genaue Diskussion wird weiter unten erfolgen. In den weiteren Temperschritten ändert sich die Form des Spektrums nicht. Lediglich die Intensität verringert sich, da die Anzahl an Butadienmolekülen auf der Oberfläche abnimmt, da diese entweder desorbieren oder hydriert werden. Es sind keinerlei Anzeichen für die Entstehung neuer Spezies wie Buten oder Zerfallsprodukte des Butadiens zu erkennen, so dass auch hier die Schwingungsspektren bestätigen, dass es sich bei der Hydrierung um einen reaktionslimitierten Prozess handelt. Bei noch höheren Temperaturen erhält man wieder die reine Legierungsoberfläche.

Im unteren Teil von Abbildung 5.19 ist eine unter gleichen Bedingungen aufgenommene Temperserie für die Pt₃Sn/Pt(111)-Oberfläche gezeigt. Bei 100 K ist wieder die gasphasenähnliche Multilage zu erkennen. Im nächsten Temperschnitt verändert sich das Spektrum nur sehr wenig. Nach der Desorption der Multilage ist die Butadienmonolage zu erkennen, deren Spektrum sehr dem der Multilage ähnelt. In dem Bereich bis 350 K, in dem die Hydrierung stattfindet, ist wieder keine Änderung im Spektrum zu sehen, d.h. auch hier liegt eine Reaktionslimitierung vor und es entstehen keine neuen stabilen Oberflächenspezies. Lediglich die Intensität nimmt wieder in dem Maße ab, in dem Butadien verbraucht wird. Oberhalb von 400 K kommt es dann zu einem Zerfall des verbliebenen Butadiens. Zu einer genauen Analyse der Butadienmonolage sind in Abbildung 5.20 jeweils die Monolagenspektren für Butadien auf Pt(111), Pt₂Sn/Pt(111) und Pt₃Sn/Pt(111)

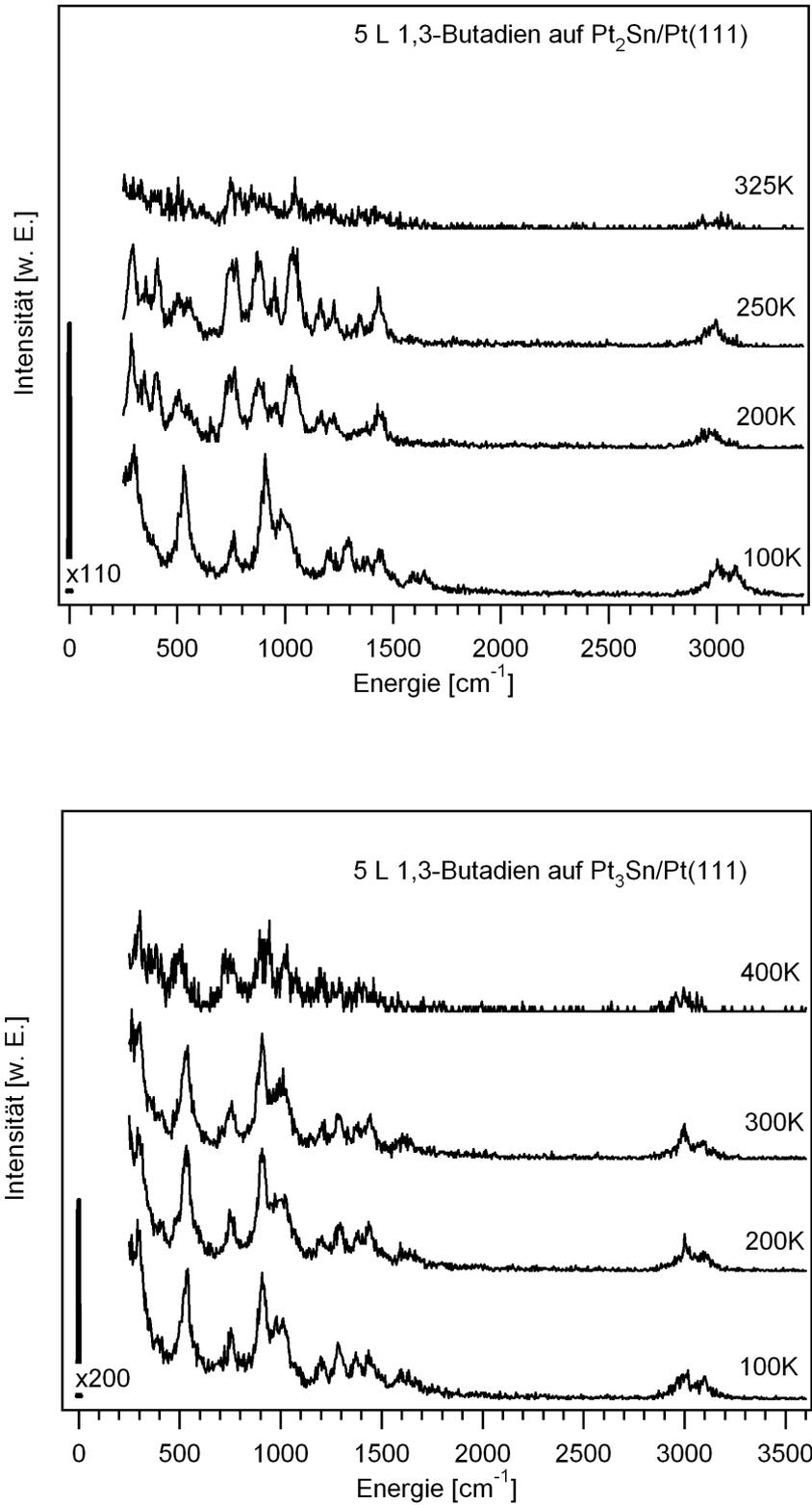


Abbildung 5.19: HREELS-Temperserien nach Adsorption von 5 L Butadien auf einer Pt₂Sn/Pt(111)-Oberfläche mit einer $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur (oben) und auf einer Pt₃Sn/Pt(111)-Oberfläche mit einer $p(2\times 2)$ -Überstruktur (unten).

5. Hydrierung von Butadien auf Pd- und Pt-Oberflächen

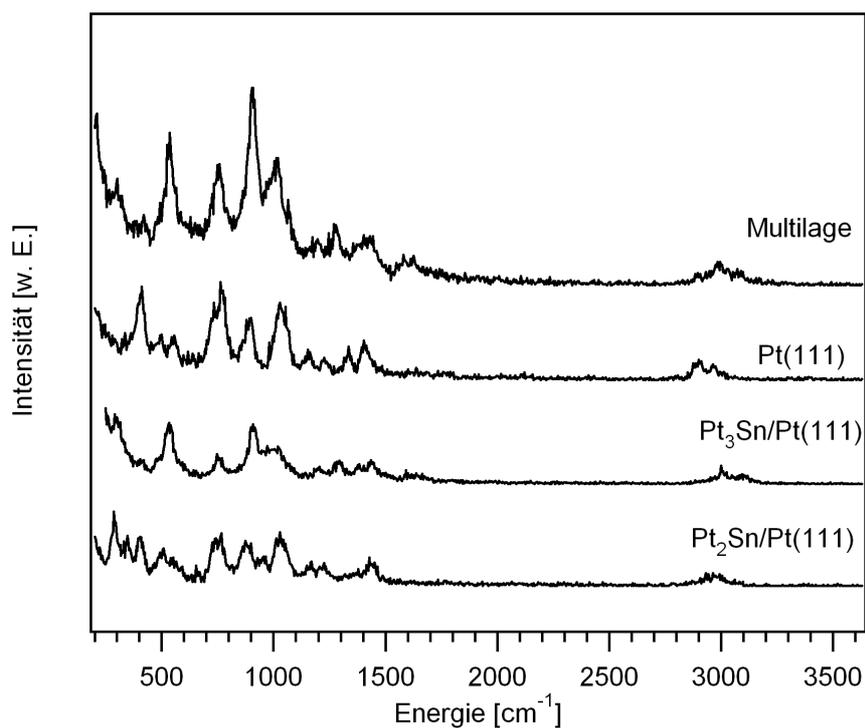


Abbildung 5.20: Vergleich der Butadien-Monolagenspektren auf Pt(111), Pt₂Sn/Pt(111), Pt₃Sn/Pt(111) und dem Multilagenspektrum als Gasphasenreferenz.

| Schwingung | Pt(111) | Pt ₂ Sn/Pt(111) | Pt ₃ Sn/Pt(111) | Multilage |
|-----------------------|------------|----------------------------|----------------------------|-------------|
| $\nu(\text{C-H})$ | 2886, 2963 | 2936, 2984 | 3000, 3097 | 3085, 2992, |
| $\nu(\text{C=C})$ | | | 1601 | 1590 |
| $\delta(\text{CH}_2)$ | 1416 | 1428 | 1430 | 1420 |
| $\delta(\text{CH})$ | | | 1296 | 1282 |
| $\rho(\text{CH}_2)$ | 1160 | 1165 | | |
| $\gamma(\text{CH})$ | | | 1012 | 1014 |
| $\nu(\text{C-C})$ | 1036 | 1030 | | 1197 |
| $\omega(\text{CH}_2)$ | | | 907 | 908 |
| $\chi(\text{CH})$ | 896 | 890 | | |
| $\tau(\text{CH}_2)$ | 760 | 758 | 754 | 754 |
| $\nu(\text{C-Pt})$ | 411 | 405 | | |

Tabelle 5.6: Zuordnung und Vergleich der Schwingungen von einer Monolage Butadien, jeweils adsorbiert auf Pt(111), Pt₂Sn/Pt(111), Pt₃Sn/Pt(111). Als Gasphasenreferenz ist das Multilagenspektrum gezeigt. Alle Wellenzahlen sind in cm⁻¹ angegeben.

zusammengestellt. Zum Vergleich ist noch ein Multilagenspektrum dargestellt, das als Gasphasenreferenz gelten soll. Auffällig sind auf den ersten Blick die sehr starke Ähnlichkeit des Pt₃Sn/Pt(111)-Spektrums mit dem Multilagenspektrum und des Pt₂Sn/Pt(111)-Spektrums mit dem Pt(111)-Spektrum. Abweichungen gibt es jeweils nur bei der exakten Lage der $\nu(\text{C-H})$ -Streckschwingungen. Dies ist analytisch sehr wertvoll, da die Verschiebung dieser Schwingung, wie schon beim Ethen gezeigt, ein Maß für den Hybridisierungsgrad der Kohlenstoffatome ist und damit wertvolle Hinweise auf die Adsorptionsgeometrie gibt. Tabelle 5.6 zeigt einen Vergleich der Schwingungsmoden.

Für Pt₂Sn/Pt(111) liegen die $\nu(\text{C-H})$ -Streckschwingungen mit Werten von 2936 und 2984 cm^{-1} zwischen denen der Gasphase (vollständig sp^2 -hybridisiert) und denen des tetra- σ -adsorbierten Butadiens auf Pt(111) (nahezu vollständig sp^3 -hybridisiert). Dabei liegen die Werte deutlich näher an denen der Pt(111)-Oberfläche. Da die Gerüstschwingungen fast komplett identisch mit denen des tetra- σ -Butadiens sind, kann von einer ähnlichen Geometrie ausgegangen werden. Allerdings sind die Kohlenstoffatome etwas weniger sp^3 -hybridisiert und der Doppelbindungscharakter der C=C-Doppelbindung ist partiell erhalten, d.h. es liegt eine Zwischenstufe zwischen σ - und π -Bindung vor. Ein solches Molekül sollte weniger fest an der Oberfläche gebunden sein, was durch die TDS-Messungen ja auch bestätigt wird. Während auf Pt(111) keine Desorption stattfindet, kann das Butadien von der Pt₂Sn/Pt(111)-Oberfläche bei 275 K desorbieren, was einer Bindungsenergie von 75 kJ/mol entspricht.

Das Spektrum der Butadienmonolage auf Pt₃Sn/Pt(111) gleicht in sehr hohem Maße dem Multilagenspektrum von Butadien. Die Gerüstschwingungen sind nahezu identisch und es ist auch im Spektrum des adsorbierten Butadiens die $\nu(\text{C=C})$ -Doppelbindungsschwingung bei 1590 cm^{-1} zu sehen. Die $\nu(\text{C-H})$ -Streckschwingungen liegen mit Werten von 3000 und 3093 cm^{-1} im Bereich des Gasphasenmoleküls. Daraus lässt sich schließen, dass das Molekül durch die Adsorption geometrisch kaum verändert wird. Insbesondere sind die Kohlenstoffatome immer noch stark sp^2 -hybridisiert und der Doppelbindungscharakter ist in hohem Maße erhalten. Es wäre zu erwarten, dass dieses Molekül schwächer an die Oberfläche gebunden wäre als im Falle der Pt₂Sn/Pt(111)-Oberfläche. Etwas überraschend stellt man eher das Gegenteil fest. Mit einer Desorptionstemperatur von 330 K, was einer Bindungsenergie von 88 kJ/mol entspricht, ist das Molekül etwas stärker gebunden. Ein Vergleich mit der Adsorption von Ethen zeigt, dass bei Butadien der Trend zwischen Zinnkonzentration, Bindungsenergie und Hybridisierungscharakter nicht mehr so exakt befolgt wird. Während bei Ethen mit zunehmender Zinnmenge die Desorptionstemperatur (Bindungsenergie) abnimmt und gleichzeitig der Hybridisierungsgrad der Kohlenstoffatome sich kontinuierlich von sp^3 auf Pt(111) zu fast sp^2 auf Pt₂Sn/Pt(111) bewegt, folgt beim Butadien nur die Bindungsenergie diesem Trend. Im Gegensatz zum Ethen hat das Butadienmolekül auf Pt₂Sn/Pt(111) einen geringeren π -Bindungscharakter als auf Pt₃Sn/Pt(111). Die Erklärung könnte darin liegen, dass das Butadien größer als das Ethen und damit sterisch anspruchsvoller ist bzw. durch seine Flexibilität eine größere Anzahl von Adsorptionsgeometrien realisieren kann. Pt on-top- bzw. Brückenplätze für die Ethenadsorption in einer π - bzw. di- σ -Geometrie finden sich auf allen drei Oberflächen. Daher sind die unterschiedlichen Adsorptionseigenschaften des Ethens in

5. Hydrierung von Butadien auf Pd- und Pt-Oberflächen

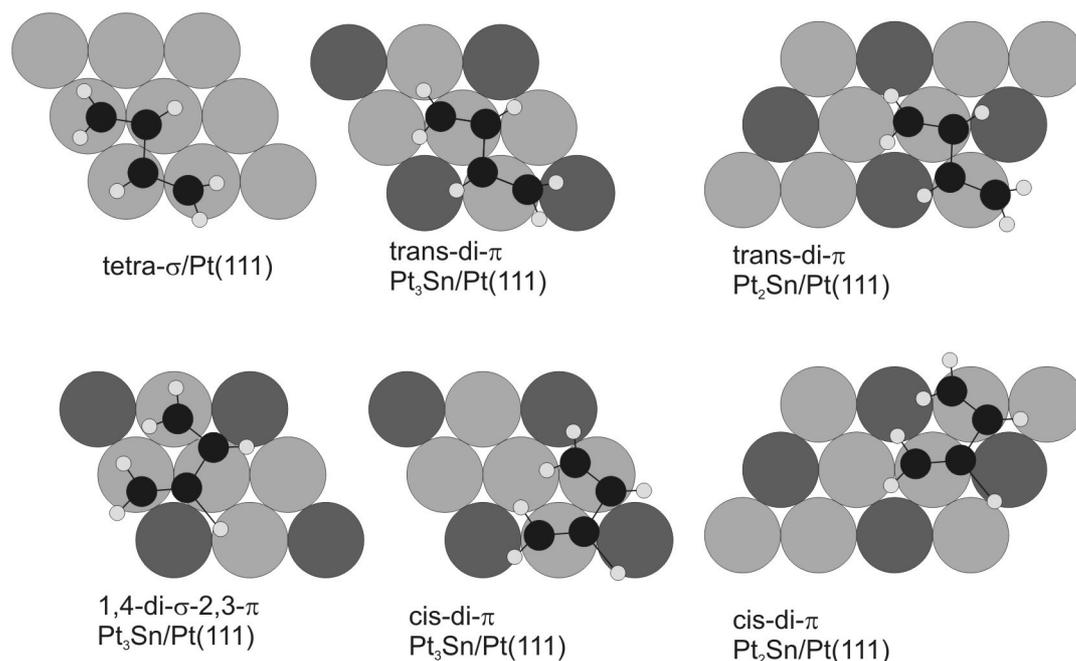


Abbildung 5.21: Adsorptionsgeometrien für Butadien auf Pt(111), Pt₂Sn/Pt(111) und Pt₃Sn/Pt(111).

erster Linie durch elektronische Effekte (*Ligandeneffekte*), sprich dem zu tieferen Energien verschobenen d-Bandschwerpunkt, zu erklären. Bei der Butadienadsorption machen sich nun auch geometrische Einflüsse bemerkbar (*Ensembleeffekt*). Abbildung 5.21 zeigt mögliche Adsorptionsgeometrien für Butadien auf Pt(111) und den beiden Legierungsoberflächen. Die Abbildungen beruhen auf den oben gemachten Analysen der Schwingungsspektren auf den Legierungsoberflächen und auf den Geometriedaten aus den DFT-Rechnungen der unterschiedlichen auf Pt(111) möglichen Adsorptionsgeometrien. Für eine tetra- σ -Adsorption auf Pt(111) wird ein Viererensemble aus Pt-Atomen benötigt, mit denen die Kohlenstoffatome wechselwirken können. Das Butadienmolekül liegt hier in der trans-Konformation vor. Da die Grenzorbitale des Butadiens aufgrund ihrer Symmetrie und energetischen Lage nur sehr schwach mit dem sp-Band des Zinns wechselwirken können, findet keine Bindung von Kohlenstoffatomen zu Zinnatomen statt. Da es auf den Legierungsoberflächen keine Viererensembles an Pt-Atomen mehr gibt, ist eine tetra- σ -Adsorption hier aus geometrischen Gründen ausgeschlossen. Möglich ist hingegen auf beiden Oberflächen eine di- π -Adsorption, wobei der π -Bindungsgrad durchaus variabel sein kann. Bei diesem Adsorptionsmodus sind sowohl eine cis- als auch eine trans-Konformation möglich. Die trans-Konformation ist energetisch etwas stabiler, es ist aber anzunehmen, dass eine Mischung beider Konformationen auf der Oberfläche vorliegt. Weiterhin ist eine 1,4-di- σ -2,3- π -Geometrie denkbar, also ein Metallacyclus, der mit C1 und C4 jeweils an ein Pt-Atom gebunden ist und eine Doppelbindung zwischen C2 und C3 besitzt, die an ein weiteres Pt-Atom π -koordiniert ist. Da es auf der Pt₂Sn/Pt(111)-Oberfläche keine Pt-Dreierensembles

gibt, müsste die Doppelbindung hier an ein Zinnatom koordiniert sein, was diesen Adsorptionsmodus hier energetisch ungünstig macht. Auf der Pt₃Sn/Pt(111)-Oberfläche existieren solche Dreierensembles, aber hier gibt es im Spektrum keinerlei Anzeichen für eine zweite einem solchen Metallacyclus entsprechende Spezies.

So lässt sich mit hoher Wahrscheinlichkeit sagen, dass das Butadien auf Pt(111) tetra- σ adsorbiert ist und auf den Legierungsoberflächen eine Mischung aus cis- und trans-di- π -Geometrien vorliegt. Dabei ähneln die Bindungslängen und der Hybridisierungsgrad auf Pt₂Sn/Pt(111) eher der tetra- σ -Konfiguration auf Pt(111), während auf Pt₃Sn/Pt(111) eine höhere Ähnlichkeit mit der Gasphasengeometrie besteht. Die Bindungsenergie auf Pt₃Sn/Pt(111) ist dabei höher als auf Pt₂Sn/Pt(111). Gleichzeitig ist auch die Reaktivität höher, es findet mehr Hydrierung als auf Pt₂Sn/Pt(111) statt und gleichzeitig auch ein Zerfall (Dehydrierung), der auf Pt₂Sn/Pt(111) vollständig unterdrückt ist.

Ein Vergleich mit Reaktionsdaten von JUGNET ET AL. (2005) zeigt, dass der Trend aus den TDS-Experimenten auch unter Reaktionsbedingungen zu beobachten ist. In den Reaktionsexperimenten wurden Satzeaktoren mit Pt₃Sn(111)- bzw. Pt(111)-Kristallen verwendet und die Reaktion bei einem Gesamtdruck von 15 Torr und einer Oberflächentemperatur von 360 K durchgeführt. Es zeigt sich, dass beide Legierungsoberflächen nur 20 % der Reaktivität der Pt(111)-Oberfläche besitzen, wobei die p(2 \times 2)-Oberfläche geringfügig reaktiver als die ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°-Oberfläche ist. Die Selektivität der beiden Legierungsoberflächen ist deutlich höher als die der Pt(111)-Oberfläche, die bei 50 % Umsatz 11 % Butan produziert. Die ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°-Oberfläche produziert bei gleichem Umsatz nur 2 % Butan, die p(2 \times 2)-Oberfläche sogar nur 0,5 %. Diese Werte bleiben auch bei hohen Umsätzen bis ca. 90 % konstant. Innerhalb der hergestellten Butene ist die Selektivität der Legierungen in 1-Buten mit 80 % ebenfalls höher als die der Pt(111)-Oberfläche mit 74 %. Das langfristige Verhalten der Legierungsoberflächen im Hinblick auf Deaktivierung durch Verkokung wurde nicht untersucht, insbesondere wurden nach der Reaktion keine Auger- oder XPS-Messungen der Oberfläche vorgenommen. Es wurden auch keine schwingungsspektroskopischen Daten der Oberfläche während der Reaktion aufgenommen, so dass leider auch hier nicht bekannt ist, welche Spezies unter Reaktionsbedingungen auf der Oberfläche vorhanden sind.

Insgesamt hat das Legieren der Oberflächen mit Zinn die Reaktivität sowohl für Hydrierung als auch für Zerfall gedämpft, aber gleichzeitig die Selektivität bezüglich der Hydrierung zu Buten deutlich erhöht. Dies gilt sowohl unter UHV-Bedingungen, als auch unter Reaktionsbedingungen.

5.7 Butadienhydrierung auf PdSn/Pd(111)-Legierungen

Die Reaktivität der PdSn/Pd(111)-Oberflächenlegierungen wurde analog mittels TDS und HREELS untersucht. Das PdSn-Legierungssystem ist insgesamt komplexer, da es mehr Phasen gibt als im PtSn-System und diese teilweise nicht mehr genauso perfekt geordnet sind. Das System stellt also schon einen kleinen Schritt von der perfekten Modelloberfläche hin zu

5. Hydrierung von Butadien auf Pd- und Pt-Oberflächen

komplexeren Systemen dar. Abbildung 5.23 zeigt nochmals das Phasendiagramm der PdSn/Pd(111)-Oberflächenlegierungen. Zinnkonzentrationen werden wiederum als normiertes Augersignalverhältnis $I=I_{\text{Sn}}/(I_{\text{Sn}}+I_{\text{Pd}})$ dargestellt, unter Verwendung des 330 eV Pd-Signals und des 433 eV Sn-Signals. Die für die Reaktionsstudien verwendeten Legierungen sind mit römischen Ziffern bezeichnet. Die Legierungen I und II sind verdünnte Zinnlegierungen mit $I=0,08$ und $I=0,12$, bei denen einzelne Zinnatome statistisch verteilt in der Pd(111)-Oberfläche eingebettet sind. Bei den Legierungen III und IV handelt es sich um defektreiche Pd₂Sn/Pd(111)-Legierungen ($(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur) mit $I=0,23$ und $I=0,3$. Weiterhin werden analog zum PtSn-System zwei hochgeordnete Modelloberflächen untersucht. Zum einen ist dies die defektfreie Pd₂Sn/Pd(111)-Oberfläche (V, $I=0,48$) sowie die Pd₃Sn/Pd(111)-Oberfläche mit ihrer $p(2\times 2)$ -Struktur (VI, $I=0,75$). Bei dieser Legierung ist zu beachten, dass es sich im Gegensatz zu der korrespondierenden PtSn-Legierung um eine Multilagenlegierung handelt. Dies hat zwei Konsequenzen: zum einen haben die großen Zinnmengen unterhalb der Oberfläche Einfluss auf deren elektronische Struktur und zum anderen ist die langreichweitige Ordnung der Oberfläche geringer als die der Pt₃Sn/Pt(111)-Oberfläche. Dies manifestiert sich in einem sehr viel diffuseren LEED-Bild. Wahrscheinlich enthält die Oberfläche kleine Domänen mit vielen Defekten oder auch einzelne Areale, die entweder aus freien Palladiumflächen bestehen oder komplett mit Zinn bedeckt sind.

Die Abbildung 5.22 zeigt TD-Spektren für die verschiedenen Legierungen. Es wurden wieder die Massen $m/e=54$ (Butadien), $m/e=56$ (Buten) und $m/e=58$ (Butan) gemessen. Da auf keiner der Oberflächen Butan entstanden ist, sind nur die Spektren für Butadien und Buten gezeigt. Alle Experimente wurden unter den gleichen Bedingungen durchgeführt. Bei 90 K wurden auf der jeweils frisch präparierten Oberfläche zunächst 4 L Wasserstoff und dann 6 L Butadien adsorbiert. Auf allen Oberflächen ist eine Desorption der Butadienmultilage bei 120 K zu sehen. Während auf Pd(111) keinerlei Butadien-Desorption aus der Monolage stattfand, ist auf der defektfreien Pd₂Sn/Pd(111) ein breiter Desorptionspeak mit zwei lokalen Maxima bei 190 und 250 K zu sehen. Dies entspricht nach Redhead einer Desorptionsenergie von 48 bis 64 kJ/mol. Auf allen Monolagenlegierungen desorbiert Buten bei geringfügig höheren Temperaturen als auf Pd(111). Die Desorptionspeaks sind jeweils symmetrisch um ca. 250 K zentriert. Von der Pd₃Sn/Pd(111)-Oberfläche desorbiert Buten in einem sehr breiten Temperaturintervall zwischen 150 und 300 K mit lokalen Maxima bei 150, 250 und 290 K (37, 61 bzw. 74 kJ/mol).

Im Folgenden soll versucht werden, die TDS-Daten quantitativ hinsichtlich Aktivität und Selektivität der einzelnen Oberflächen auszuwerten. Eine solche Auswertung von TDS-Reaktionsstudien ist im Gegensatz zu kinetischen Reaktorstudien deutlich komplexer und es fällt nicht leicht, zu universell vergleichbaren Aussagen zu kommen. Das Hauptproblem liegt darin, dass es schwer ist, durch die Integration der Flächen unter den TDS-Kurven absolute Mengen zu bestimmen, aus denen dann Aktivität und Selektivität berechnet werden können. Dieses Problem wurde umgangen, indem alle Experimente unter den gleichen Bedingungen durchgeführt und letztendlich nur relative Größen berechnet wurden. Diese Größen lassen sich zwar nur bedingt mit Literaturdaten vergleichen, zumindest ist aber ein Vergleich der

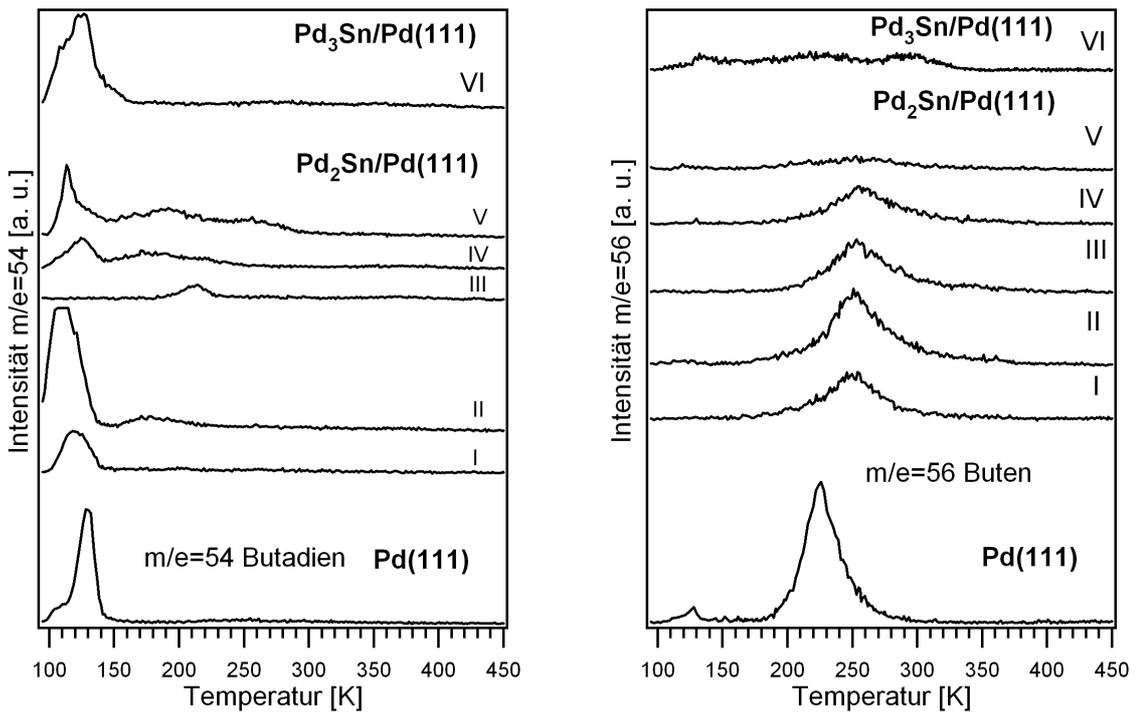


Abbildung 5.22: TD-Spektren für die Massen $m/e=54$ (Butadien) und $m/e=56$ (Buten) für die verschiedenen PdSn/Pd(111)-Oberflächenlegierungen. Bei jedem Experiment wurden 4 L H₂ und 6 L Butadien bei 90 K adsorbiert. Die römischen Ziffern bezeichnen die unterschiedlichen Oberflächen im Phasendiagramm 5.23.

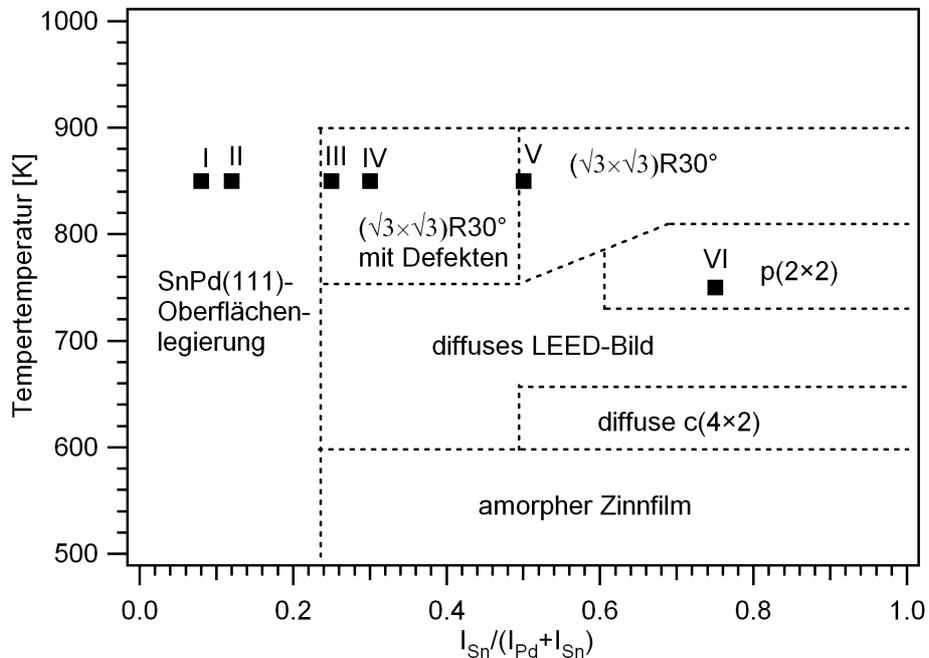


Abbildung 5.23: Entstehungsphasendiagramm für die PdSn/Pd(111)-Oberflächenlegierungen. Das Diagramm wurde aus AES- und LEED-Daten erstellt. Die römischen Ziffern bezeichnen die für die Reaktionsexperimente verwendeten Oberflächen.

5. Hydrierung von Butadien auf Pd- und Pt-Oberflächen

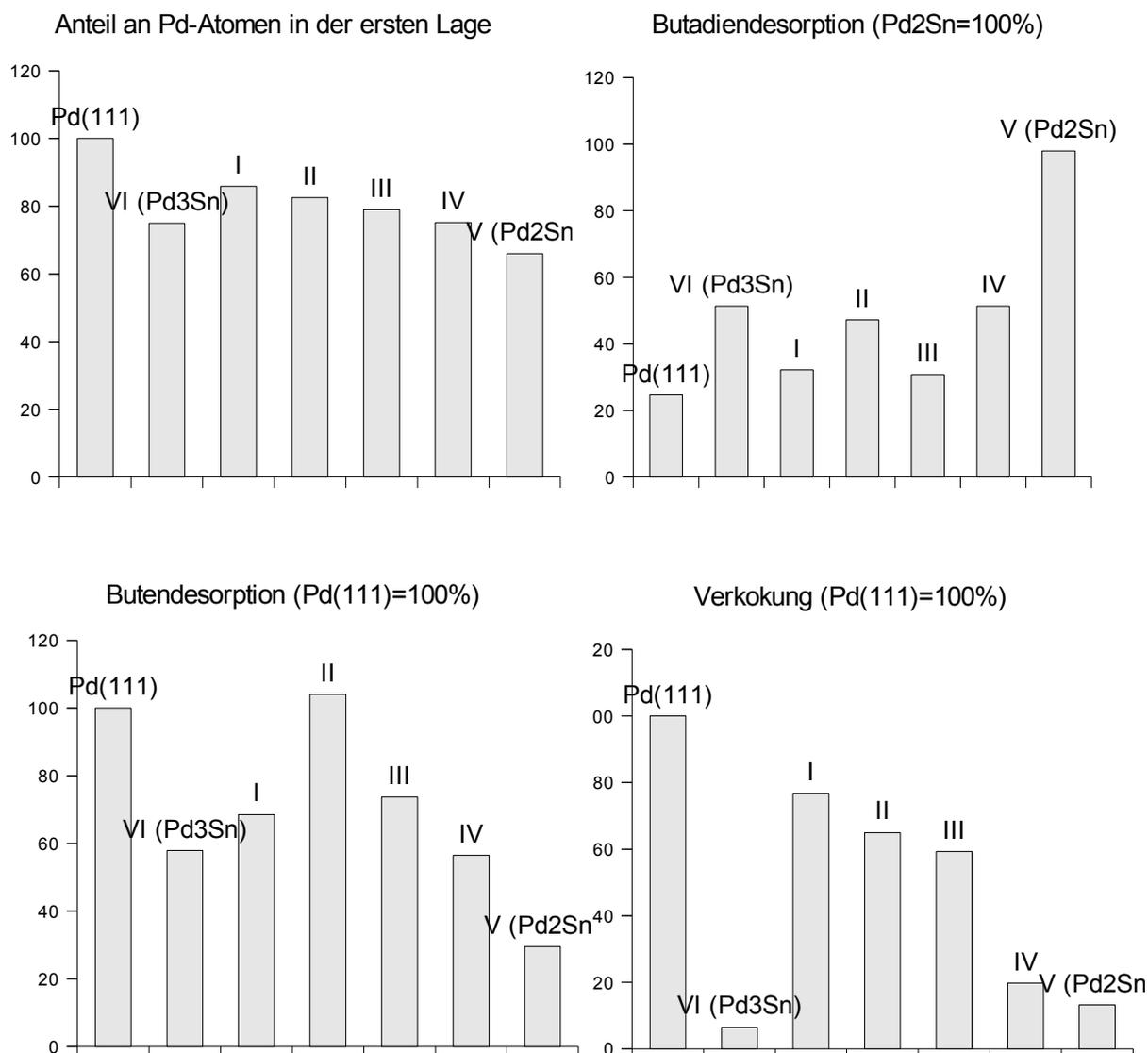


Abbildung 5.24: Zusammenstellung der Reaktionsdaten für die verschiedenen PdSn/Pd(111)-Oberflächenlegierungen im Vergleich zu Pd(111). Der Anteil an Pd-Atomen wurde mittels AES bestimmt, die Butadien- und Butendesorption durch Integration der $m/e=54$ - und $m/e=56$ -Signale im TDS und die Verkokung wurde durch die Änderung der Austrittsarbeit bestimmt. Alle Werte sind relative Werte und sind entweder auf die Pd(111)- oder Pd₂Sn/Pd(111)-Oberfläche normiert.

gemessenden Oberflächen untereinander möglich. Das zweite Problem besteht darin, dass mit TDS nur Spezies gemessen werden können, die von der Oberfläche desorbieren. Daher sind ergänzend immer komplementäre Methoden wie AES, Schwingungsspektroskopie oder Photoelektronenspektroskopie erforderlich, um auch auf der Oberfläche verbleibende Spezies zu quantifizieren. Die Daten zeigen, dass es wieder drei Reaktionswege gibt: Erstens die intakte Desorption von Butadienmolekülen, zweitens die Hydrierung zu Buten, und drittens der Zerfall in Kohlenwasserstofffragmente und Wasserstoff bis hin zum reinen Kohlenstoff,

5.7 Butadienhydrierung auf PdSn/Pd(111)-Legierungen

der die Oberfläche deaktiviert (Verkokung). Die Quantifizierung des Zerfalls fällt besonders schwer. Normalerweise bietet sich hier die Quantifizierung des abgelagerten Kohlenstoffes mittels AES oder die Quantifizierung des entstehenden Wasserstoffes mittels TDS an. Beide Wege sind bei Palladium nicht praktikabel. Das Kohlenstoff-Auger-Signal bei 271 eV wird durch das Pd-Triplett überlagert und da Palladium einer der besten bekannten Wasserstoffspeicher ist, enthält der Kristall immer sehr viel Wasserstoff aus dem Restgas, so dass eine exakte Messung der Zerfallsmenge nicht möglich ist. In Ermangelung von XPS-Messungen blieb als einzige Lösung die Messung der Austrittsarbeit mittels UP-Spektroskopie. Eine Monolage Kohlenwasserstoffe oder Kohlenstoff erniedrigt die Austrittsarbeit von (111)-Übergangsmetalloberflächen im Allgemeinen um ca. 1 eV. Dabei wird im Folgenden ein linearer Zusammenhang zwischen Bedeckung und Austrittsarbeit angenommen. Diese Annahme ist nicht trivial, es gibt aber Arbeiten, die diesen Zusammenhang untersucht haben und zu dem Schluß kommen, dass diese Annahme näherungsweise gültig ist. LIVNEH UND ASSCHER (2000) haben z.B. beim Zerfall von Ethen auf Ru(001) diese Methode angewendet. In ihrer Arbeit zeigt sich, dass bei niedrigen Bedeckungen ein linearer Zusammenhang besteht, der aber bei hohen Bedeckungen in eine Sättigung übergeht. In den hier vorgestellten Experimenten wurde daher vor der Adsorption und nach der Desorption die Austrittsarbeit der Oberfläche aus He(I)-UP-Spektren bestimmt, die prozentuale Änderung berechnet und als Maß für den Zerfall verwendet. Die Menge an Buten wurde durch Integration der $m/e=56$ TD-Spektren in einem Temperaturbereich von 200 bis 300 K bestimmt. Auf gleichem Wege wurde die Menge des nicht reagierten Butadiens durch Integration der $m/e=54$ Spektren von 160 bis 300 K ermittelt. Da die Pd-Adsorptionsplätze die aktiven Zentren der Oberfläche sind, wurde auch deren Menge für die verschiedenen Oberflächen bestimmt. Dazu wurden die normierten AES-Verhältnisse mit dem der defektfreien Pd₂Sn/Pd(111)-Oberfläche verglichen. Da deren Stöchiometrie bekannt ist, konnte so für die Monolagenlegierungen ungefähr der Pd-Anteil in der Oberfläche abgeschätzt werden. Für die Multilagenlegierung wurde einfach die ideale Stöchiometrie Pd₃Sn verwendet. Alle Größen bis auf die desorbierende Butadienmenge wurden auf den Wert der reinen Pd(111)-Oberfläche normiert. Da die desorbierte Butadienmenge auf der Pd₂Sn/Pd(111)-Oberfläche am größten war, wurde die Butadiendesorption auf diese Oberfläche normiert. Die Abbildung 5.24 zeigt eine graphische Zusammenfassung der Daten. Zunächst soll das Verhalten der Monolagenlegierungen I-V diskutiert werden. Das linke obere Diagramm zeigt den Anteil der Pd-Atome in der ersten Lage. Der Anteil fällt von ca. 86 % für die Legierung I auf 66 % für die defektfreie Pd₂Sn/Pd(111)-Legierung. Die beiden Diagramme für die Buten- und die Butadiendesorption zeigen zwei charakteristische Trends. Je mehr Zinn in der ersten Lage ist, desto größer ist der Anteil an intakt desorbierendem Butadien und desto kleiner ist die Hydrierungsaktivität der Oberfläche. Auf der Pd₂Sn/Pd(111)-Oberfläche entsteht nur noch 30 % der Butenmenge der Pd(111)-Oberfläche. Die höchste Hydrierungsaktivität zeigt die Legierung II, also eine der Legierungen, in denen eine geringe Zinnmenge statistisch in der Oberfläche verteilt ist. Die Verkokung, also die Bildung von Kohlenstoff durch Zerfall von Butadienmolekülen, sinkt ebenfalls mit steigender Zinnmenge.

5. Hydrierung von Butadien auf Pd- und Pt-Oberflächen

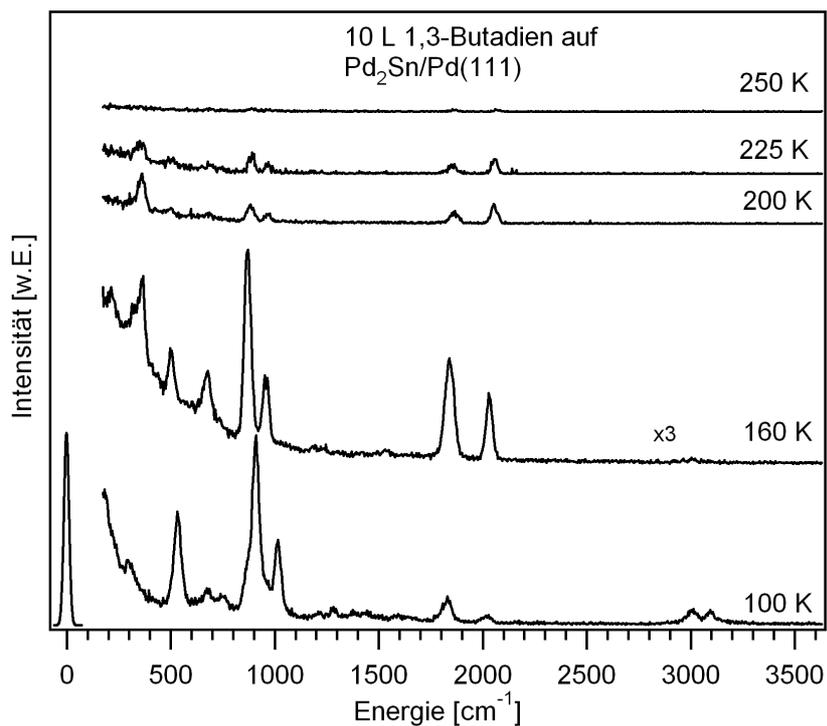


Abbildung 5.25: HREEL-Spektrenserie nach Adsorption von 10 L Butadien auf einer Pd₂Sn/Pd(111)-Legierungsoberfläche bei 90 K.

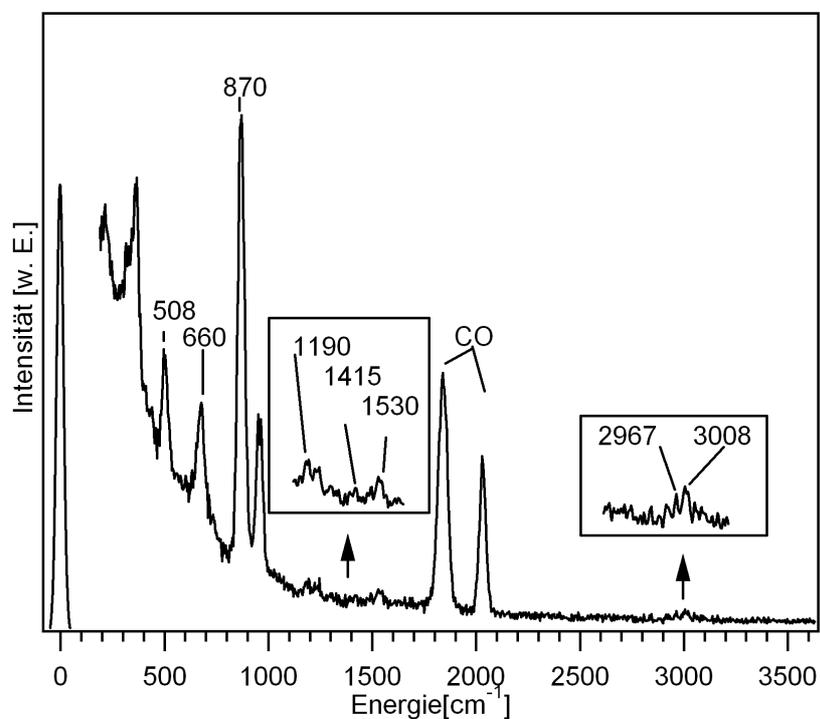


Abbildung 5.26: HREEL-Spektrum der Butadienmonolage auf Pd₂Sn/Pd(111). Die Signalintensität ist teilweise sehr schwach, so dass die Bereiche der $\nu(\text{C-C})$ - und der $\nu(\text{C-H})$ -Schwingungen vergrößert wurden.

5.7 Butadienhydrierung auf PdSn/Pd(111)-Legierungen

| Schwingung | Pd ₂ Sn/Pd(111) [cm ⁻¹] | Fe(CO) ₃ C ₄ H ₆ [cm ⁻¹] ¹ | (PdC ₄ H ₆) _n [cm ⁻¹] ² |
|-------------------------------|--|--|--|
| ω(CH ₂) | 870 | 896 | 888 |
| ω(CH) | 660 | 669 | |
| ν(C-C) | 1190 | 1205 | 1194 |
| γ(CH ₂) | 958 | | |
| δ(CH ₂) (scissor) | 1422 | 1443 | |
| ν(C=C) | 1530 | 1479 | 1508, 1618 |
| ν(CH) + ν(CH ₂) | 2967, 3008 | 2920, 3005, 3060 | 2921, 3009, 3075 |

¹ DAVIDSON (1969) ² OSAKA ET AL. (1998)

Tabelle 5.7: Zuordnung der Schwingungsmoden für die Butadienmonolage auf Pd₂Sn/Pd(111) im Vergleich mit π-gebundenen metallorganischen Komplexen.

Auf der Legierungsoberfläche I, die einen Anteil von 14 % Zinn besitzt, fällt die Verkokung bereits auf 75 % des Wertes der Pd(111)-Oberfläche. Sie fällt weiter mit steigendem Zinnanteil auf 13 % für die Pd₂Sn/Pd(111)-Oberfläche. Schätzt man eine Selektivität aus der Menge der Butendesorption und der Verkokung ab, so hat die Legierung IV die höchste Selektivität unter den Monolagenlegierungen. Sie hat immer noch eine Hydrierungsaktivität, die knapp 57 % des Wertes der Pd(111)-Oberfläche beträgt, aber nur 20 % soviel Verkokung. Es besteht also immer noch hohe Aktivität bezüglich der Hydrierung, der Zerfall der Moleküle ist aber schon stark unterdrückt. Aus reaktionstechnischer Sicht interessant ist auch die Pd₃Sn/Pd(111)-Oberfläche. Sie besitzt zwar auch nur ca. 57 % der Hydrierungsaktivität von Pd(111), der Anteil an gebildetem Kohlenstoff ist aber auf nur 6-7 % gesunken. Im Allgemeinen zeigen sich also die gleichen Trends wie auf den PtSn/Pt(111)-Legierungen. Mit zunehmendem Zinnanteil sinken die Adsorptionsenergien und die Aktivierungsbarriere für die Hydrierung. Gleichzeitig steigt dabei die Aktivierungsbarriere für die Dehydrierungsreaktionen. Diese Effekte sind wieder auf die geänderten elektronischen Eigenschaften der Oberflächen wie die Verschiebung des d-Bandschwerpunktes, aber auch auf die Erzwingung bestimmter Adsorptionsgeometrien durch die Geometrie der Oberfläche zurückzuführen.

Interessant ist in diesem Zusammenhang auch wieder die Verwendung von HREELS als komplementäre Methode zur Charakterisierung der Oberflächenspezies und insbesondere zur Bestimmung der Adsorptionsgeometrien. Leider war es nur möglich, auf der defektfreien Pd₂Sn/Pd(111)-Oberfläche Spektren in guter Qualität aufzunehmen. Sowohl auf den defektreicheren Monolagenlegierungen als auch auf der Pd₂Sn/Pd(111)-Multilagenlegierung war die Reflektivität so gering, dass die einzelnen Verlustsignale kaum aufgelöst werden konnten und keine brauchbaren Spektren gemessen werden konnten. Abbildung 5.25 zeigt eine HREELS-Temperserie auf der Pd₂Sn/Pd(111)-Oberfläche. Ein erster qualitativer Blick zeigt wieder eine gute Übereinstimmung mit den TDS-Daten. Das Spektrum bei 100 K zeigt die schon bekannte Butadienmultilage, die bei 120 K desorbiert. In dem nach Tempern auf

5. Hydrierung von Butadien auf Pd- und Pt-Oberflächen

160 K aufgenommenen Spektrum ist dann die Monolage zu erkennen. Bei 200 und 225 K fällt durch die zunehmende Desorption des Butadiens die Intensität der Signale schon sehr stark ab. Ab 250 K erhält man wieder das Spektrum der reinen Oberfläche, das keine Anzeichen für die Bildung von Zerfallsprodukten zeigt. Abbildung 5.26 zeigt eine Vergrößerung des Monolagenspektrums. Da die Signalintensität teilweise sehr schwach ist, wurden die Bereiche von 1100 bis 1600 cm^{-1} und um 3000 cm^{-1} vergrößert dargestellt. Auffallend sind zunächst zwei sehr starke Signale bei 1800 und 2050 cm^{-1} , die CO zugeordnet werden können, das während der Messung aus dem Restgas adsorbiert wurde. Weitere sehr intensitätsstarke Schwingungen finden sich im *fingerprint-Bereich* bei 508, 660 und 870 cm^{-1} . Die Intensität der $\nu(\text{CH})$ -Streckschwingungen ist um 3000 cm^{-1} zentriert und damit im Vergleich zur Pd(111)-Oberfläche nur um 55 cm^{-1} rotverschoben. Dies deutet darauf hin, dass die Kohlenstoffatome eher sp^2 als sp^3 hybridisiert sind und wohl eine π -Bindung vorliegt. Diese Hypothese wird durch die Lage der $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Streckschwingung bestätigt, die bei 1560 cm^{-1} zu finden ist und damit nur um 30 cm^{-1} gegenüber der Gasphase rotverschoben ist. In Tabelle 5.7 sind die Schwingungen des Butadiens auf Pd₂Sn/Pd(111) mit denen zweier Metallorganokomplexe verglichen, dem $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{C}_4\text{H}_6$ und dem $(\text{PdC}_4\text{H}_6)_n$. Bei beiden Komplexen ist bekannt, dass das Butadien an das Zentralatom schwach π -gebunden ist. So gelingt ohne das Vorhandensein von DFT-Rechnungen eine Zuordnung der Schwingungsmoden. Das Molekül ist also letztlich ähnlich di- π gebunden wie auf der Pt₂Sn/Pt(111)-Oberfläche (vgl. Abbildung 5.21).

Insgesamt scheint die Reaktivität der PdSn/Pd(111)-Legierungen geringer als die der korrespondierenden PtSn-Legierungen zu sein. Insgesamt zeigt sich aber der gleiche Trend: Mit zunehmendem Zinnanteil sinkt die Adsorptionsenergie und die Adsorptionsgeometrie verändert sich von tetra- σ für Pd(111) auf di- π für Pd₂Sn/Pd(111). Während Pd(111) die höchste Reaktivität sowohl bezüglich der Hydrierung als auch des Zerfalls von Butadienmolekülen hat, ist die Pd₂Sn/Pd(111)-Oberfläche für beide Reaktionen am unreaktivsten. Ein Optimum an Selektivität im Sinne einer hohen Hydrierungs- und einer geringen Zerfallsaktivität besitzen Oberflächen mit dazwischenliegenden Zinnkonzentrationen wie z.B. die Pd₃Sn/Pd(111)-Oberfläche. Leider gibt es für die PdSn-Legierungen keine Reaktorstudien unter erhöhtem Druck, die einen Vergleich von Reaktionsdaten mit den hier diskutierten UHV-Daten ermöglichen. Zwei Punkte wären hier von besonderem Interesse: Zum einen wäre es wichtig zu untersuchen, wie sich die Verkokung langfristig auf die Reaktivität der Oberfläche auswirkt. Ist der Reaktivitätsabfall über die Zeit für Oberflächen, die im UHV nur wenig Kohlenstoff bilden, wirklich geringer als für Oberflächen, auf denen viel Zerfall stattfindet? Oder gibt es das gleiche Phänomen wie bei Pt(111), dass die Oberfläche mit Kohlenwasserstofffragmenten bedeckt ist und die eigentliche reaktive Spezies ein π -gebundenes Molekül ist, das im UHV so nicht beobachtet wurde? Der zweite Punkt ist die langfristige Selektivität bezüglich Butan bei hohen Umsätzen. In den UHV-Experimenten war keine Readsorption von Buten möglich, was immer zu höheren Selektivitäten führt als unter Reaktionsbedingungen, wie ja auch schon die Daten für Pd(111) gezeigt haben. Weiterhin wäre es auch interessant, die Kohlenstoffabscheidung mit STM zu beobachten. Eine genaue Kenntnis des Wachstumsmechanismus könnte helfen, diese unerwünschte Nebenreaktion

noch wirkungsvoller zu unterdrücken. Ebenfalls wäre es interessant, die Morphologie der PdSn-Oberflächen, insbesondere der defektreichen, mittels STM abzubilden, um ein Gefühl für den Ordnungsgrad, die Domänengrößen und die Natur der Defekte zu bekommen.

5.8 Zusammenfassung und Diskussion

Die Experimente haben gezeigt, dass die Kombination von TDS, DFT-Rechnungen und Schwingungsspektroskopie ein leistungsstarker Ansatz ist, um Reaktionsmechanismen auf Modellkatalysatoroberflächen aufzuklären. Es ist natürlich auch ein Glücksfall, dass die untersuchten Hydrierungsreaktionen auf den verwendeten Oberflächen auch unter UHV-Bedingungen wirklich ablaufen, was in der Oberflächenchemie nicht selbstverständlich ist. In diesem Abschnitt sollen die experimentellen Ergebnisse aller sechs Oberflächen nochmals zusammengefasst und diskutiert werden. Tabelle 5.8 zeigt eine Übersicht aller gewonnenen experimentellen Daten.

Auf den beiden reinen Metalloberflächen Pt(111) und Pd(111) adsorbiert Butadien mit einer ungefähr gleich großen Adsorptionsenergie von ca. 160 kJ/mol. Es liegt in beiden Fällen in einer tetra- σ -Geometrie vor, bei der die Kohlenstoffatome des Butadiens nahezu sp^3 hybridisiert sind und ein Ensemble aus vier Oberflächenatomen zur Adsorption benötigt wird. Die tetra- σ -Geometrie auf Pd(111) hat dabei eine höhere Ähnlichkeit mit der Gasphasenkonformation des Moleküls als auf Pt(111). Dies steht in Einklang mit den Ergebnissen für die Ethenadsorption auf diesen beiden Oberflächen. Ethen besitzt auf Pt(111) einen $\pi\sigma$ -Faktor von 0,97, auf Pd(111) dagegen nur einen von 0,71. Die Ergebnisse der DFT-Rechnungen des Butadiens stimmen hervorragend mit den experimentellen Befunden überein. Ausgehend von den gefundenen Adsorptionsgeometrien konnten mittels DFT Reaktionspfade für die Butadienhydrierung zu Buten und Butan gefunden werden. Dabei wurde von einem zweistufigen Horiuti-Polyani-Mechanismus ausgegangen. Bei diesem Mechanismus inseriert in einem ersten Reaktionsschritt ein koadsorbiertes Wasserstoffatom in einem Dreizentrenübergangszustand in eine CH-Bindung. Es entsteht eine radikalische Zwischenspezies, an die dann in einem zweiten, geschwindigkeitsbestimmenden Übergangszustand ein zweites Wasserstoffatom addiert wird. Die Hydrierung ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, wonach es zu einer sofortigen Desorption des entstehenden Butens kommt. Daher sind unter TDS-Bedingungen nur die relativen Energien der Übergangszustände für die Selektivität verantwortlich. Es zeigt sich, dass die Pd(111)-Oberfläche Übergangszustände, die zu Buten führen, im Vergleich zu Pt(111) besser stabilisieren kann als solche, die zu Butan führen. Dies lässt sich alleine durch die unterschiedliche elektronische Struktur der Oberflächen erklären. Das 4d-Band des Palladiums hat einen etwas weiter von der Fermikante weg liegenden Schwerpunkt und ist kompakter als das 5d-Band des Platins, was zu einer unterschiedlichen Wechselwirkung mit den sp -Orbitalen der Kohlenwasserstoffe führt. Auf der Pd(111)-Oberfläche tritt teilweise Hydrierung des Butadiens auf, wobei ein anderer Teil der Moleküle dehydriert wird und zerfällt. Auf der Pt(111)-Oberfläche tritt dagegen unter UHV-Bedingungen nur Dehydrierung auf. Durch das

5. Hydrierung von Butadien auf Pd- und Pt-Oberflächen

| Oberfläche | E_A | E_A | Adsorptionsmodus Butadien | Hydrierung | Zerfall in Kohlenstoff |
|----------------------------|--------------------|---------------------|---------------------------|------------|------------------------|
| | Butadien [kJ/mol] | Hydrierung [kJ/mol] | | | |
| Pt(111) | -166 ¹ | ----- | tetra- σ | keine | vollständig |
| Pd(111) | -160 ¹ | 58 ³ | tetra- σ | viel | teilweise |
| Pt ₃ Sn/Pt(111) | -88 ² | 91 ³ | di- π | abnehmend | wenig |
| Pt ₂ Sn/Pt(111) | -75 ² | 72-90 ³ | di- π | abnehmend | nein |
| Pd ₃ Sn/Pd(111) | ----- | 37-74 ³ | di- π | abnehmend | wenig |
| Pd ₂ Sn/Pd(111) | 48-64 ² | 64 ³ | di- π | wenig | nein |

¹ aus DFT-Rechnungen ² aus Redhead-Analyse von TD-Spektren m/e=54

³ aus Redhead-Analyse von TD-Spektren m/e=56 (unter der Annahme, dass die Hydrierung reaktionslimitiert ist)

Tabelle 5.8: Zusammenfassung der Reaktionsdaten aller untersuchter Oberflächen.

Legieren der Oberflächen mit Zinn entstehen zwei Effekte: Zum einen verschiebt sich der d-Bandschwerpunkt des Übergangsmetalls mit wachsender Zinnkonzentration zu höheren Energien, was durch die durch den Einbau der Zinnatome bedingte schlechtere Überlappung der Übergangsmetall-d-Orbitale zu erklären ist. Zum anderen gibt es auf den Legierungsoberflächen keine für die tetra- σ -Geometrie benötigten Viererensembles mehr. Auf den M₃Sn-Legierungen gibt es nur Dreierensembles des Übergangsmetalls, auf den M₂Sn-Legierungen sogar nur noch Zweierensembles. Dadurch wird das Molekül schon rein geometrisch in einen di- π -Adsorptionsmodus gedrängt, den es auf allen Legierungsflächen einnimmt (*Ensembleeffekt*). Gleichzeitig kommt es durch den niedriger liegenden d-Bandschwerpunkt auch zu einer geringeren Rückbindung von Elektronen des Metalls in die antibindenden π^* -Orbitale, dafür aber zu einer höheren Füllung von antibindenden Metall-Kohlenstoff-Zuständen, was die Bindung zwischen Metall und Molekül schwächt (*Ligandeneffekt*). Insgesamt hat das Molekül auf den M₂Sn-Oberflächen immer einen höheren π -Bindungscharakter (sp^2 -Hybridisierung) und eine kleinere Bindungsenergie als auf den M₃Sn-Oberflächen. Dabei ist die Wechselwirkung mit den PdSn-Legierungen geringer als mit den PtSn-Legierungen. Der Trend wird auch bei Ethen beobachtet, wobei Ethen auf den PtSn-Legierungen noch deutlicher di- σ gebunden ist. Da Ethen aber sterisch nicht anspruchsvoll ist und auf allen Legierungsoberflächen adäquate Adsorptionsplätze findet (einzelne Atome oder Zweierensembles), ist der Effekt hier rein elektronisch. Dahingegen findet sich beim Butadien allein durch seine Größe schon eine Mischung aus *Ensemble-* und *Ligandeneffekt*. Es zeigt sich also deutlich der Trend, dass das Molekül mit steigendem Zinngehalt schwächer gebunden ist und der π -Bindungsgrad umso höher ist, je schwächer die Bindung ist. Bei der Reaktivität zeigen sich folgende Trends: Pd(111) hat die höchste Hydrierungsaktivität, gefolgt von Pt₃Sn und Pd₃Sn. Die Pt₂Sn/Pt(111) und die Pd₂Sn/Pd(111)-Legierungen sind das Schlusslicht, wobei die Pd₂Sn/Pd(111)-Legierung kaum noch Hydrierungsaktivität zeigt. Bei der Dehydrierungsaktivität (Zerfall) findet sich der gleiche Trend. Auf Pt(111) findet nur Zerfall

statt, auf Pd(111) findet teilweise Zerfall statt und auf den beiden M_3Sn -Legierungen findet nur sehr wenig Zerfall statt. Nur auf den beiden M_2Sn -Legierungen ist der Zerfall vollständig unterdrückt. Die $Pd_2Sn/Pd(111)$ -Legierung hat durch den niedrigen d-Bandschwerpunkt in ihrem Adsorptionsverhalten schon starke Ähnlichkeit mit den Gruppe 11 Metallen wie Cu und Ag. Auch diese Metalle wechselwirken nur schwach mit Kohlenwasserstoffen wie dem Butadien. Da Kupfer durch den niedrigen d-Bandschwerpunkt gut mit dem 2p-Orbital des Sauerstoffs wechselwirken kann, ist diese Oberfläche ein guter Epoxidierungskatalysator. In der Tat wurde von COWELL ET AL. (2000) die Epoxidierung von Butadien auf Cu(111) und Ag(111) unter UHV-Bedingungen beobachtet. Auf einer $Pd_2Sn/Pd(111)$ -Legierung wird dies allerdings nicht möglich sein, da das Zinn sehr oxophil ist und die Struktur der Legierung durch Sauerstoffadsorption zerstört wird.

PALLASSANA UND NEUROCK (2000) haben in ihren theoretischen Arbeiten zur Ethenhydrierung einen linearen Zusammenhang zwischen der Adsorptionenthalpie des Ethens und den Aktivierungsbarrieren zur Dehydrierung bzw. Hydrierung gefunden. Daraus haben sie eine der Evans-Polyani-Beziehung ähnliche Lineare Freie Enthalpiebeziehung formuliert, in der sie die thermodynamische Größe Adsorptionenthalpie mit der kinetischen Größe Aktivierungsbarriere verknüpft haben. Je stärker das Molekül gebunden ist, desto niedriger ist der Übergangszustand für die Dehydrierung. Umgekehrt ist der Übergangszustand für die Hydrierung umso geringer, je schwächer das Molekül gebunden ist. Ein Blick auf Tabelle 5.8 zeigt, dass auf einem qualitativen Niveau diese Beziehung auch in den Butadienexperimenten zu beobachten ist. Da die Hydrierung auf allen Oberflächen der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, wurde die Aktivierungsbarriere der Hydrierung näherungsweise durch eine Redhead-Analyse des Butendesorptionssignals bestimmt. Es zeigt sich, dass mit fallender Adsorptionenthalpie des Butadiens auch die Reaktionsbarriere sinkt. Der Trend ist nicht so eindeutig wie in den theoretischen Rechnungen zu Ethen. Dies liegt sicher zu einem großen Teil im experimentellen Fehler der Energiebestimmungen, aber auch in der Tatsache, dass die Butadienhydrierung struktursensitiv ist und auf den verschiedenen Oberflächen unterschiedliche Reaktionspfade verfolgt werden. Die Linearen Freien Enthalpiebeziehungen gelten in der organischen Chemie ja auch nur für strukturell sehr ähnliche Reaktionen. Auf den Legierungsoberflächen findet sich der Trend, dass trotz niedrigerer Hydrierungsbarrieren die Reaktivität sinkt. Dies liegt daran, dass die Desorption des Ausgangsmoleküls durch dessen niedrige Bindungsenergie als Konkurrenzreaktion dominierend wird. Umgekehrt findet eine Dehydrierung bevorzugt auf Oberflächen statt, auf denen das Butadien fest gebunden ist, wie Pt(111) und Pd(111). Die Formulierung solcher Linearen Freien Enthalpiebeziehungen ist nichts anderes als eine andere Formulierung von Sabatiers Prinzip: Ein Molekül muss an eine Katalysatoroberfläche so stark gebunden sein, dass es reagieren kann und nicht einfach nur wieder desorbiert. Es muss aber gleichzeitig auch so schwach gebunden sein, dass das Produkt leicht und intakt desorbieren kann. In diesem Sinne sind sicher die $Pt_3Sn/Pt(111)$ - und die $Pd_2Sn/Pd(111)$ -Oberfläche gute Hydrierkatalysatoren, da hier die Selektivität zwischen Hydrierung und Dehydrierung sehr hoch ist, die Oberflächen gleichzeitig aber noch eine hohe Aktivität besitzen. Auf den M_2Sn -

5. Hydrierung von Butadien auf Pd- und Pt-Oberflächen

Oberflächen ist die Dehydrierung zwar vollständig unterdrückt, die Hydrierungsaktivität ist aber dafür auch recht mäßig.

Interessant ist als nächstes die Frage, wie sich diese Ergebnisse auf Reaktionsexperimente unter höheren Drücken übertragen lassen. Die Reaktionsexperimente mit Ethen haben ja gezeigt, dass unter solchen Bedingungen nicht notwendigerweise die gleichen reaktiven Spezies und Reaktionspfade dominierend sein müssen, die unter UHV-Bedingungen beobachtet wurden. Durch einen hohen Gasphasenpartialdruck einer Komponente wird z.B. eine höhere Bedeckung dieser Komponente auf der Oberfläche erzwungen als unter UHV-Bedingungen. Dies kann dazu führen, dass durch laterale Wechselwirkungen jetzt andere Adsorptionsgeometrien energetisch günstiger sind. Es ist auch möglich, dass z.B. durch eine hohe Bedeckung mit Kohlenwasserstoffen die Wasserstoffkoadsorption behindert wird. Die Selektivität wird ebenfalls unter Reaktionsbedingungen komplexer. Unter UHV/TDS-Bedingungen ist sie nur durch die relativen Energien der Übergangszustände bestimmt. Unter Reaktionsbedingungen kann es, insbesondere bei hohen Umsätzen in Satzreaktoren, zu einer Readsorption und anschließenden Weiterhydrierung des Butens kommen. In der Tat fällt die Selektivität auch drastisch bei hohen Umsätzen. Hier ist neben den kinetischen Faktoren der Übergangszustände auch die relative Adsorptionsenergie von Buten und Butadien von Bedeutung. Ist das Butadien deutlich stärker gebunden als das Buten, verdrängt es das Buten von der Oberfläche bzw. verhindert eine Readsorption, was zu einer Erhöhung der Selektivität führt. Durch diese relativen Adsorptionsenergien kann die bessere Selektivität von Pd(111) gegenüber Pt(111) und der PtSn-Legierungen gegenüber der reinen Pt(111)-Oberfläche erklärt werden. Ansonsten stimmen die unter UHV-Bedingungen beobachteten Trends mit den Trends der Reaktionsstudien überein. Für die PdSn/Pd(111)-Legierungen existieren leider keine Reaktionsstudien bei höheren Drücken, die sicher eine wertvolle Ergänzung darstellen würden. Auffallend ist, dass z.B. auf Pd(111) unter Hochdruckbedingungen eine Verkokung beobachtet wird, diese aber anscheinend nicht so gravierende Auswirkungen auf die Reaktivität hat wie unter UHV-Bedingungen. Dies kann vielleicht als Indiz dafür gewertet werden, dass in Analogie zu den Ethenexperimenten die Mechanismen und beteiligten Spezies unter Hochdruckbedingungen sich deutlich von denen unter UHV-Bedingungen unterscheiden. Leider sind bei keiner der Reaktionsstudien unter erhöhtem Druck Oberflächenspezies identifiziert worden. Dies wäre prinzipiell mittels IRAS oder SFG möglich, ist aber experimentell in hohem Maße anspruchsvoll. Es würde aber eine wichtige Ergänzung liefern, um die Fragestellung zu beantworten, wie man Daten aus UHV-Studien von Modellsystemen auf reale Katalyseprozesse übertragen kann (Überbrückung des *pressure gap*).

Auf jeden Fall haben die Kombination aus UHV-Experimenten, Hochdruckexperimenten und DFT-Rechnungen einen wertvollen Einblick in die Mechanismen der Alkenhydrierung und -dehydrierung auf Übergangsmetallkatalysatoren und deren binärer Legierungen gegeben. Insbesondere das Studium hochgeordneter Modelloberflächenlegierungen und der Vergleich mit einfacher zu verstehenden Modellmolekülen wie dem Ethen haben hier wesentlich zu einem Verständnis der schon recht komplexen Oberflächenchemie des Butadiens beigetragen.

6. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit hat sich mit der Herstellung und den Eigenschaften von binären Oberflächenlegierungen und deren Einsatz als Modellkatalysatoren im UHV beschäftigt. Die Prozesse der Epitaxie und der Legierungsbildung wurden im vierten Kapitel mittels STM an Hand von PtCu/Cu(111)-Legierungen studiert. Im fünften Kapitel wurde dann die Hydrierung von Butadien auf Pt(111), Pd(111) und jeweils zwei verschiedenen binären PtSn/Pt(111)- und PdSn/Pd(111)-Legierungen untersucht. Dabei hat sich der *surface-science-Ansatz*, d.h. die Verwendung von Einkristallen im UHV und der Einsatz einer großen Bandbreite an spektroskopischen Methoden, wie STM, TDS, HREELS, AES, LEED und UPS, bewährt. In den jeweiligen Kapiteln konnte gezeigt werden wie die gewonnenen Erkenntnisse sich verallgemeinern und auf reale Systeme anwenden lassen. Im Folgenden sollen die einzelnen Ergebnisse nochmals kurz in allgemeiner Form zusammengefasst werden.

Das epitaktische Wachstum von Pt auf Cu(111) wurde mittels STM studiert. Durch die Verwendung der Nukleationstheorie, d.h. einer formalen kinetischen Beschreibung des Wachstums, konnten die Diffusionsbarrieren für Platinatome auf einzelnen Terrassen bzw. entlang von Stufenkanten bestimmt werden. Dadurch ist ein quantitatives Verständnis des Wachstumsmechanismus möglich. Durch Variation von Parametern wie Aufdampftrate und Temperatur ist es dann möglich, die Dichte und Form der entstehenden Inseln in einem gewissen Rahmen zu beeinflussen. Ein tiefgehendes Verständnis solcher Wachstumsprozesse auf atomarer Ebene ist für viele Oberflächenanwendungen wichtig. Neben der Katalyse ist hier insbesondere die Halbleitertechnik zu nennen, wo versucht wird, immer kleinere Strukturen gezielt auf Oberflächen aufzubringen. Aber auch in der Katalyse bestimmen Form, Größe und Flächendichte von Metallpartikeln auf einer (meistens inerten) Oberfläche entscheidend deren katalytische Eigenschaften. Durch Tempern der Platinfilme auf Cu(111) entstehen ungeordnete Oberflächenlegierungen, in denen einzelne Platinatome statistisch verteilt in einer Kupfermatrix angeordnet sind. Diese Legierungen sind metastabil, da es bei höheren Temperaturen zur Auflösung des Platins im Kupfervolumen kommt. Mit Hilfe der Volumenphasendiagramme und durch Betrachtung der thermodynamisch wichtigen Triebkräfte wie Mischungsenthalpie, Segregationsenthalpie und Atomradienverhältnis der beiden Komponenten, konnten die Eigenschaften der Legierungen erklärt werden. Dabei lassen sich zwei wichtige, allgemeine Fakten feststellen: Zum einen ist Energiegewinn durch die Ausbildung einer langreichweitigen gegenüber einer nur kurzreichweitigen Ordnung oft nur gering, so dass es bei vielen Systemen nur zur Ausbildung ungeordneter Legierungen kommt. Im Gegenteil ist der Entropiegewinn durch Unordnung oft höher als der Energiegewinn durch Ordnung. Ein zweites Problem bei binären Oberflächenlegierungen liegt in der Segregation, d.h. der Anreicherung der Komponente mit der niedrigeren Oberflächenenergie an der Oberfläche. Hat die Majoritätskomponente (also in diesem Fall das Kupfersubstrat) die niedrigere Oberflächenenergie, dann führt dies immer sehr schnell zu

6. Zusammenfassung

einer vollständigen Bedeckung der Oberfläche mit dieser Komponente. Hat umgekehrt aber die Minoritätskomponente die niedrigere Oberflächenenergie (wie z.B. bei den PtSn- und PdSn-Legierungen), dann kann dies die Legierung stabilisieren, da die Minoritätskomponente dann länger an der Oberfläche bleibt und die Tendenz zur Ausbildung geordneter Strukturen u. U. sogar größer wird. In dieser Hinsicht ist es vielleicht sinnvoller Kupfer auf Pt(111) aufzudampfen um Cu₃Pt-Legierungen zu erzeugen (NOHLEN 1996).

Die nur kurzreichweitige Ordnung ist für die katalytische Aktivität der Oberfläche aber nicht unbedingt von Nachteil. CuPt-Legierungen besitzen eine hohe Aktivität für die Oxidation von Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid. Diese Reaktion ist bezüglich der Struktur wenig anspruchsvoll. Der Sauerstoff adsorbiert bevorzugt in Cu Muldenplätzen, während das CO die Pt on-top-Position bevorzugt. Für die Reaktion sind daher grundsätzlich nur ein Kupferensemble mit einem Muldenplatz und ein benachbartes Pt-Atome nötig, um beide Edukte räumlich zueinander zu bringen. Eine längerreichweitige Ordnung der Oberfläche ist für die katalytischen Eigenschaften hier nicht von Bedeutung. Durch sie würde allerdings die Anzahl solcher reaktiver Ensembles maximiert, was zu einer Maximierung der Reaktivität pro Fläche führt.

Mit der Kombination von TDS, HREELS und DFT-Rechnungen stand eine leistungsfähige und moderne Methodenkombination zur Verfügung, um die Hydrierung von 1,3-Butadien auf Pt(111) und Pd(111) zu untersuchen. Insbesondere der Vergleich von Schwingungsspektren mit berechneten Spektren bietet die Möglichkeit, die Adsorptionsgeometrien und Bindungsverhältnisse im Detail zu untersuchen. Es zeigt sich, dass die Moleküle auf beiden Oberflächen sehr ähnlich adsorbiert sind. Durch Berechnung von Übergangszuständen kann gezeigt werden, dass die Pd(111)-Oberfläche Übergangszustände, die zu Buten führen, besser stabilisieren kann als solche, die zu Butan führen, und dadurch eine höhere Selektivität besitzt. Diese Tatsache steht mit dem Ergebnis von Reaktionsexperimenten, sowohl unter TDS-Bedingungen als auch unter erhöhtem Druck, im Einklang. Der Reaktivitätsunterschied zwischen Pd(111) und Pt(111) beruht letztlich auf dem etwas kompakteren Valenz-d-Band des Pd(111). Durch Legieren der Oberflächen mit Zinn wurde gezielt die Struktur der Oberfläche verändert und die Lage des d-Bandschwerpunktes verschoben. Dadurch werden die Butadienmoleküle schwächer gebunden und in eine andere Geometrie gezwungen. Das Resultat ist im Allgemeinen eine geringere Aktivität der Oberfläche bezüglich der Dehydrierung der Moleküle, aber eine höhere Aktivität bezüglich der Hydrierung. Es lässt sich der gleiche Trend zeigen, der schon bei Ethen beobachtet wurde: Je stärker das Molekül gebunden ist, desto mehr sind die Kohlenstoffatome sp³ hybridisiert und desto mehr ist der Reaktionsweg der Dehydrierung bevorzugt. Umgekehrt besitzen schwächer gebundene Moleküle eher eine sp²-Hybridisierung und werden bevorzugt hydriert. Ist das Molekül jedoch nur sehr schwach gebunden (wie auf der Pd₂Sn/Pd(111)-Oberfläche), dann ist die Energiebarriere für eine Desorption deutlich kleiner als die Barriere der Reaktion, so dass die Oberfläche kaum noch Reaktivität zeigt. Dies ist im Prinzip die Formulierung des Prinzips von Sabatier. Die gleiche Aussage lässt sich, zumindest qualitativ, auch mit Hilfe einer Linearen Freien Enthalpienbeziehung machen, in der Adsorptionsenergie

und Aktivierungsbarriere linear miteinander korrelieren. Ausgehend von solchen Beziehungen gibt es auch in der Literatur Versuche, quantitative, universelle Formulierungen von Sabbatiers Prinzip zu formulieren (z.B. NØRSKOV ET AL. 2002). Im Vergleich zum Ethen verhält sich das Butadien sehr ähnlich. Durch seine doppelte Größe und größere Flexibilität ist es aber sterisch anspruchsvoller und reagiert sensibler auf eine Veränderung der Oberflächengeometrie. Da es durch seine Flexibilität weitaus mehr Adsorptionsgeometrien realisieren kann, deren Schwingungsspektren schon recht komplex sind, ist das Butadien sicher die Grenze dessen, was als UHV-Modellsystem erforscht werden kann. Bei allen komplexeren Systemen muss man sicher hinnehmen, dass eine Charakterisierung nicht mehr so detailliert und eindeutig gelingt. Für die praktische Relevanz dieser Modellsysteme ist es immer wichtig, zu zeigen, dass sich die Ergebnisse auf reale Systeme übertragen lassen. Empirisch beobachtet man zwar bei höheren Drücken die gleiche Reaktivität und Selektivität wie unter UHV-Bedingungen, es ist aber nicht sicher ob hier die gleichen Oberflächenspezies und Mechanismen vorliegen. Experimente mit Ethen haben gezeigt, dass bei hohen Drücken die im UHV dominierenden stark gebundenen Moleküle nicht an der Reaktion teilnehmen, da die reaktive Spezies hier aus schwächer gebundenen Molekülen besteht. Für Butadien gibt es keine derartigen Experimente, es ist aber wahrscheinlich, dass es gewisse Analogien geben wird. Zumindest zeigt der Vergleich von Pd(111) und Pd(110), dass trotz sehr unterschiedlicher Bindungsstärke und -geometrie die Reaktivität ähnlich sein kann. Es gibt also zahlreiche mögliche Reaktionswege für die Butadienhydrierung. Hier wären weitere Untersuchungen unter erhöhtem Druck sicher wichtig, da sie helfen könnten, die aus UHV-Modellexperimenten gewonnenen Ergebnisse sicher und zutreffend auf reale Systeme zu übertragen. Dies ist experimentell gewiss anspruchsvoll, aber in den letzten Jahren wurde viel Arbeit investiert, um UHV-Methoden wie z.B. XPS auch bei höheren Drücken anwenden zu können. Mit Methoden wie IRAS, SFG und Hochdruck-XPS wird es so möglich sein, viele der UHV-Experimente auf reale Reaktionsbedingungen zu übertragen.

Auf jeden Fall geben UHV-Experimente mit Modellkatalysatoren einen tiefen und interessanten Einblick in die Mechanismen der heterogenen Katalyse. Insbesondere die Kombination von modernen spektroskopischen Methoden mit den theoretischen Methoden der Quantenchemie erweist sich als sehr gewinnbringend.

6. Zusammenfassung

7. Bibliographie

- Amar J G und Family F (1995), „Critical cluster size: Island morphology and size distribution in submonolayer epitaxial growth“, *Physical Review Letters* 74, 2066-2069
- Avery N R und Sheppard N (1986), „The use of thermal desorption and electron energy loss spectroscopy for the determination of the structures of unsaturated hydrocarbons chemisorbed on metal single-crystal surfaces. II. Cis- and trans-but-2-ene, but-2-yne and buta-1,3-diene on platinum(111)“, *Proceedings of the Royal Society London A* 405, 27
- Bach Aen A, Lægsgaard E, Ruban A V und Stensgaard I (1998), „Submonolayer growth of Pd on Cu(111) studied by scanning tunneling microscopy“, *Surface Science* 408, 43-56
- Baddeley, C J (2002), „Adsorbate induced segregation at bimetallic surfaces“ in *The Chemical Physics of Solid Surfaces: Volume 10 Surface Alloys and Alloy surfaces*, Elsevier, Amsterdam
- Bardeen J (1961), „Tunneling from a many-particle point of view“, *Physical Review Letters* 6, 57-59
- Bartelt M C und Evans J W (1994), „Dendritic islands in metal-on-metal epitaxy I. Shape transitions and diffusion at island edges“, *Surface Science Letters* 314, L829-L834
- Becker C, Schröder U, Castro G R, Schneider U, Busse H, Linke R und Wandelt K (1994), „Lateral interaction of H and CO coadsorbed on Cu₃Pt(111)“, *Surface Science*, 307-309, 412-415
- Becker C, Pelster T, Tanemura M, Breitbach J und Wandelt K (1999), „CO adsorption on Cu₃Pt(111) und Pt₃Cu(111): a comparative HREELS study“, *Surface Science* 427-428, 403-407
- Becker C, Pelster T, Tanemura M, Breitbach J und Wandelt K (1999a), „Ethene adsorption on Pt₃Cu(111)“, *Surface Science* 433-435, 822-826
- Belkhou R, Barret N T, Guillot C, Barbier A, Eugène J, Carrière B, Naumovic D und Osterwalder J (1993), „Growth of Pt/Cu(111) characterised by Auger electron spectroscopy, core level photoemission and X-ray photoelectron diffraction“, *Applied Surface Science* 65-66, 63-70

7. Bibliographie

- Belkhou R, Barret N T, Guillot C, Fang M, Barbier A, Eugène J, Carrière B, Naumovic D und Osterwalder J (1993a), „Formation of a surface alloy by annealing Pt/Cu(111)“, *Surface Science* 297, 40-56
- Besocke K (1987), „An easily operable scanning tunneling microscope“, *Surface Science* 181, 145-153
- Blyholder G (1964), „Molecular orbital view of chemisorbed carbon monoxide“, *Journal of Physical Chemistry* 68, 2772-77
- Bertolini J C, Cassuto A, Jugent Y, Massardier J, Tardy B und Tourillon G (1996), „ A comparative study of 1,3-butadiene and 1-butene chemisorbed on Pt(111) and Pd(111)“, *Surface Science* 349, 88-96
- Binnig G und Rohrer H (1982), „Scanning tunneling microscopy“, *Helvetica Physica Acta* 55, 726-35
- Bond G C, Webb G, Wells P B, Wilson G R und Winterbottom J M (1965), „ The hydrogenation of alkadienes. I. The hydrogenation of buta-1,3-diene catalyzed by the noble Group VIII metals“, *Journal of the Chemical Society* 3218-27
- Bott M, Michely Th und Comsa G (1992), „ The homoepitaxial growth of platinum on Pt(111) studied with STM“, *Surface Science* 272, 161
- Breinlich C, Haubrich J, Becker C, Valcárcel A, Delbecq F und Wandelt K (2007), „Hydrogenation of 1,3-butadiene on Pd(111) and PdSn/Pd(111) surface alloys under UHV conditions“, *Journal of Catalysis* 251, 123-30
- Brune H, Röder H, Boragno C, Kern K (1994), „Microscopic view of nucleation on surfaces“, *Physical Review Letters* 73, 1955
- Brune H, Bales G S, Jacobsen J, Boragno C und Kern K (1999), „Measuring surface diffusion from nucleation island densities“, *Physical Review B* 60, 5991
- Brune H (1998), „Microscopic view of epitaxial metal growth: nucleation and aggregation“, *Surface Science Reports* 31, 121- 229
- Chatt J und Duncanson L A (1953), „Olefin Co-ordination Compounds. Part III. Infra-red spectra and structure: Attempted preparation of acetylene complexes“, *Journal of the Chemical Society* 2939-47

7. Bibliographie

- Chorkendorff I und Niemantsverdriet J W (2003), *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*, Wiley-VCH, Weinheim
- Cremer P S, Su X, Shen Y R und Somorjai G A (1996), „Ethylene hydrogenation on Pt(111) monitored in situ at high pressures using sum frequency generation“, *Journal of the American Chemical Society* 118, 2942-49
- Crommie M F, Lutz C P und Eigler D M (1993), „Imaging standing waves in a two-dimensional electron gas“, *Nature* 363, 524-527
- Cowell J J, Santra A K und Lamber R M (2000), „Ultrasensitive Epoxidation of Butadiene on Cu(111) and the Effects of Cs Promotion“, *Journal of the American Chemical Society* 122, 2381-282
- Dastoor P C, O'Connor D J, MacLaren D A, Allison W, Noakes T C Q und Bailey P (2005), „Step mediated surface alloy formation of Pt/Cu(111)“, *Surface Science* 588, 101-107
- de Jong A M und Niemantsverdriet J W (1990), „Thermal desorption analysis: comparative test of ten commonly applied procedures“, *Surface Science* 233, 355-365
- de Jonstec H C und Ponec V (1980), „Role of copper in the hydrogenolysis of pentane on copper alloy catalysts“, *Journal of Catalysis* 63, 389
- Delbecq F und Sautet P (2003), „Influence of Sn additives on the selectivity of hydrogenation of α - β -unsaturated aldehydes with Pt catalysts: a density functional study of molecular adsorption“, *Journal of Catalysis* 220, 115-26
- Degen S (2005), *Aufbau eines Tieftemperaturrastertunnelmikroskops und Messungen auf Ni₃Al(111)*, Dissertation Universität Bonn
- Ertl G und Küppers J (1985), *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*, VCH Verlag, Weinheim
- Essen J M, Haubrich J, Becker C und Wandelt K (2007), „Adsorption of ethene on Pt(111) and ordered Pt_xSn/Pt(111) surface alloys: A comparative HREELS and DFT investigation“, *Surface Science* 601, 3472-80
- Flores T, Junghans S und Wuttig M (1997), „Atomic mechanisms for the diffusion of Mn atoms incorporated in the Cu(100) surface: an STM study“, *Surface Science* 371, 14-29

7. Bibliographie

- Flores T, Junghans S und Wuttig M (1997a), „Atomic mechanisms of the formation of an ordered surface alloy: an STM investigation of Mn/Cu(100)“, *Surface Science* 371, 14-29
- Friedel J (1958) *Nuovo cimento Suppl.* 7, 287
- Friedel J (1969), *The Physics of Metals*, Cambridge University press, New York
- Galeotti M, Atrei A, Bardi U, Rovida G und Torrini M (1994), „Surface alloying at the Sn-Pt(111) interface: a study by X-ray photoelectron diffraction“, *Surface Science* 313, 349
- Hamm G (2002), *Untersuchungen zur Wechselwirkung ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit Pd₃Sn-Oberflächenlegierungen auf Pd(111)*, Dissertation Universität Bonn
- Hammer B und Nørskov J K (2000), „Theoretical Surface Science and Catalysis - Calculation and Concepts“, *Advances in Catalysis*, Volume 45, 71-129
- Haubrich J (2007), *Adsorption and Selective Hydrogenation of α,β -unsaturated Aldehydes on Pt(111) and Pt-Sn Model Catalysts*, Dissertation Universität Bonn
- Ho W, Stipe B C und Rezaei M A (1999), „A Variable-Temperature Scanning Tunneling Microscope Capable of Single-Molecule Vibrational Spectroscopy“, *Review of Scientific Instruments* **70** 137-143
- Hoffmann R (1987), „Solids and Surfaces. A Chemist's View of Bonding in Extended Structures“, VCH Weinheim
- Horiuti J und Polyani M (1934), *Transactions Faraday Society* 30, 1164
- Ibach H und Mills D L (1982), *Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations*, Academic Press, New York
- Jugnet Y, Sedrati R und Bertolini J C (2005), „Selective hydrogenation of 1,3-butadiene on Pt₃Sn(111) alloys: comparison to Pt(111)“, *Journal of Catalysis* 229, 252-258
- Katano S, Ichihara S, Ogasawara H, Kato H S, Komeda T, Kawai M und Domen K (2002), „Adsorption structure of 1,3-butadiene on Pd(110)“, *Surface Science* 502-503, 164-168
- Katano S, Kato H S, Kawai M und Domen K (2003), „Selective partial hydrogenation of 1,3-butadiene to butene on Pd(110): Specification of reactant adsorption states and product stability“, *Journal of Physical Chemistry B* 107, 3671-74

7. Bibliographie

- King D A (1975), „Thermal desorption from metal surfaces“, *Surface Science* 47, 384-402
- Kolodziejczyk M, Colen R E R, Berdau M, Delmon B und Block J H (1997), „CO oxidation on a copper-modified Pt(111) surface“, *Surface Science* 375, 235
- Kolodziejczyk M, Colen R E R, Delmon B und Block J H (1997), „Interaction between Cu and Pt(111) in the reaction CO+O₂. Modification by Cu submonolayers and cooperation between pure and Cu-modified Pt(111)“, *Applied Surface Science* 121-122, 480
- Kummer J T (1975), „Laboratory experiments evaluating the effects of sulfur and copper on platinum-aluminium oxide auto exhaust oxidation catalysts“, *Journal of Catalysis* 38, 166
- Landolt und Börnstein (1994), *Landolt-Börnstein Neue Serie*, Band 5/d, Springer-Verlag, Berlin
- Lauritsen J V, Nyberg N, Vang R T, Bollinger M V, Clausen B S, Topsøe H, Jacobsen K W, Lægsgaard E, Nørskøv J K und Besenbacher F (2003), „Chemistry of one-dimensional metallic edge states in MoS₂ nanoclusters“, *Nanotechnology* 14, 385-389
- Lauritsen J V, Nyberg N, Clausen B S, Topsøe H, Jacobsen K W, Lægsgaard E, Nørskøv J K und Besenbacher F (2004), „Hydrodesulfurization reaction pathways on MoS₂ nanoclusters revealed by scanning tunneling microscopy“, *Journal of Catalysis* 224, 94-106
- Lee A F, Baddeley C J, Tikhov M S und Lambert R M (1997), „Structural and electronic properties of Sn overlayers and Pd/Sn surface alloys on Pd(111)“, *Surface Science* 373, 195-209
- Lianos L, Debauge Y, Massadier J, Jugnet Y und Bertolini J C (1997), „1,3-butadiene hydrogenation on Pd₅₀Cu₅₀ single crystals“, *Catalysis Letters* 44, 211-216
- Linke R, Schneider U, Busse H, Becker C, Schröder U, Castro G R und Wandelt K (1994), „Interaction of hydrogen with Cu₃Pt(111): dissociation via isolated platinum atoms“, *Surface Science*, 307-309, 407-411
- Livneh T und Asscher M (2000), „The Adsorption and Decomposition of C₂H₄ on Ru(001): A Combined TPR and Work Function Study“, *Journal of Physical Chemistry B* 104, 3355-3363
- Massalsi T B (1990), *Binary Alloy Phase Diagrams*, ASM International, Materials Park

7. Bibliographie

- Mittendorfer F, Thomazeau C, Raybaud P und Toulhoat H (2003), „Adsorption of unsaturated hydrocarbons on Pd(111) and Pt(111): A DFT study“, *Journal of Physical Chemistry B* 107, 12287-12295
- Müller B, Fischer B, Neldelmann L, Brune H und Kern K (1996), „Initial stages of Cu epitaxy on Ni(100): postnucleation and well defined transition in critical island size“, *Physical Review B* 54,17858
- Neurock M, Pallassana V und van Santen R A (2000), „The importance of transient states at higher coverages in catalytic reactions“, *Journal of the American Chemical Society* 122, 1150-53
- Niemantsverdriet J W (1993), *Spectroscopy in Catalysis*, VCH-Verlag, Weinheim
- Nørskov J, Bligaard T, Logadottir A, Bahn S, Hansen L B, Bollinger M, Benggaard H, Hammer B, Slijivancanin Z, Mavrikakis M, Xu Y, Dahl S und Jacobsen C J H (2002), „Universality in Heterogeneous Catalysis“, *Journal of Catalysis* 209, 275-278
- Ouchaib T, Massadier J und Renouprez A (1989), „Competitive hydrogenation of butadiene and butene on palladium and platinum catalysts“, *Journal of Catalysis* 119, 517
- Oudar J, Pinol S und Berthier Y (1987), „1,3-Butadiene hydrogenation on single crystals of platinum. I. Mechanism and carbon deactivation on platinum(110)“, *Journal of Catalysis* 107, 445
- Overbury S H, Mullins D R, Paffett M T und Koel B E (1991), „Surface structure determination of tin deposited on platinum(111) by low energy alkali ion scattering“, *Surface Science* 254, 45
- Overbury S H und Ku Y. S. (1992), „Formation of stable, two-dimensional alloy-surface phases: tin on copper (111), nickel (111), and platinum (111)“, *Physical Review B* 46, 7868
- Paffett M T und Windham R G (1989), „Surface modification of Pt(111) by Sn adatoms: Evidence for the formation of ordered overlayers and surface alloys“, *Surface Science* 208, 34
- Paffett M T, Gebhard S C, Windham R G und Koel B E (1990), „Chemisorption of carbon monoxide, hydrogen, and oxygen on ordered tin/platinum(111) surface alloys“, *Journal of Physical Chemistry* 94, 6831

7. Bibliographie

- Pallassana V und Neurock M (2000), „Electronic factors governing ethylene hydrogenation and dehydrogenation activity of pseudomorphic Pd_{ML}/Re(0001), Pd_{ML}/Ru(0001), Pd(111) and Pd_{ML}/Au(111) surfaces“, *Journal of Catalysis* 191, 301-17
- Pelster T, Becker C, Tanemura M, Breitbach J und Wandelt K (1999), „Adsorption properties of ethene on Pt₃Cu(111)“, *Surface Science* 427-428, 398-402
- Persson B J N (1980), „Inelastic scattering of slow electrons from adsorbed molecules“, *Surface Science* 92, 265
- Pradier C M, Margot E, Berthier Y und Oudar J (1988), „Hydrogenation of 1,3-butadiene on platinum(111): comparison with results on platinum(110) and platinum(100)“, *Applied Catalysis* 43, 77
- Prieto J E, de la Figuera J und Miranda R (2000), „Surface energetics in a heteroepitaxial model system: Co/Cu(111)“, *Physical Review B* 62, 2126
- Redhead P A (1962), „Thermal desorption of gases“, *Vacuum* 12, 203
- Rodriguez J A und Goodman D W (1991), „Surface science studies of the electronic and chemical properties of bimetallic systems“, *Journal of Physical Chemistry* 95, 4196
- Rodriguez J A und Hrbek J (2002), „Interaction of sulphur with bimetallic surfaces: effects of structural, electronic and chemical properties“, *The Chemical Physics of Solid Surfaces: Volume 10 Surface Alloys and Alloy surfaces*, Elsevier, Amsterdam
- Royal Swedish Academy of Sciences (2007), „Scientific Background on the Nobel Prize in Chemistry: Chemical Processes on Solid Surfaces“, <http://www.nobel.se>
- Ruban A V, Skriver H L und Nørskov J K (2002), „Local equilibrium properties of metallic surface alloys“ in *The Chemical Physics of Solid Surfaces: Volume 10 Surface Alloys and Alloy surfaces*, Elsevier, Amsterdam
- Sachtler W M H (1973), „Surface composition of alloys in equilibrium“, *Le Vide* 164, 67-71
- Schneider J (2000), *Untersuchungen zur Legierungsbildung von Mangan mit der Cu(111)-Einkristalloberfläche*, Dissertation Universität Bonn
- Schneider U, Castro G R, Busse H, Janssens T und Wandelt K, (1992), „Xe adsorption on the Cu₃Pt(111) surface“, *Surface Science* 269-270, 316-320

7. Bibliographie

- Schröder U, Linke R, Boo J-H und Wandelt K (1996), „Growth and characterization of ultrathin Pt films on Cu(111)“, *Surface Science* 357-358, 873-878
- Schröder U, Linke R, Boo J-H und Wandelt K (1996a), „Adsorption properties and formation of Pt/Cu surface alloys“, *Surface Science* 352-354, 211-217
- Shen Y G, O'Connor D J, Wandelt K und MacDonald R J (1996), „Thin film growth of Pt on Cu(111): a LEIS study“, *Surface Science* 357-358, 921-925
- Shen Y G, O'Connor D J, King B V und MacDonald R J (1996a), „Growth and structure of thin Pt films on Cu(111) studied by low energy Li⁺ ion scattering“, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 115, 191-195
- Shi Z P, Zhang Z, Swan A K und Wendelken J F (1996), „Dimer sharing as a novel mechanism for cluster diffusion and dissociation on metal (100) surfaces“, *Physical Review Letters* 76, 4927
- Silvestre-Albero J, Rupprechter G und Freund H-J (2005), „Atmospheric pressure studies of selective 1,3-butadiene hydrogenation on Pd single crystals: effect of CO addition“, *Journal of Catalysis* 235, 52-59
- Silvestre-Albero J, Rupprechter G und Freund H-J (2006), „Atmospheric pressure studies of selective 1,3-butadiene hydrogenation on well-defined Pd/Al₂O₃/NiAl(110) model catalysts: Effect of Pd particle size“, *Journal of Catalysis* 240, 58-65
- Silvestre-Albero J, Borasio M, Rupprechter G und Freund H-J (2007), „Combined UHV and ambient pressure studies of 1,3-butadiene adsorption and reaction on Pd(111) by GC, IRAS and XPS“, *Catalysis Communications* 8, 292-298
- Shockley W (1939), „Surface states associated with a periodic potential“, *Physical Review* 56, 317-323
- Somorjai G (1994), *Surface Chemistry and Catalysis*, Wiley-Interscience, New York
- Speller S und Bardi U (2002), „Surface alloys and alloy surfaces: the platinum-tin system“ in *The Chemical Physics of Solid Surfaces: Volume 10 Surface Alloys and Alloy surfaces*, Elsevier, Amsterdam
- Steltenpohl A und Memmel N (2000) „ Self-diffusion on Pd(111)“, *Surface Science* 454-456, 558-561

7. Bibliographie

- Stoltze P (1994), „Simulation of surface defects“, *Journal of Physics: Condensed Matter* 6, 9495
- Teraoka Y (1990), „ $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ substitutionally ordered structure on fcc (111) surfaces of binary alloys“, *Surface Science* 235, 249-258
- Tersoff J und Hamann D R (1983), „Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope“, *Physical Review Letters* 50, 1998-2001
- Tersoff J und Hamann D R (1985), „Theory of the Scanning Tunneling Microscope“, *Physical Review B* 31, 805-813
- Thomas J M und Thomas W J (1996), *Principles and Practice of Heterogenous Catalysis*, VCH Verlag Weinheim
- Tourillon G, Cassuto A, Jugnet Y, Massadier J und Bertolini J C (1996), „Buta-1,3-diene and but-1-ene chemisorption on Pt(111), Pd(111), Pd(110) and Pd₅₀Cu₅₀(111) as studied by UPS, NEXAFS and HREELS in relation to catalysis“, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 92, 4835-41
- Valcárcel A, Clotet A, Ricart J M, Delbecq F und Sautet P (2004), „Comparative DFT study of the adsorption of 1,3-butadiene, 1-butene and 2-cis/trans-butenes on the Pt(111) and Pd(111) surfaces“, *Surface Science* 549, 121-133
- Valcárcel A, Clotet A, Ricart J M, Delbecq F und Sautet P (2005), „Selectivity control for the catalytic 1,3-butadiene hydrogenation on Pt(111) and Pd(111) surfaces: radical versus closed-shell intermediates“, *Journal of Physical Chemistry B* 108, 14175-14182
- Vang R T, Honkala K, Dahl S, Vestergaard E K, Schnadt J, Lægsgaard E, Clausen B S, Norskov J K und Besenbacher F (2006), „Ethylene dissociation on flat and stepped Ni(111): A combined STM and DFT study“, *Surface Science* 600, 66-77
- Venables J A (1973), „Rate equation approaches to thin film nucleation kinetics“, *Philosophy Magazine* 17, 697
- Venables J A, Spiller G D T, Hanbrücken M (1984), „Nucleation and growth of thin films“, *Rep. Prog. Phys.* 47, 399-459
- Venables J A (1987), „Nucleation calculations in a pair binding model“, *Physical Review B* 36, 4153

7. Bibliographie

- Wells P B, Bates A J (1968), „Hydrogenation of alkadienes. II. hydrogenation of 1,3-butadiene catalyzed by rhodium, palladium, iridium and platinum wires.“, *Journal fo the Chemical Society A*, 3064-69
- Wood E A (1964), „Vocabulary of surface crystallography“, *Journal of Applied Physics* 35, 1306
- Zangwill A (1988), *Physics at surfaces*, Cambridge Univeristy Press
- Zhang C J, Baxter R J, Hu P, Alavi A und Lee M-H (2001) , „A density functional theory study of cabon monoxide oxidation on the Cu₃Pt(111) alloy surface: Comparison with the reactions on Pt(111) and Cu(111)“, *Journal of Chemical Physics* 115, 5272
- Zhao H und Koel B E (2004), „Adsorption and reaction of 1,3-butadiene on Pt(111) and Sn/Pt(111) surface alloys“, *Surface Science* 572, 261-68
- Zhao H und Koel B E (2005), „Hydrogenation of 1,3-butadiene on two ordered Sn/Pt(111) surface alloys“, *Journal of Catalysis* 234, 24-32
- Zaera F (2001), „Probing catalytic reactions at surfaces“, *Progress in Surface Science* 69, 1-98
- Zaera F und Ma Z (2006), „Organic chemistry on surfaces“, *Surface Science Reports* 61, 229-281

Danksagung

Ich danke Herrn Prof. Dr. K. Wandelt für die Betreuung meiner Dissertation und die große wissenschaftliche und persönliche Freiheit, die es mir ermöglicht hat meine eigenen wissenschaftlichen Interessen zu entwickeln und zu verfolgen. Dazu haben sicher auch die vielfältigen Möglichkeiten zu Reisen und an internationalen Tagungen teilzunehmen beigetragen. Den Herren Prof. Dr. M. Sokolowski, Prof. Dr. S. Höger und PD Dr. R. Vianden danke ich für die Begutachtung meiner Dissertation. Conrad Becker und Jan Haubrich haben meinen Arbeitsstil in großem Maße geprägt. Ich habe viel von ihrem experimentellen und fachlichem Wissen profitiert. Den anderen Mitgliedern der UHV-Gruppe, Jan Markus Essen, Andreas Seemayer, Marco Moors und Tobias Pertram danke ich für die gute Zusammenarbeit beim alltäglichen in Betrieb halten unserer ja manchmal nicht ganz einfachen Apparaturen. Dabei waren natürlich auch die Werkstätten des Institutes, allen voran Peter Königshoven, Rolf Backhausen und Martin Böhmer immer eine große Hilfe. Melanie Roefzaad, Andreas Seemayer und Marco Moors sei herzlich für die sehr gewissenhafte Durchsicht des Manuskripts gedankt. Mein besonderer Dank gilt meiner Familie für die Unterstützung während des Studiums und der Promotion. Ihnen ist diese Arbeit gewidmet.