

# **Herstellung und Charakterisierung von bimetallicen Modellkatalysatoren**

Dissertation  
zur Erlangung der Doktorwürde (Dr. rer. nat.)  
der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der  
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

**Marco Moors**

aus Koblenz

Bonn

2011

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

1. Gutachter: Prof. Dr. Dr. h.c. K. Wandelt
2. Gutachter: Prof. Dr. T. Bredow

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

Tag der Promotion: 08.02.2011

Erscheinungsjahr: 2011

### Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung.....</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen.....</b>	<b>8</b>
2.1	Beschreibung von Kristallen und deren Oberflächen.....	9
2.2	Ultraviolette Photoelektronen-Spektroskopie (UPS).....	11
2.3	Photoemission von adsorbiertem Xenon (PAX).....	16
2.4	Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED).....	17
2.5	Auger-Elektronenspektroskopie (AES).....	19
2.6	Thermische Desorptionsspektroskopie (TDS).....	22
2.7	Hochauflösende Elektronenenergie-Verlustspektroskopie (HREELS).....	24
<b>3</b>	<b>Experimenteller Aufbau.....</b>	<b>27</b>
3.1	Die UPS-Kammer.....	28
3.2	Der Goldverdampfer.....	29
3.3	Die HREELS-Kammer.....	30
<b>4</b>	<b>Gold auf Platin- und Palladiumoberflächen.....</b>	<b>33</b>
4.1	Einleitung.....	34
4.1.1	Das Element Gold.....	38
4.1.2	Das Element Platin.....	39
4.1.3	Das Element Palladium.....	40
4.2	Reinigung und Charakterisierung der Probenoberflächen.....	40
4.3	Das System Gold-Platin.....	44
4.3.1	Kalibrierung des Goldverdampfers.....	45
4.3.2	Charakterisierung des Systems Au-Pt(111).....	48
4.3.3	CO-Adsorption auf dem System Au-Pt(111).....	56
4.4	Das System Gold-Palladium.....	58
4.4.1	Charakterisierung des Systems Au-Pd(111).....	59
4.4.2	Charakterisierung des Systems Au-Pd(110).....	64
4.4.3	CO-Adsorption auf Au-Pd-Oberflächen.....	68
4.4.4	Katalytische Hydrierung von Butadien auf dem System Au-Pd(111).....	70
4.5	Zusammenfassung.....	80
<b>5</b>	<b>Titanoxid auf Pt<sub>3</sub>Ti(111).....</b>	<b>82</b>
5.1	Einleitung.....	83
5.1.1	Das Element Titan.....	86

## **Inhaltsverzeichnis**

---

5.1.2	Die Pt <sub>3</sub> Ti-Legierung.....	88
5.1.3	Präparation und Charakterisierung der Pt <sub>3</sub> Ti(111)-Oberfläche.....	89
5.2	Oxidation der Pt <sub>3</sub> Ti(111)-Oberfläche.....	92
5.2.1	LEED-Messungen.....	92
5.2.2	AES-Messungen.....	102
5.2.3	HREELS-Messungen.....	108
5.2.4	UPS-Messungen.....	110
5.2.5	Wachstum von Titanoxid auf Pt <sub>3</sub> Ti(111).....	114
5.3	Adsorption von Kohlenmonoxid auf dem System TiO <sub>x</sub> -Pt <sub>3</sub> Ti(111).....	118
5.3.1	CO-Adsorption auf der reinen Pt <sub>3</sub> Ti(111)-Oberfläche.....	118
5.3.2	CO-Adsorption auf der oxidierten Pt <sub>3</sub> Ti(111)-Oberfläche.....	124
5.4	Zusammenfassung.....	129
<b>6</b>	<b>Schlusswort.....</b>	<b>132</b>
	<b>Abkürzungsverzeichnis.....</b>	<b>134</b>
	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>135</b>
	<b>Danksagung.....</b>	<b>142</b>
	<b>Publikationen.....</b>	<b>143</b>
	<b>Tagungsbeiträge.....</b>	<b>144</b>
	<b>Lebenslauf.....</b>	<b>148</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

Die Lehre der Oberflächenphysik, welche sich allgemein mit den Eigenschaften von Phasengrenzflächen der Materie beschäftigt, stellt eine der für unser alltägliches Leben bedeutendsten und zugleich leider auch häufig unterschätzten Forschungsgebiete dar. In Analogie zu der sich mit den Volumeneigenschaften des dreidimensionalen Festkörpers befassenden Festkörperphysik konzentriert sich die Oberflächenphysik auf die Abläufe an und in den obersten Atomlagen eines Systems. Durch die fehlende Absättigung der Bindungen von Oberflächenatomen unterscheiden sich die Eigenschaften solcher Grenzflächen oftmals erheblich von denen des kompakten Volumens.

Viele dieser Eigenschaften und deren Nutzbarmachung in praktischen Anwendungen basieren bislang weitgehend auf empirischen Beobachtungen, während die exakten physikalisch-chemischen Hintergründe in vielen Fällen ungeklärt bleiben. Einen zentralen Punkt der Oberflächenphysik stellt die Katalyse von chemischen Reaktionsabläufen dar, welche von größter praktischer Bedeutung ist. Als das vielleicht prominenteste Beispiel mag hier die 1903 von Haber und Bosch entwickelte Synthese von Ammoniak aus den Elementen Stickstoff und Wasserstoff an einer mit verschiedenen Promotoren versetzten  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Oberfläche gelten. Diese stellt bis heute das bedeutendste großindustriell angewendete Verfahren zur Überführung von Luftstickstoff in chemische Produkte dar. Durch die Reduktion der Oxidoberfläche mit Wasserstoff wird hierbei der eigentlich aktive Katalysator  $\alpha$ -Fe gebildet. Die äußerst komplexen Abläufe an der Oberfläche wurden dabei erst in jüngster Zeit von Ertl et al. aufgeklärt [1, 2].

Sowohl für die Entwicklung neuer als auch für eine gezielte Optimierung bereits bekannter Systeme stellt die detaillierte Kenntnis von Oberflächenprozessen eine absolute Notwendigkeit dar. Für ein genaues Studium solcher Prozesse ist die Arbeit unter Ultrahochvakuum-Bedingungen in den meisten Fällen essentiell. Die definierte und reproduzierbare Präparation einer sauberen Oberfläche kann erst bei Umgebungsdrücken unterhalb von  $10^{-8}$  mbar erfolgen. Zudem sind viele oberflächensensitive Untersuchungsmethoden, insbesondere jene, die auf der Emission oder Detektierung von

## 1 Einleitung

---

Elektronen basieren, auf solche Bedingungen angewiesen. Unter Verwendung von mehr oder weniger perfekten Einkristalloberflächen können somit Modellkatalysatoren hergestellt und untersucht werden, die zwar mit Realsystemen nicht direkt vergleichbar sind, dafür aber einen Zugang zu den meist hochkomplexen Abläufen an deren Oberfläche ermöglichen.

Die vorliegende Dissertation ist in zwei Schwerpunktgebiete aufgeteilt. Zunächst sollen das Wachstum und die Eigenschaften ultradünner Goldfilme auf verschiedenen Palladium- und Platinoberflächen untersucht werden. Der Begriff „ultradünn“ bezeichnet in diesem Fall Schichtdicken von Submonolagenbedeckung bis hin zu einigen wenigen Monolagen. Von besonderem Interesse ist hierbei die Diffusion der Goldatome in das jeweilige Substrat bei höheren Temperaturen. Der Prozess der Legierungsbildung an Oberflächen ist oft noch nicht hinreichend verstanden. Aussagen über die Oberflächenstruktur und -zusammensetzung sowie das Tiefenprofil der gemischten Atomlagen sind zumeist nicht bekannt. Die Diffusion eines Metalls in die Oberfläche eines ebenfalls metallischen Substrats kann dessen katalytische Eigenschaften stark beeinflussen, was anhand der industriell bedeutsamen partiellen Hydrierung von Butadien zu 1-Buten gezeigt werden soll. Ein solcher Effekt wird zumeist durch eine Veränderung der chemisorptiven Eigenschaften einer Oberfläche hervorgerufen. Dies kann prinzipiell zwei verschiedene Ursachen haben. Einerseits kann durch Segregationsprozesse eine Veränderung der Anzahl von katalytisch „aktiven Zentren“ stattfinden, was auch als *Ensemble-Effekt* bezeichnet wird. Daneben können natürlich auch elektronische Veränderungen der Oberfläche durch Ladungstransfer zwischen den Metallatomen eine große Rolle spielen. In diesem Fall spricht man von einem *Liganden-Effekt*.

Der zweite Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Charakterisierung der (111)-Oberfläche von Pt<sub>3</sub>Ti. Diese bimetallische Legierung vom Cu<sub>3</sub>Au-Typ weist durch die Verbindung eines elektronegativen mit einem deutlich elektropositiveren Metall ebenfalls interessante Eigenschaften auf. Beispielsweise zeigten intensive Studien die Fähigkeit der Legierungsoberfläche zur katalytischen Reduktion von Sauerstoff zu Wasser, was deren Einsatz in Brennstoffzellen ermöglichen könnte [3]. Weiterhin ist neben den katalytischen Fähigkeiten der Legierung auch die Möglichkeit zur Bildung von ultradünnen Titanoxidfilmen durch Sauerstoffexposition bei erhöhten Temperaturen von Interesse. Titanoxide dienen vielfach als Trägermaterial in heterogenen Katalysatoren, besitzen selbst aber auch interessante katalytische Eigenschaften. Da diese aufgrund ihrer stark negativen Bildungsenthalpie normalerweise zur Ausbildung rauer und undefinierter Strukturen neigen, bietet sich hier ein möglicher Zugang zu wohlgeordneten Modelloberflächen.

## **1 Einleitung**

---

Der Aufbau der Dissertation gliedert sich wie folgt: Nach einer kurzen Erläuterung der verwendeten Messmethoden und deren Grundlagen in Kapitel 2 wird in Kapitel 3 auf den Aufbau der beiden im Verlaufe der Messungen verwendeten UHV-Apparaturen eingegangen. Anschließend erfolgt in Kapitel 4 die Präsentation der Ergebnisse aus den Untersuchungen der Systeme Gold auf Pt(111), Pd(111) und Pd(110). Auf die Charakterisierung der Pt<sub>3</sub>Ti(111)-Oberfläche sowie deren gezielte Oxidation wird in Kapitel 5 näher eingegangen. Beide Kapitel schließen jeweils mit einer detaillierten Adsorptionsstudie, um die Eigenschaften und Vorteile der zuvor hergestellten und charakterisierten Modelloberflächen für die Anwendung in der heterogenen Katalyse aufzuzeigen. Den Abschluss bildet Kapitel 6 mit einem Schlusswort zu den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten bimetallic Oberflächen.

# Kapitel 2

## Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel sollen die Grundlagen der im Rahmen dieser Arbeit zum Einsatz gekommenen experimentellen Techniken zur Untersuchung von Oberflächen erläutert werden. Hierzu wird zunächst auf die grundlegende Beschreibung von Kristallen und deren Oberflächen sowie von adsorbatinduzierten Überstrukturen eingegangen, welche für das Verständnis des experimentellen Teils der Arbeit notwendig sind. Anschließend werden neben der hauptsächlich verwendeten ultravioletten Photoelektronen-Spektroskopie (UPS) und der artverwandten Photoemission von adsorbiertem Xenon (PAX) auch die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) und die Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) präsentiert. Weiterhin sollen auch die in geringerem Maße zum Einsatz gekommene thermische Desorptions-Spektroskopie (TDS) und die hochauflösende Elektronenenergie-Verlustspektroskopie (HREELS) beschrieben werden.

Die verwendeten Untersuchungsmethoden basieren grundsätzlich auf der Detektierung von Elektronen und Ionen. Wegen der geringen mittleren freien Weglänge dieser Teilchen unter Standardbedingungen ist die Gewährleistung von Ultrahochvakuum-Bedingungen (UHV) in allen Fällen unumgänglich. Weiterhin handelt es sich durchweg um integrale Methoden, d.h. es werden hierbei immer über einen weiten Bereich der Probenoberfläche hinweg gemittelte Informationen gesammelt. Lokale Daten wie eine eventuell vorhandene Nahordnung von Adsorbaten können damit nicht erhalten werden. Dies sollte bei der Interpretation der in den folgenden Kapiteln präsentierten Daten stets berücksichtigt werden.



### 2.1 Beschreibung von Kristallen und deren Oberflächen

In einem idealen Kristall liegt eine perfekte periodische und dreidimensionale Anordnung der Atome, Ionen oder Moleküle vor. Die räumliche Anordnung der Teilchen bezeichnet man als Kristallstruktur. Diese kann allein durch eine sich ständig wiederholende Einheit, die so genannte Elementarzelle (EZ), beschrieben werden. Die chemische Zusammensetzung der kristallographischen Elementarzelle muss dabei exakt der Zusammensetzung der Substanz entsprechen und alle Symmetrieeigenschaften der entsprechenden Kristallstruktur aufzeigen. Beschrieben wird die EZ durch die drei Basisvektoren  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  und  $\vec{c}$  und die entsprechenden Winkel  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$ . Durch die Translation der Elementarzelle um ganzzahlige Vielfache der Basisvektoren erhält man das Kristallgitter. Um eine Kristallstruktur zu charakterisieren, genügt die Kenntnis der EZ und der Atompositionen. Jeder Gitterpunkt kann durch eine Linearkombination der Basisvektoren erreicht werden.

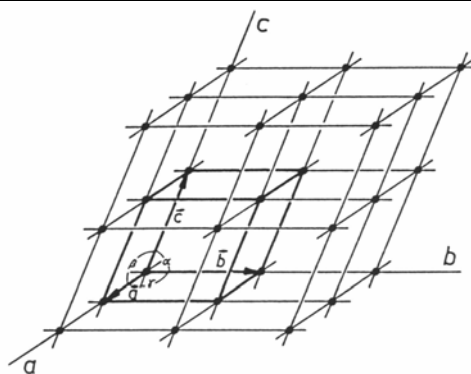


Abb. 2.1: Schema eines Raumgitters mit der von den Vektoren  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$  aufgespannten EZ und den zugehörigen Winkeln  $\alpha, \beta, \gamma$  [5].

Aufgrund des regelmäßigen Aufbaus existiert zu jeder Ebene in einem Kristall eine Schar paralleler, identischer Ebenen mit gleichem Abstand zueinander. Solche Ebenenscharen werden als Netzebenenscharen bezeichnet. Die Orientierung einer Netzebene im Translationsgitter wird durch die Millerschen Indizes beschrieben [4]. Diese geben die Anzahl der Achsenabschnitte an, in welche die Netzebenenschar die entsprechende Gitterachse a, b oder c unterteilt. Sie werden als h-, k- und l-Werte in runden Klammern ( ) angegeben. Für die Kennzeichnung einer Menge äquivalenter Ebenen werden geschweifte Klammern { } benutzt. Die gemeinsame Schnittlinie, die zwei oder mehr Netzebenen (hkl) bilden, wird als Zonenachse [uvw] bezeichnet.

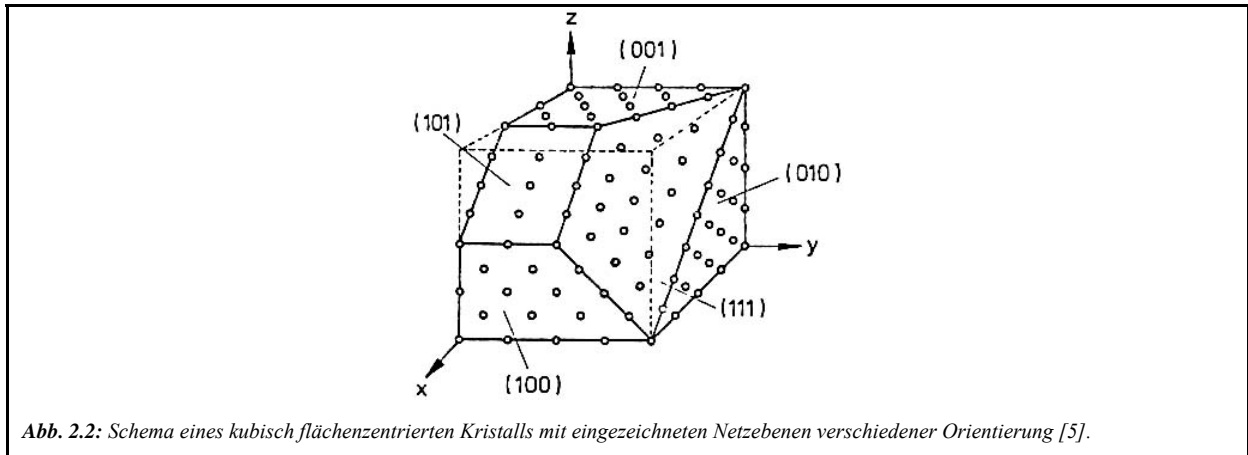


Abb. 2.2: Schema eines kubisch flächenzentrierten Kristalls mit eingezeichneten Netzebenen verschiedener Orientierung [5].

Eine Ausnahme stellt die Beschreibung eines hexagonalen Kristallsystems dar, bei dem wegen der besonderen Symmetrie die Miller-Bravais-Indizierung verwendet wird. Hierbei wird die Elementarzelle durch vier Achsen beschrieben. Die drei Achsen  $a_1$ ,  $a_2$  und  $a_3$  sind gleich lang und schließen jeweils einen Winkel von  $120^\circ$  ein, die vierte Achse  $c$  steht senkrecht dazu. Die Miller-Indizes lauten in diesem Fall  $(hkl)$ .

Verständlicherweise werden die Miller-Indizes auch zur Beschreibung von Kristalloberflächen verwendet [5], die z.B. durch definierte Spaltung von Einkristallen erzeugt worden sind. Im Idealfall wird die Struktur an der Oberfläche ausschließlich durch die Periodizität im Kristallinneren vorgegeben. In der Realität ist dies aufgrund von energetischen Unterschieden zwischen den Oberflächen- und den Volumenatomen jedoch oft nicht der Fall. Beispielsweise kann daraus eine regelmäßige Verschiebung der obersten Atomlage resultieren. Auch die auf einem Realkristall auftretenden Defekte wie Adatome, Fehlstellen, Stufen oder Domängengrenzen können Überstrukturen hervorrufen, wenn die Defekte periodisch auftreten.

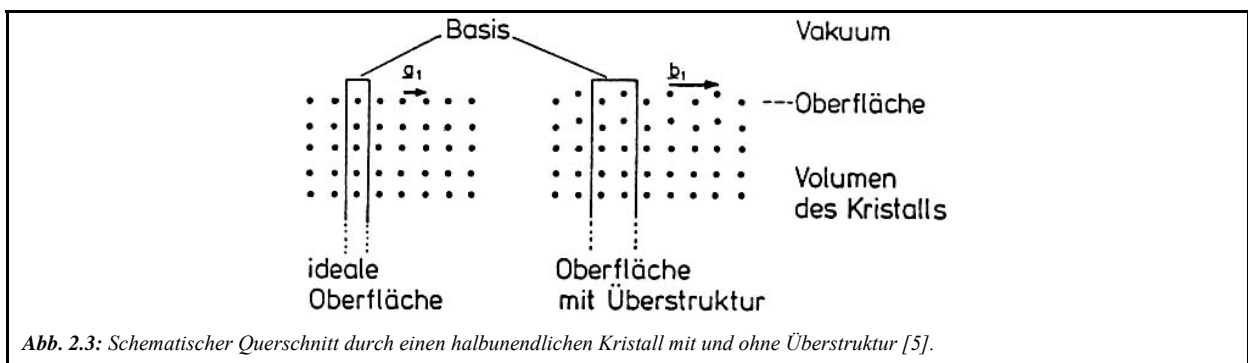


Abb. 2.3: Schematischer Querschnitt durch einen halbinendlichen Kristall mit und ohne Überstruktur [5].

Zur Beschreibung solcher Überstrukturen bestimmt man in einfachen Fällen die Verhältnisse  $|b_x|/|a_x|$  und  $|b_y|/|a_y|$ , wobei  $b_x$  und  $b_y$  die x- und y-Vektoren der experimentell bestimmten Einheitszelle und  $a_x$  und  $a_y$  die der Oberfläche ohne Überstruktur sind, sowie den Winkel zwischen beiden Netzen. Bei komplexen Überstrukturen kommt zumeist die allgemeine

## 2 Theoretische Grundlagen

---

Matrixschreibweise zum Einsatz [6], nach der sich die experimentellen Vektoren folgendermaßen beschreiben lassen:

$$\begin{pmatrix} b_x \\ b_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_x \\ a_y \end{pmatrix} \quad (\text{Gl. 2.1})$$

Durch die Matrix  $(S_{ij})$  kann jede Art von Überstruktur eindeutig charakterisiert werden. Weiterhin kann durch diese Schreibweise eine Einteilung der Überstrukturen in drei verschiedene Kategorien erfolgen. Von einfachen Strukturen spricht man, wenn alle Koeffizienten  $S_{ij}$  ganzzahlig sind. Liegen dagegen rationale Koeffizienten vor, wird die Überstruktur als kommensurabel bezeichnet. Hierbei entstehen so genannte Koinzidenzstrukturen, bei denen nicht alle Positionen auf der Oberfläche wegen unterschiedlichen Umgebungen in der Unterlage gleichwertig sind. Sind die Koeffizienten nur irrational darzustellen, so spricht man von einer inkommensurablen Struktur, bei der die Oberflächenstruktur unabhängig von der Unterlage ist. Eine Unterscheidung zwischen kommensurablen und inkommensurablen Überstrukturen fällt in der Praxis nicht immer leicht, da eine sich wiederholende Anordnung der Oberflächenmaschen zur Unterlage nicht unbedingt im Kohärenzbereich der verwendeten Messanordnung liegen muss.

### 2.2 Ultraviolette Photoelektronen-Spektroskopie (UPS)

Die Spektroskopie von Photoelektronen, welche durch Anregung einer Festkörperoberfläche mit ultravioletter Strahlung erzeugt werden, stellt eine zuverlässige und leicht handhabbare Methode dar, um Aussagen über das Valenzband von Metallen und den Einfluss von Adsorbaten hierauf zu erhalten. Sie basiert auf dem 1887 von Hertz und Hallwachs entdeckten und 1905 von Albert Einstein gedeuteten photoelektrischen Effekt:

$$E_{kin}^{max} = h \cdot \nu - \Phi \quad \text{Gl. 2.2}$$

Dieser besagt, dass durch Beschuss einer Oberfläche mit Photonen der Energie  $h \cdot \nu$  Elektronen aus dieser herausgeschlagen werden. Abhängig von der Energie der Strahlung stammen diese aus den Rumpf- bzw. Valenzelektronen der Oberflächenatome. Die Intensität der verwendeten Strahlung hat dabei keinen Einfluss auf die Energie der emittierten Elektronen.

## 2 Theoretische Grundlagen

Diese ist ausschließlich von der Frequenz  $\nu$  abhängig. Die maximale kinetische Energie  $E_{kin}^{max}$  der Photoelektronen wird dabei um einen als Austrittsarbeit bezeichneten Anteil  $\Phi$  reduziert. Diese ist definiert als die Mindestenergie, welche aufgebracht werden muss, um ein Elektron vom Fermi-Niveau, dem energetisch höchsten besetzten Orbital bzw. Band, ins Vakuum zu befördern. Nach dem Jellium-Modell wird durch das „Herauslecken“ von Elektronen aus einer Oberfläche eine negative Partialladung außerhalb und eine positive innerhalb des Festkörpers erzeugt [5]. Die so gebildete Dipolschicht trägt zur Austrittsarbeit bei. Abb. 2.4 zeigt schematisch die bei der Photoionisation ablaufenden Prozesse.

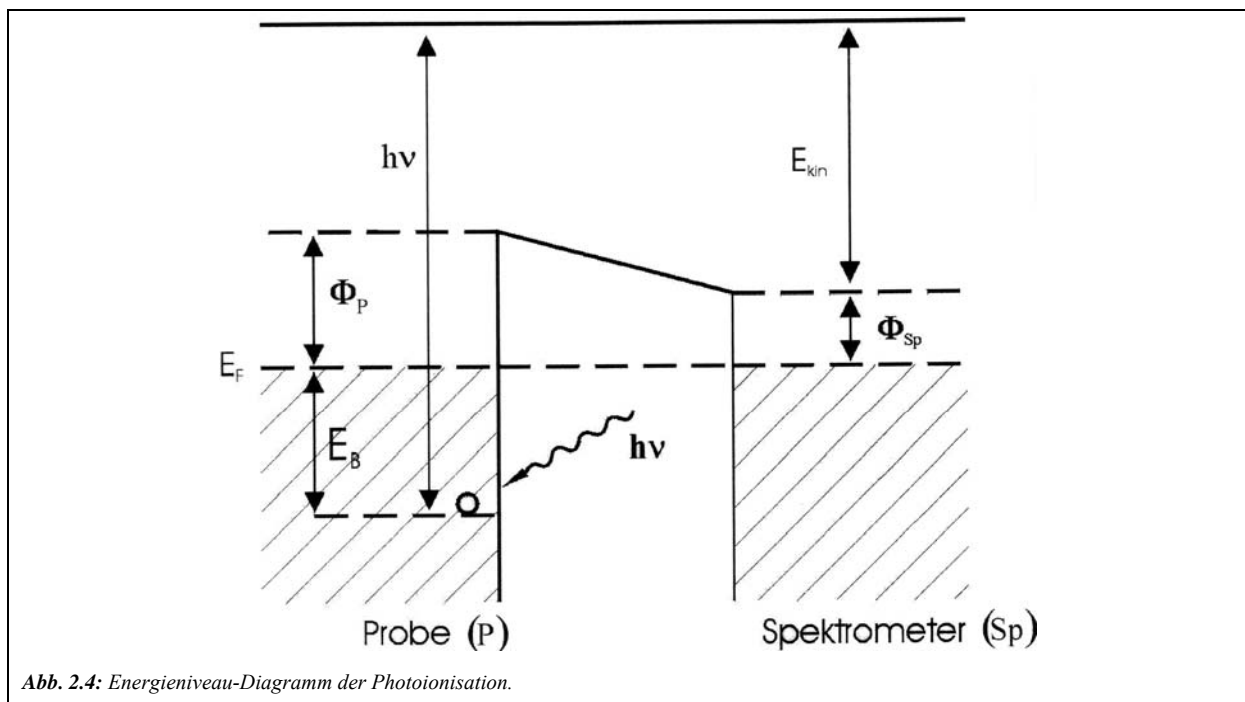


Abb. 2.4: Energieniveau-Diagramm der Photoionisation.

Die kinetische Energie  $E_{kin}(P)$  des aus der Probe austretenden Photoelektrons beträgt somit:

$$E_{kin}(P) = h \cdot \nu - (E_F - E_B) - \Phi_P \quad \text{Gl. 2.3}$$

Nach Koopmans' Theorem entspricht die Bindungsenergie des emittierten Elektrons  $E_{el}$  dem negativen Wert der Orbitalenergie, wenn angenommen wird, dass die anschließende Relaxation der im Festkörper verbliebenen Elektronen die Bindungsenergien nicht beeinflusst [7]. Demnach gilt:

$$E_{el} = E_F - E_B \quad \text{Gl. 2.4}$$

## 2 Theoretische Grundlagen

---

Da das Spektrometer ebenfalls eine eigene Austrittsarbeit  $\Phi_{Sp}$  besitzt, ergibt sich für die dort detektierten Elektronen:

$$E_{kin}(Sp) = h \cdot \nu - E_{el} - \Phi_{Sp} \quad \text{Gl. 2.5}$$

Die minimale kinetische Energie  $E_{kin}^{\min}(Sp)$  der Photoelektronen, die den Analysator erreichen, entspricht der Differenz der Austrittsarbeiten von Spektrometer und Probe:

$$E_{kin}^{\min}(Sp) = \Phi_P - \Phi_{Sp} \quad \text{Gl. 2.6}$$

Um eine vollständige Detektierung der von der Probe emittierten Elektronen zu erreichen, muss die Austrittsarbeit des Spektrometers daher zwingend niedriger sein als die der zu untersuchenden Probenoberfläche. Die maximale kinetische Energie von Elektronen  $E_{kin}^{\max}(Sp)$ , die direkt dem Fermi-Niveau entstammen, ergibt sich durch:

$$E_{kin}^{\max}(Sp) = h \cdot \nu - \Phi_{Sp} \quad \text{Gl. 2.7}$$

womit man für die Energiebreite  $\Delta E$  des Spektrums als Differenz von maximaler und minimaler Elektronenenergie folgende einfache Beziehung erhält:

$$\Delta E = h \cdot \nu - \Phi_{Pr} \quad \text{Gl. 2.8}$$

Dies ermöglicht einen einfachen experimentellen Zugang zur Austrittsarbeit einer zu untersuchenden Probenoberfläche als Differenz der eingesetzten Strahlungsenergie und der Energiebreite des Spektrums:

$$\Phi_P = h \cdot \nu - \Delta E \quad \text{Gl. 2.9}$$

Bei dem im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Aufbau ist die Strahlungsquelle in einem Winkel von  $90^\circ$  zum Eintrittsspalt des Analysators orientiert. Die energetische Auftrennung der Photoelektronen erfolgt in einem Halbkugelanalysator, nachdem diese zuvor durch ein Retardierungspotential zwischen dem Eintrittsspalt und einer so genannten Herzogplatte

## 2 Theoretische Grundlagen

abgebremst wurden. Die auf diese Weise gebremsten und nach ihrer Energie selektierten Photoelektronen werden schließlich per Channeltron verstärkt und detektiert.

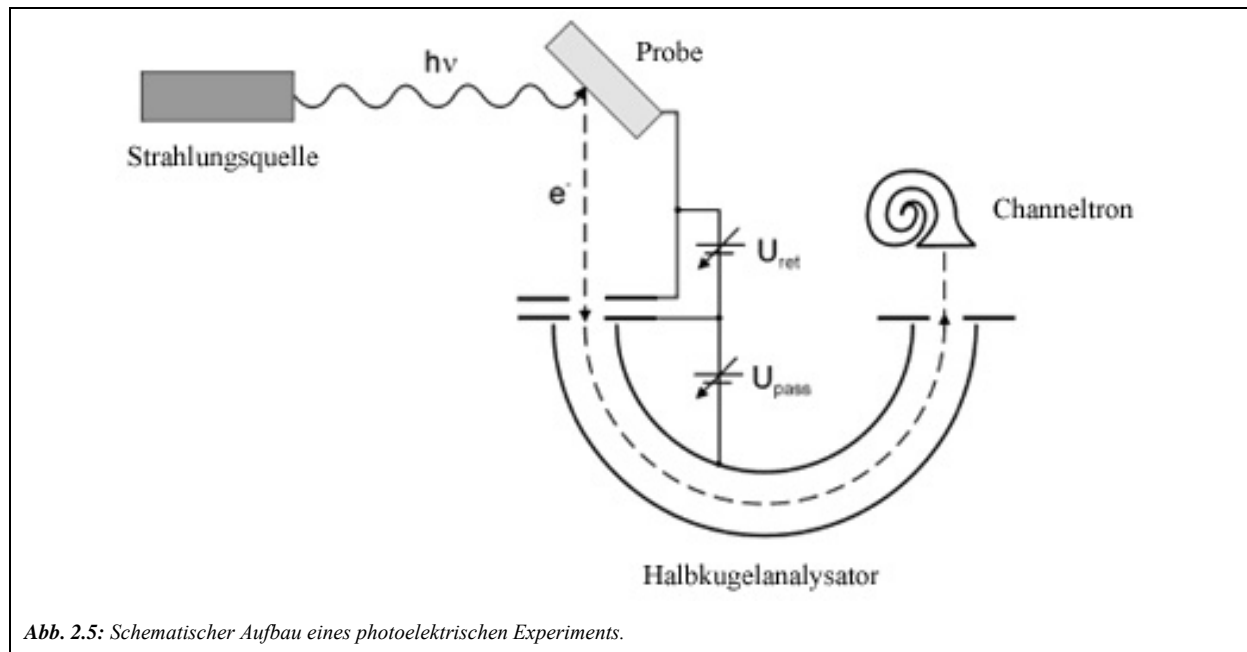
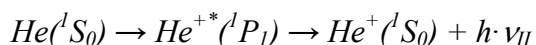
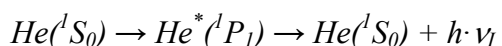


Abb. 2.5: Schematischer Aufbau eines photoelektrischen Experiments.

Als Strahlungsquelle wird in diesem Fall eine leicht zu handhabende Helium-Gasentladungslampe eingesetzt, welche monochromatische Strahlung im ultravioletten Energiebereich zur Anregung von Valenzelektronen liefert. Durch Variation des Heliumpartialdrucks in der Kammer und der daran angeschlossenen Gasentladungslampe wird die mittlere freie Weglänge der ionisierten Heliumatome beeinflusst, wodurch die Häufigkeit der folgenden Übergänge direkt gesteuert werden kann:



Diese beiden Hauptemissionslinien des Heliums werden als He(I)-Strahlung mit einer Photonenenergie von  $h \cdot \nu_I = 21,21$  eV bzw. als He(II)-Strahlung mit einer Energie von  $h \cdot \nu_{II} = 40,82$  eV bezeichnet. Da insbesondere mit He(I)-Strahlung erzeugte Photoelektronen eine relativ geringe kinetische Energie besitzen, sind deren Spektren im höheren Energiebereich zumeist stark von Sekundärelektronen aus dem Spektrometer überlagert, was eine genaue Bestimmung der Abrisskante (nahe  $E_{kin}^{min}(Sp)$ ) enorm erschwert. Zur Bestimmung der Austrittsarbeit einer Probe nach Gl. 2.9 werden die daraus emittierten Elektronen vor dem Eintritt in das Spektrometer um einen festen Energiebetrag nachbeschleunigt. In diesem, als

## 2 Theoretische Grundlagen

„Work-Funktion“-Modus bezeichneten Verfahren, wird das gesamte Spektrum zu höheren Energien hin verschoben, was den störenden Einfluss der Sekundärelektronen deutlich vermindert.

Die Photoelektronenspektroskopie ist leider bei weitem keine perfekt oberflächensensitive Untersuchungsmethode. Auf der einen Seite dringen die anregenden Photonen abhängig von deren Frequenz und dem Probenmaterial zum Teil tief in das Kristallinnere ein. Entscheidender ist aber die Ausdringtiefe der emittierten Elektronen, die um ein Vielfaches geringer ist. Nur aus diesem Grund kann die Photoelektronenspektroskopie überhaupt zur Untersuchung von Oberflächen herangezogen werden.

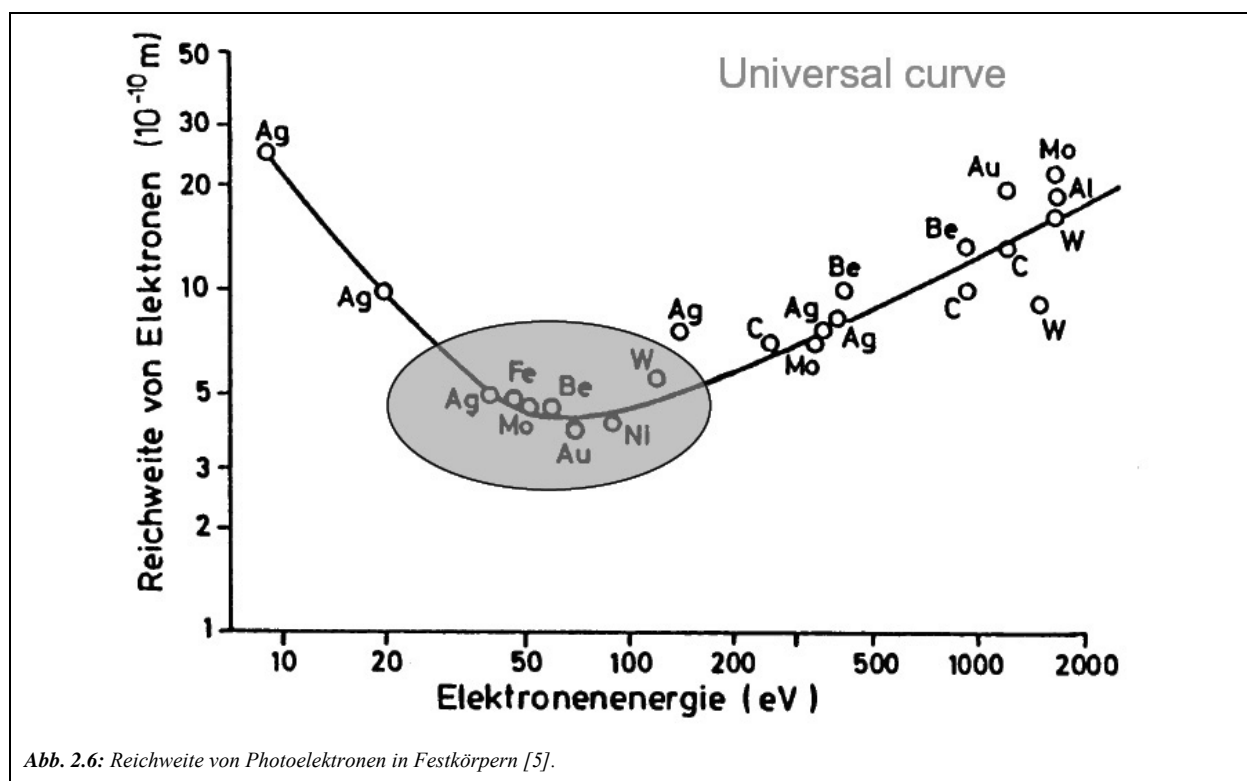


Abb. 2.6: Reichweite von Photoelektronen in Festkörpern [5].

Wie Abb. 2.6 entnommen werden kann, ist die Reichweite von Photoelektronen in oder aus Festkörperoberflächen, welche durch He(II)-Strahlung induziert werden, trotz der höheren Eindringtiefe der Photonen im allgemeinen geringer als die von He(I)-Strahlung induzierten, so dass das Experiment in diesem Fall oberflächensensitiver ist. Dem steht allerdings oft ein geringerer Wirkungsquerschnitt der He(II)-Photonen gegenüber, was eine geringere Intensität der erhaltenen Spektren mit sich bringt. In allen Fällen sollte jedoch stets berücksichtigt werden, dass die erhaltenen Spektren niemals nur die Eigenschaften der obersten Atomlage widerspiegeln. Für eine perfekte Oberflächensensitivität muss das photoelektrische Experiment daher modifiziert werden.

### 2.3 Photoemission von adsorbiertem Xenon (PAX)

Eine gute Möglichkeit zur Erhöhung der Oberflächensensitivität der UPS stellt der Einsatz von Xenon als Sonde dar. Die Stärke dieser als PAX bezeichneten Methode liegt in der schwachen Wechselwirkung der Xe-Atome mit metallischen Oberflächen und dem relativ großen Atomdurchmesser von  $\sim 4.5 \text{ \AA}$  begründet, was zu einer erstaunlich hohen Konstanz der Bindungsenergie der Xe 5p-Elektronen in Bezug auf das Vakuum-Niveau  $E_B^V$  bei verschiedenen Unterlagen führt [8]. Wandelt et al. konnten durch Untersuchung der Xenon-Adsorption an verschiedenen Metall- und Halbleiter-Oberflächen zeigen, dass für eine Vielzahl an Substraten die Änderung der Bindungsenergie  $\Delta E_B^F$  des Xe 5p<sub>1/2</sub>-Orbitals bezogen auf das Fermi-Niveau der negativen Austrittsarbeit  $\Delta\Phi$  der betrachteten Substrate entspricht [9]:

$$\Delta E_B^F(5p_{1/2}) \approx -\Delta\Phi \quad \text{Gl. 2.10}$$

Bezogen auf  $E_B^V(5p_{1/2})$  ergibt sich damit die Beziehung:

$$E_B^V(5p_{1/2}) = E_B^F(5p_{1/2}) + \Phi \approx C \quad \text{Gl. 2.11}$$

wobei  $C$  eine Konstante mit dem Wert  $12,3 \pm 0,1 \text{ eV}$  darstellt. Die einfache Korrelation zwischen  $E_B^F$  und  $\Phi$  ermöglicht eine einfache Untersuchung von lokalen Unterschieden in der Austrittsarbeit bei heterogenen Oberflächen. Solche Unterschiede können nicht nur von verschiedenen chemischen Elementen auf der Oberfläche, sondern auch von physikalischen Gegebenheiten wie lokalen Defekten (Löcher, Stufenkanten etc.) herrühren. Dies führt zu einer Überlagerung der Signale von Xe-Atomen, die auf verschiedenen Substratplätzen gebunden sind [10]. Der Vorteil einer solchen „indirekten“ Spektroskopie der Oberfläche über eine atomare Sonde liegt in deren absoluter Oberflächensensitivität. Einflüsse tiefer liegender Schichten des Substrats können hierbei ausgeschlossen werden.

Bei einem PAX-Experiment wird zunächst Xenon auf einer gut gekühlten Probe ( $T < 80 \text{ K}$ ) adsorbiert und anschließend ein reguläres, mit He(I)-Strahlung angeregtes UPS-Experiment durchgeführt. Die auf diese Weise erhaltenen PAX-Spektren werden im Falle einer homogenen Oberfläche durch zwei typische Signale im Energiebereich zwischen 4 und 8 eV charakterisiert, die auf das Xe 5p<sub>3/2</sub>- und das energetisch höher liegende Xe 5p<sub>1/2</sub>-Orbital



## **2 Theoretische Grundlagen**

---

zurückgeführt werden können. Diese sind um einen konstanten Energiebetrag von 1,2 eV voneinander getrennt (Spin-Bahn-Aufspaltung). Der  $5p_{3/2}$ -Peak liegt im gasförmigen Zustand vierfach entartet vor. Auf verschiedenen Substraten wird diese Entartung allerdings aufgehoben, was zu einer Peak-Aufspaltung oder zumindest einer gewissen Verbreiterung führen kann [11]. Deshalb wird im Folgenden ausschließlich das Verhalten des schärferen  $5p_{1/2}$ -Peaks betrachtet. Bei einer höheren Anregungsenergie ist es natürlich auch möglich, energetisch tiefer liegende Xe-Niveaus anzuregen (z.B. die 4d-Niveaus bei  $h \cdot \nu = 90$  eV), was mit unserem Aufbau allerdings nicht möglich war.

Im Rahmen dieser Arbeit wird PAX zur näheren Charakterisierung der obersten Atomlage von binären Metallsystemen und deren Legierung herangezogen, wozu diese Methode bereits häufig mit Erfolg angewendet wurde [12-21]. Die Analyse der Spektren lässt dabei Rückschlüsse auf den Ordnungsgrad und die Anwesenheit verschiedener Spezies in der obersten Atomlage der Oberfläche zu.

### **2.4 Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)**

Um einen Eindruck von der Morphologie der Oberfläche einer Probe zu gewinnen, eignet sich die Untersuchung mittels Beugung von niederenergetischen Elektronen (engl. Low Energy Electron Diffraction – LEED). Hierbei wird ein von einer Elektronenkanone emittierter, monoenergetischer Elektronenstrahl senkrecht auf das Substrat gelenkt und die daran elastisch gestreuten Elektronen auf einem fluoreszierenden Leuchtschirm sichtbar gemacht. Da Elektronenstrahlen trotz ihres Teilchencharakters bekanntermaßen auch Welleneigenschaften besitzen, können diese bei der Beugung an einer Oberfläche interferieren und dabei auf einem Leuchtschirm charakteristische Beugungsmuster entstehen lassen. Diese können anschließend mit einer Kamera aufgenommen werden. Um ausschließlich den Einfluss von elastisch gestreuten Elektronen auf das Beugungsbild zu gewährleisten, wird ein komplexes Gittersystem zwischen Probe und Fluoreszenzschirm verwendet. Das erste Gitter (G1) liegt ebenso wie die Emissionsquelle des Primär-Elektronenstrahls auf dem Probenpotential, um eine ungehinderte Ausbreitung der Elektronen im feldfreien Raum zu ermöglichen. Durch ein Retardierungspotential auf dem zweiten Gitter (G2) werden inelastisch gestreute Elektronen herausgefiltert, während das ebenfalls auf Probenpotential liegende dritte Gitter (G3) zum Ausgleich von Feldinhomogenitäten dient.

## 2 Theoretische Grundlagen

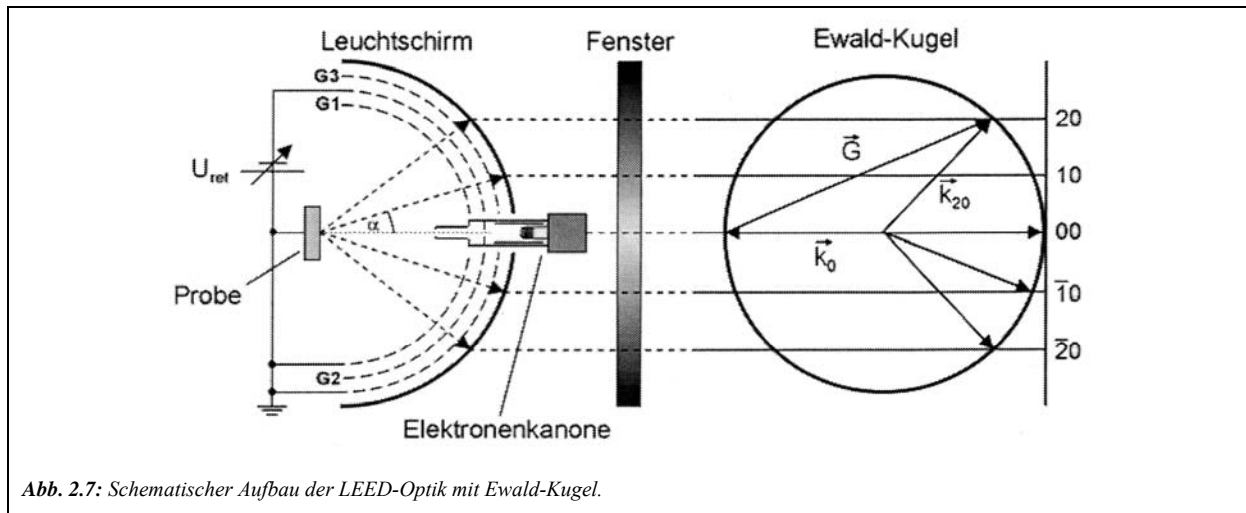


Abb. 2.7: Schematischer Aufbau der LEED-Optik mit Ewald-Kugel.

Die Wellenlänge eines Elektrons mit der Energie  $E$  und der Ruhemasse  $m_e$  berechnet sich nach de Broglie durch:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_e E}} \quad \text{Gl. 2.12}$$

wobei  $h$  das Planck'sche Wirkungsquantum ist. Bei einer verwendeten Elektronenenergie zwischen 20 und 500 eV ergibt sich damit eine Wellenlänge zwischen 0,05 und 0,3 nm, was im Bereich von interatomaren Abständen im Kristallgitter liegt. Die Winkel  $\alpha$  zwischen dem in Richtung der Oberflächennormalen einfallenden Primär-Elektronenstrahl und den gebeugten Elektronen sind abhängig vom Abstand  $d$  zwischen den Gitterebenen des Kristalls, was durch die Bragg'sche Reflexionsbedingung beschrieben wird.

$$\sin \alpha = \frac{n\lambda}{2d} \quad \text{Gl. 2.13}$$

Das erhaltene Beugungsbild wird durch die Beugung einer ebenen Welle an einer zweidimensionalen Struktur mit Hilfe der so genannten Ewaldkonstruktion beschrieben [5, 22]. Wenn die Differenz zwischen dem einfallenden Wellenvektor  $\vec{k}_0$  und dem ausfallenden Vektor  $\vec{k}_1$  einem Vektor  $\vec{G}$  des Gitters im reziproken Raum entspricht, entsteht eine konstruktive Interferenz.

$$\vec{k}_0 - \vec{k}_1 = \vec{G} \quad \text{Gl. 2.14}$$

## 2 Theoretische Grundlagen

---

Durch Abtragung von  $\vec{k}_0$  von einem Punkt des reziproken Raums und Konstruktion einer Kugel mit dem Radius  $|\vec{k}_0|$  ergeben sich die Richtungen der Beugungsreflexe als Schnittpunkte der entsprechenden Ewald-Kugel mit den Gitterstäben des reziproken Kristallgitters. Da sich die Verkrümmung des Leuchtschirmes und die Krümmung der Ewaldkugel aufheben, geben die LEED-Bilder somit die Periodizität der Oberfläche im reziproken Raum unverzerrt wieder, sofern die Probe nicht verkippt ist. Daher lässt sich beispielsweise die Größe und Form der Oberflächen-Elementarzelle, welche im reziproken Raum die so genannte erste Brillouin-Zone darstellt, sowie etwaiger Überstrukturen unmittelbar aus dem Beugungsbild bestimmen. Durch Erhöhung der Energie des eingesetzten Primär-Elektronenstrahls verkleinert sich dessen Wellenlänge, wodurch sich der Radius der Ewaldkugel vergrößert. Dadurch rücken die beobachteten Reflexe näher aneinander, da die Winkel zwischen den gebeugten Strahlen kleiner werden. Abhängig von der Elektronenenergie kann somit eine unterschiedliche Anzahl an Brillouin-Zonen abgebildet werden. Die Darstellung höherer Brillouin-Zonen ist häufig nützlich, um eventuell vorhandene Überstrukturen im LEED-Bild besser erkennen zu können.

Neben der Lage und Anzahl der Reflexe liefert auch deren Intensität wichtige Aussagen über die Beschaffenheit einer Oberfläche. Mit abnehmender Ordnung auf der Oberfläche wird die Intensität der erhaltenen Reflexe stark abgeschwächt, was unter anderem auch durch Kontaminationen hervorgerufen werden kann. Die Schwingungseigenschaften der Oberflächenatome können aus einer Betrachtung der temperaturabhängigen Intensität der Reflexe, ausgedrückt durch den Debye-Waller-Faktor, ermittelt werden. Zusammen mit der unproblematischen Handhabbarkeit eignet sich die LEED-Methode somit sowohl zur raschen Kontrolle der Reinheit einer Probe als auch zum intensiven Studium von adsorbatinduzierten Überstrukturen.

### 2.5 Auger-Elektronenspektroskopie (AES)

Die insbesondere bei der Charakterisierung des Oxidwachstums auf der Pt<sub>3</sub>Ti(111)-Oberfläche im zweiten Teil dieser Arbeit zum Einsatz gekommene Auger-Elektronenspektroskopie verwendet zur Emission von Elektronen aus einer Probenoberfläche einen hochenergetischen Elektronenstrahl im Bereich von einigen keV. Alternativ kann auch eine Röntgen-Strahlungsquelle zum Einsatz kommen. Hierdurch erfolgt, anders als bei der UPS, die Anregung von Elektronen aus dem Rumpfbereich. Durch die Emission dieser

## 2 Theoretische Grundlagen

Elektronen werden positiv geladene Ionen nahe der Oberfläche erzeugt, denen zur Relaxation prinzipiell zwei verschiedene Möglichkeiten offen stehen. Zum einen kann die überschüssige Energie durch Emission eines Röntgenquants abgegeben werden, welches im Rahmen der als Röntgenfluoreszenzspektroskopie (XRF) bezeichneten Methode detektiert wird. Zum anderen kann das energetisch ungünstige Loch im tiefen Rumpfbereich auch durch ein Elektron aus einer höher liegenden Schale aufgefüllt werden, wobei die freiwerdende Energie strahlungsfrei auf ein weiteres Elektron übergeht [24]. Dieses so genannte Auger-Elektron tritt anschließend mit einer für das untersuchte Element charakteristischen Energie aus der Probe aus und kann mit einem Zylinderspiegelanalysator (engl. Cylindrical Mirror Analyzer – CMA) mit nachgeschaltetem Sekundärelektronenvervielfacher detektiert werden.

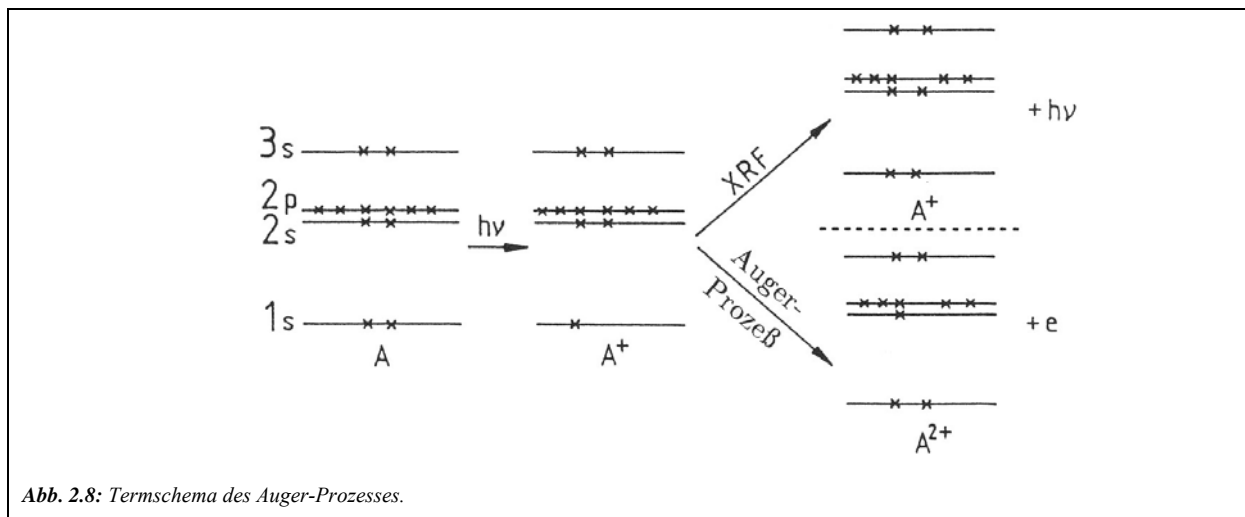


Abb. 2.8: Termschema des Auger-Prozesses.

Die Energie  $E_A$  des austretenden Auger-Elektrons ist dabei abhängig von der Energie des im primären Schritt ionisierten Niveaus  $E_P$  sowie den Energien der Startniveaus von dem auffüllenden Elektron  $E_1$  und dem Auger-Elektron  $E_2$  selbst.

$$E_A = (E_P - E_1) - E_2 + E_R - \Phi \quad \text{Gl. 2.15}$$

Hierbei bezeichnet  $E_R$  einen als Relaxationsenergie bezeichneten Anteil und  $\Phi$  die Austrittsarbeit, welche bei Untersuchungen an Festkörpern zusätzlich berücksichtigt werden müssen. Die Auger-Elektronenenergie ist somit unabhängig von der Energie der zur Anregung eingesetzten Strahlungsquelle. Nichtsdestotrotz hat diese jedoch einen Einfluss auf die erhaltenen Spektren, da die Ausbeute an den verschiedenen Auger-Elektronen von der eingesetzten Anregungsenergie abhängt. Wegen der Beteiligung dreier Niveaus an den elektronischen Übergängen und den Relaxationsprozessen während des Auger-Prozesses

## 2 Theoretische Grundlagen

weisen Auger-Elektronen eine recht große Energieunschärfe auf, die sich negativ auf die erreichbare Auflösung in den Spektren auswirken kann. Da diese zumeist zusätzlich von einem hohen Sekundärelektronenuntergrund überlagert sind, werden Auger-Spektren normalerweise in differenzierter Form betrachtet.

Im Gegensatz zur XRF, welche Informationen aus einer Tiefe von mehreren  $\mu\text{m}$  enthalten kann, ist die Auger-Elektronenspektroskopie wegen der deutlich niedrigeren Ausdringtiefe von Elektronen im Vergleich zu Photonen eine recht oberflächensensitive Analysemethode. Falls der betrachtete Auger-Prozess unter ausschließlicher Beteiligung von Rumpfniveaus abläuft, werden die erhaltenen Spektren zudem nur wenig von der chemischen Umgebung beeinflusst, was eine einfache elementspezifische Analyse der Oberflächenzusammensetzung ermöglicht. Dabei gilt es zu bedenken, dass die Intensität eines Auger-Signals in einem Spektrum nicht unbedingt direkt mit der Konzentration des entsprechenden Elementes korreliert. Vielmehr ist die Intensität eines Signals zuweilen stark abhängig vom Element, welches am jeweiligen Übergang beteiligt ist. Faktoren wie z.B. der Ionisierungsquerschnitt des primär angeregten Rumpforbitals oder die Abregungswahrscheinlichkeit für den Auger-Prozess sind stark elementspezifisch. Um Rückschlüsse auf die tatsächliche Konzentration eines Elements auf der Oberfläche anhand der Auger-Intensitäten ziehen zu können, müssen daher die so genannten Sensitivitätskoeffizienten berücksichtigt werden, welche tabelliert für verschiedene Primärelektronenenergien vorliegen [25].

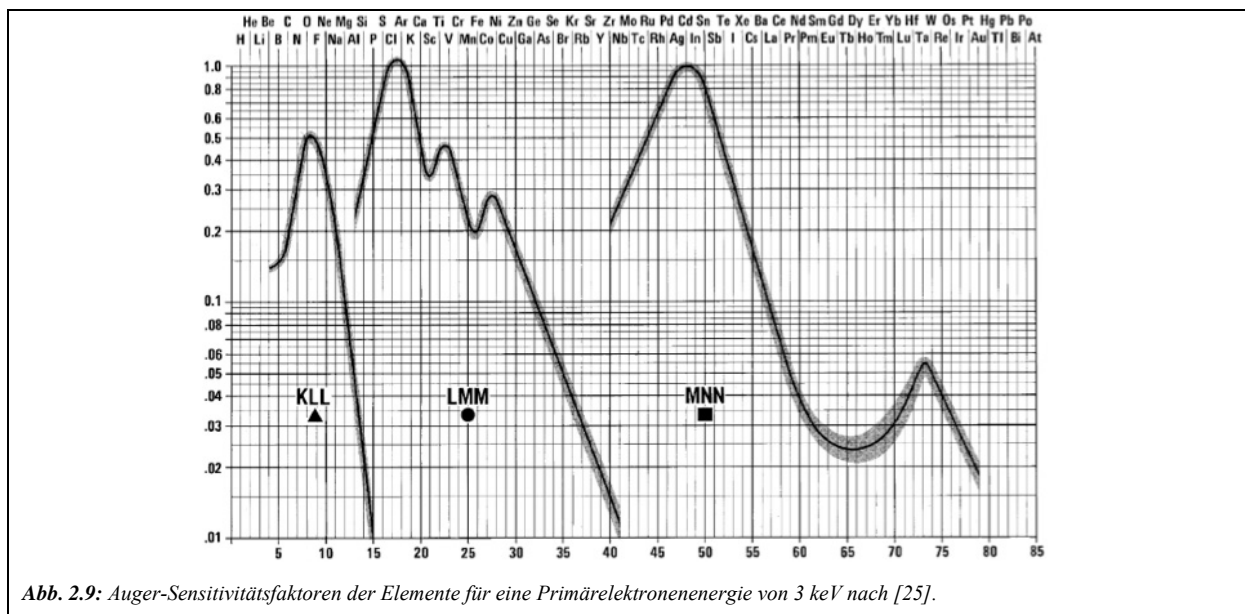


Abb. 2.9 zeigt die entsprechenden Werte für die verwendete Primärelektronenenergie von 3 keV. Im Rahmen von Kapitel 5 soll mit Hilfe der AES die Zusammensetzung von dünnen

## 2 Theoretische Grundlagen

---

Titanoxidfilmen untersucht werden. Betrachtet man die Sensitivitätsfaktoren von Sauerstoff und Titan, so fällt auf, dass deren Werte mit 0,6 bzw. 0,5 recht eng beieinander liegen. Näherungsweise können die Sensitivitätsfaktoren in diesem Fall also vernachlässigt werden.

### 2.6 Thermische Desorptionsspektroskopie (TDS)

Zur Gewinnung von kinetischen Daten über den Adsorptions- und Desorptionsprozess von Adsorbaten auf einem Substrat wird häufig die Thermische Desorptionsspektroskopie herangezogen. Der Ablauf eines solches Experimentes ist dabei denkbar simpel. Nach der Bereitstellung einer genau definierten Gasmenge zur Adsorption auf der Oberfläche einer Probe wird diese mit einer konstanten Heizrate  $\beta = \frac{dT}{dt}$  erwärmt und dabei die Desorption einer bestimmten Spezies per Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) detektiert. Für den Fall, dass eine ausreichend hohe Pumpleistung für die entsprechende Gasphasenspezies vorhanden ist, kann der gemessene Partialdruck als proportional zur Desorptionsrate angesehen werden.

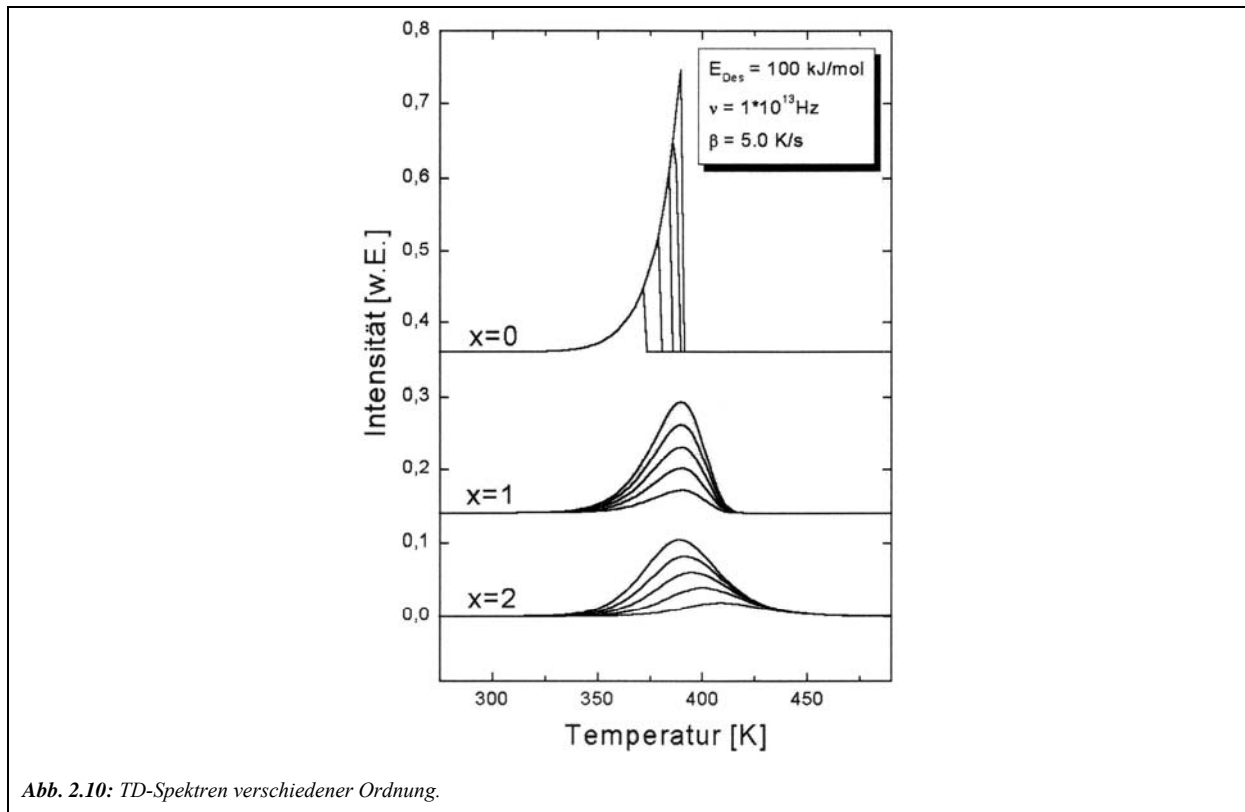
Als Ergebnis erhält man somit ein Diagramm, in dem die Desorptionsrate  $-\frac{d\theta}{dt}$  einer (oder mehrerer) Komponenten in Abhängigkeit von der Proben temperatur  $T$  aufgetragen ist.

Über die Polanyi-Wigner-Gleichung können daraus quantitative Aussagen über die Aktivierungsenergie  $E_A$  und die Ordnung  $x$  der Desorption gewonnen werden:

$$-\frac{d\theta}{dt} = \theta^x \nu e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad \text{Gl. 2.16}$$

Dabei ist  $\theta$  der Bedeckungsgrad in Monolagen (ML), was dem Quotienten aus der Anzahl der besetzten und der Anzahl der insgesamt auf der Oberfläche vorhandenen Adsorptionsstellen entspricht,  $R$  die allgemeine Gaskonstante und  $\nu$  der so genannte Frequenzfaktor, der als Anzahl der Desorptionsversuche eines Teilchens pro Sekunde angesehen werden kann. Letzterer ist experimentell nur schwer zugänglich, so dass häufig ein Wert von  $10^{13}\text{s}^{-1}$  angenommen wird, was im Bereich von typischen Molekülschwingungen liegt.

Die Ordnung einer Desorption lässt sich dabei recht einfach aus der Form der erhaltenen TD-Spektren und ihrem Verhalten bei verschiedenen Dosierungen bestimmen.



Im Falle einer Desorption nullter Ordnung ( $x = 0$ ) beobachtet man eine Verschiebung des Desorptionsmaximums mit steigender Bedeckung hin zu höheren Temperaturen, wobei der exponentielle Verlauf der ansteigenden Flanke gleich bleibt. Ein solches Verhalten wird bei Adsorbaten beobachtet, die nur in geringem Maße mit der Oberfläche des Substrats wechselwirken, z.B. bei Multilagendesorption. Bei stärkerer Interaktion zwischen Substrat und Oberfläche beobachtet man dagegen meist eine Desorption erster Ordnung ( $x = 1$ ). In diesem Fall ist die Lage des Maximums der Desorption unabhängig von der Bedeckung. In einigen Fällen tritt allerdings auch eine Verschiebung des Maximums mit steigender Bedeckung hin zu niedrigeren Temperaturen auf, was auf eine Desorption zweiter Ordnung ( $x = 2$ ) hindeutet. Hierbei erfolgt eine Rekombination von zuvor dissoziativ adsorbierten Teilchen während der Desorption. Mit steigender Oberflächenkonzentration wird die Wahrscheinlichkeit der hierfür erforderlichen Teilchenstöße erhöht, wodurch die Desorption bereits bei niedrigeren Temperaturen erfolgen kann.

Zur Abschätzung der Aktivierungsenergie der Desorption wird häufig auf das so genannte Redhead-Verfahren zurückgegriffen [26]. Hierbei erhält man unter der Bedingung  $\frac{d^2\theta}{dT^2} = 0$  durch Ableitung von Gl. 2.16 für das Maximum der Desorption die Beziehung:

$$\frac{E_A}{RT_{\max}} = \ln \frac{(x\theta^{x-1}\nu T_{\max})}{\beta} - \ln \left( \frac{E_A}{RT_{\max}} \right) \quad \text{Gl. 2.17}$$

wobei  $T_{\max}$  die Temperatur am Desorptionsmaximum darstellt. Dabei werden eine konstante Heizrate, eine Bedeckungsunabhängigkeit des Frequenzfaktors und der Aktivierungsenergie sowie die Kenntnis von Reaktionsordnung und Frequenzfaktor vorausgesetzt. Im Falle einer Desorption erster Ordnung hat Redhead für den Bereich  $10^{13} > \nu/\beta > 10^8$  folgende Näherung entwickelt, die eine Bestimmung der Desorptionsenergie mit einem Fehler von  $\pm 1,5$  % gestattet:

$$\frac{E_A}{RT_{\max}} = \ln \left( \frac{\nu T_{\max}}{\beta} \right) - 3,64 \quad \text{Gl. 2.18}$$

Mit Hilfe der TDS lässt sich demnach ohne großen praktischen Aufwand in vielen Fällen eine große Menge an Informationen über die Bindung von Adsorbaten auf Oberflächen gewinnen. Für die in den folgenden Kapiteln angegebenen Abschätzungen der Desorptionsenergien nach dem Redhead-Verfahren wurde in allen Fällen ein Frequenzfaktor von  $10^{13}$  bei einer Heizrampe von 3 K/s angenommen. Dabei sollte stets bedacht werden, dass die berechneten Werte, insbesondere bei niedrigen Desorptionstemperaturen unterhalb von 150 K, mit einer gewissen Unsicherheit behaftet sind, da in diesen Fällen die Heizrampe aus technischen Gründen noch nicht als vollständig konstant angesehen werden kann.

### 2.7 Hochauflösende Elektronenenergie-Verlustspektroskopie (HREELS)

Die Wechselwirkung von Adsorbaten mit einer Oberfläche beeinflusst in hohem Maße auch deren Schwingungseigenschaften. Diese Effekte kann man mit Hilfe der Hochauflösenden Elektronenenergie-Verlustspektroskopie untersuchen, um unter anderem Rückschlüsse auf die Art einer solchen Bindung und deren Stärke zu ziehen. Da auch die Oberfläche selbst Schwingungen (Phononen) aufweist, die sich mit der HREELS-Methode nachweisen lassen, können des Weiteren auch wertvolle Erkenntnisse über die Beschaffenheit von dünnen Metall- oder Oxidfilmen gewonnen werden.

Bei einem HREELS-Experiment wird ein Elektronenstrahl mit einer exakt definierten Primärenergie (in diesem Fall 5 eV) auf die zu untersuchende Probe gerichtet, wodurch eine Schwingungsanregung der Oberfläche und der darauf befindlichen Adsorbate erfolgt. Durch



## 2 Theoretische Grundlagen

inelastische Streuung an der Probe erleiden die reflektierten Elektronen dabei einen charakteristischen Energieverlust, der durch ein Analysatorsystem detektiert werden kann.

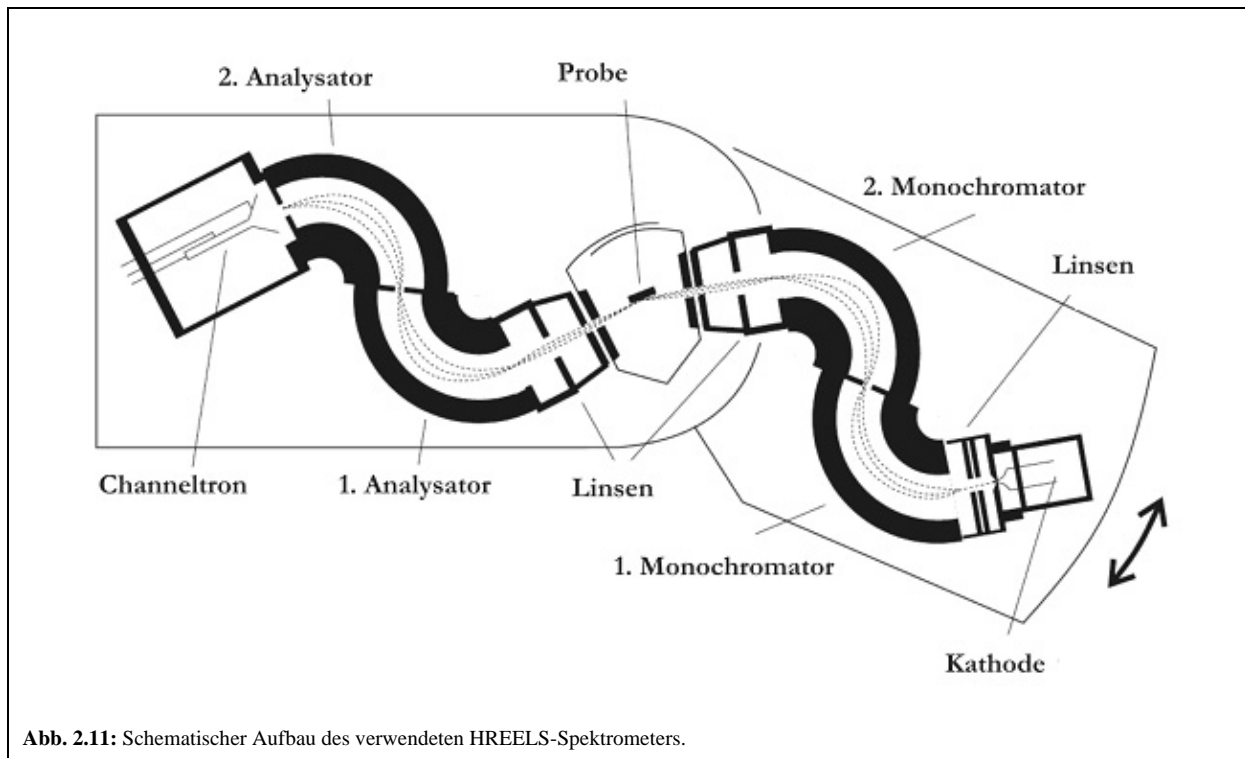


Abb. 2.11: Schematischer Aufbau des verwendeten HREELS-Spektrometers.

Sowohl die Fokussierung und Monochromatisierung des Primärelektronenstrahls als auch die energiewahlige Auftrennung der von der Probe reflektierten Elektronen erfordert ein komplexes System aus Linsen und Magnetfeldern. Daraus folgt eine große Anzahl an variablen Parametern, deren exakte Justierung zuweilen problematisch sein kann. Obwohl mit dem verwendeten Versuchsaufbau durch Positionierung von Monochromatoreinheit und Probe eine winkelabhängige Dispersionsmessung von Oberflächenphononen prinzipiell möglich ist, wurden sämtliche in dieser Arbeit präsentierten Messungen in spiegelnder Symmetrie, d.h. in einem Winkel von  $60^\circ$  zwischen Eingang und Austritt des Elektronenstrahls durchgeführt.

Für den Energieverlust der Elektronen sind drei verschiedene Typen von Streuprozessen verantwortlich. Der bedeutsamste ist in unserem Fall die Dipolstreuung. Der zugrunde liegende Prozess ist schematisch in Abb. 2.12 dargestellt. Dabei induziert das Elektron bei Annäherung an eine leitende Oberfläche in dieser eine Bildladung  $e^+$  mit entgegengesetzter Polarität. Dadurch wird ein zeitabhängiges elektrisches Feld  $\underline{E}$  erzeugt, welches senkrecht zur Oberfläche orientiert ist [22]. Dieses Dipolfeld kann nun mit den Schwingungsmoden eines auf der Oberfläche befindlichen Adsorbats oder auch einem Phonon wechselwirken, sofern diese ebenfalls zumindest eine senkrecht zur Oberfläche ausgerichtete Komponente des

## 2 Theoretische Grundlagen

Dipolmomentes  $\mu_z$  aufweisen. Parallele Komponenten nützen hierbei nichts, da diese sich in geringer Entfernung zur Oberfläche mit dem Bilddipolmoment aufheben. Aufgrund der großen Ausdehnung der Dipolfelder findet die Wechselwirkung bereits bei einem Abstand von ca. 6 nm zur Oberfläche statt. Anschließend nähert sich das Elektron mit der Geschwindigkeit  $v$  und dem Wellenvektor  $\underline{k}$  in einem Winkel  $\alpha$  der Oberfläche. Nach der Streuung am dynamischen Dipol  $\mu$  hat das reflektierte Elektron den Wellenvektor  $\underline{k}'$ . Wegen des im Verhältnis zur Primärenergie des Elektronenstrahls geringen Energieverlustes erfolgt der Stoßprozess nahezu elastisch und hat demnach seine maximale Intensität in spiegelnder Richtung [27].

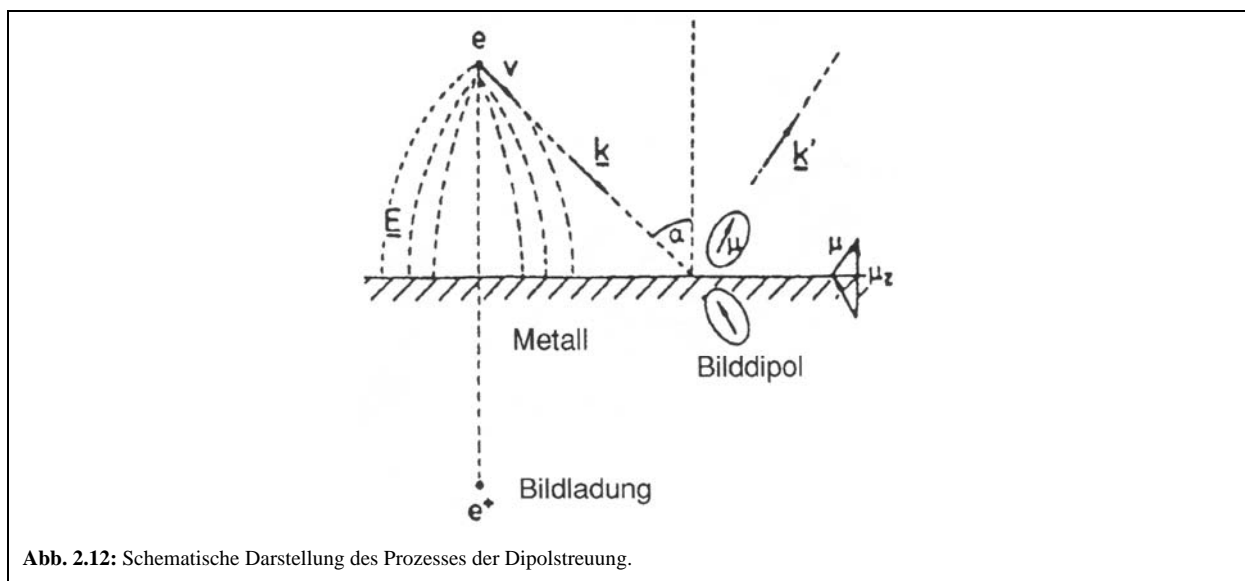


Abb. 2.12: Schematische Darstellung des Prozesses der Dipolstreuung.

Weitere auftretende Stoßprozesse sind die durch direkte Impulsübertragung induzierte, lokale Stoßanregung und die resonante Streuung, wobei das Elektron vorübergehend vom Adsorbat eingefangen wird. Beide Prozesse führen zu einer wesentlich größeren Winkelverteilung der reflektierten Elektronen und tragen somit nur wenig zur Intensität des in spiegelnder Symmetrie detektierten Elektronenstrahls bei.

## Kapitel 3

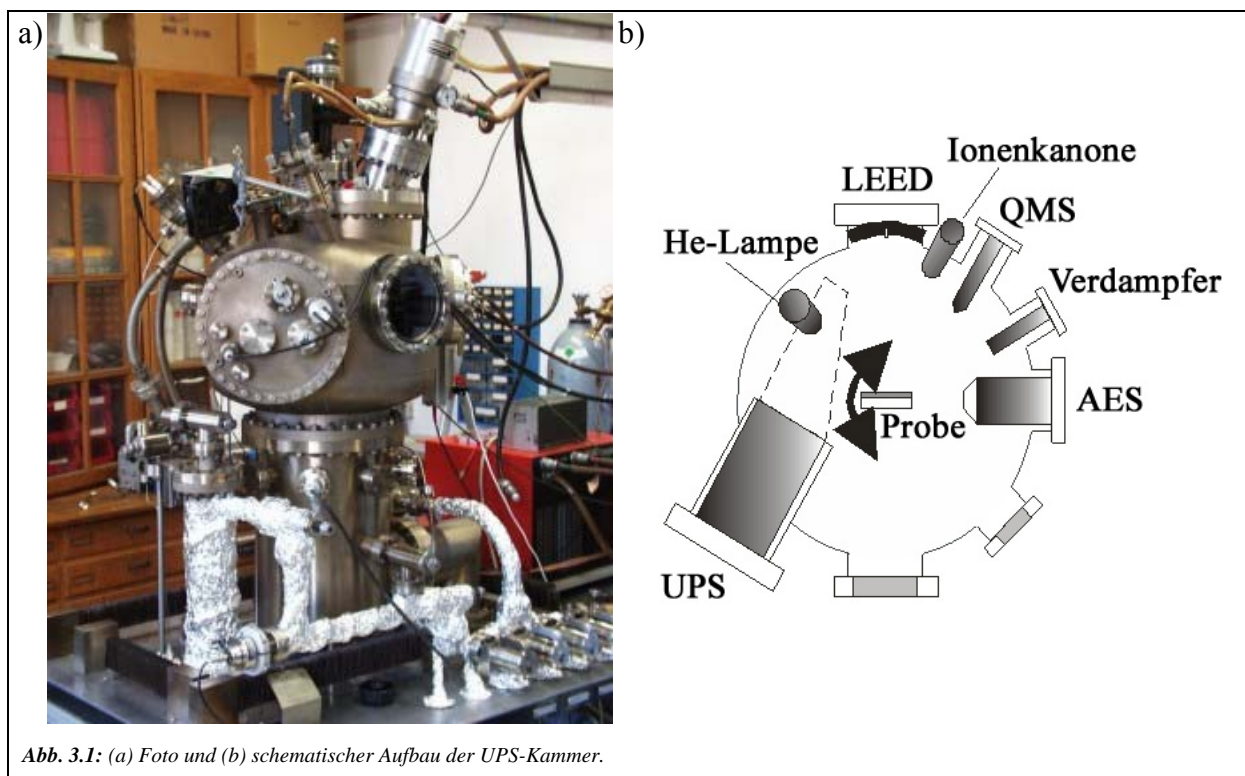
# Experimenteller Aufbau

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen kamen insgesamt zwei verschiedene UHV-Apparaturen zum Einsatz. Sämtliche Messungen an den bimetallischen Goldlegierungen, die in Kapitel 4 präsentiert werden, wurden dabei an der „UPS“-Kammer vollzogen, während die in Kapitel 5 aufgeführte Charakterisierung der Pt<sub>3</sub>Ti-Legierung und seiner Oberflächenoxide zusätzlich auch an der „HREELS-Kammer“ durchgeführt wurde. Die Bezeichnung der Kammern orientiert sich an deren primären Untersuchungsmethoden. Zusätzlich beinhalten beide Systeme noch diverse weitere Bauteile, die für andere Methoden, wie sie in Kapitel 2 näher erläutert sind, sowie für die Präparation der verwendeten Proben unter UHV-Bedingungen notwendig sind. Im Folgenden sollen der prinzipielle Aufbau und die Eigenschaften beider UHV-Systeme näher erläutert werden. Detaillierte Informationen können weiterhin der Literatur entnommen werden [28, 29].

Bei beiden Kammern handelt es sich um ausgereifte Systeme, die bereits seit vielen Jahren in nahezu unveränderter Form in Betrieb sind. Daher zeichneten sie sich im Verlauf der Messungen durch eine hohe Zuverlässigkeit aus, die keine längeren Reparaturphasen mit sich brachten. Ein Nachteil sollte jedoch nicht verschwiegen werden. Wegen des fortgeschrittenen Alters, insbesondere der UPS-Kammer, können einige der verwendeten Analysatoren in punkto Energieauflösung und Intensität der erhaltenen Spektren natürlich nicht mehr mit den modernsten Entwicklungen in diesem Bereich mithalten. Für die durchgeführten grundlegenden Untersuchungen war dies jedoch kein entscheidendes Problem.

#### 3.1 Die UPS-Kammer

Der Großteil der im weiteren Verlauf der Arbeit präsentierten Messungen wurde an der so genannten UPS-Kammer durchgeführt, bei der es sich um ein UHV-taugliches System aus rostfreiem Edelstahl handelt. Zur Erzeugung und Aufrechterhaltung des Ultrahochvakuums dient ein System aus zwei Turbomolekularpumpen mit einem Pumpvolumen von 500 l/s bzw. 200 l/s, denen jeweils eine mechanische Drehschieberpumpe zur Erzeugung des Vorvakuums vorangeschaltet ist. Um das Abführen leichter Gase wie Wasserstoff zu verbessern, ist weiterhin eine Öldiffusionspumpe zwischengeschaltet. Nach mehrtägigem Ausheizen der Kammer bei ca. 420 K und gründlichem Ausgasen aller Filamente kann mit diesem Aufbau ein stabiler Basisdruck von ca.  $5 \cdot 10^{-10}$  mbar erreicht werden. Die Druckmessung erfolgt dabei mittels eines Heißkathoden-Ionisationsmanometers.



In der Kammer befinden sich neben dem hemisphärischen UPS-Analysator der Firma VG Scientific und der zugehörigen He-Gasentladungslampe auch eine 3-Gitter-LEED-Optik, ein CMA-Analysator für AES-Messungen und ein Quadropol-Massenspektrometer für die Restgasanalyse sowie TDS-Untersuchungen. Weiterhin sind eine Ionenkanone und ein Metallverdampfer zur Probenreinigung und -präparation montiert. Über ein Gaseinlasssystem unterhalb der Hauptkammer können bis zu fünf verschiedene Gase gleichzeitig mit einem

### **3 Experimenteller Aufbau**

---

hohen Reinheitsgrad von mindestens 99,999 % aus Druckdosen über Feindosierventile in die Kammer eingelassen werden. Die Dosierung erfolgt dabei durch zeitliche Integration des erzeugten Partialdrucks des jeweiligen Gases (Einheit Langmuir (L) mit  $1 \text{ L} = 10^{-6} \text{ torr} \cdot \text{s}$ ). Zur Dosierung von unter Standardbedingungen flüssigen Substanzen ist außerdem ein Flüssigkeitsverdampfer vorhanden.

Für den Betrieb der für die UPS-Messungen notwendigen He-Gasentladungslampe muss ein konstanter Heliumfluss gewährleistet sein. Hierfür sorgt ein differentielles Pumpsystem, bei dem das Gas direkt von der Druckflasche über eine mit flüssigem Stickstoff bestückte Kühlfalle zur Lampe geführt und anschließend über die kleinere der beiden Turbomolekularpumpen wieder abgeführt wird. Da hierbei auch ein direkter Kontakt zum Ultrahochvakuum des Kammerinneren besteht, ist ein sehr hoher Reinheitsgrad des Heliums erforderlich, welcher durch die Kühlfalle gewährleistet wird.

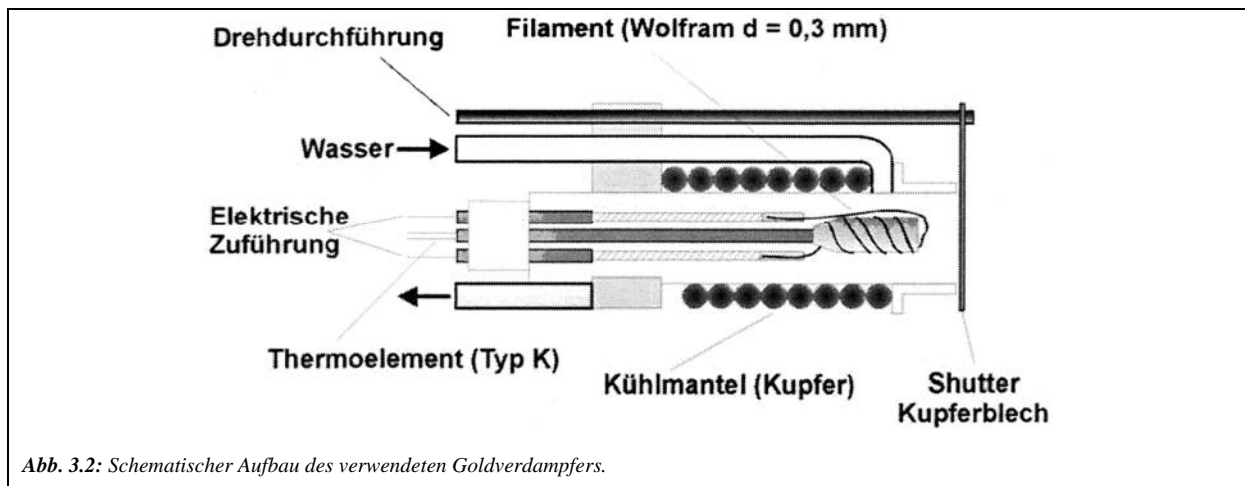
Die zu untersuchende Probe wird durch Punktschweißung mit 0,25 mm dickem Tantaldraht am Probenhalter des vertikal in die Kammer hineinragenden Manipulators befestigt. Dieser ermöglicht durch Variation der x-, y- und z-Achse sowie dem Drehwinkel und dem vertikalen Neigungswinkel eine nahezu uneingeschränkte Positionierung der Probe in der Kammer. Durch direkte ohmsche Heizung kann die Probe ohne Gegenkühlung für einen Zeitraum von mehreren Stunden auf bis zu 1200 K erwärmt werden. Mit Hilfe eines Kaltkopfes mit geschlossenem Helium-Kreislauf kann die Probe des Weiteren über einen Kühlfinger, der über eine Kupferlitze Kontakt mit dem Probenhalter hat, auf bis zu 50 K abgekühlt werden. Die Arbeitsweise des Kaltkopfes erfolgt nach einem zweistufigen Gifford-McMahon-Prozess [30], wobei durch wiederholte Expansion und Kompression des Helium-Gases prinzipiell Temperaturen bis hinab zu 11 K erreicht werden können, was in unserem Fall aufgrund von Wärmestrahlung und Wärmezufuhr über den Probenhalter jedoch nicht möglich war. Die Kontrolle der Probentemperatur erfolgt dabei über ein Thermoelement vom Typ K (Ni/Cr-Ni) und einen Temperaturregler vom Typ Eurotherm Modell 2408.

#### **3.2 Der Goldverdampfer**

Zur Deponierung von Gold auf den untersuchten Probenkristallen wurde ein bereits an der Kammer vorhandener Metallverdampfer entsprechend modifiziert. Das Verdampfungsgut, in diesem Fall mehrere ca. 1 cm lange Stücke eines 0,5 mm dicken Golddrahtes mit einer Reinheit von 99,99 %, befinden sich hierbei in einer so genannten Knudsen-Zelle. Dabei handelt es sich um einen Tiegel aus Korund ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) mit einem Durchmesser von 5 mm,

### 3 Experimenteller Aufbau

deren auf die Probenoberfläche ausgerichtete Öffnung mit einer Zweilochkeramik verschlossen ist. Der Tiegel wird von einem 0,3 mm dicken Wolframdraht eng umwickelt und mittels eines konstanten Stromdurchflusses erhitzt. Die Austrittsöffnungen können durch einen davor angebrachten, drehbaren „Shutter“ aus Kupferblech verschlossen werden, um eine genaue Dosierung der abgeschiedenen Goldmenge zu erleichtern. Durch einen wassergekühlten Kupfermantel um den Bereich des Tiegels und der elektrischen Zuführung herum wird eine stärkere Erwärmung der Umgebung während des Verdampfungsprozesses verhindert, was zu einer geringeren Ausgasung und einem niedrigeren Kammerdruck führt. Mit dieser Konstruktion wurde nach einer mehrwöchigen Testphase erreicht, dass der Basisdruck während des Verdampfens nicht über  $2 \cdot 10^{-9}$  mbar anstieg.



Obwohl ein Thermoelement vom Typ K am hinteren Ende des Tiegels befestigt wurde, lieferte dieses keine vernünftige Temperaturangabe, so dass die auf die Probe deponierte Goldmenge allein über den Stromfluss geregelt wurde. Als sinnvoller Wert hat sich eine Stromstärke von 8,8 A erwiesen, mit der eine Monolage Gold nach einer Vorwärmzeit von 2 Minuten (bei geschlossenem „Shutter“) in etwa 2 Minuten auf der Oberfläche aufgebracht werden konnte (s. Kapitel 4.3.1).

### 3.3 Die HREELS-Kammer

Für die Charakterisierung des  $\text{Pt}_3\text{Ti}(111)$ -Systems wurden außerdem einige Messungen an der so genannten HREELS-Kammer durchgeführt. Hierbei handelt es sich ebenfalls um ein unter UHV-Bedingungen arbeitendes System aus rostfreiem Edelstahl. Mittels eines Pumpensystems aus Turbomolekularpumpe (Pumpleistung: 530 l/s) mit vorgeschalteter

### 3 Experimenteller Aufbau

Drehschieberpumpe sowie einer Titansublimations- und einer Ionengetterpumpe (Pumpleistung: 400 l/s) für leichte bzw. reaktive Gase kann nach mehrtägigem Ausheizen und Ausgasen aller Filamente ein stabiler Basisdruck von  $1 \cdot 10^{-10}$  mbar erreicht werden. Die Druckmessung in der Hauptkammer erfolgt ebenfalls mittels eines Heißkathoden-Ionisationsmanometers.

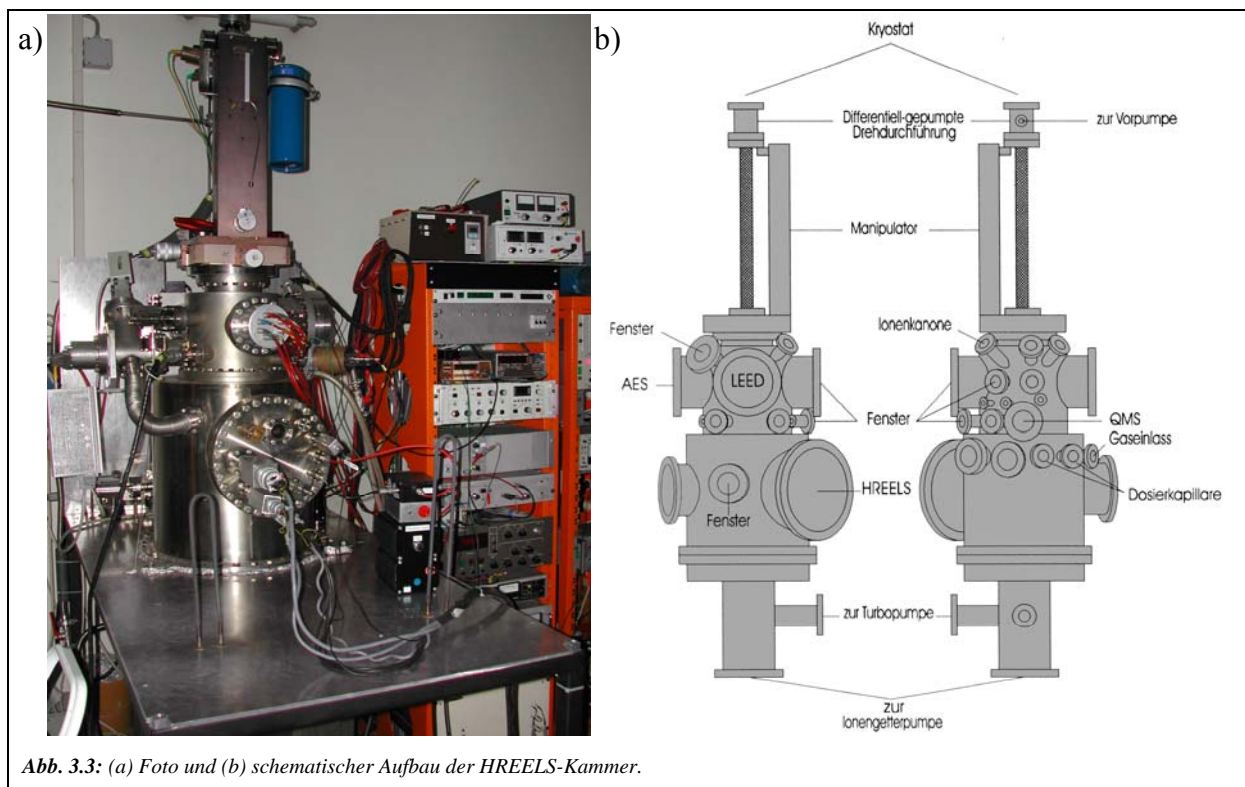


Abb. 3.3: (a) Foto und (b) schematischer Aufbau der HREELS-Kammer.

Der Aufbau der Kammer kann prinzipiell in drei Ebenen untergliedert werden. In der untersten Ebene befindet sich ein HREELS-Analysator der Firma Leybold. Zur Dosierung von Adsorbaten sind des Weiteren ein Gaseinlasssystem für bis zu drei verschiedene Gase sowie ein Flüssigkeits- und mehrere Metallverdampfer vorhanden. In der mittleren Ebene ist das Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) für TDS-Messungen und die Restgasanalyse angebracht. In der obersten Ebene sind schließlich ein CMA-Analysator für AES-Messungen, eine 3-Gitter-LEED-Optik sowie die Ionenkanone zur Probenreinigung montiert.

Der zu untersuchende Kristall wird ebenfalls durch Punktschweißen mit Tantaldraht am Probenhalter des vertikal angebrachten Manipulators befestigt. Da im Gegensatz zum Manipulator der UPS-Kammer im laufenden Betrieb bauartbedingt keine Veränderung des vertikalen Neigungswinkels der Probe möglich ist, muss bei deren Montage unbedingt auf eine exakte  $180^\circ$ -Ausrichtung zur Manipulatorstange geachtet werden, da ansonsten Probleme bei der Positionierung vor den verschiedenen Analysatoren vorprogrammiert sind. Die

### **3 Experimenteller Aufbau**

---

Erwärmung der Probe erfolgt über eine gegengekühlte Elektronenstoß-Heizung, wozu eine aus Wolframdraht gewickelte Glühwendel in einem Abstand von ca. 2 mm zur Probenrückseite angebracht wird. Die Wendel steht dabei ebenso wie die Probe in thermischen Kontakt zu einem mit flüssigem Stickstoff befüllbaren Kryostaten. Mit diesem Aufbau kann ein Temperaturintervall der Probe von 100 - 1200 K abgedeckt werden, was für die durchgeführten Messungen ausreichend war. Die Messung der Probentemperatur erfolgt an dieser Kammer über ein Thermoelement vom Typ E (Ni/Cr-Konstantan) und wird ebenfalls über einen Temperaturregler vom Typ Eurotherm Modell 2408 gesteuert.



# Kapitel 4

## Gold auf Platin- und Palladium-Oberflächen

In diesem Kapitel sollen die Ergebnisse zu den Untersuchungen an binären Gold-Platin- bzw. Gold-Palladium-Systemen präsentiert werden. Hierzu wird zunächst nach einer Erläuterung der Bedeutung dieser Systeme detailliert auf die Vorgehensweise zur Erzeugung der untersuchten Goldfilme auf den verschiedenen Oberflächen eingegangen. Anschließend erfolgt die Vorstellung der hauptsächlich mit photoelektrischen Methoden gewonnenen Daten. Neben reinen UPS-Messungen wird dabei auch in hohem Maße auf Sondenmoleküle wie Xenon oder Kohlenmonoxid zurückgegriffen, welche eine bessere Charakterisierung der für katalytische Reaktionen bedeutendsten obersten Atomlage ermöglichen. Abschließend wird auch noch auf den Einfluss des Goldes auf die katalytischen Eigenschaften von Palladium-Oberflächen eingegangen.

Die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit konzentrieren sich auf das Verhalten von ultradünnen Goldfilmen mit einer Dicke von wenigen Monolagen auf den Systemen Pt(111), Pd(111) und Pd(110). Hierdurch soll sowohl der Einfluss der verschiedenen Substratelemente als auch der Oberflächenorientierung auf die elektronischen und morphologischen Eigenschaften der Systeme sowie eine eventuelle Legierungsbildung zwischen Adsorbat und Substrat aufgezeigt werden. Besonders letztere steht dabei im Fokus, da die Mischung von zwei verschiedenen Elementen auf einer Oberfläche häufig nicht nur zu einer Mischung von deren Eigenschaften führt, sondern zumeist auch neue und schwer vorauszusagende Eigenschaften mit sich bringt. Dies wird besonders deutlich im letzten Teil dieses Kapitels demonstriert, wo als praktisches Beispiel für die Modifizierung von monometallischen Katalysatoren mit einem weiteren Element die Untersuchung der partiellen Hydrierung von Butadien zu Buten auf dem System Au-Pd(111) mittels kombinierter TDS- und UPS-Messungen präsentiert wird.

Hierbei sollte beachtet werden, dass hier und im Folgenden der Begriff der Legierung nicht nur auf Multikomponenten-Systeme mit einer festen Stöchiometrie beschränkt wird, sondern auch ungeordnete Mischphasen mit variabler Konzentration hierzu gezählt werden. In der Literatur existiert diesbezüglich keine einheitliche Konvention.

### 4.1 Einleitung

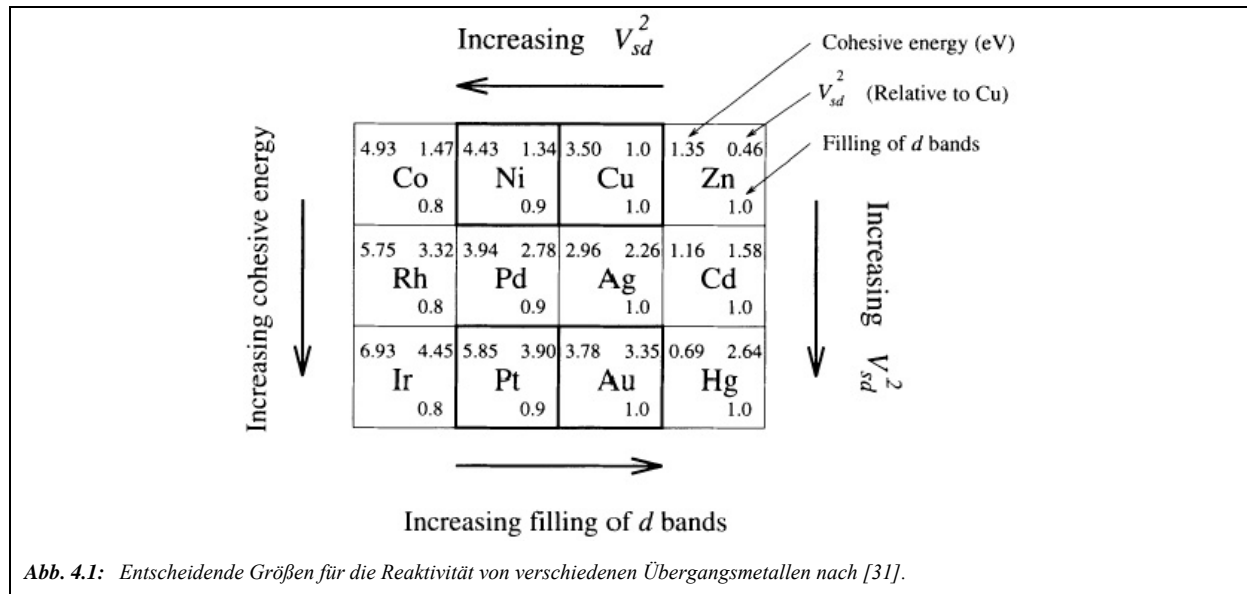
Die kontrollierte Modifikation von klassischen, katalytisch aktiven Übergangsmetallen wie Platin und Palladium mit weniger reaktiven Metallen, insbesondere mit denen der 11. Gruppe der Periodentafel (Kupfer, Silber und Gold), hat bereits eine lange Tradition in der Oberflächenforschung.

Lange Zeit galt Gold als Paradebeispiel für ein chemisch inertes und nahezu vollkommen inaktives Element. Tatsächlich weist Gold die geringste Neigung aller Übergangsmetalle zur Verbindungsbildung auf. Diese geringe Reaktivität macht Gold zum edelsten aller Metalle. Den edlen Charakter des Goldes und seine Ausnahmestellung im Periodensystem der Elemente zu erklären, fällt jedoch nicht leicht. Allgemein wird die „Anomalie des Goldes“ zum großen Teil auf relativistische Effekte zurückgeführt. Durch die hohe Geschwindigkeit der kernnahen s- und p-Valenzelektronen aufgrund der starken Anziehungskraft der Atomkerne der schweren Elemente erfolgt eine deutliche Erhöhung der relativistischen Elektronenmassen, was eine Kontraktion der beteiligten Orbitale bedingt. Dieser Effekt fällt für die d- und f-Orbitale wegen der geringeren Aufenthaltswahrscheinlichkeit der d- und f-Elektronen in Kernnähe geringer aus. Im Falle des Goldes führt diese unterschiedlich starke Kontraktion gar zu einer teilweisen Überlappung der 5d- mit den 6s-Orbitalen. Dadurch wird etwa die Abgabe des einzelnen 6s-Elektrons deutlich schwieriger als bei den anderen Übergangsmetallen. Nichtsdestotrotz können dadurch einige Dinge wie beispielsweise die deutlich geringere Oberflächenreaktivität von Gold im Vergleich zum ebenfalls sehr edlen, aber dennoch bei Oberflächenkatalysen wesentlich reaktiveren Platins nur unzureichend erklärt werden.

Eine tiefergehende Analyse des edlen Charakters des Goldes lieferten Nørskov et al. [31] nach Vergleich von experimentellen Daten der exemplarischen Adsorption und Dissoziation von Wasserstoff auf Nickel-, Platin-, Kupfer- und Goldoberflächen mit DFT-Rechnungen. Dies führte zu dem Schluss, dass die Interaktion des 1s-Orbitals des Wasserstoffs mit den d-Orbitalen der Metalle entscheidend für die Unterschiede in den Reaktivitäten ist. Diese führt durch Hybridisierung zur Ausbildung eines neuen bindenden und eines antibindenden Zustands, der im Falle der Elemente der Gruppe 11 besetzt ist und die Bindung somit schwächt. Dadurch wird jedoch nicht die deutlich höhere Reaktivität von beispielsweise Kupfer im Vergleich zu Gold erklärt. Hierfür muss als zweite Größe der Überlapp der beteiligten Orbitale in Betracht gezogen werden. Aufgrund der größeren Ausdehnung der 5d-Niveaus des Goldes im Vergleich zu den 3d-Niveaus des Kupfers ist dieser Überlapp beim

#### 4 Gold auf Platin- und Palladium-Oberflächen

Gold deutlich größer. Dadurch steigt der destabilisierende Einfluss des besetzten antibindenden Hybridzustands an und die Bindung wird schwächer. Als Faktoren für den edlen Charakter eines Übergangsmetalls können somit die Füllung des d-Bands und das als Maß für den Orbitalüberlapp zu betrachtende Matrixelement  $V_{sd}^2$  angesehen werden.



Wie Abb. 4.1 zeigt, erklären diese Faktoren sehr gut die Ausnahmestellung des Goldes im Periodensystem der Elemente. Die Reaktivität des Goldes kann somit durch den Überlapp der Zustände des Adsorbats mit dem d-Band des Metalls oder, einfach ausgedrückt, auf die Länge der Bindung zwischen beiden zurückgeführt werden. Je länger diese ist, desto geringer ist der Überlapp und desto höher die Reaktivität. Dadurch erklärt sich auch die Fähigkeit des Goldes, stabile Legierungen mit anderen Metallen zu bilden, da dort die Bindungslängen zwischen den Atomen der verschiedenen Elemente vergleichsweise groß sind. Soll weiterhin nicht nur die Oberflächenreaktivität, sondern auch die Reaktivität des Festkörpers betrachtet werden, so spielt auch die Kohäsionsenergie als Maß für die Stärke der Metall-Metall-Bindung eine wichtige Rolle. Damit kann unter anderem die geringe Löslichkeit von Platin in Säuren erklärt werden, obwohl die Platinoberfläche, wie zuvor bereits erwähnt, selbst sehr reaktiv ist, wie der vielfältige Einsatz von Platinkatalysatoren in der Industrie beweist.

In jüngster Zeit hat sich das Bild des für Katalysezwecke unbrauchbaren Goldes jedoch dramatisch gewandelt. Hierzu sind insbesondere die wegweisenden Arbeiten von Haruta et al. [32-35] zu erwähnen, die ein verstärktes Interesse an Gold als Katalysatormaterial hervorgerufen haben. Es hat sich gezeigt, dass fein disperses Gold auf einem Metallsubstrat durchaus eine hohe katalytische Aktivität für viele chemische Reaktionen aufweist, wie

#### **4 Gold auf Platin- und Palladium-Oberflächen**

---

beispielsweise für die Oxidation von CO zu CO<sub>2</sub> [36], die sich als stark abhängig von den Präparationsbedingungen und der resultierenden Größe der Gold-Nanocluster gezeigt hat [37]. Als weitere Beispiele unter vielen für die vielseitige Einsetzbarkeit für Gold-Katalysatoren seien die selektive Oxidation von Propen zu Propenoxid [38], die Reduktion von NO [39] und die selektive Hydrogenierung von Acetylen [40] genannt.

Neben den ungeahnten Fähigkeiten des Goldes selbst wurde auch dessen Einfluss auf die Eigenschaften von bekannten Katalysatoren auf Edelmetallbasis bereits in großem Umfang studiert. Die katalytische Wirkung von geringen Goldmengen auf Platin-Oberflächen ist für eine Vielzahl von chemischen Reaktionen untersucht worden. Die Bedeckung einer Pt(100)-Oberfläche mit ca. 1 ML Gold führt beispielsweise zu einer deutlichen Verbesserung bei der katalytischen Dehydrierung von Cyclohexen zu Benzol [41]. Ein weiteres Beispiel stellt die Isomerisierung von n-Hexan dar, die auf gewöhnlichen Platin-Katalysatoren zu einem Gemisch von verschiedenen Produkten führt. Durch Legieren mit Gold wird eine deutliche Steigerung der Selektivität zugunsten der Isomerisierung zu 2-Methylpentan bewirkt [42]. Die Chemisorption von einfachen Molekülen wie CO, O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> kann durch Variation der Goldbedeckung ebenfalls stark beeinflusst werden [43]. Dagegen finden sich in der Literatur trotz der vielfältigen katalytischen Anwendungen nur recht wenige Arbeiten über das Wachstum von Gold auf Pt(111) unter UHV-Bedingungen. Davies et al. fanden bei ihren Untersuchungen mit AES und LEED ein Stranski-Krastanov-Wachstum der Gold-Filme [43]. UPS- und XPS-Messungen von Gold auf verschieden orientierten Platin-Oberflächen durch Salmerón et al. zeigten eine hohe Sensitivität sowohl des Valenz-Bandes als auch der Rumpfniveaus auf den Bedeckungsgrad [44], was auch durch spin- und winkelaufgelöste Photoemissions-Experimente von Vogt et al. bestätigt wurde [45]. Genauere Informationen über die Morphologie der Au-Filme bei verschiedenen Temperaturen sind dagegen bislang nicht bekannt.

Auch die Modifikation von Palladium-Katalysatoren mit Gold hat zu interessanten Entwicklungen geführt, welche teilweise bereits zu kommerziellen Produkten weiter entwickelt wurden. So werden gemischte Au-Pd-Katalysatoren in der Industrie bei partiellen Oxidationsreaktionen von Ethen eingesetzt [46]. Weiterhin gelten goldhaltige Palladium-Anoden als aussichtsreiche Kandidaten für die Wasserstoff-Oxidation in Brennstoffzellen [47]. Die geringere Neigung der Au-Pd-Legierungen zur CO-Adsorption im Vergleich zu reinem Palladium, die sich unter UHV-Bedingungen auch bei den in dieser Arbeit aufgeführten Messungen gezeigt hat, kann ein großer Vorteil bei der Umsetzung von häufig mit CO verunreinigtem H<sub>2</sub>-Gas sein. Als weiteres Beispiel seien die Arbeiten von Baddeley et

## **4 Gold auf Platin- und Palladium-Oberflächen**

---

al. genannt, die eine deutlich verbesserte Zyklisierungsrate von Ethin zu Benzol auf Pd(111)-Oberflächen fanden, welche zuvor mit geringen Gold-Mengen legiert worden waren [48]. Als Ursache wurde eine verringerte Desorptionstemperatur des Produkts angenommen, was als geschwindigkeitsbestimmender Schritt angesehen wird.

Über das Wachstum von Gold auf Pd(111) sind ebenfalls bereits eine Vielzahl von Untersuchungen bekannt, die zu teils sehr unterschiedlichen Ergebnissen geführt haben. Kuk et al. führten intensive Studien mittels HEIS, LEED und AES auf diesem System durch, die unter anderem auf ein pseudomorphes Wachstum der ersten Au-Lage hindeuten [49]. Demgegenüber stehen Elektronen-Reflexions-Studien von Jaklevic, die ein pseudomorphes Lagenwachstum zumindest der ersten drei Au-Lagen vorhersagen [50]. XPD-Untersuchungen von Eisenhut wiederum zeigten Signale von Gold-Atomen aus höheren Schichten bereits bei Submonolagen-Bedeckung, was auf ein Volmer-Weber- oder Insel-Wachstum schließen lässt [51]. All diese Studien wurden ausschließlich bei Raumtemperatur durchgeführt. Umfangreiche Untersuchungen mittels STM und AES von Ruff in einem größeren Temperaturbereich zeigten dagegen eine starke Abhängigkeit der Oberflächenmorphologie von der Temperatur sowie eine einsetzende Legierungsbildung oberhalb von 550 K [52]. Die Struktur dieser Legierungen ist dabei stark abhängig von der anfänglichen Goldbedeckung und wird mit steigender Goldmenge immer homogener. Ebenfalls konnte in dieser Arbeit durch Auswertung atomar aufgelöster STM-Bilder experimentell gezeigt werden, dass die Gold-Oberflächenatome in den Legierungen von deutlich mehr Palladium-Atomen umgeben sind als bei einer rein zufälligen Verteilung zu erwarten wäre. Dieses Phänomen wird auch durch das Phasendiagramm vorhergesagt [53].

Auch die offenere Pd(110)-Oberfläche wurde bereits ausführlich bezüglich der Deposition von Gold-Clustern und dünnen Filmen untersucht. Zusätzlich zu theoretischen Rechnungen von Nieminen [54] existieren zahlreiche experimentelle Veröffentlichungen zu diesem System [55-59], die analog zum System Au-Pd(111) eine starke Temperaturabhängigkeit der chemischen und morphologischen Eigenschaften aufzeigen. In der Frage des Wachstumsmodus gehen die Meinungen jedoch ebenfalls stark auseinander. Während LEED-Studien von Schmitz et al. zu einem Stranski-Krastanov-Wachstum mit einer kritischen Bedeckung von 2 ML Gold führten [56], ließen MEIS-Untersuchungen von Vos et al. auf ein Frank-van-der-Merve- oder Lagen-Wachstum schließen [58]. STM- und XPD-Messungen von Kralj et al. zeigten schließlich ein reines Insel-Wachstum nach dem Volmer-Weber-Mechanismus [59].

### 4.1.1 Das Element Gold

Gold (chemisches Symbol: Au) ist mit der Ordnungsnummer 79 das schwerste stabile Element der 11. Gruppe des Periodensystems der Elemente. Das hohe Atomgewicht von 196,97 g/mol bewirkt zusammen mit einer Dichte von 19,32 g/cm<sup>3</sup> die seit der Antike bekannte und bewunderte „göttliche“ Schwere des Goldes. Der Schmelz- und Siedepunkt des überaus dehn- und walzbaren Metalls liegt mit 1338 bzw. 2993 K relativ niedrig, wodurch es sehr leicht zu bearbeiten ist [23]. Dies ermöglichte die Verwendung von Gold als Schmuck- und Münzmetall bereits in der Antike. Heutzutage wird es hierfür meist in Form von Legierungen mit anderen Metallen wie Kupfer oder Silber eingesetzt. Wegen seiner guten elektrischen und thermischen Leitfähigkeit bei gleichzeitig hoher Korrosionsbeständigkeit dient es weiterhin auch als hochwertiges Kontaktmaterial in der Elektrotechnik. In der Natur kommt Gold ausschließlich in gediegener Form vor, immer vergesellschaftet mit anderen Edelmetallen wie Silber, Kupfer und Platin. Goldatome haben die Elektronenkonfiguration [Xe]4f<sup>14</sup>5d<sup>10</sup>6s<sup>1</sup>. Mit seiner geschlossenen d-Valenzschale zeichnet sich das sprichwörtlich goldgelbe Metall durch eine ausgesprochene Reaktionsträgheit aus, die einmalig unter den Metallen ist und im vorangegangenen Kapitel näher erläutert wurde. Diese spiegelt sich auch in der außergewöhnlich hohen Pauling-Elektro negativität von 2,4 wieder, die nahezu auf dem Niveau typischer Nichtmetalle wie Kohlenstoff und Schwefel oder den schwereren Halogenen liegt. Mit stark elektropositiven Metallen wie Rubidium und Cäsium kann gar die Ausbildung von Monoanionen beobachtet werden. Anders als die leichteren Elemente der Gruppe 11, Kupfer und Silber, liegt der Schwerpunkt der Oxidationsstufen in den existierenden chemischen Verbindungen nicht nur bei +I, sondern auch bei +III.

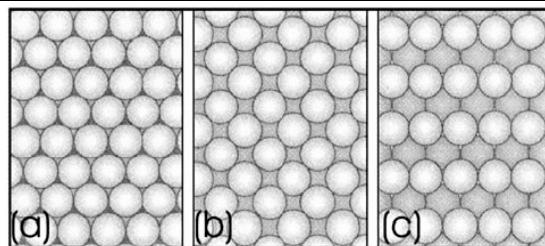


Abb. 4.2: (a) (111)- (b) (100)- und (c) (110)-Schnittfläche von kubisch flächenzentrierten Kristallen.

Wie fast alle Edelmetalle kristallisiert auch Gold in einem kubisch flächenzentrierten Kristallgitter, das auch als kubisch dichteste Packung von Metallatomen mit der Stapelfolge ABCABC... angesehen werden kann, d.h. erst jede vierte Lage entspricht wieder exakt der ersten. Hierbei ist jedes Atom kuboktaedrisch von 12 nächsten Nachbarn umgeben, was im

## **4 Gold auf Platin- und Palladium-Oberflächen**

---

Hartkugelmodell zu einer Raumauffüllung von 73 % und damit der maximal möglichen Packungsdichte führt. Für die (111)-Schnittfläche entlang der Raumdiagonalen der Einheitszelle ergibt sich somit eine hexagonale und für die (100)- und (110)-Flächen entsprechend eine quadratische bzw. rechteckige Atomanordnung. Der interatomare Abstand beträgt dabei 288,4 pm. Da neben Gold auch Platin- und Palladium-Kristalle ein kubisch flächenzentriertes Gitter aufweisen, gelten die in Abb. 4.2 gezeigten Strukturen auch für die in dieser Arbeit untersuchten Pt(111), Pd(111) und Pd(110)-Oberflächen.

### **4.1.2 Das Element Platin**

Platin (chemisches Symbol: Pt) gehört mit der Ordnungszahl 78 zur Gruppe 10 des Periodensystems der Elemente und besitzt die atomare Elektronenkonfiguration  $[\text{Xe}]4f^{14}5d^96s^1$ . Mit seinem Atomgewicht von 195,08 g/mol ist das grauweiße Metall das schwerste der so genannten „Platinelemente“ Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium und Platin, die sich durch relativ ähnliche chemische Eigenschaften und ein gemeinsames Vorkommen in der Natur auszeichnen. Das in einem kubisch flächenzentrierten Gitter kristallisierende Edelmetall besitzt eine Dichte von  $21,45 \text{ g/cm}^3$  sowie einen Schmelz- und Siedepunkt von 2045 bzw. 4103 K [23]. Mit einem Atomradius von 137,3 pm ergibt sich für die hexagonale (111)-Schnittfläche ein Atomabstand von 274,6 pm. Die Pauling-Elektro negativität beträgt 2,2 und liegt damit auf einem etwas niedrigeren Niveau als die von Gold. In Verbindungen beträgt die häufigste Oxidationsstufe des Platins +IV. Die zunehmenden Anziehungskräfte der Atomkerne auf die äußeren d-Elektronen innerhalb einer Elementgruppe mit abnehmender Ordnungszahl und damit sinkenden Atomabständen bewirken eine größere Stabilität hoher Wertigkeiten beim Platin im Vergleich zum Palladium. In der Natur kommt Platin ausschließlich vergesellschaftet mit den übrigen „Platinelementen“ sowie den „Münzmetallen“ Silber und Gold vor, sowohl in gediegener Form als auch gebunden als Sulfide, Selenide und Telluride. Die Weltjahresproduktion liegt bei ca. 100 Tonnen pro Jahr und ist damit deutlich höher als die aller anderen „Platinmetalle“. Wegen der bereits erwähnten hohen Oberflächenreaktivität des Platins wird dieses ebenso wie auch Palladium vornehmlich zu Katalyse Zwecken eingesetzt. Andererseits eignet es sich durch seine hohe chemische Widerstandsfähigkeit und Temperaturbeständigkeit auch zur Fertigung „chemischer Geräte“ wie Tiegel oder Anoden. Größere Mengen Platin werden auch in der Schmuckindustrie verarbeitet.

### **4.1.3 Das Element Palladium**

Palladium (chemisches Symbol: Pd) ist ein dehnbares, silberweißes Metall und gehört mit der Ordnungszahl 46 ebenfalls zur Gruppe 10 des Periodensystems der Elemente. Obwohl es in der gleichen Gruppe wie Platin steht, besitzt es in atomarer Form mit der Elektronenkonfiguration  $[\text{Kr}]4d^{10}$  im Grundzustand eine geschlossene d-Valenzschale, aber dafür im Gegenzug kein Valenzelektron mit s-Charakter. Es hat ein Atomgewicht von 106,42 g/mol und eine Dichte von 12,02 g/cm<sup>3</sup>. Der Schmelzpunkt liegt bei 1827 K und der Siedepunkt bei 3203 K [23]. Damit weist Palladium die geringste Dichte und den niedrigsten Schmelzpunkt unter allen „Platinelementen“ auf. Das reine Metall kristallisiert in einem kubisch flächenzentrierten Gitter. Mit einem Atomradius von 137,6 pm ergibt sich somit ein Atomabstand von 275,2 pm für die hexagonale (111)-Fläche. Die Pauling-Elektro negativität liegt mit 2,2 auf dem Niveau von Platin.

Anders als dieses bildet Palladium mit Sauerstoff bei Atmosphärendruck ein stabiles Oberflächenoxid (PdO). In Verbindungen besitzt Palladium zumeist die Oxidationsstufen +II und + IV. Von allen „Platinelementen“ ist Palladium das chemisch aktivste Metall, woraus sein vielfältiger Einsatz sowohl in der homogenen als auch in der heterogenen Katalyse herrührt. Eine der vielleicht interessantesten Eigenschaften des Palladiums liegt in seiner Fähigkeit begründet, große Mengen an Wasserstoff zu speichern. Kompaktes Palladium löst bei Raumtemperatur bereits das 600fache, fein verteiltes Palladium das 850fache und eine kolloidale Lösung sogar das 3000fache Volumen an Wasserstoff. Palladium als Vorratsspeicher für Wasserstoff ist demnach auch eine interessante Alternative zur gasförmigen Wasserstoffspeicherung für den Betrieb von Brennstoffzellen. Im Gegensatz zu anderen Gasen diffundiert Wasserstoff sehr leicht durch ein dünnes Palladiumblech, weshalb diese Eigenschaft zur Reinigung des Gases eingesetzt wird. Der in Palladium gelöste Wasserstoff verhält sich zudem äußerst reaktiv, was das Metall auch überaus interessant für die Katalyse von Hydrierungsreaktionen von ungesättigten organischen Kohlenwasserstoffen macht.

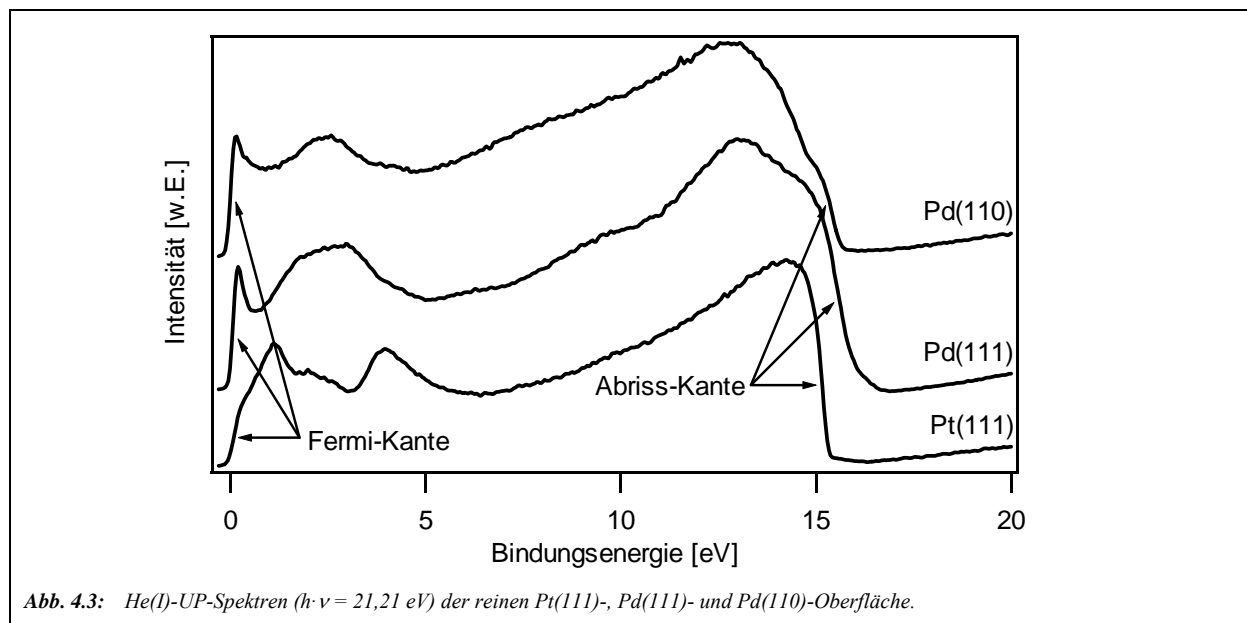
## **4.2 Reinigung und Charakterisierung der Probenoberflächen**

Alle drei untersuchten Einkristalloberflächen Pt(111), Pd(111) und Pd(110) erfuhren eine individuelle Reinigungsprozedur, die empirisch auf die speziellen Charakteristika und typischen Verunreinigungen der Elemente abgestimmt wurde.



#### 4 Gold auf Platin- und Palladium-Oberflächen

Der Platinkristall wird zunächst für 15 Minuten mit auf 3 keV beschleunigten Argonionen bei Raumtemperatur im so genannten „Sputter-Prozess“ beschossen, um die obersten Atomlagen zu entfernen, die vielfältige Verunreinigungen beinhalten können. Um insbesondere den im Kristall durch den Herstellungsprozess enthaltenen Kohlenstoff zu entfernen, wird die Probe im nächsten Schritt für 15 Minuten unter Sauerstoffzugabe bei einem Partialdruck von  $1 \cdot 10^{-8}$  mbar auf 1100 K erwärmt. Durch diesen „Röst-Prozess“ wird der Kohlenstoff an der Oberfläche zu  $\text{CO}_2$  oxidiert und kann somit desorbieren. Um die durch den Ionenbeschuss aufgeraute Oberfläche vollständig auszuheilen, erfolgt abschließend im so genannten „Temper-Prozess“ noch die Erwärmung der Probe auf 1200 K, ebenfalls für 15 Minuten. Obwohl man bei dieser Temperatur noch weit von der Schmelztemperatur des Platins bei 2045 K entfernt ist, reicht die Beweglichkeit der Atome an der Oberfläche für eine weitgehende Beseitigung von Defekten bereits aus. Durch mehrfache Wiederholung dieser einzelnen Schritte kann eine weitgehend kontaminationsfreie und atomar glatte Oberfläche erhalten werden. Für die verwendeten Pd(111)- und Pd(110)-Proben wurden aufgrund des niedrigeren Schmelzpunkts von 1827 K in erster Linie die verwendeten Temperaturen für die „Röst-“ und „Temper-Prozesse“ auf 650 bzw. 1100 K verringert. Wegen der bereits erwähnten Fähigkeit von Palladium zur Bildung eines Oberflächenoxids bei höheren Sauerstoffdrücken wurde dieser für den „Röst-Prozess“ sicherheitshalber auf  $5 \cdot 10^{-8}$  mbar reduziert, wobei keinerlei Oxidbildung detektiert werden konnte.



Die Reinheit der Probenoberfläche wurde in allen Fällen durch Aufnahme von mit He(I)-Strahlung ( $h \cdot \nu = 21,21 \text{ eV}$ ) angeregten UP-Spektren verifiziert, indem die gemessene

## 4 Gold auf Platin- und Palladium-Oberflächen

Austrittsarbeit mit bekannten Literaturwerten verglichen wurde. Charakteristische He(I)-Spektren der reinen Pt(111)-, Pd(111)- und Pd(110)-Oberfläche sind in Abb. 4.3 dargestellt. Die Peaks im unteren Energiebereich eines Spektrums bis ca. 6 eV kennzeichnen die 5d-Zustände des Platins bzw. die 4d-Zustände des Palladiums. Gut zu erkennen ist insbesondere der für Palladium typische, sprunghafte Anstieg der Elektronendichte unmittelbar am Fermi-Niveau. Mit steigender Energie werden die He(I)-Spektren bis zum Erreichen der Abrisskante zunehmend von Sekundärelektronen überlagert.

Die Bestimmung der Austrittsarbeit erfolgt nach Gl. 2.9 durch Bestimmung der Energiebreite des Spektrums als Differenz der Wendepunkte von Abriss- und Fermi-Kante. Falls diese nicht eindeutig zu erkennen sind, kann hierzu das Spektrum auch differenziert werden, wodurch die Wendepunkte als Minimum bzw. Maximum häufig leichter zu identifizieren sind.

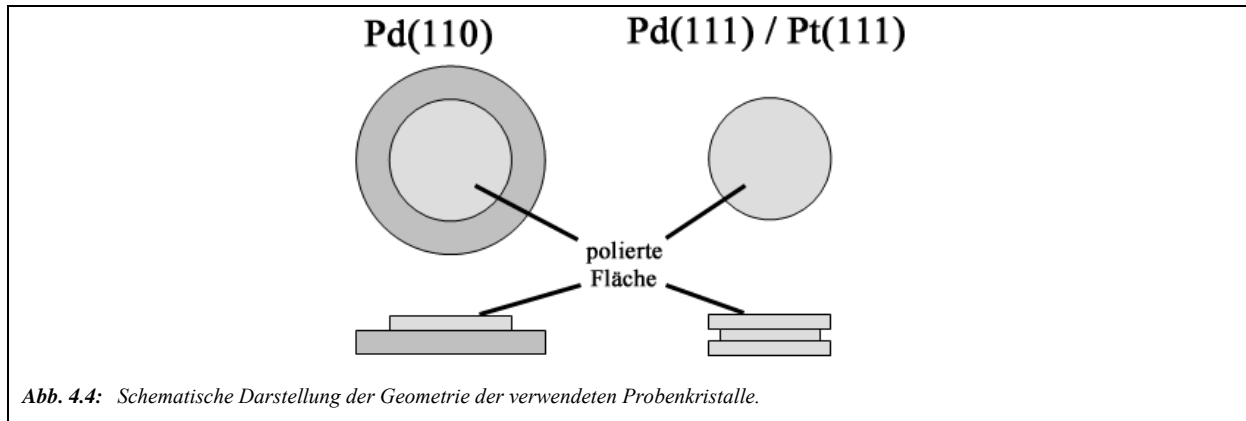
Oberfläche	$\Phi$ (gemessen)	$\Phi$ (Literatur)
Pt(111)	6,1 eV	6,0 eV
Pd(111)	5,8 eV	5,9 eV
Pd(110)	5,6 eV	5,2 eV

Tab. 4.1: Im Rahmen dieser Arbeit nach gründlicher Probenreinigung gemessene Austrittsarbeiten und Literaturwerte [9, 44] der untersuchten Einkristalloberflächen.

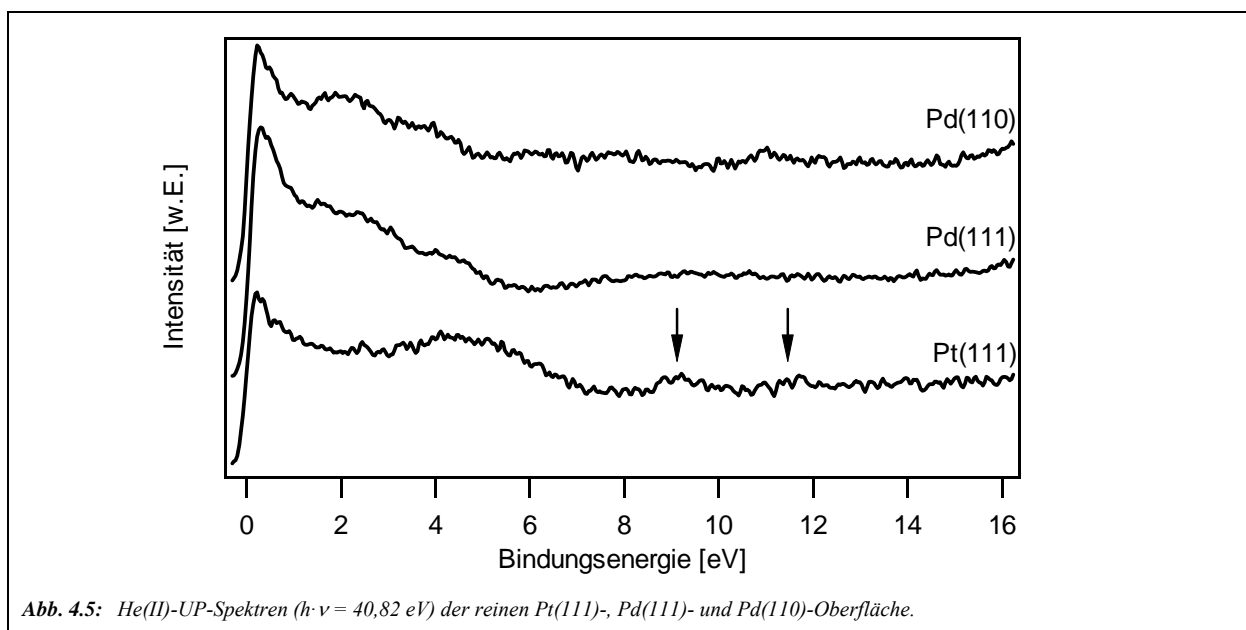
In Tabelle 4.1 sind die nach jeweils mehrwöchiger Probenreinigung gemessenen Werte für die Austrittsarbeit der einzelnen Oberflächen im Vergleich zu den entsprechenden Literaturwerten aufgeführt. Außer durch Verunreinigungen wird die Austrittsarbeit naturgemäß auch durch die Oberflächenmorphologie sowie die exakte Ausrichtung der Probe zum Analysator beeinflusst, so dass ein Toleranzbereich von  $\pm 0,2$  eV als akzeptabel erscheint. Dies ist für die beiden Kristalle mit (111)-Orientierung auch gegeben. Der verwendete Pd(110)-Kristall dagegen wies selbst nach mehrwöchiger Präparation noch eine um 0.4 eV zu hohe Austrittsarbeit auf, was nach einer Erklärung verlangt. Grobe Kontaminationen der Oberfläche sind in diesem Fall auszuschließen. Zum einen zeigte sich trotz Versuchen mit deutlich verschärften Reinigungsparametern (höherer Sputterstrom, längere Sputterintervalle, höherer Sauerstoffpartialdruck beim „Röstprozess“ etc.) keine spürbare Veränderung. Hierbei zeigten auch testweise aufgenommene Auger-Spektren keine signifikanten Verunreinigungen auf, auch wenn dies für Kohlenstoff wegen der Überlappung der signifikanten Auger-Peaks nicht sehr aussagekräftig ist. Zum anderen wurde dieser Kristall aber auch schon für diverse rastertunnel-mikroskopische Untersuchungen mit Erfolg eingesetzt. Dennoch könnte genau hierin die Ursache zu finden sein. Für den Einsatz im STM wurde für diesen Kristall nämlich eine andere Bauform gewählt als bei den Pt(111)- und

## 4 Gold auf Platin- und Palladium-Oberflächen

Pd(111)-Proben. Während bei letzteren die gesamte Oberfläche die entsprechende Orientierung aufweist, besitzt der Pd(110)-Kristall zusätzlich einen nicht geschliffenen äußeren Ring, der für die Befestigung im Laufring des STMs dient. Dieser Bereich könnte in unserem Fall die UP-Spektren und damit auch die Austrittsarbeit beeinflussen.



Schaut man sich die Abrisskante der Pd(110)-Oberfläche in Abb. 4.3 näher an, so erkennt man recht klar eine kleine Stufe, die ebenfalls für den Einfluss von zwei verschiedenen Pd-Flächen spricht. Da ansonsten aber keine Anomalien im Vergleich zu den in der Literatur veröffentlichten Pd(110)-Spektren zu erkennen sind, wurde der besagte Kristall unbedenklich für die folgenden Untersuchungen eingesetzt.



Das Problem der in den He(I)-UP-Spektren vorhandenen Sekundärelektronenüberlagerung kann durch Aufnahme von mit He(II)-Strahlung ( $h \cdot \nu = 40,82 \text{ eV}$ ) angeregten UP-Spektren

## 4 Gold auf Platin- und Palladium-Oberflächen

weitgehend vermieden werden, wie in Abb. 4.5 gezeigt. Dadurch wird unter anderem die Beobachtung von Adsorbat-Peaks erleichtert, welche häufig im mittleren und hohen Energiebereich zu finden sind. Bei genauer Betrachtung können beispielsweise im He(II)-Spektrum der reinen Pt(111)-Oberfläche immer zwei schwache Peaks bei 9,2 eV und 11,6 eV ausgemacht werden, die auf die Adsorption von CO aus dem Kammerrestgas zurückgeführt werden können (s. Kapitel 4.3.3). Dem Vorteil der höheren Sensitivität der He(II)-Spektren stehen die in Kapitel 2.2 diskutierte geringere Intensität und dadurch ein schlechteres Signal-Rausch-Verhältnis gegenüber.

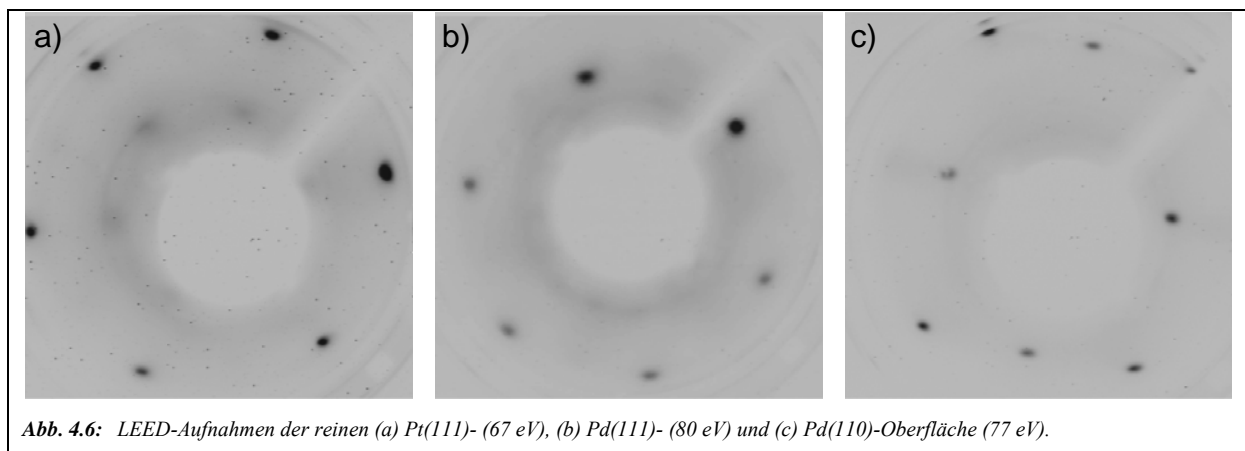


Abb. 4.6 zeigt LEED-Aufnahmen der drei verwendeten Probenkristalle. Im Falle der beiden in (111)-Richtung orientierten Proben Pt(111) und Pd(111) erkennt man die für kubisch flächenzentrierte Kristalle typische hexagonale Symmetrie, während die Pd(110)-Oberfläche durch eine rechteckige Symmetrie charakterisiert wird. Im Gegensatz zu den zuvor diskutierten UP-Spektren und Austrittsarbeiten weist das LEED-Bild der Pd(110)-Probe keine Besonderheiten auf. Der Elektronenstrahl wird vom ungeordneten Probenrand somit nicht spürbar beeinflusst.

### 4.3 Das System Gold-Platin

In diesem Kapitel soll die Deposition ultradünner Goldfilme auf Pt(111) beschrieben werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Abscheidung von Goldfilmen mit einer Dicke von bis zu 3 ML untersucht, wobei vorwiegend photoelektronenspektroskopische Methoden wie UPS und PAX zum Einsatz kamen. Während des Aufdampfens betrug die Substrattemperatur 150 K. Die Kalibrierung des in allen Fällen mit einer Stromstärke von 8,8 A betriebenen Goldverdampfers wurde hierbei durch Messungen der Austrittsarbeit während der Gold-

Deposition realisiert. Anschließend erfolgte die Untersuchung des elektronischen und morphologischen Verhaltens dieses Systems bei verschiedenen Temperaturen mit besonderem Augenmerk auf die Legierungsbildung.

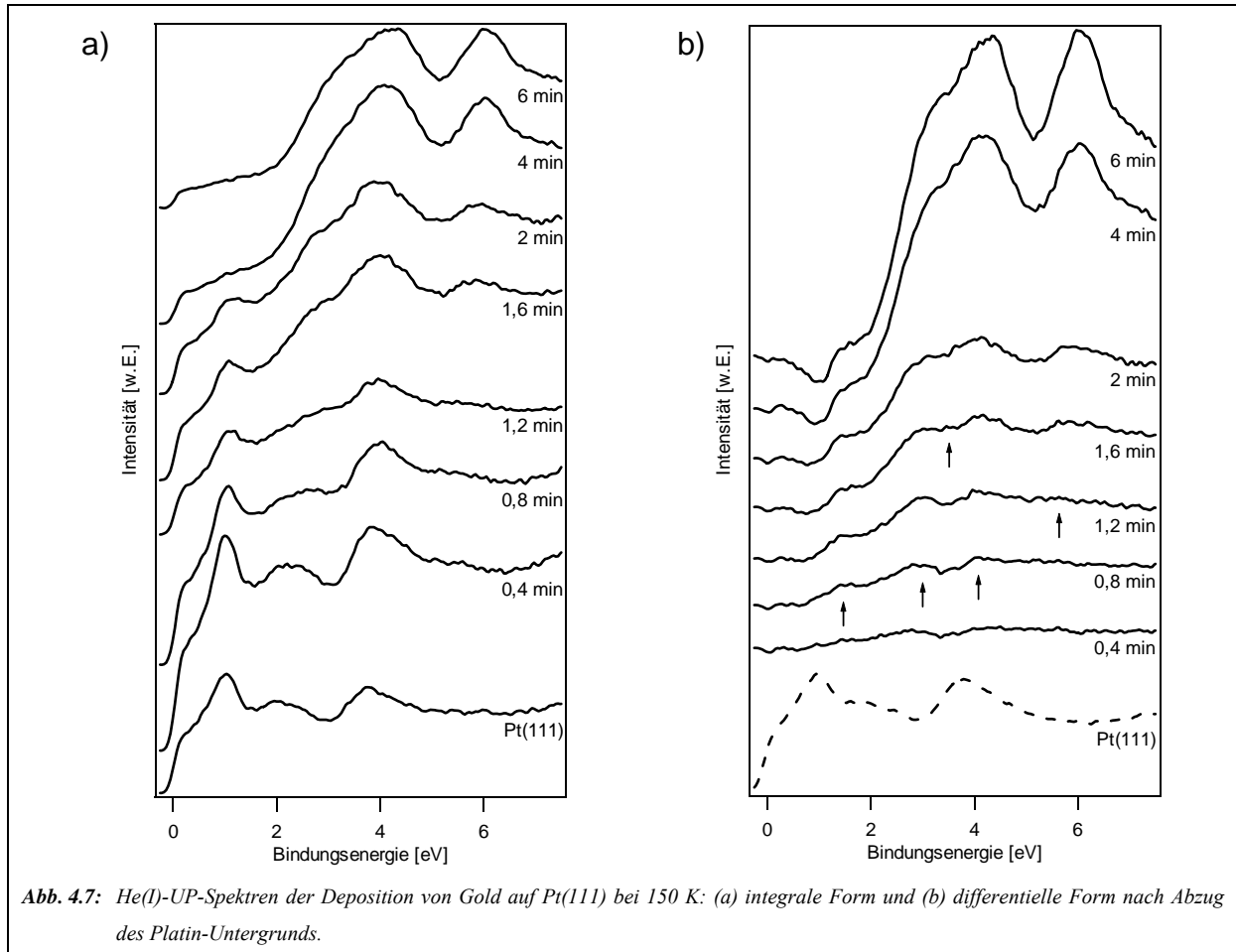
### **4.3.1 Kalibrierung des Goldverdampfers**

Ein in der Praxis nicht zu unterschätzendes Problem bei Aufdampfprozessen stellt häufig die Frage nach der exakten Menge des auf eine Probe aufgebrauchten Materials dar. Üblicherweise erfolgt die Kalibrierung eines Metallverdampfers direkt über einen Schwingquarz oder indirekt durch Messung der relativen Intensitäten charakteristischer Gold- bzw. Platinsignale im Auger-Spektrum während der schrittweisen Verdampfung des Metalls. Letzteres lieferte wegen der Komplexität der Spektren beider Elemente und der Tatsache, dass intensitätsstarke Goldsignale vor allem im niederenergetischen Bereich unter 100 eV auftreten, welcher mit dem verwendeten Auger-Spektrometer nur unzureichend aufgelöst werden konnte, in diesem Fall leider keine verwertbaren Informationen. Da mit dem UPS-Analysator ein leichter Zugang zu der Austrittsarbeit der Probenoberfläche zur Verfügung stand, wurde diese auch zur Kalibrierung des Verdampfers herangezogen. Unter der Annahme, dass sich die Austrittsarbeit durch Deposition eines Fremdmetalls auf einer Oberfläche solange signifikant ändert, bis diese vollständig bedeckt ist und danach in erster Linie durch das Deponat dominiert wird, kann das Erreichen der Monolage recht genau bestimmt werden [93]. In der Tat erwies sich diese Methode als wesentlich reproduzierbarer als ebenfalls durchgeführte Tests mit einer Quarz-Mikrowaage.

Wie in Abb. 4.7 zu erkennen ist, hat die Abscheidung von Gold auf einem Platin-Kristall unter den zuvor genannten Bedingungen deutliche Auswirkungen auf die elektronische Bandstruktur des Substrats. Sämtliche Spektren wurden bei einer Proben temperatur von 70 K aufgenommen. Zusätzlich sind auch die Differenz-Spektren nach Abzug der Substratintensität gezeigt, um die Einflüsse des abgeschiedenen Metalls besser hervorzuheben. Das Spektrum der reinen Pt(111)-Oberfläche ist charakterisiert durch den scharfen Anstieg der Intensität direkt an der Fermi-Kante sowie deutlichen Peaks bei 1,0 eV, 1,8 eV, 2,4 eV und 3,8 eV. Bereits bei geringen Goldbedeckungen (ab 0,8 Minuten Au-Depositionszeit) erscheinen neue Signale bei 1,5 eV, 3,0 eV, und 4,1 eV (gekennzeichnet durch Pfeile in Abb. 4.7b). Weiterhin kann ab einer Depositionszeit von 1,6 Minuten das Wachstum eines Peaks bei 3,5 eV beobachtet werden, der das bis dahin an dieser Stelle zu beobachtende Minimum zwischen den beiden Au-Peaks bei 3,0 eV und 4,1 eV mit steigender Goldmenge zunehmend auffüllt.

## 4 Gold auf Platin- und Palladium-Oberflächen

Die Peaks in diesem Energiebereich können den Au  $5d_{5/2}$ -Zuständen zugeordnet werden und gewinnen allesamt mit zunehmender Goldmenge kontinuierlich an Intensität, ohne dabei ihre Lage signifikant zu verändern.



Im Gegensatz zu den bereits beschriebenen Signalen zeigt der erstmals bei einer Au-Depositionszeit von 1,2 Minuten erkennbare Peak bei 5,8 eV nach ca. 4 Minuten Depositionszeit neben einer Intensitätszunahme auch eine deutliche Verschiebung bis hin zu ca. 6,0 eV. Darüber hinaus bleibt auch dessen Lage konstant. Dieses Verhalten des von Au  $5d_{3/2}$ -Zuständen herrührenden Peaks wurde bereits von Salmeron et al. [44] und Citrin et al. [60] beobachtet und kann als konstante Verbreiterung der Au-DOS mit zunehmender Koordinationszahl der Goldatome untereinander angesehen werden [61]. Da diese oberhalb einer Schichtdicke von 2 ML für die unterste Lage als konstant angesehen werden kann, ist ein stabiles Verhalten dieses Peaks ein klarer Indikator für die Existenz einer Gold-Multilage auf der Oberfläche. Zusätzlich bleibt festzuhalten, dass die Intensität der Platin-Peaks mit steigender Goldabscheidung stark gedämpft wird. Insbesondere die Elektronendichte nahe der Fermi-Kante sowie der scharfe Peak bei 1,0 eV nehmen deutlich ab und sind oberhalb einer

## 4 Gold auf Platin- und Palladium-Oberflächen

Depositionszeit von 2 Minuten kaum noch detektierbar, was ebenfalls für eine komplette Bedeckung des Substrates spricht.

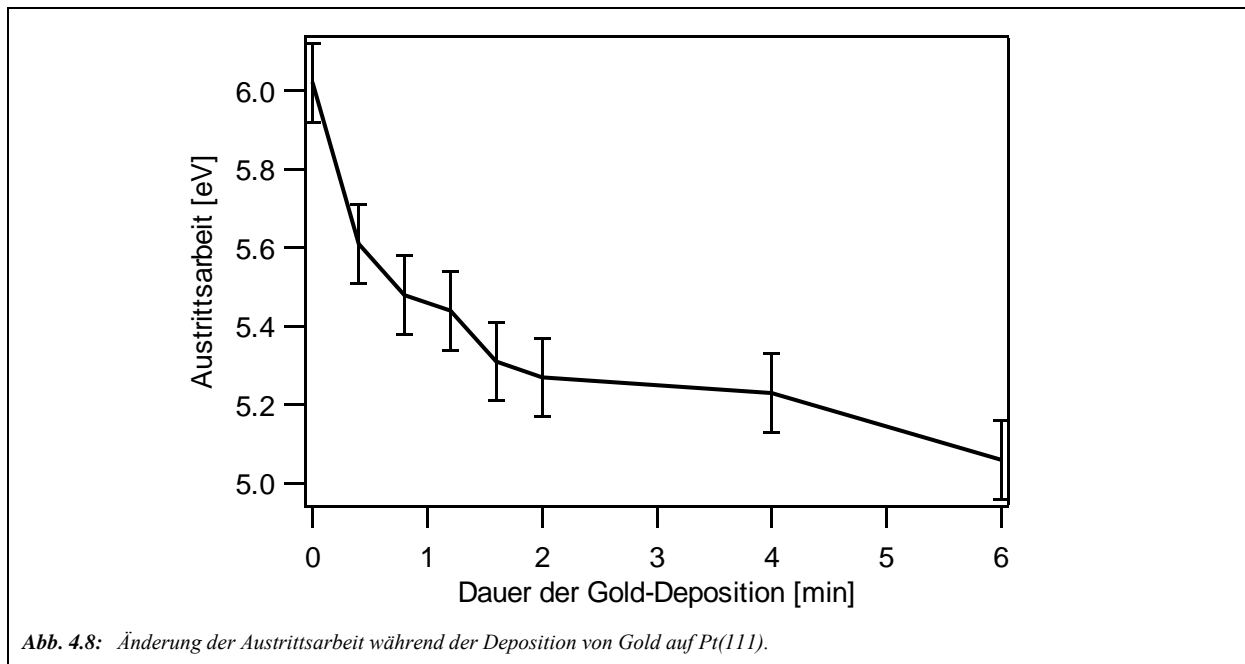


Abb. 4.8: Änderung der Austrittsarbeit während der Deposition von Gold auf Pt(111).

In Abb. 4.8 ist der Verlauf der Austrittsarbeit während der Abscheidung von Gold auf Pt(111) zu sehen. Ausgehend von den 6,0 eV der reinen Pt(111)-Oberfläche beobachtet man mit zunehmender Goldmenge einen exponentiellen Abfall der Austrittsarbeit bis nach etwa 2 Minuten Depositionszeit. Weitere Goldabscheidung bewirkt nur noch vergleichsweise geringe Änderungen der Austrittsarbeit. In guter Übereinstimmung mit dem zuvor beschriebenen Verhalten der UP-Spektren kann somit die Komplettierung der Monolage auf etwa 2 Minuten Depositionszeit bei einer gewählten Verdampferstromstärke von 8,8 A festgelegt werden. Ein solch exponentieller Verlauf der Austrittsarbeit spricht zudem für ein Inselwachstum der Goldfilme nach dem Volmer-Weber-Mechanismus, der zu einer starken Aufräumung der Oberfläche bereits bei niedrigen Bedeckungen führt. Bemerkenswert ist die Tatsache, dass die Austrittsarbeit von 5,1 eV nach 6 Minuten Au-Deposition, entsprechend einer Bedeckung von ca. 3 ML, deutlich unterhalb der 5,4 eV einer perfekten Au(111)-Oberfläche liegt. Salmeron et al. fanden bei ihren Untersuchungen auf demselben System hingegen einen finalen Wert von 5,8 eV, der bereits bei Monolagenbedeckung erreicht wurde und bei höheren Bedeckungen konstant blieb. Allerdings wurden diese Experimente bei Raumtemperatur durchgeführt. Dies lässt zwei mögliche Schlussfolgerungen zu. Zum einen könnten in unserem Fall bei der Au-Deposition aus dem sich zu diesem Zeitpunkt erst einige Wochen in Betrieb befindlichen Metallverdampfer Kontaminationen auf die Oberfläche gelangt sein.

## 4 Gold auf Platin- und Palladium-Oberflächen

Kohlenstoffhaltige Verunreinigungen beispielsweise sind bekannt dafür, die Austrittsarbeit einer Oberfläche erniedrigen zu können. Zum anderen ist auch die Entstehung sehr rauher und defektreicher Goldfilme bei der gewählten Aufdampftemperatur von ca. 150 K denkbar. Da einige testweise durchgeführte Augermessungen keinen Hinweis auf Verschmutzung der Oberfläche lieferten, erscheint letzteres plausibler.

### 4.3.2 Charakterisierung des Systems Au-Pt(111)

Nach der kontrollierten Deposition von Gold auf der Platinoberfläche sollten die morphologischen und strukturellen Eigenschaften des Systems Au-Pt(111) bei verschiedenen Temperaturen untersucht werden. Hierzu wurde ein ca. 3 ML dicker Goldfilm bei 150 K auf der frisch präparierten Pt(111)-Oberfläche abgeschieden und anschließend schrittweise auf bis zu 1150 K erwärmt.

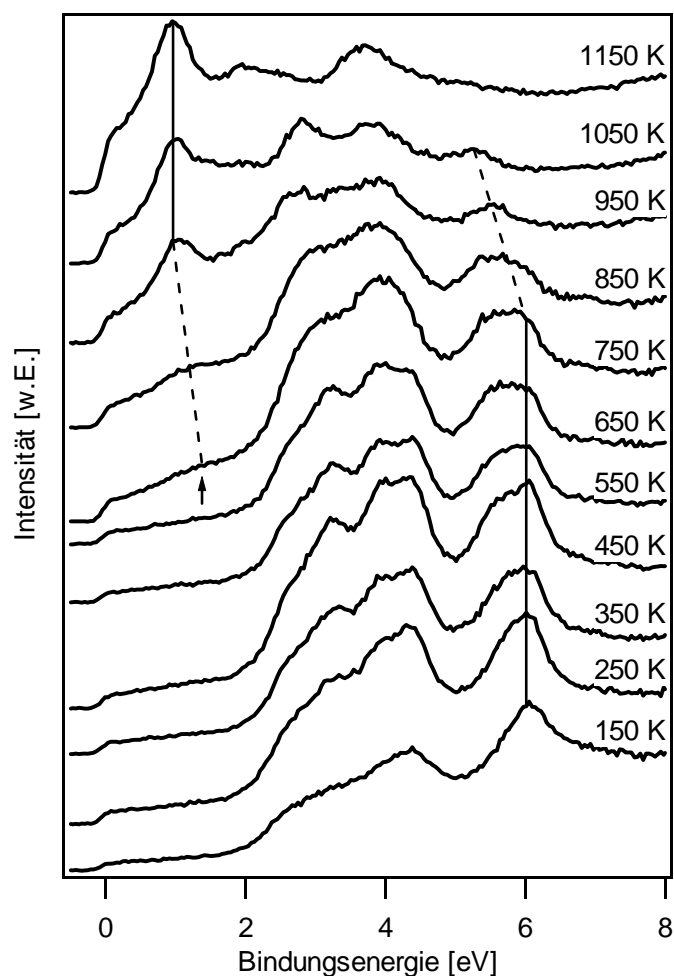


Abb. 4.9: He(I)-UP-Spektren eines 3 ML dicken Au-Films auf Pt(111) nach Deposition bei 150 K und schrittweiser Erwärmung.



#### **4 Gold auf Platin- und Palladium-Oberflächen**

Die jeweils bei 80 K aufgenommenen He(I)-Spektren in Abb. 4.9 zeigen bis zu einer Temperatur von 350 K keine besonderen Veränderungen, abgesehen von einer leicht verbesserten Auflösung der Au-Signale ab 250 K (gut sichtbar im Bereich um 4 eV), worauf später noch genauer eingegangen wird. Bei 450 K kann man bei 5,5 eV das Anwachsen eines neuen Peaks als Schulter des „Au-Multilagen-Peaks“ bei 6,0 eV beobachten, möglicherweise verursacht durch einen kompakteren Goldfilm wegen der mit steigender Temperatur erhöhten Mobilität der Goldatome auf der Oberfläche. Ab 850 K beginnen die Au 5d-Peaks kontinuierlich an Intensität zu verlieren. Zusätzlich kann man eine Verschiebung des 5d<sub>3/2</sub>-Peaks bei 6,0 eV hin zu niedrigeren Energien beobachten. Analog zu den Beobachtungen beim Wachstum der Filme ist dies als eine Abnahme der Goldmenge auf der Oberfläche mit zunehmender Temperatur zu interpretieren. Aus der Literatur ist bereits bekannt, dass die Erwärmung von goldbedeckten Platinoberflächen auf 800 K eine rasche Abnahme der Goldmenge von den Oberflächenregionen bewirkt, was durch eine Diffusion des Golds in den Festkörper des Substrats erklärt wurde [43]. Im Gegensatz hierzu ist in den in Abb. 4.9 gezeigten Spektren selbst nach Erwärmung auf 1050 K eindeutig noch eine Restmenge an Gold auf der Oberfläche zu erkennen. Erst bei 1150 K entspricht das Erscheinungsbild des Spektrums exakt dem einer reinen Pt(111)-Oberfläche. Andererseits erscheint es bemerkenswert, dass bereits vor der beobachteten Abnahme der Intensität der Goldsignale im Spektrum der auf 750 K erwärmten Oberfläche ein neuer Peak bei ca. 1,3 eV auftaucht. Dieser verschiebt mit zunehmender Temperatur rasch zu niedrigeren Bindungsenergien bis hin zu ca. 1,0 eV bei 950 K und kann eindeutig dem Platinsubstrat zugeordnet werden. Dies mag ein Indiz für einen bereits bei 750 K einsetzenden Legierungsprozess an der Au-Pt-Grenzfläche sein. Alternativ kann aber auch nicht vollständig ausgeschlossen werden, dass das Auftreten eines Pt-Peaks bei solch einer relativ niedrigen Temperatur lediglich das Resultat eines kompakteren und dadurch auch etwas dünneren Au-Films darstellt. Wegen der vergleichsweise großen Ausdringtiefe der durch die He(I)-Strahlung angeregten Photoelektronen und der somit nicht perfekten Oberflächensensitivität der UPS-Methode (s. Kapitel 2.2) kann nicht mit absoluter Sicherheit gesagt werden, wann die Pt-Atome schließlich die oberste Atomlage erreichen. Allerdings hat sich gezeigt, dass Gold im System Au-Pt eine starke Neigung zur Segregation an die Oberfläche besitzt [62], d.h. selbst in geringen Konzentrationen wird Gold verstärkt in der obersten Atomlage zu finden sein. Demnach spricht vieles dafür, dass das bei 750 K auftretende Signal bei 1,3 eV zu Platin-Atomen aus tieferen Schichten gehört. Der bereits angesprochene Ordnungseffekt kann auch in den höher aufgelösten, mit He(II)-Strahlung angeregten UP-Spektren ( $h\nu = 40.8$  eV) in

#### 4 Gold auf Platin- und Palladium-Oberflächen

Abb. 4.10 beobachtet werden. Die geringere Ausdringtiefe der durch He(II)-Strahlung erzeugten Photoelektronen bewirkt im Vergleich zu den zuvor diskutierten He(I)-UP-Spektren eine leichte Erhöhung der Oberflächensensitivität. So zeigt sich in den He(II)-UP-Spektren nun eine deutliche Schulter des Au  $5d_{3/2}$ -Peaks bei ca. 6,7 eV. Nach Erwärmung auf 350 K erkennt man zudem einen zusätzlichen Oberflächenzustand bei 4,9 eV, der zuvor nicht sichtbar war und auch in der Bandstruktur des Gold-Festkörpers beobachtet werden kann [60]. Die Position des Peaks bleibt bis zu einer Temperatur von 750 K stabil. Darüber hinaus verliert der Peak nicht nur an Intensität, sondern verschiebt auch zu niedrigerer Energie hin zu 4,4 eV, was ebenfalls als Hinweis für eine Legierung der Goldatome mit dem Platin-Substrat angesehen werden kann.

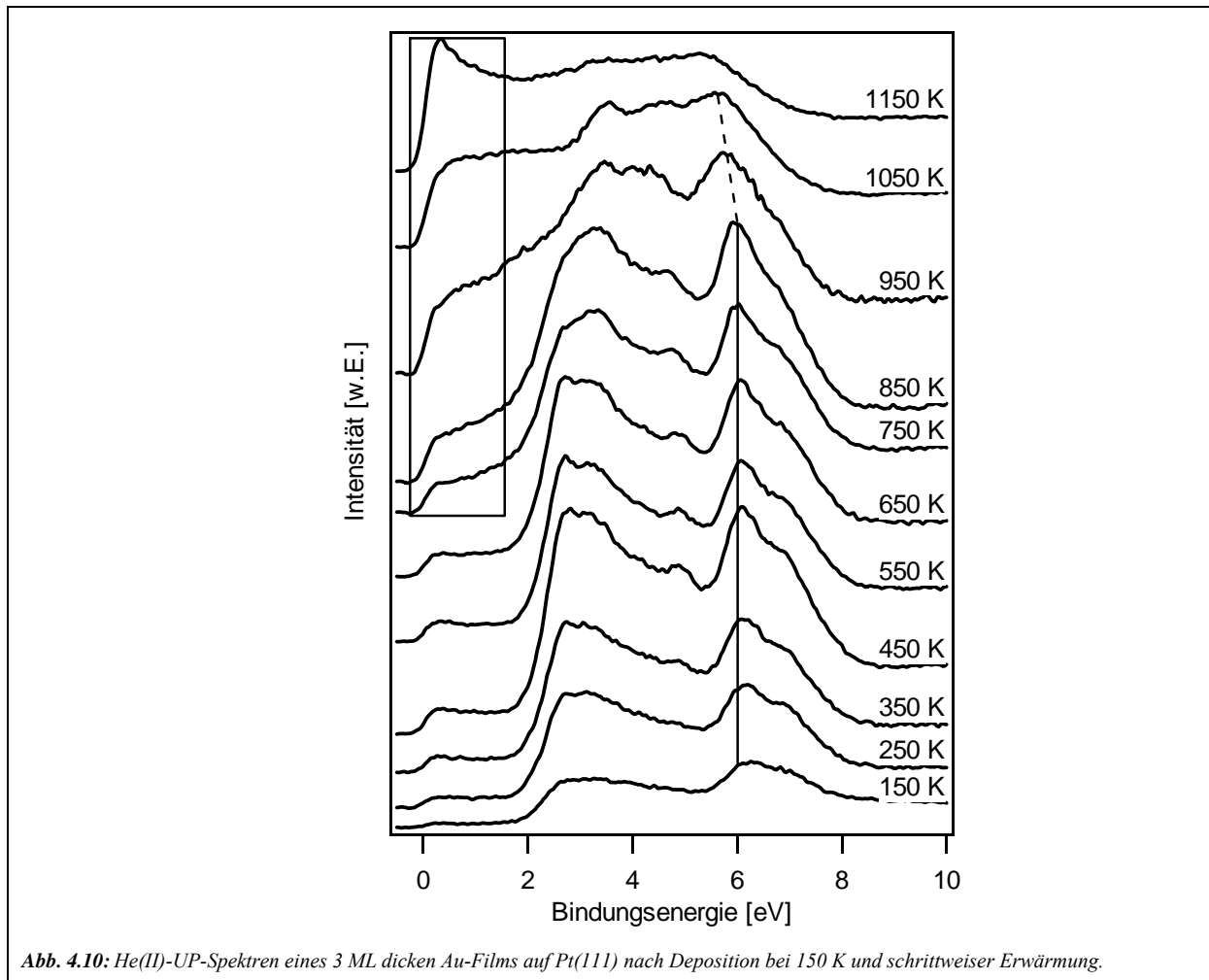


Abb. 4.10: He(II)-UP-Spektren eines 3 ML dicken Au-Films auf Pt(111) nach Deposition bei 150 K und schrittweiser Erwärmung.

Zusätzlich erfolgt bei 750 K ebenso wie in den He(I)-Spektren ein Anstieg der Elektronendichte des Platin-Substrats im Bereich niedriger Bindungsenergien zwischen 1 eV und 2 eV. Wird die Probe auf 950 K erwärmt, so ändert sich das Erscheinungsbild der Spektren drastisch. Die Gold-Peaks bei 2,6 eV und 6,7 eV verschwinden, während diejenigen

## 4 Gold auf Platin- und Palladium-Oberflächen

bei 4,4 eV und 6,0 eV zu niedrigeren Energien verschoben. In Kontrast hierzu verschiebt der zuvor bei 3,2 eV erkennbare Peak geringfügig zu höherer Bindungsenergie. Die Abnahme der Koordinationszahl der Atome im aufgrund von Diffusion dünner werdenden Goldfilm resultiert in einer Verschmälerung des Valenzbands, was oberhalb von 850 K sichtbar wird.

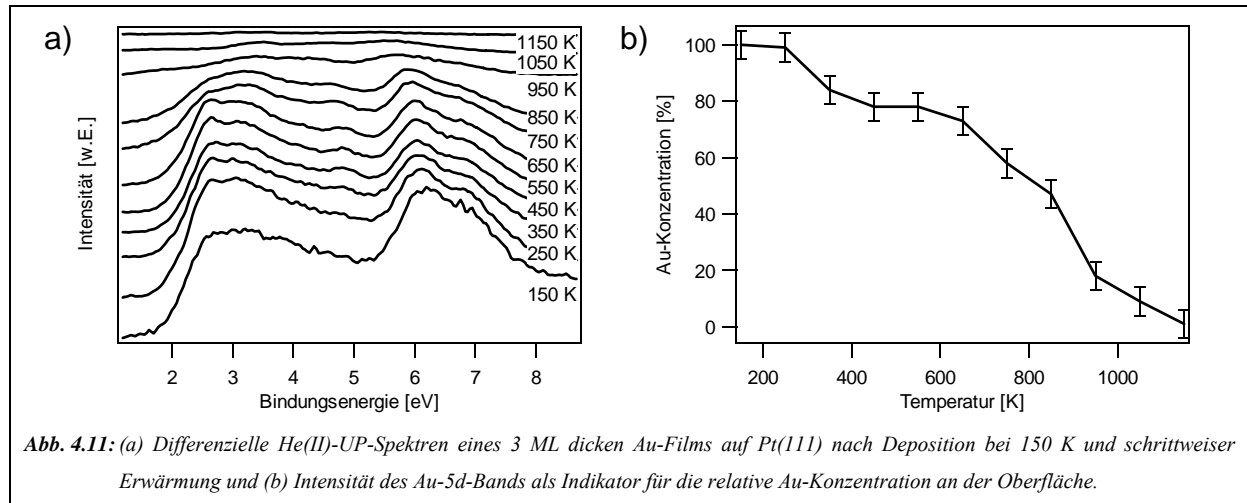
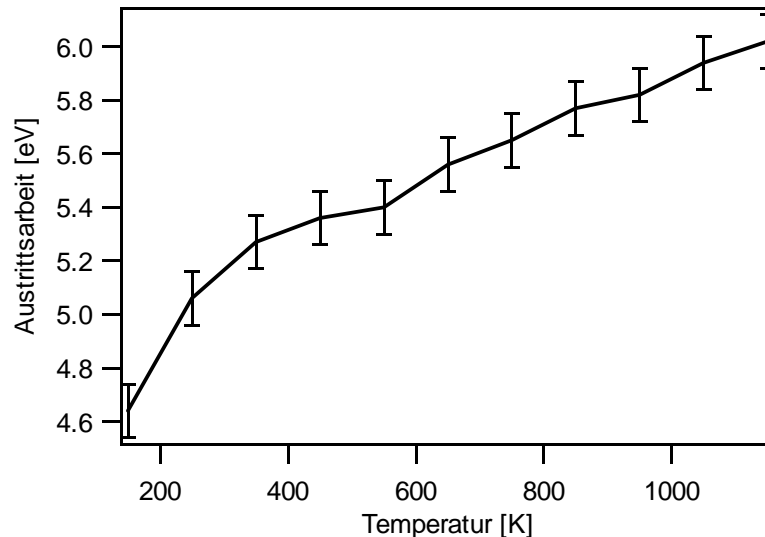


Abb. 4.11: (a) Differenzielle He(II)-UP-Spektren eines 3 ML dicken Au-Films auf Pt(111) nach Deposition bei 150 K und schrittweiser Erwärmung und (b) Intensität des Au-5d-Bands als Indikator für die relative Au-Konzentration an der Oberfläche.

Um mit den verwendeten Untersuchungsmethoden einen quantitativen Eindruck der Gold-Diffusion in den Platin-Festkörper zu erhalten, eignet sich die Integration der Signalintensität des Au 5d-Bands in den He(II)-UP-Spektren, was als Indikator für die relative Au-Konzentration in den obersten Lagen der Probe bei verschiedenen Temperaturen angesehen werden kann. Hierzu werden die Spektren aus Abb. 4.10 zunächst untergrundbereinigt und anschließend über die verbleibende Intensität der Au 5d-Peaks integriert. Der erste, zwischen 250 und 350 K zu beobachtende Intensitätsabfall in Abb. 4.11b ist definitiv noch nicht auf eine Diffusion des Golds in das Substrat zurückzuführen. Die stark zunehmende Mobilität der Goldatome in diesem Temperaturbereich führt zur Ausbildung einer kompakteren Goldschicht, einhergehend mit einer Abnahme der Peak-Intensität des Au 5d-Bands. Oberhalb von 650 K erfolgt schließlich ein weiterer Abfall der Intensität, der dieses Mal den Beginn des Diffusionsprozesses markiert. Dies steht in Übereinstimmung mit dem zuvor diskutierten Erscheinen des Platin-Peaks im Bereich von 1,3 eV bei 750 K (s. Abb. 4.9) und kann als weiterer Hinweis für eine Legierungsbildung aufgefasst werden. Zwischen 850 und 950 K beschleunigt sich die Gold-Diffusion, während sich die bei 950 K noch verbliebenen Atome als relativ stabil gegenüber dem vollständigen Verschwinden zu erweisen scheinen. Eine Erklärung für dieses bemerkenswerte Verhalten könnte die Bildung einer stabilen Au-Pt-Oberflächenlegierung sein. Erst nach Erwärmung der Probe auf 1150 K wird die Intensität des Au 5d-Bands vernachlässigbar und die Diffusion kann als abgeschlossen betrachtet werden.



*Abb. 4.12: Änderung der Austrittsarbeit während der schrittweisen Erwärmung eines 3 ML dicken, bei 150 K abgeschiedenen Au-Films auf Pt(111).*

Die anhand der Spektren aus Abb. 4.9 bestimmten Austrittsarbeiten während der Erwärmung der Probe sind in Abb. 4.12 dargestellt und zeigen oberhalb von 350 K ein relativ lineares Verhalten. Mit zunehmender Temperatur erhöht sich die Austrittsarbeit kontinuierlich bis zu einem Maximalwert von 6,0 eV bei 1150 K, was exakt dem Wert für eine reine Pt(111)-Oberfläche entspricht (s. Tab 4.1). Zusammen mit dem Fehlen jeglicher Au-Peaks in den zuvor gezeigten Spektren kann der Abschluss des Diffusionsprozesses von Gold in das Platin-Substrat somit als gesichert angesehen werden. Eindeutige Hinweise auf die mögliche Ausbildung einer stabilen Au-Pt-Legierung in der obersten Atomlage finden sich bei dieser Messung jedoch nicht. Die Abweichung vom linearen Verhalten unterhalb von 350 K erklärt sich durch eine recht raue und defektreiche Oberfläche nach dem Aufdampfen des Goldfilms bei 150 K, welche mit zunehmender Temperatur und der damit einhergehenden erhöhten Mobilität der Goldatome zunehmend „ausheilt“. Dadurch wird auch die steigende Auflösung der Gold-Peaks in den He(I)-UP-Spektren aus Abb. 4.9 erklärt. Im Bereich zwischen 450 und 550 K wird eine Austrittsarbeit von ca. 5,4 eV gemessen, was in guter Übereinstimmung mit dem Wert für eine reine Au(111)-Oberfläche steht. Es ist anzunehmen, dass der weitere Anstieg der Austrittsarbeit bei Temperaturen oberhalb von 750 K nicht länger durch den zuvor dominierenden Ordnungseffekt beeinflusst wird, sondern nahezu ausschließlich auf die Abnahme der Gold-Menge durch die Diffusion in das Substrat zurückzuführen ist.

Wie bereits erwähnt, eignen sich reguläre UPS-Experimente nicht zur Charakterisierung der obersten Atomlage einer Probe, da wegen der Ausdringtiefe der emittierten Photoelektronen auch immer Einflüsse der tieferen Atomlagen vorhanden sind. Um diese auszuschalten,

#### 4 Gold auf Platin- und Palladium-Oberflächen

können Sondenatome bzw. -moleküle wie Xenon oder CO eingesetzt werden, über deren Bindung mit der Oberfläche indirekt Aussagen über diese getroffen werden können.

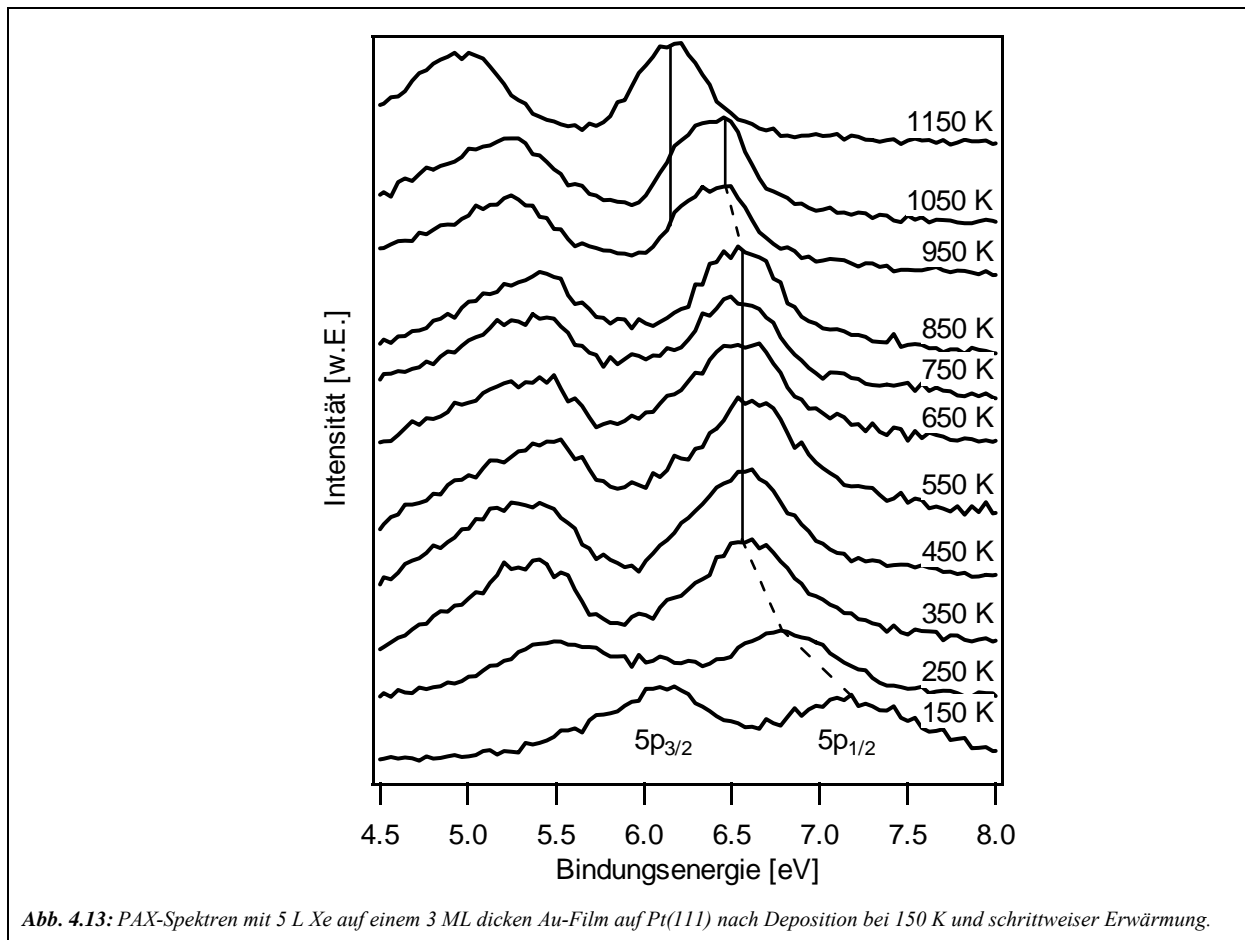


Abb. 4.13: PAX-Spektren mit 5 L Xe auf einem 3 ML dicken Au-Film auf Pt(111) nach Deposition bei 150 K und schrittweiser Erwärmung.

Abb. 4.13 zeigt ein solches Experiment mit Xenon als Sonde. Hierzu wurde erneut ein 3 ML dicker Goldfilm bei 150 K auf einer frisch präparierten Pt(111)-Oberfläche deponiert und anschließend schrittweise auf 1150 K erwärmt. Nach jedem Schritt wurde die Probe auf unter 80 K abgekühlt und anschließend jeweils ein Menge von 5 L Xe in die Kammer dosiert, bevor ein He(I)-UP-Spektrum aufgenommen wurde. Wie bereits in Kapitel 2.3 erläutert, wird ein solches PAX-Spektrum durch zwei Xe-Peaks charakterisiert. Da der bei niedrigeren Bindungsenergien liegende  $5p_{3/2}$ -Peak durch Wechselwirkung des Xenons mit dem Substrat häufig in zwei sich überlagernde Zustände mit unterschiedlicher magnetischer Spinquantenzahl aufspaltet, konzentriert man sich im Allgemeinen auf den deutlich schärferen  $5p_{1/2}$ -Peak. Im Spektrum bei 150 K ist dieser vergleichsweise breit und liegt bei einer recht hohen Bindungsenergie von 7,2 eV. Die Erwärmung der Probe führt sowohl zu einer Verschiebung des Xe  $5p_{1/2}$ -Peaks zu niedrigerer Bindungsenergie bis hin zu 6,6 eV bei 350 K als auch zu einer signifikanten Verschmälerung des Signals. Dieses Verhalten ist typisch für

#### **4 Gold auf Platin- und Palladium-Oberflächen**

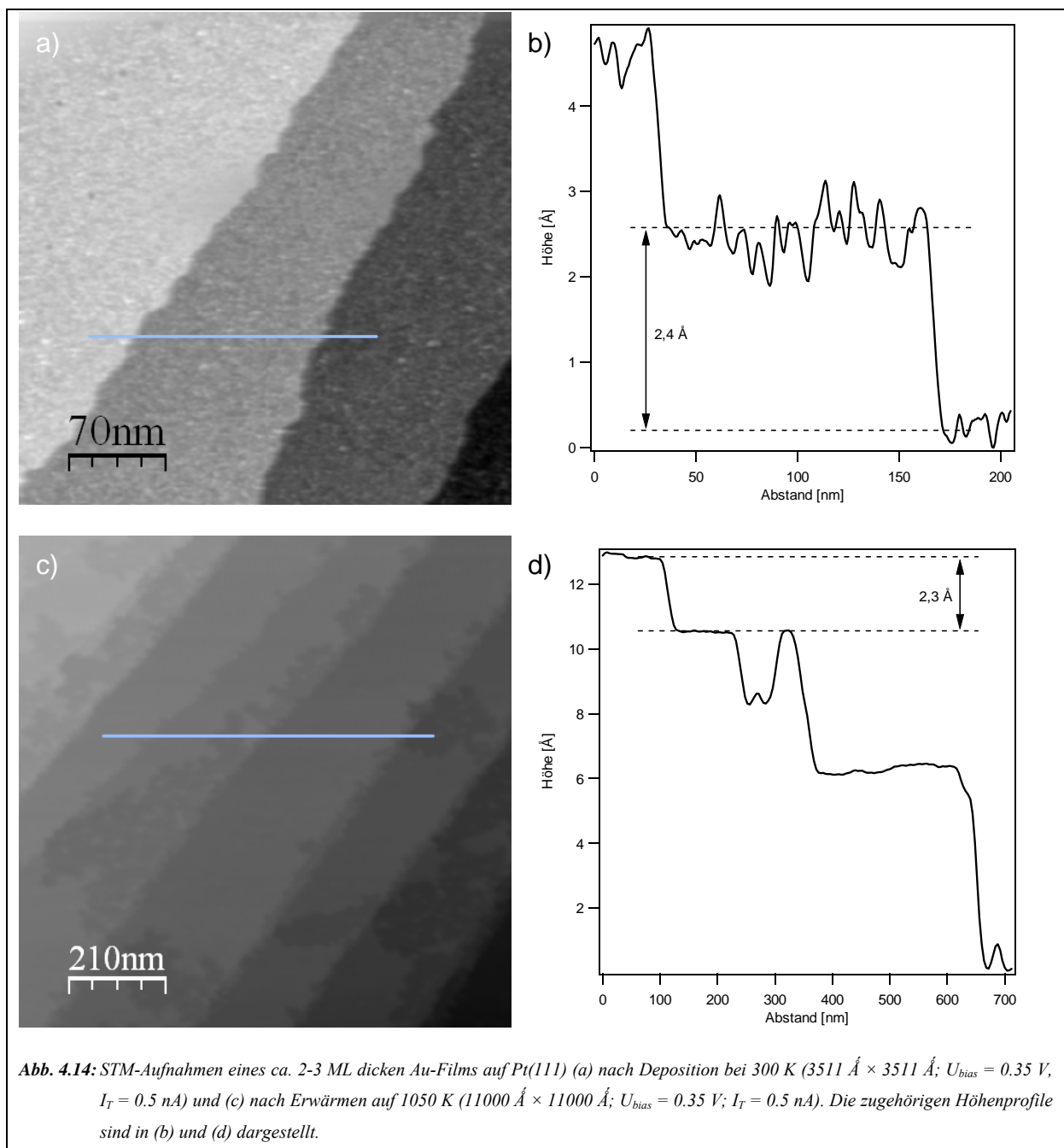
---

eine Verringerung der Oberflächenrauigkeit mit zunehmender Temperatur aufgrund der erhöhten Mobilität der Goldatome. Die damit einhergehende Abnahme von Defekten wie Stufenkanten, Inseln und Löchern im Goldfilm resultiert in einer verstärkten Population von Xenon auf den flachen Terrassen. Diese haben eine höhere lokale Austrittsarbeit, wodurch sich die Verschiebung des Xe  $5p_{1/2}$ -Peaks hin zu niedrigerer Energie erklären lässt. Zudem sind die Terrassenpositionen deutlich homogener, was zu der beobachteten Peakverschärfung führt. Danach bleiben Energie und Struktur des Peaks bis zu einer auf 850 K erwärmten Probe konstant. Höhere Temperaturen bewirken eine weitere Verschiebung bis schließlich zu einem Endwert von 6,2 eV bei 1150 K, was charakteristisch für eine saubere Pt(111)-Oberfläche ist [63]. Bei näherer Betrachtung des Xe  $5p_{1/2}$ -Peaks kann in den Spektren der auf 950 und 1050 K vorgewärmten Probe eine eindeutige Asymmetrie festgestellt werden, welche auf die Überlagerung zweier Peaks bei 6,2 eV und 6,4 eV zurückzuführen ist. Ersterer kann, wie bereits erwähnt, Xe-Atomen auf Platin zugeordnet werden, aber letzterer passt nicht zu den zuvor beobachteten Xe-Signalen auf reinem Gold. Die messbare Differenz von ca. 0,1 eV im Vergleich zu dem Xe-Au-Peak in den Spektren zwischen 450 und 850 K zeigt eine Änderung der „lokalen Austrittsarbeit“ auf den Goldatomen, die eine Änderung von deren chemischer Umgebung andeutet. Demnach kann diese Verschiebung als ein Beweis für die Bildung einer Au-Pt-Oberflächenlegierung im Temperaturbereich zwischen 850 und 1050 K interpretiert werden. Eine Probenerwärmung auf noch höhere Temperaturen sorgt für ein vollständiges Verschwinden aller Goldatome aus der obersten Lage, so dass nur noch ein  $5p_{1/2}$ -Peak im PAX-Spektrum nach dem Tempern bei 1150 K vorhanden ist.

Da über die Diffusion von Gold in ein Pt(111)-Substrat in der Literatur bislang keine Studien mit realraum-mikroskopischen Methoden bekannt sind, wurden im Rahmen einer Kooperation mit dem Institut für experimentelle Physik der Universität Wrocław (Polen) rastertunnel-mikroskopische Untersuchungen an einem kommerziellen STM der Firma Omicron durchgeführt. Da die Kühlung der Probe unterhalb Raumtemperatur mit der verwendeten UHV-Apparatur nicht möglich war, wurden Aufnahmen eines 2-3 ML dicken Goldfilms auf Pt(111) nach Deposition bei 300 K sowie nach anschließender Erwärmung auf 1050 gemacht, die in Abb. 4.14 zu finden sind. Sie deuten darauf hin, dass nach der Probenerwärmung ein beträchtlicher Anteil des zuvor geschlossenen Goldfilms von der Oberfläche verschwunden ist. Leider konnte in beiden Fällen keine atomare Auflösung erzielt werden, so dass über die vorhandenen Spezies nur spekuliert werden kann. Unter der Annahme, dass die Gold-Diffusion in das Platin-Substrat an hoch koordinierten Positionen wie Löchern oder Stufenkanten energetisch bevorzugt ablaufen sollte, können die dunkler

#### 4 Gold auf Platin- und Palladium-Oberflächen

abgebildeten Inseln reinen Platin-Flächen zugeordnet werden, die von einer helleren Au-Pt-Mischphase umgeben sind. Diese Interpretation wird ebenfalls von den gemessenen Höhenprofilen gestützt, auch wenn die Werte der bei 300 K präparierten Probe wegen der erhöhten Oberflächenrauheit mit Vorsicht zu betrachten sind. Die mittlere Stufenhöhe ist auf der erwärmten Oberfläche im Vergleich zum frisch deponierten Goldfilm dennoch reproduzierbar um ca.  $0,1 \text{ \AA}$  erniedrigt. Im Vergleich mit den bekannten Literaturwerten von  $2,40 \text{ \AA}$  für die Stufenhöhe auf Au(111) [64] und  $2,27 \text{ \AA}$  auf Pt(111) [65] deuten unsere Messungen auf die Präsenz einer mit Platin angereicherten Goldoberfläche auf der erwärmten Probenoberfläche hin.



## **4 Gold auf Platin- und Palladium-Oberflächen**

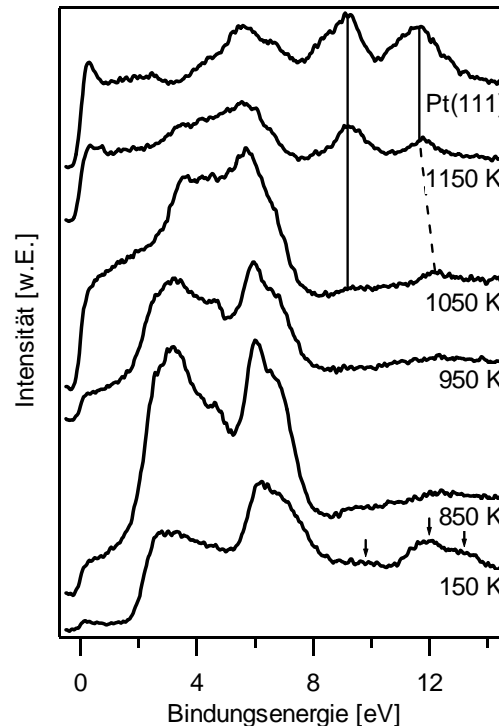
---

Die präsentierten Ergebnisse der Untersuchung von Gold auf Pt(111) haben eindeutige Anzeichen für eine Legierungsbildung beider Metalle bei erhöhten Temperaturen geliefert. Über die exakte Zusammensetzung einer solchen Oberflächenlegierung konnten mit den verwendeten Methoden jedoch keine genauen Aussagen getroffen werden, so dass an dieser Stelle lediglich darüber spekuliert werden kann. Rechnungen haben ergeben, dass das System Au-Pt eine positive Mischungsenthalpie aufweist [62], was in Übereinstimmung mit der Existenz einer Mischungslücke im Phasendiagramm dieses Systems steht. Demnach liegt die Vermutung nahe, dass beide Komponenten in einer Legierung bevorzugt von Atomen der eigenen Spezies umgeben sind, d.h. statistisch gesehen wird ein Pt-Atom häufiger von Platin als von Gold umgeben sein und umgekehrt ein Gold-Atom eher von Gold als von Platin. Demnach erscheint die Bildung einer langreichweitig geordneten Oberflächenlegierung auf dem System Au-Pt eher unwahrscheinlich.

### **4.3.3 CO-Adsorption auf dem System Au-Pt(111)**

Um die Eigenschaften des Systems Au-Pt(111) in Bezug auf die Wechselwirkung mit reaktiven Gasen kennen zu lernen, wurde die Adsorption von CO bei tiefen Temperaturen von unter 80 K untersucht. Es ist bekannt, dass die Pt(111)-Oberfläche im Gegensatz zu einer perfekten Au(111)-Oberfläche unter diesen Bedingungen CO zu adsorbieren vermag [66]. Abb. 4.15 zeigt einen 3 ML dicken Goldfilm nach Deposition bei 150 K, welcher nach schrittweiser Erwärmung jeweils 10 L CO bei ca. 70 K ausgesetzt wurde. Auf dem frisch präparierten Film erkennt man zwei Peaks bei 12,0 eV und 13,2 eV, die auf adsorbiertes CO zurückzuführen sind. Durch Vergleich mit UPS-Messungen auf polykristallinem Gold können diese eindeutig dem  $4\sigma$ -Orbital des CO-Moleküls und einem nicht näher charakterisierten Satellitenpeak bei höherer Bindungsenergie zugeordnet werden [67]. Das in dieser Studie beobachtete Maximum bei 9,8 eV, welches durch die Überlappung des  $5\sigma$ - und des  $1\pi$ -Signals hervorgerufen wird, ist ebenfalls zu erkennen, wenn auch nur recht schwach. Alle Signale verlieren mit zunehmender Erwärmung der Probe deutlich an Intensität. Durch die bei höheren Temperaturen zunehmende Glättung der Oberfläche nimmt deren Attraktion für CO (bei 70 K) deutlich ab, was das Verschwinden der besagten CO-Signale bewirkt. DFT-Rechnungen haben gezeigt, dass CO auf einer perfekten Au(111)-Oberfläche bei Temperaturen oberhalb von 60 K nicht adsorbiert [68, 69]. Auch wenn die präparierten Goldfilme selbst nach Erwärmung auf 850 K nicht als atomar glatt angesehen werden können, ist die Anzahl der Defekte nicht ausreichend für eine detektierbare CO-Adsorption.





**Abb. 4.15:** He(II)-UP-Spektren nach Dosierung von 10 L CO bei 70 K auf einem 3 ML dicken Au-Film auf Pt(111) nach Deposition bei 150 K und schrittweiser Erwärmung.

Nach Erwärmen der Oberfläche auf 950 K nimmt die Neigung zur CO-Adsorption dagegen wieder zu. Wie im vorangegangenen Kapitel beschrieben, findet oberhalb von 900 K die Diffusion von Gold in das Platin-Substrat und die Bildung einer ungeordneten Oberflächenlegierung statt. Durch die nun vorhandenen Platinatome in der obersten Lage werden Adsorptionsplätze für CO-Moleküle verfügbar. Dennoch beeinflusst das Gold in dieser Legierung die CO-Adsorption deutlich. Zum einen zeigt die Position des CO  $4\sigma$ -Peaks bei 12,2 eV auf der auf 1050 K erwärmten Au-Pt(111)-Oberfläche eine signifikante Verschiebung um 0,6 eV im Vergleich zu reinem Pt(111), während die Lage des nur schwach erkennbaren  $5\sigma/1\pi$ -Peaks bei einer Bindungsenergie von 9,2 eV kaum beeinflusst wird. Zum anderen ist aber auch die Intensität aller CO-Peaks auf der Legierungsoberfläche deutlich geringer als auf reinem Platin, was noch die Anwesenheit von Gold in der äußersten Atomlage belegt. Interessant ist auch die Tatsache, dass sich das Intensitätsverhältnis der CO-Peaks nach dem vollständigen Verschwinden des Goldes von den obersten Schichten nach Erwärmen auf 1150 K deutlich verändert. Solange Gold auf der Oberfläche vorhanden ist, kann das Signal der  $5\sigma$ - und  $1\pi$ -Orbitale kaum detektiert werden, während es auf der reinen Pt(111)-Oberfläche sogar intensiver als jenes des  $4\sigma$ -Orbitals erscheint. Die Lage der CO-Peaks bei 9,2 eV und 11,6 eV nach Erwärmen der Probe auf 1150 K entspricht exakt

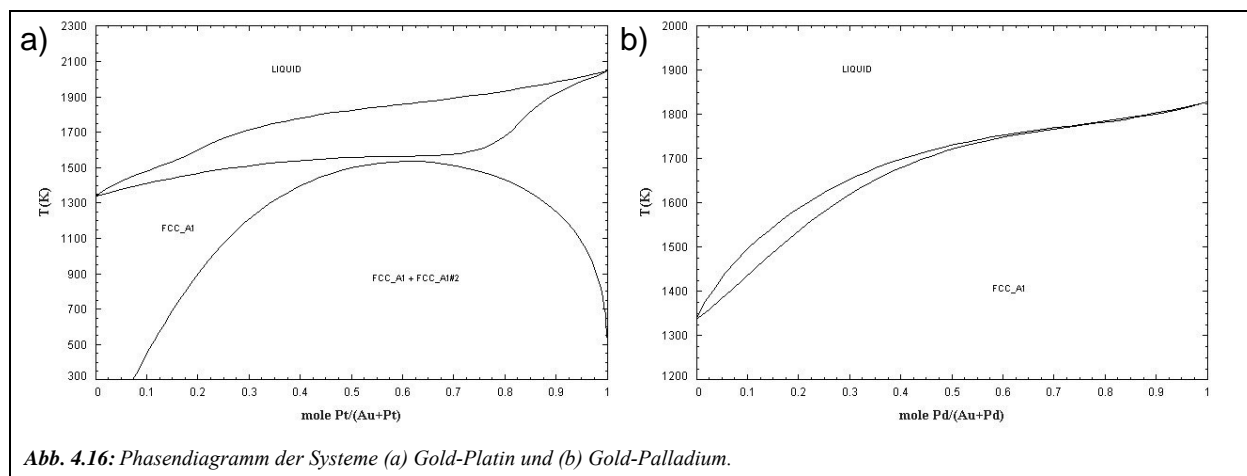
## 4 Gold auf Platin- und Palladium-Oberflächen

derjenigen auf der reinen Pt(111)-Oberfläche und befindet sich ebenso in perfekter Übereinstimmung mit den Literaturwerten [66].

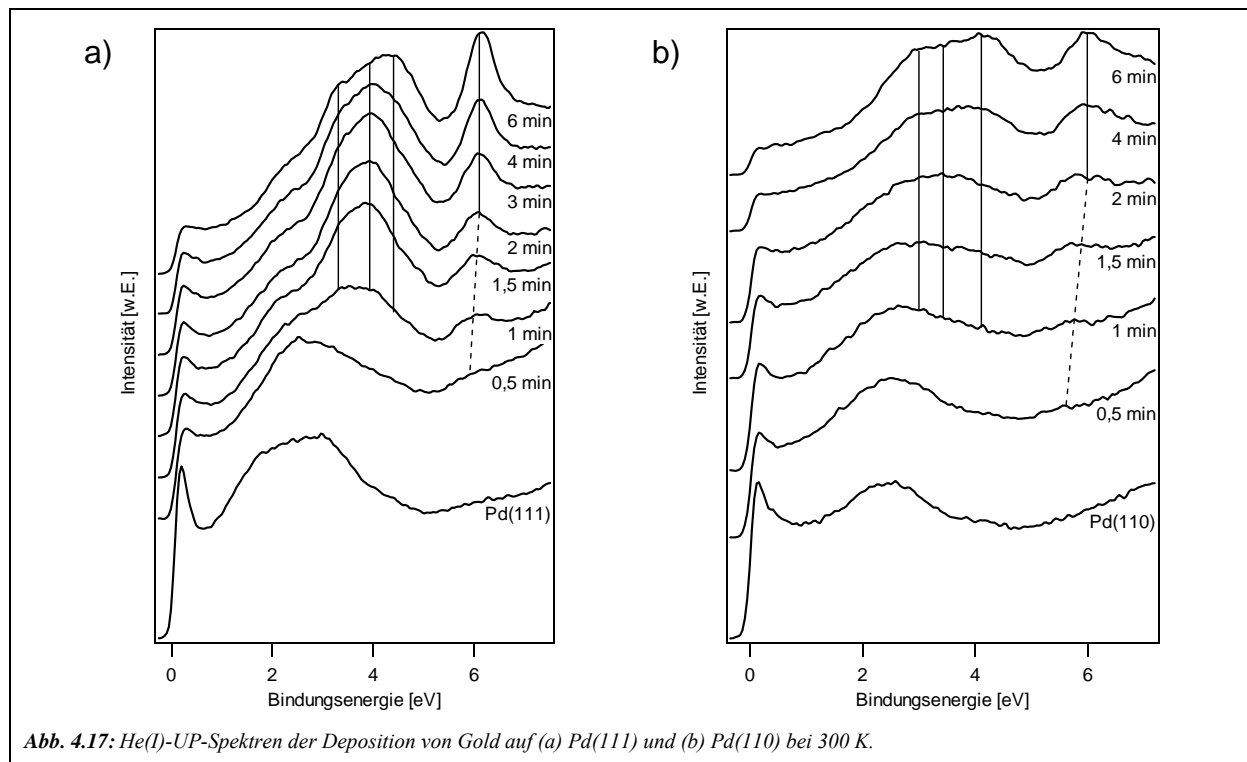
Es bleibt demnach festzuhalten, dass die Bildung einer Au-Pt-Oberflächenlegierung einen deutlichen elektronischen Einfluss auf die Adsorption von CO bei tiefen Temperaturen hat. Die durch diesen Liganden-Effekt hervorgerufene deutlich verringerte Neigung der Legierung zur Bindung von CO im Vergleich zu reinem Platin könnte einen großen Vorteil bei der Katalyse chemischer Reaktionen darstellen, wo CO in vielen Fällen als Katalysatorgift fungiert, welches die Effizienz von auf Platin basierten Katalysatoren verringert.

### 4.4 Das System Gold-Palladium

Nach den viel versprechenden Ergebnissen der Untersuchungen an bimetallicen Gold-Platin-Oberflächen wurden vergleichbare Messungen auch mit Palladium als Substrat durchgeführt. Anders als im Falle des Platins ist die Mischungsenthalpie des Systems Gold-Palladium negativ [70], was eine Legierungsbildung zwischen beiden Elementen erleichtern sollte. Abb. 4.16 zeigt die Phasendiagramme der Systeme Au-Pt und Au-Pd. Wie eindeutig zu erkennen ist, ist Gold mit Palladium in jedem Verhältnis auch bei niedrigen Temperaturen vollständig mischbar, wohingegen mit Platin eine deutliche Mischungslücke existiert. Tatsächlich sind auch mehrere geordnete Festphasenlegierungen zwischen Gold und Palladium bekannt [71].



In Abb. 4.17 sind die He(I)-UP-Spektren während der Deposition von Gold auf den Palladium-Oberflächen mit (111)- und (110)-Orientierung bei 300 K dargestellt. Prinzipiell beobachtet man in beiden Fällen ein ähnliches Verhalten der Au 5d-Signale, das sich auch nicht sehr von der Deposition von Gold auf Pt(111) unterscheidet.



In allen Fällen beobachtet man ein Wachstum von drei Peaks im Bereich zwischen 3 und 5 eV, welche den Au  $5d_{5/2}$ -Zuständen zugeordnet werden können. Mittels rechnerischer Separation lassen sich diesen jeweils Energiewerte von 3,3 eV, 3,9 eV und 4,4 eV auf Pd(111) sowie 3,0 eV, 3,4 eV und 4,1 eV auf Pd(110) zuordnen. Sichtbar werden die Signale nach etwa 1 Minute Depositionszeit bei einer Verdampferstromstärke von 8,8 A und gewinnen mit zunehmender Goldmenge auf der Oberfläche kontinuierlich an Intensität, ohne dabei nennenswert ihre Lage zu verändern. Der den Au  $5d_{3/2}$ -Zuständen zuzuordnende Peak bei höherer Bindungsenergie verschiebt dagegen ausgehend von 5,8 eV auf der (111)- und 5,6 eV auf der (110)-Oberfläche hin zu 6,0 eV nach einer Au-Depositionszeit von ca. 2 Minuten. Wie schon in Kapitel 4.3.1 diskutiert, kann eine stabile Lage dieses Peaks als klares Zeichen für einen geschlossenen Goldfilm angesehen werden.

### 4.4.1 Charakterisierung des Systems Au-Pd(111)

Wie schon zuvor auf Pt(111) liegt auch bei den beiden Palladium-Substraten der Fokus auf den Eigenschaften von ultradünnen Goldfilmen in Abhängigkeit von der Temperatur. Abb. 4.18 zeigt He(II)-UP-Spektren eines 3 ML dicken Goldfilms, der bei 150 K auf einer frisch präparierten Pd(111)-Oberfläche deponiert und anschließend schrittweise auf 1050 K erwärmt worden ist.

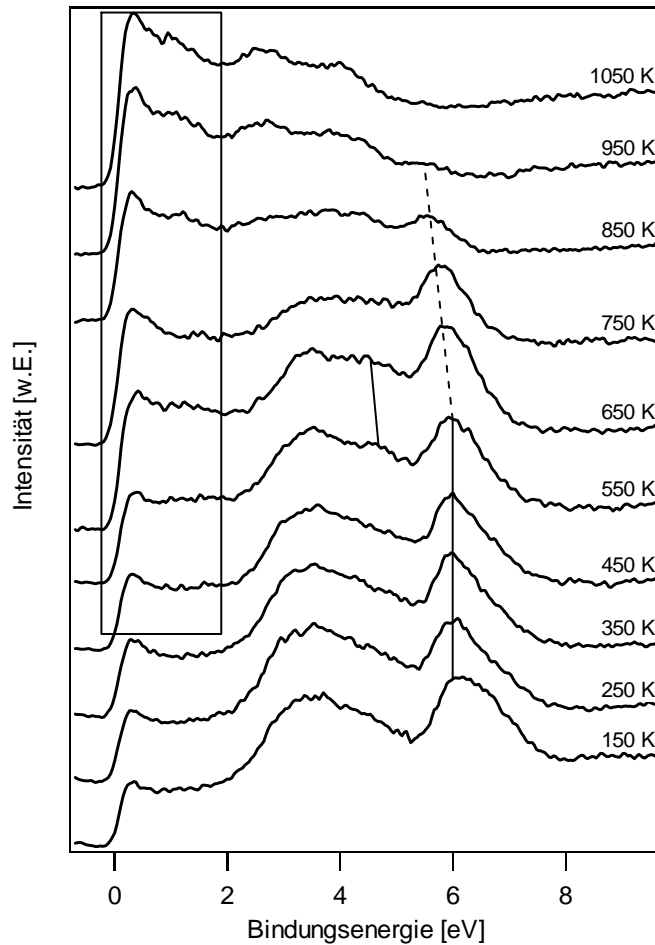


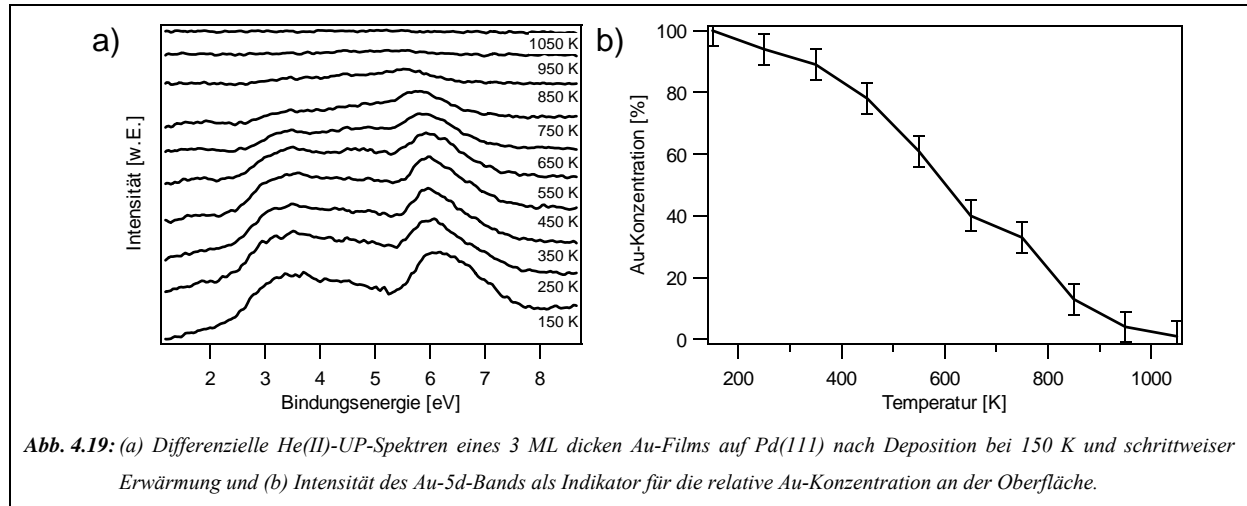
Abb. 4.18: He(II)-UP-Spektren eines 3 ML dicken Au-Films auf Pd(111) nach Deposition bei 150 K und schrittweiser Erwärmung.

Bedingt durch die verhältnismäßig große Dicke des Films erscheint das Spektrum bei 150 K nur wenig durch das Substrat beeinflusst, erkennbar besonders an der starken Dämpfung der elektronischen Zustandsdichte in der Nähe des Fermi-Niveaus. Die auf das Gold zurückzuführende Elektronendichte findet sich bei Bindungsenergien zwischen 2 eV und 7 eV. Analog zu den Untersuchungen an dem System Au-Pt(111) bewirkt das Erwärmen des bei 150 K präparierten Goldfilms auf 250 K eine Verschärfung des Au  $5d_{3/2}$ -Peaks bei 6,0 eV, die auf eine Abnahme der Oberflächenrauigkeit zurückzuführen ist. Die in den He(II)-UP-Spektren auf dem Platinsubstrat zu erkennende Schulter des Au  $5d_{3/2}$ -Peaks bei ca. 6,7 eV (s. Abb. 4.10) kann auch hier beobachtet werden. Allerdings nimmt deren Intensität durch die Erwärmung des Systems deutlich stärker ab. Nach dem Erwärmen auf 550 K erscheint erneut der für den Gold-Festkörper typische Peak bei 4,7 eV, der mit zunehmender Temperatur zu niedrigerer Bindungsenergie verschiebt. Bei dieser Temperatur setzt ebenfalls die Verschiebung des charakteristischen Au-Peaks bei 6,0 eV hin zu niedrigeren Energien ein, wobei ein Minimum von 5,5 eV bei 950 K erreicht wird, unmittelbar vor dem Verschwinden sämtlicher Goldintensität bei 1050 K. Die Peaks der Au  $5d_{5/2}$ -Zustände zeigen ein solches

## 4 Gold auf Platin- und Palladium-Oberflächen

Verschieben dagegen nicht, sondern verlieren mit zunehmender Temperatur lediglich an Intensität. Insgesamt verhalten sich die Spektren bei höheren Temperaturen demnach umgekehrt zum Aufdampfprozess (s. Abb. 4.17), so wie dies auch schon zuvor beim System Au-Pt(111) zu beobachten war. Somit kann dies als eindeutiger Beweis für eine Abnahme der Gold-Konzentration durch Diffusion in das Substrat mit steigender Temperatur angesehen werden. Bei genauer Betrachtung scheint diese bereits bei 450 K an der Au-Pd-Grenzfläche einzusetzen, erkennbar am Erscheinen eines Peaks mit einer Bindungsenergie von 1,2 eV bei eben dieser Temperatur, welcher eindeutig dem Palladium-Substrat zugeordnet werden kann. Zusätzlich beobachtet man oberhalb dieser Temperatur ein stetiges Anwachsen der elektronischen Zustandsdichte am Fermi-Niveau. Nach dem Erwärmen der Probe auf 1050 K sind keinerlei Gold-Peaks mehr sichtbar, was den Abschluss der Golddiffusion von den obersten Atomlagen in den Palladium-Kristall anzeigt.

Für eine Quantifizierung des Diffusionsprozesses wurde erneut eine Integration der Au 5d-Signalintensitäten in den untergrundbereinigten He(II)-UP-Spektren vorgenommen. Die resultierenden Differenzspektren und der hieraus bestimmte Verlauf der relativen Au-Konzentration in den obersten Atomlagen der Probe kann Abb. 4.19 entnommen werden.



Auf der Pd(111)-Oberfläche wird ein leichter Abfall der Au 5d-Intensität bereits beim Erwärmen des frisch deponierten Goldfilms auf 250 K beobachtet. Dies deutet auf eine im Vergleich zum Au-Pt-System bereits bei niedrigeren Temperaturen einsetzende Glättung des Films auf der Palladium-Oberfläche hin. Das Erwärmen der Probe auf 450 K bewirkt eine Beschleunigung des Intensitätsverlusts, welcher im Prinzip bis 950 K in dieser Geschwindigkeit anhält. Es ist anzunehmen, dass dieser Effekt in erster Linie durch die Gold-Diffusion in das Substrat bewirkt wird. Insgesamt verläuft der Intensitätsabfall anders als auf

#### 4 Gold auf Platin- und Palladium-Oberflächen

Pt(111) mehr oder weniger stetig. Lediglich zwischen 650 und 750 K ist der Abfall etwas geringer, was als ein Indiz für die Bildung einer stabilen Au-Pd-Oberflächenlegierung angesehen werden könnte. Allerdings kann auch eine einfache Messungenauigkeit nicht ausgeschlossen werden. Bei 1050 K ist die Restintensität vernachlässigbar und der Diffusionsprozess kann im Oberflächenbereich als abgeschlossen angesehen werden. Vergleicht man die durch die Integration der Au 5d-Intensitäten gewonnenen Daten mit den in Abb. 4.18 beobachteten Signalen der zugehörigen He(II)-UP-Spektren, so können zwei Dinge festgehalten werden. Das bei 450 K beobachtete Auftreten des Pd-Peaks bei ca. 1,2 eV geht einher mit einer spürbar beschleunigten Abnahme der Gold-Konzentration. Dies spricht für eine einsetzende Legierungsbildung an der Au-Pd-Grenzfläche bei dieser Temperatur. Weiterhin zeigt das oberhalb von 550 K einsetzende Verschieben des charakteristischen Au-Peaks bei 6,0 eV hin zu niedrigeren Bindungsenergien den fortschreitenden Legierungsprozess in der erfassten Schichtdicke.

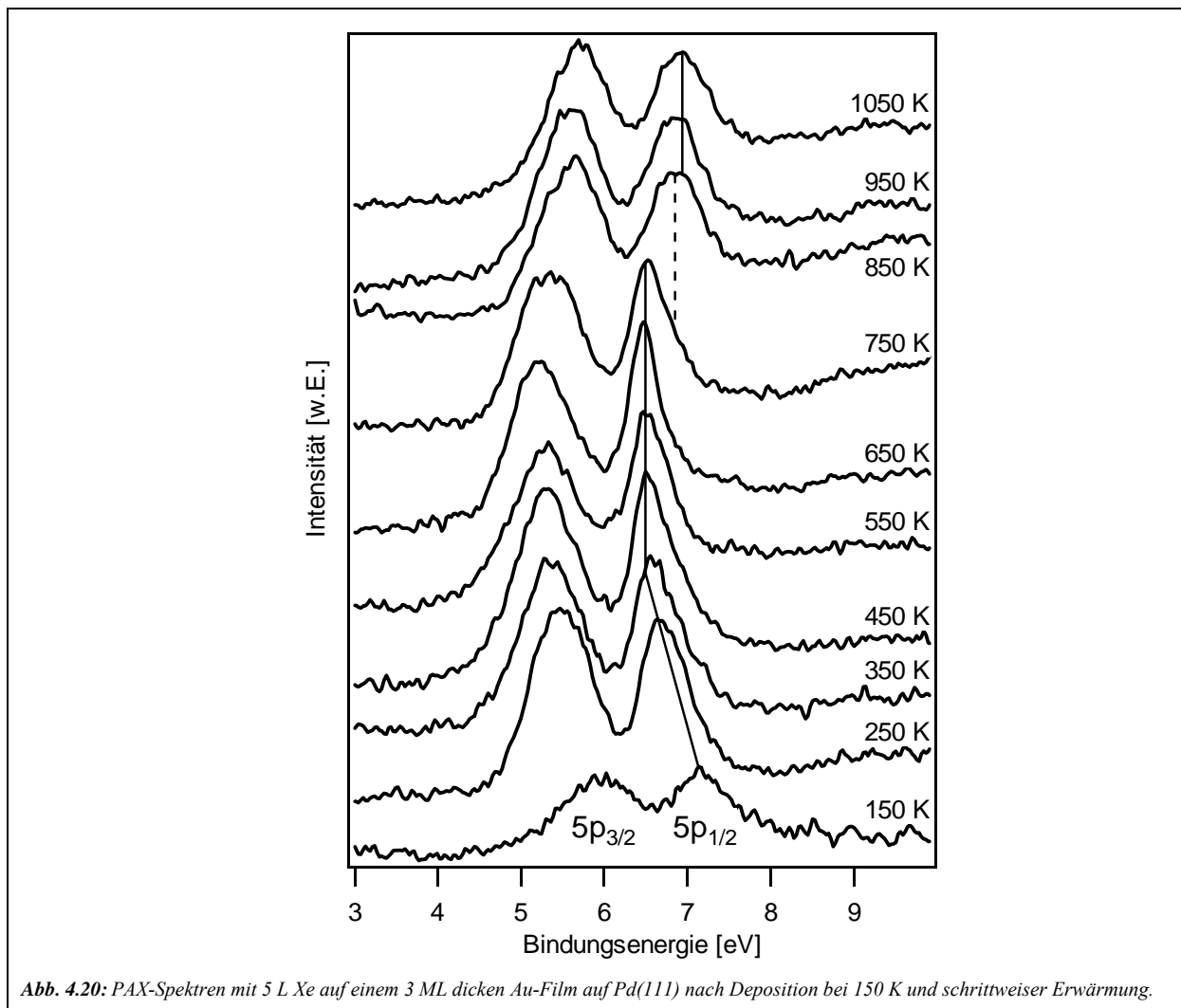
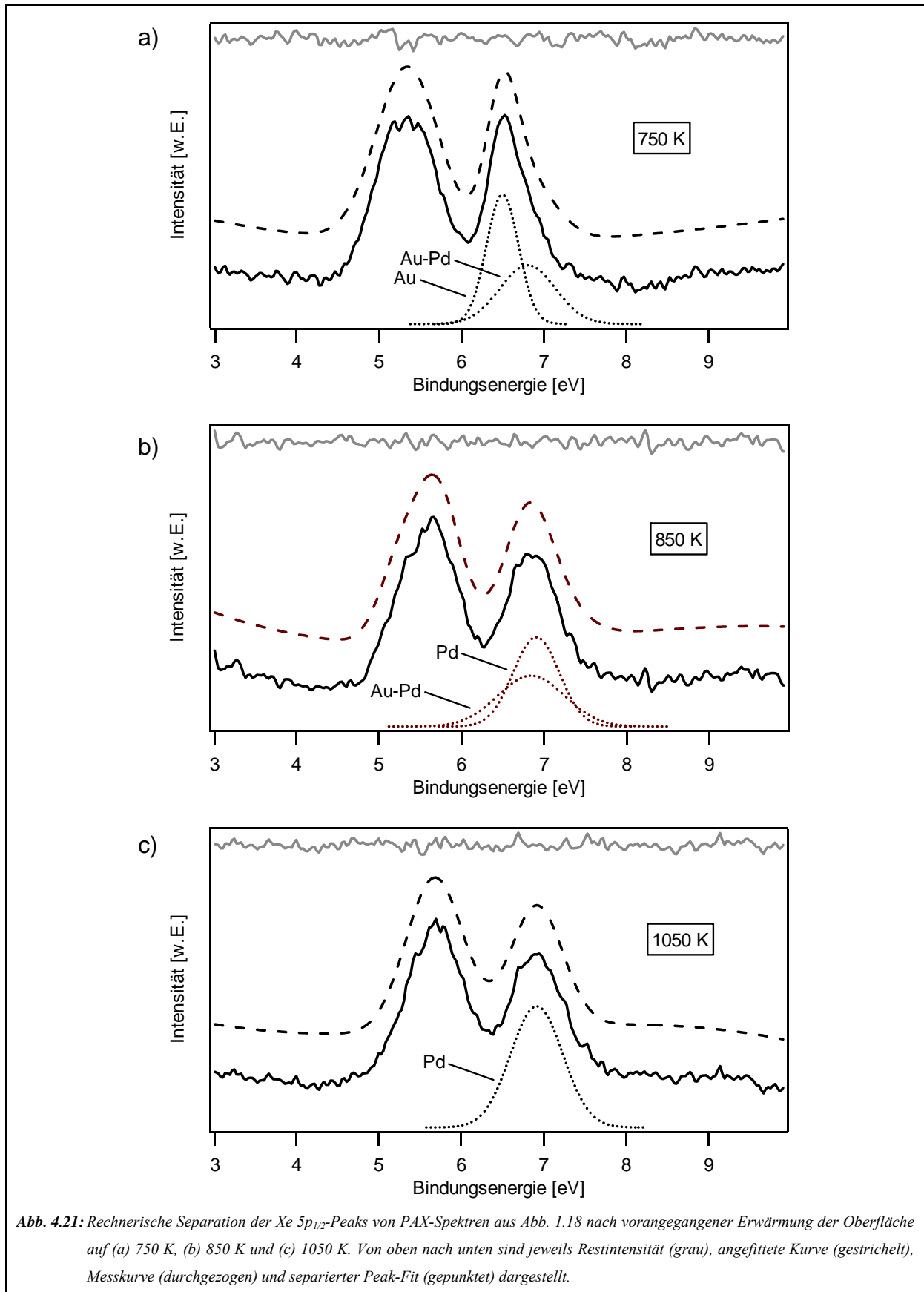


Abb. 4.20: PAX-Spektren mit 5 L Xe auf einem 3 ML dicken Au-Film auf Pd(111) nach Deposition bei 150 K und schrittweiser Erwärmung.



**Abb. 4.21:** Rechnerische Separation der Xe  $5p_{1/2}$ -Peaks von PAX-Spektren aus Abb. 1.18 nach vorangegangener Erwärmung der Oberfläche auf (a) 750 K, (b) 850 K und (c) 1050 K. Von oben nach unten sind jeweils Restintensität (grau), angefitzte Kurve (gestrichelt), Messkurve (durchgezogen) und separierter Peak-Fit (gepunktet) dargestellt.

Um diese Annahmen zu untermauern, wurden erneut PAX-Messungen durchgeführt. Wie zuvor wurde ein 3 ML dicker Goldfilm bei 150 K auf der Pd(111)-Oberfläche deponiert und

## **4 Gold auf Platin- und Palladium-Oberflächen**

---

schrittweise auf 1050 K erwärmt. Abb. 4.20 zeigt die erhaltenen PAX-Spektren nach einer Xenon-Dosierung von jeweils 5 L bei einer Proben temperatur von weniger als 80 K. Analog zum System Au-Pt(111) wird auch auf der Palladium-Oberfläche bis zu einer Erwärmung auf 350 K eine Verschiebung des Xe  $5p_{1/2}$ -Peaks hin zu niedrigerer Bindungsenergie beobachtet. Anders als dort ist die ebenfalls zu beobachtende Verschärfung des Peaks jedoch bereits bei 250 K nahezu abgeschlossen. Somit lässt sich festhalten, dass auf beiden Systemen eine Glättung des Oberflächenfilms aufgrund zunehmender Mobilität der Goldatome bei steigender Temperatur stattfindet, wobei dieser Prozess auf der Palladium-Oberfläche bereits bei etwas niedrigeren Temperaturen abläuft. Bis zur Erwärmung der Probe auf 650 K sind keine weiteren Unterschiede in den Spektren erkennbar. Darüber hinaus beobachtet man das Anwachsen einer Peak-Schulter bei ca. 6,8 eV, welche in Übereinstimmung mit den Daten aus Abb. 4.19 als Indiz für die Bildung einer Oberflächenlegierung angesehen werden kann. Allerdings ist diese Interpretation nicht so einfach zu belegen wie im Falle des Systems Au-Pt(111), da sich die Bindungsenergie des  $5p_{1/2}$ -Peaks von Xenon auf reinem Pd(111), die bei 1050 K als alleinige Spezies vorhanden ist und auch bei Messungen auf einer frisch präparierten Substrat-Oberfläche verifiziert wurde, nur geringfügig von der angesprochenen Schulter im Spektrum bei 750 K unterscheidet. Ein sorgfältiges Anfitten (s. Abb. 4.21) zeigt eine Energiedifferenz von weniger als 0,1 eV. Für eine sichere Unterscheidung wäre eine höhere Energieauflösung erforderlich, was mit dem verwendeten Aufbau jedoch nicht realisierbar war.

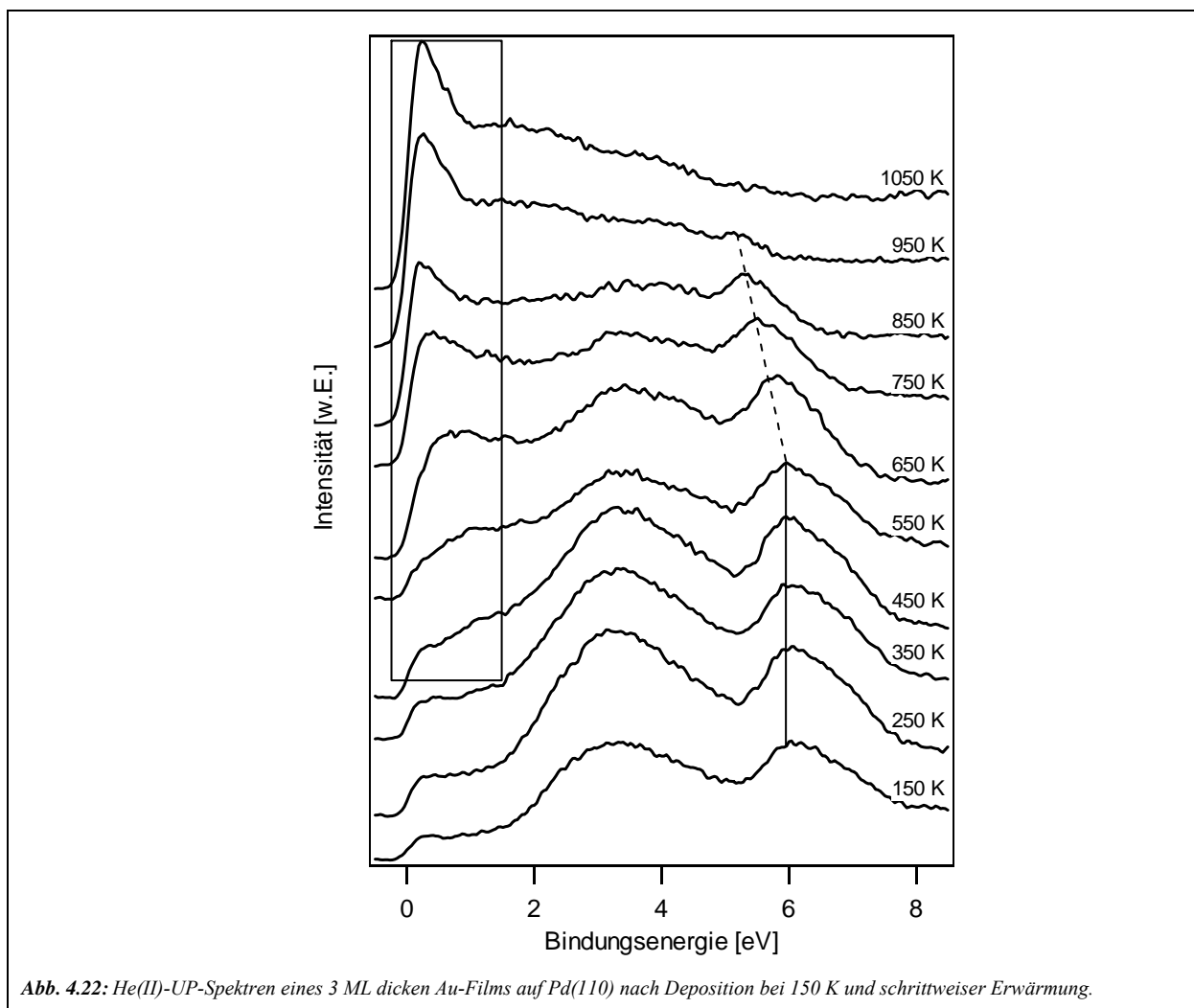
### **4.4.2 Charakterisierung des Systems Au-Pd(110)**

Nicht zuletzt wegen der schwierigen Deutung der PAX-Messungen auf der Au-Pd(111)-Oberfläche sollte zusätzlich ein verwandtes System untersucht werden. Die Wahl fiel hierbei auf die „offenere“ Pd(110)-Oberfläche als Substrat für die Goldabscheidung. In Abb. 4.17 sind bereits die He(I) angeregten Valenzbänder der Systeme Au-Pd(110) und Au-Pd(111) dargestellt. Abb. 4.22 zeigt erneut He(II)-UP-Spektren eines bei 150 K abgeschiedenen und schrittweise bis auf 1050 K erwärmten Goldfilms, in diesem Fall mit Pd(110) als Substrat-Oberfläche. Auch hierauf kann bereits bei 250 K eine merkliche Verschärfung des charakteristischen Gold-Peaks bei 6,0 eV als Folge einer abnehmenden Oberflächenrauigkeit beobachtet werden. Weiteres Erwärmen auf 350 K hat keine weiteren Auswirkungen zur Folge. Erst bei 450 K kann erneut ein beginnender Intensitätsanstieg bei ca. 1,1 eV detektiert werden, der eindeutig dem Palladium d-Band zugeordnet werden kann und auf das Einsetzen



## 4 Gold auf Platin- und Palladium-Oberflächen

der Au-Pd-Interdiffusion hindeutet. Interessant ist die Tatsache, dass im Gegensatz zu den in Abb. 4.18 gezeigten Messungen auf dem Palladium-Substrat mit (111)-Orientierung kein eindeutiger Gold-Peak im Energiebereich zwischen 4 und 5 eV zu finden ist. Hieraus kann man schließen, dass die Art des Substrats auch bei diesen verhältnismäßig hohen Gold-Bedeckungen einen spürbaren Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften des Oberflächenfilms ausübt. STM-Studien von Kralj et al. auf diesem System haben gezeigt, dass unterhalb einer kritischen Dicke von 2 ML der Goldfilm die Struktur des Pd(110)-Substrats annimmt und demnach leicht verzerrt wird [59]. Bei höheren Bedeckungen weist die Oberfläche dagegen eine für Au(110) typische (1x2)-Rekonstruktion auf.



Das weitere Erwärmen der Probe auf 650 K bedingt einen zusätzlichen Intensitätsanstieg nahe der Fermi-Kante sowie eine einsetzende Verschiebung des Au 5d<sub>3/2</sub>-Peaks von 6,0 eV zu niedrigeren Bindungsenergien bis hin zu ca. 5,6 eV bei 950 K. Diese Verschiebung geht wie in allen anderen Fällen ebenfalls mit einem kontinuierlichen Intensitätsverlust aller

## 4 Gold auf Platin- und Palladium-Oberflächen

goldbasierten Peaks einher. Bei 1050 K ist dieser komplett, was das vollständige Verschwinden der Goldatome von der Oberflächenregion durch Diffusion in den Palladium-Festkörper belegt.

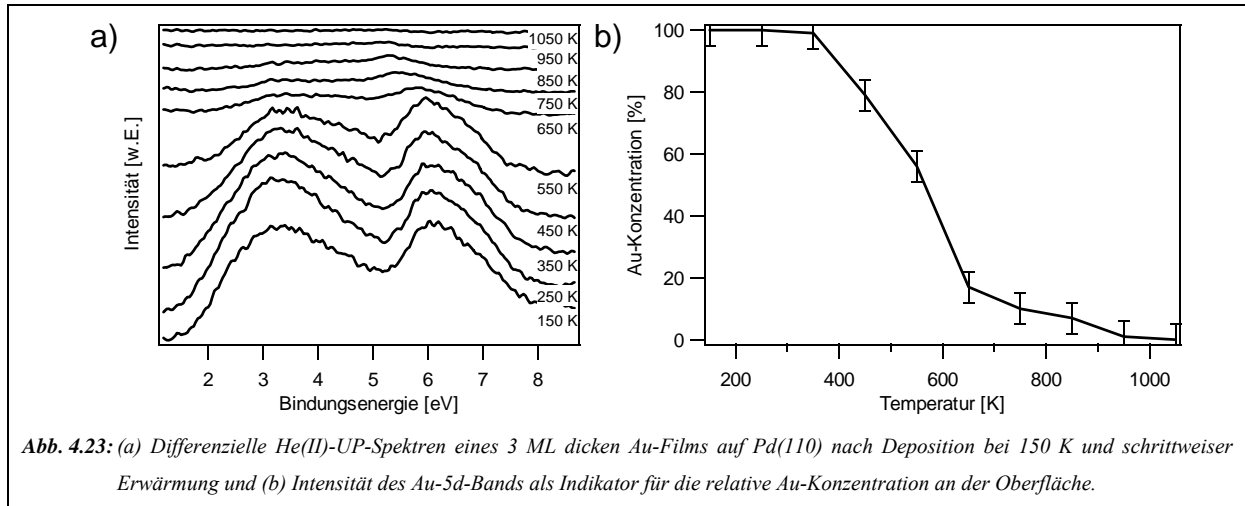


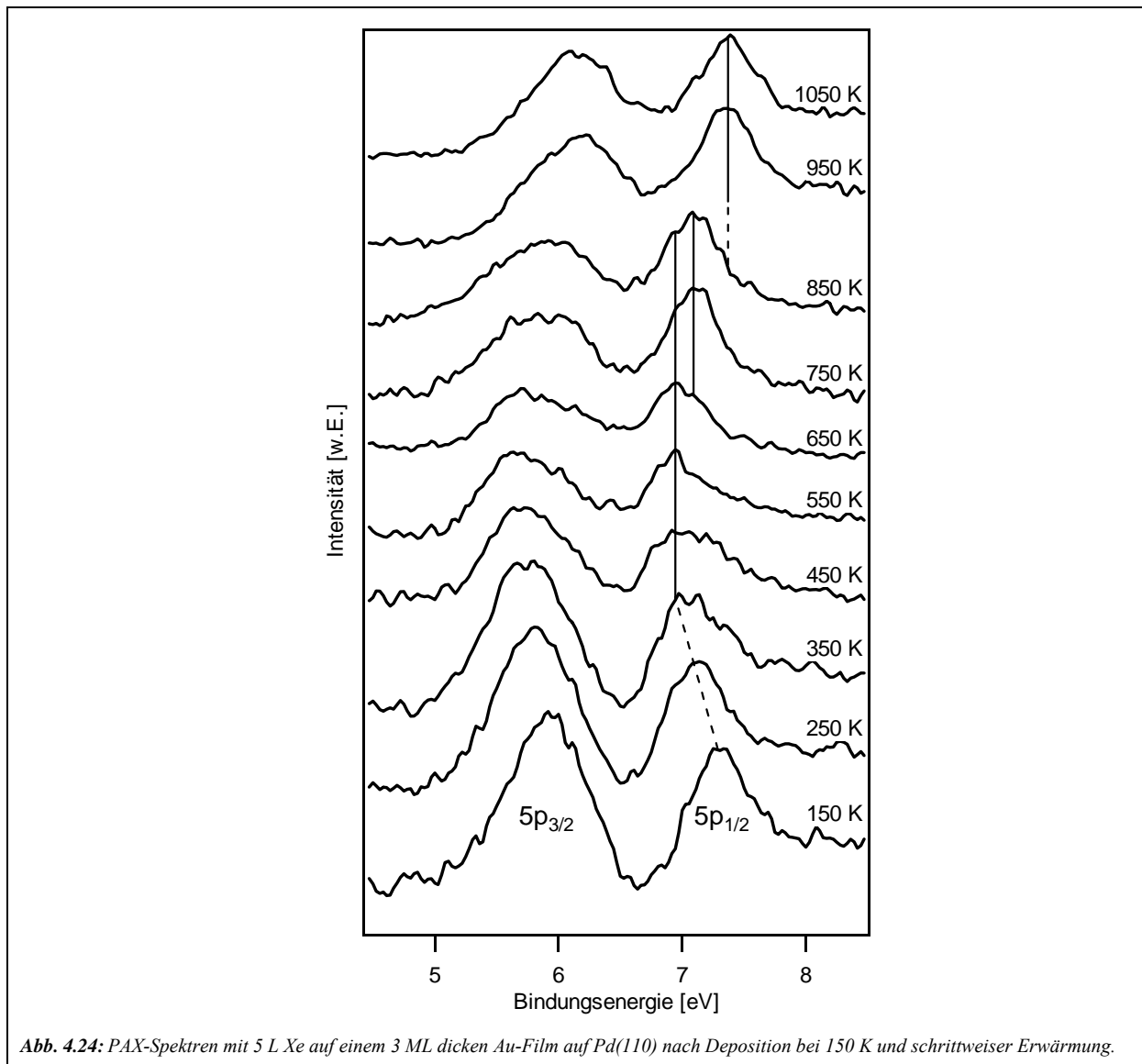
Abb. 4.23: (a) Differenzielle He(II)-UP-Spektren eines 3 ML dicken Au-Films auf Pd(110) nach Deposition bei 150 K und schrittweiser Erwärmung und (b) Intensität des Au-5d-Bands als Indikator für die relative Au-Konzentration an der Oberfläche.

Auch der in Abb. 4.23b dargestellte Verlauf der Au 5d-Bandintensität nach Tempern bei verschiedenen Temperaturen als Indikator für die Goldmenge in der Oberflächenregion zeigt einige Abweichungen zum System Au-Pd(111). Auf dem Substrat mit (110)-Orientierung kann kein signifikanter Abfall der Signalintensität bis zum Erwärmen auf Raumtemperatur festgestellt werden, was auf eine noch geringere Oberflächenrauigkeit des frisch deponierten Goldfilms hindeutet. Demgegenüber steht eine deutlich rasantere Abnahme der Goldmenge oberhalb von 450 K, welche bei 650 K nur noch ca. 20 % des Ausgangswerts beträgt. Dies ist angesichts der „offeneren“ Struktur der (110)-Fläche und des somit erleichterten Diffusionsprozesses auch nicht ungewöhnlich. Überraschender ist dagegen die Tatsache, dass die verbliebene Goldmenge dann sogar bis etwa 850 K kaum abnimmt, wohingegen auf der „geschlosseneren“ (111)-Oberfläche bereits bei 750 K ein spürbarer Einbruch der zu diesem Zeitpunkt allerdings noch wesentlich größeren Goldmenge (33 % auf (111) gegenüber 10 % auf (110) bei 750 K) detektiert werden kann. Oberhalb von 950 K ist keine signifikante Intensität des Au 5d-Bands mehr zu erkennen, d.h. die Diffusion von der Oberfläche kann als abgeschlossen betrachtet werden.

Aus den gezeigten Daten lässt sich somit folgern, dass in einem Temperaturfenster von 150 bis 850 K Gold in der Oberflächenregion präsent ist. In Kombination mit dem bei 450 K erstmals detektierbaren Pd-basierten Peak bei 1,1 eV (s. Abb. 4.22) kann man annehmen, dass der Legierungsprozess bei eben dieser Temperatur an der Grenzfläche zwischen Film und Substrat initiiert wird und oberhalb von 650 K die oberste Atomlage erreicht. Die dabei

#### 4 Gold auf Platin- und Palladium-Oberflächen

entstehende Oberflächenlegierung scheint im Falle des (110)-Substrats bis 850 K stabil zu sein. Die in Abb. 4.19b zu erkennende spürbare Abnahme der Goldmenge auf Pd(111) bereits bei 750 K bei gleichzeitig höherer Gesamtmenge deutet dagegen auf einen signifikanten Unterschied in der Legierungsbildung zwischen den verschiedenen orientierten Palladium-Oberflächen hin.



Das unterschiedliche Verhalten der Goldfilme auf den einzelnen Palladium-Oberflächen sollte sich auch in den in Abb. 4.24 dargestellten PAX-Spektren eines schrittweise erwärmten, 3 ML dicken Films auf Pd(110) mit einer angebotenen Xenon-Dosis von 5 L widerspiegeln. Im Gegensatz zu den zuvor diskutierten Au 5d-Bandintensitäten zeigen die PAX-Spektren des Systems Au-Pd(110) jedoch deutlich das Auftreten eines Ordnungseffekts in der obersten Atomlage bis zu einer Proben temperatur von 350 K durch die Verschiebung des Xe 5p<sub>1/2</sub>-

## **4 Gold auf Platin- und Palladium-Oberflächen**

---

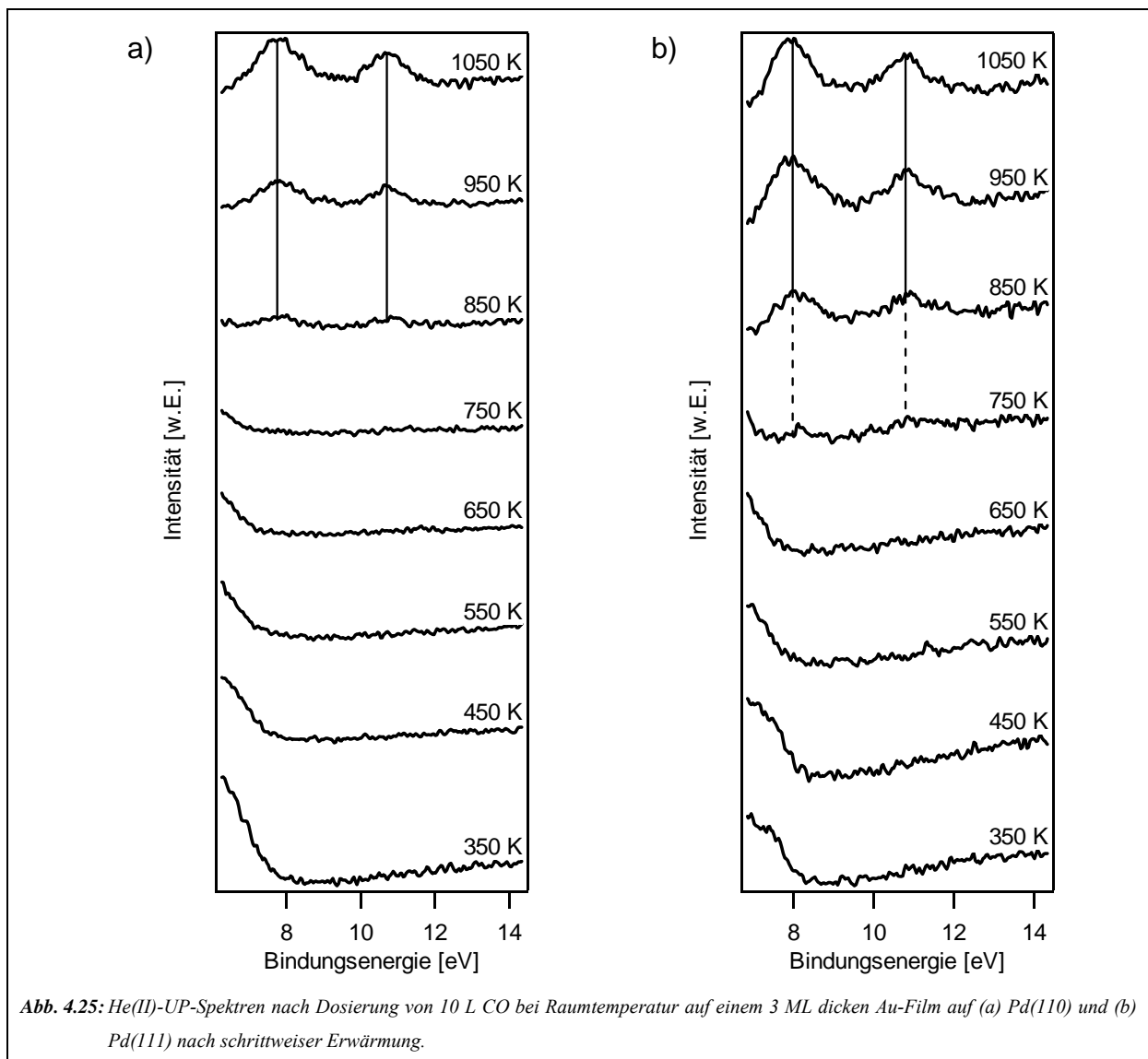
Peaks hin zu niedrigerer Bindungsenergie. Dies wurde auch auf allen anderen untersuchten Systemen beobachtet. Die höhere Ordnung des Goldfilms auf Pd(110) zeigt sich jedoch auch hier durch die Tatsache, dass der  $5p_{1/2}$ -Peak bereits bei 150 K vergleichsweise scharf ist. Oberhalb von 350 K bleibt dessen Lage konstant bei einer Bindungsenergie von 6,9 eV, aber bei 650 K kann zusätzlich das Anwachsen eines weiteren Peaks bei 7,1 eV beobachtet werden. Im Gegensatz zu den PAX-Spektren des Systems Au-Pd(111) aus Abb. 4.20 ist dieses neue Signal auch ohne rechnerische Separation klar erkennbar. Es erscheint logisch, diesen Zustand Xenon-Atomen zuzuordnen, die auf einer Au-Pd-Oberflächenlegierung adsorbiert sind. Bei 750 K erreicht die Intensität dieses Peaks ihr Maximum, was für eine maximale Konzentration beider Legierungsspezies nach dem Erwärmen der Probe auf eben diese Temperatur spricht. Bei 850 K erscheint zusätzlich eine dritte Xenon-Spezies mit einer  $5p_{1/2}$ -Peakenergie von 7,3 eV. Mit weiter ansteigender Erwärmungstemperatur wird diese zur einzig verbleibenden Spezies, was beweist, dass es sich hierbei um Xenon auf reinem Palladium handeln muss. Dementsprechend bleibt festzuhalten, dass die PAX-Messungen auf dem System Au-Pd(110) deutlich auf die Existenz einer Au-Pd-Oberflächenlegierung in einem Temperaturbereich zwischen 650 und 850 K hinweisen.

### **4.4.3 CO-Adsorption auf Au-Pd-Oberflächen**

Wie im vorangegangenen Kapitel ersichtlich wurde, lieferte die Auswertung der PAX-Spektren im Fall des Au-Pd(111)-Systems keine eindeutigen Ergebnisse, da eine Trennung der Xe-Signale von Legierungs- und reinen Platin-Plätzen nicht möglich war. Daher wurde ebenfalls die Adsorption von Kohlenmonoxid auf beiden Palladium-Substraten untersucht, welches sich ebenso wie Xenon sehr gut als Sondenmolekül eignet. Da der Fokus in diesem Fall auf dem Nachweis von Palladium in der obersten Atomlage lag, wurden alle Experimente bei Raumtemperatur durchgeführt. Es ist bekannt, dass CO unter diesen Bedingungen auf Palladium- [72], aber nicht auf Gold-Oberflächen adsorbiert [73, 74]. Abb. 4.25 zeigt He(II)-UP-Spektren eines 3 ML dicken Goldfilms auf Pd(110) bzw. Pd(111) nach schrittweiser Erwärmung und einer jeweils bei Raumtemperatur angebotenen CO-Dosis von 10 L. Auf dem System Au-Pd(110) in Abb. 4.25a kann bis zu einer Erwärmungstemperatur von 750 K kein Hinweis auf eine CO-Adsorption beobachtet werden. Erst bei 850 K werden zwei Peaks im erwarteten Energiebereich bei 7,9 eV und 10,8 eV sichtbar, die mit zunehmender Temperatur der Probe an Intensität gewinnen. Diese Peaks befinden sich in perfekter Übereinstimmung mit den sich überlagernden  $5\sigma/1\pi$ -Zuständen und dem  $4\sigma$ -Zustand von CO, welches auf einer

#### 4 Gold auf Platin- und Palladium-Oberflächen

reinen Palladium-Oberfläche adsorbiert wurde [75], was ebenso mit den zuvor diskutierten UPS- und PAX-Untersuchungen in Einklang steht. Bei Raumtemperatur adsorbiert CO weder auf der komplett mit Gold bedeckten Oberfläche bei niedrigeren Temper-Temperaturen bis 550 K noch auf der postulierten Au-Pd(110)-Oberflächenlegierung, welche in einem Temperaturbereich zwischen 650 und 850 K vorhanden ist. Erst auf den ab 850 K zu beobachtenden reinen Pd-Bereichen (s. Xe  $5p_{1/2}$ -Peak bei 7,3 eV in Abb. 4.24) ist die Adsorption unter den genannten Bedingungen möglich.



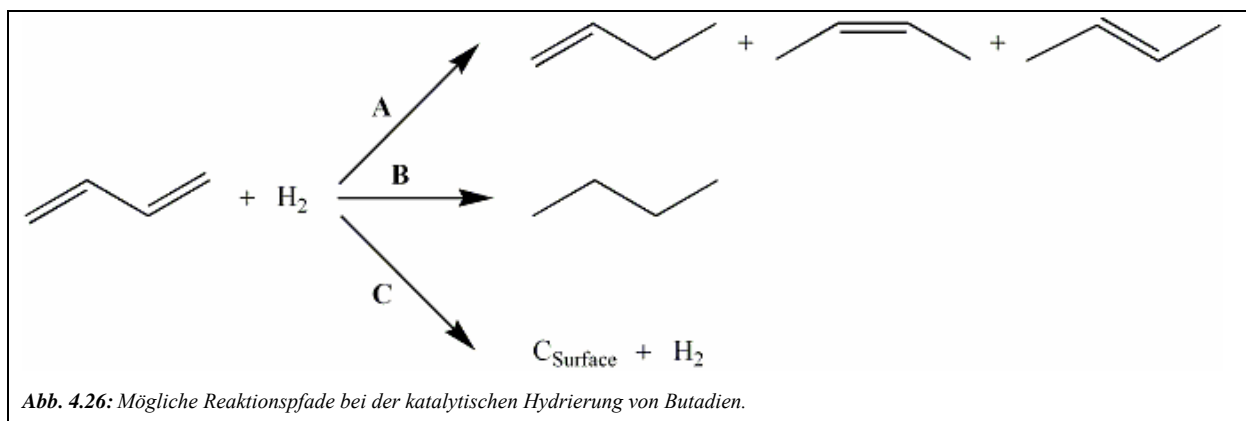
Interessant sind die Ergebnisse des gleichen Experiments auf dem System Au-Pd(111) (s. Abb. 4.25b). Wie erwartet kann dort keine CO-Adsorption auf der Oberfläche bis zu einer Erwärmungstemperatur von 650 K beobachtet werden. Allerdings werden, anders als bei der (110)-orientierten Probe, die beiden dem CO zuzuordnenden Peaks bei 7,9 eV und 10,8 eV bereits bei 750 K beobachtet, wenn auch nur mit schwacher Intensität. Diese steigt mit

## 4 Gold auf Platin- und Palladium-Oberflächen

zunehmender Temperatur jedoch deutlich an. Dies ist ein eindeutiger Hinweis auf „freies“ Palladium in der obersten Atomlage bereits bei dieser relativ niedrigen Temperatur. Mit diesem Hintergrund lassen sich rückblickend zwei mögliche Erklärungen für die in Abb. 4.20 beobachtete Schulter im Xe  $5p_{1/2}$ -Peak des PAX-Spektrums nach Erwärmung der Probe auf 750 K geben. Neben der dort gemachten Zuordnung zu Xenon-Atomen, die auf einer möglichen Au-Pd(111)-Oberflächenlegierung adsorbiert sind, könnte diese auch auf Xenon zutreffen, welches auf reinen Palladium-Bereichen adsorbiert ist. Für ersteres spricht jedoch die rechnerische Peak-Separation (s. Abb. 4.21) der zugegebenermaßen vergleichsweise schlecht aufgelösten PAX-Spektren sowie die Untersuchungen auf dem eng verwandten Au-Pd(110)-System, wo die gezeigten Adsorptionsexperimente eindeutige Hinweise auf eine Legierungsbildung an der Oberfläche geliefert haben. Alles in allem deutet demnach vieles auf die Existenz einer Au-Pd-Oberflächenlegierung auch im Falle des Pd(111)-Substrats zumindest in einem Temperaturbereich zwischen 650 und 750 K hin, auch wenn der letzte Beweis hierfür noch erbracht werden muss. Geeignet könnten hierfür beispielsweise Experimente mit Ionenstreuung sein.

### 4.4.4 Katalytische Hydrierung von Butadien auf dem System Au-Pd(111)

Abschließend zu der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Charakterisierung binärer Gold-Platin- bzw. Gold-Palladium-Oberflächen soll auch auf deren Eignung zur Verbesserung bestehender Katalysatoren eingegangen werden. Hierzu wurden exemplarisch einige Messungen zur Hydrierung von Butadien auf dem System Au-Pd(111) durchgeführt. Prinzipiell sind dabei die drei in Abb. 4.26 dargestellten Reaktionswege denkbar.



Neben der partiellen Hydrierung zu den einfach ungesättigten Verbindungen 1-Buten sowie cis- und trans-2-Buten (A), welche als Vorstufe für weitere Reaktionen zu letztlich

#### **4 Gold auf Platin- und Palladium-Oberflächen**

---

gewünschten Produkten dienen, ist auch die vollständige Hydrierung beider Doppelbindungen des Butadiens zu n-Butan möglich (B). Weiterhin wurde bei der katalytischen Hydrierung an Oberflächen auch häufig ein kompletter Zerfall des Moleküls zu Kohlenstoff und Wasserstoff beobachtet (C). Während letzterer einfach desorbiert, stellt der zurückbleibende Kohlenstoff ein Katalysatorgift dar, welches die Wirksamkeit und Lebensdauer eines Katalysators deutlich herabsetzen kann.

Die selektive Hydrierung von hochgradig ungesättigten organischen Kohlenwasserstoffen stellt eine bedeutende Herausforderung für die Petrochemie dar. Die Darstellung von Buten aus dem einfachsten mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoff Butadien wird großtechnisch vor allem an polykristallinen Platin- und Palladium-Katalysatoren durchgeführt und wurde sowohl im UHV als auch unter Realbedingungen, d.h. bei erhöhtem Druck und Temperatur, intensiv untersucht. Bereits die ersten systematischen Studien in den sechziger Jahren des vergangenen Jahrhunderts zeigten die herausragende Stellung der beiden Übergangsmetalle bei der Hydrierungsaktivität [76, 77]. Weitere Untersuchungen auf einkristallinen Oberflächen bei vergleichsweise hohen Drücken von einigen mbar führten zu der Erkenntnis, dass hierbei das Palladium sowohl eine höhere Aktivität als auch Selektivität aufweist [78-80]. Zudem wird die Reaktivität durch eine geringere Packungsdichte der Atome an der Oberfläche erhöht, d.h. die offeneren (110)-Fläche weist gegenüber der geschlossenen (111)-Fläche einen erhöhten Umsatz auf. Die Ursache für die Bevorzugung des Palladiums gegenüber seinem höheren Homologen Platin stellt ein vieldiskutiertes Thema dar. Untersuchungen von Bertolini et al. und Tourillon et al. mit UPS, NEXAFS und HREELS in den späten neunziger Jahren deuteten die höhere Aktivität und Selektivität der Pd(111)- im Vergleich zur Pt(111)-Oberfläche anhand der unterschiedlichen relativen Adsorptionsenergien von Butadien und Buten. Ersteres wird deutlich stärker auf der Oberfläche gebunden und kann somit das während des Reaktionsverlaufs gebildete Buten beständig von der Oberfläche verdrängen, bevor eine weitere Hydrierung zu Butan erfolgt. Diese Energiedifferenz zwischen Edukt und Produkt ist im Falle des Palladiums größer. Weiterhin sollen die Selektivitäten auch durch die unterschiedliche Adsorptionsgeometrie der Moleküle beeinflusst werden. Hierbei kommen die Autoren zu dem Schluss, dass Butadien auf Pt(111) 1,4-di- $\sigma$  und auf Pd(111) di- $\pi$  gebunden vorliegt, wohingegen Buten auf Pt(111) eine di- $\sigma$ - und auf Pd(111) eine  $\pi$ -Konfiguration einnimmt. Die energetisch leichtere Hydrierung von  $\pi$ -Bindungen bevorzugt demnach die Bildung von Buten auf Palladium- und von Butan auf Platin-Oberflächen. Neuere theoretische Studien von Mittendorfer et al. und Valcárcel et al. scheinen diese Theorie jedoch zu widerlegen [81-83]. Demnach sind die Unterschiede der relativen

## **4 Gold auf Platin- und Palladium-Oberflächen**

---

Adsorptionsenergien auf den beiden Metalloberflächen vernachlässigbar gering. Weiterhin sind  $\pi$ -Bindungen mit dem Substrat sowohl für Butadien als auch für Buten auf beiden Oberflächen energetisch nicht bevorzugt. Im Falle des Butadiens liegt eine tetra- $\sigma$ - und im Falle des Butens eine di- $\sigma$ -Konfiguration jeweils auf beiden Oberflächen vor. Die größere Effizienz des Palladiums wird vielmehr durch dessen Fähigkeit hervorgerufen, energetisch niedriger liegende Übergangszustände stabilisieren zu können als Platin.

Bei all den durchgeführten Untersuchungen gilt es jedoch stets zu bedenken, dass das „pressure gap“ zwischen UHV- und Realbedingungen in vielen Fällen einen enormen Einfluss auf den Ablauf katalysierter Reaktionen haben kann. Beispielsweise zeigt die Pt(111)-Oberfläche anders als unter Realbedingungen im UHV ausschließlich den Zerfall des Butadiens zu Wasserstoff und Kohlenstoff ohne messbare Bildung von Buten oder Butan. Darum sollten unter verschiedenen Bedingungen erhaltene Ergebnisse nur mit größter Vorsicht miteinander verglichen werden.

Neben dem Verständnis der Abläufe auf den einfachen Metallsubstraten stellt auch die Modifikation bekannter Katalysatoren mit anderen Metallen ein wichtiges Forschungsgebiet dar. So existieren bereits Untersuchungen an Pd<sub>50</sub>Cu<sub>50</sub>(111)-Kristallen [84] sowie auf Pt-Sn(111) [85-88] und Pd-Sn(111)-Legierungsoberflächen [88, 89], die zum Teil sehr viel versprechende Ergebnisse geliefert haben. Bei der PdCu-Oberfläche handelt es sich um eine ungeordnete Legierungsphase, in der Palladiumatome statistisch in einer Kupfer-Matrix verteilt sind. Durch Ladungsverschiebung und Hybridisierungseffekte kann hierbei unter anderem eine Verschiebung des Palladium-4d-Bands beobachtet werden, woraus eine geringere Wechselwirkung mit Adsorbaten wie Butadien resultiert. Die PdCu-Legierung weist, verglichen mit reinem Pd(111), trotz einer geringeren Anzahl reaktiver Palladium-Zentren auf der Oberfläche eine deutlich höhere Reaktivität bei vergleichbarer Selektivität auf, d.h. es wird mehr Butadien zu Buten hydriert, ohne dass eine Verschlechterung des Buten/Butan-Verhältnisses auftritt. Von gänzlich anderer Natur sind die vergleichbaren Pt-Sn- und Pd-Sn-Legierungen. Für beide Systeme existieren abhängig von der Zinnmenge an der Oberfläche verschiedene hochgradig geordnete und gut charakterisierte Legierungsphasen [88], wobei sich die Untersuchungen zur Hydrierung von Butadien auf die Pd<sub>2</sub>Sn/Pd(111) bzw. Pt<sub>2</sub>Sn/Pt(111)-Phasen mit  $\sqrt{(3\sqrt{3})}R30^\circ$ -Struktur sowie die an der Oberfläche zinnärmeren Pd<sub>3</sub>Sn/Pd(111) bzw. Pt<sub>3</sub>Sn/Pt(111)-Phasen mit p(2×2)-Struktur konzentrieren. In beiden Fällen wird mit zunehmendem Zinngehalt eine deutliche Abnahme der Reaktivität beobachtet. Im Gegenzug steigt jedoch gleichzeitig die Selektivität zugunsten des Butens. Anders als auf der reinen Pt(111)-Oberfläche wird auf den zinnhaltigen Phasen auch unter den



## 4 Gold auf Platin- und Palladium-Oberflächen

verwendeten UHV-Bedingungen eine messbare Buten-Bildung registriert. Um den Einfluss von Gold auf die katalytischen Fähigkeiten des Palladiums bei der selektiven Hydrierung von Butadien herauszufinden, wurde zunächst dessen Adsorption auf diversen Goldfilmen mittels UPS untersucht, welche sich in der aufgetragenen Goldmenge und der Präparationstemperatur unterscheiden.

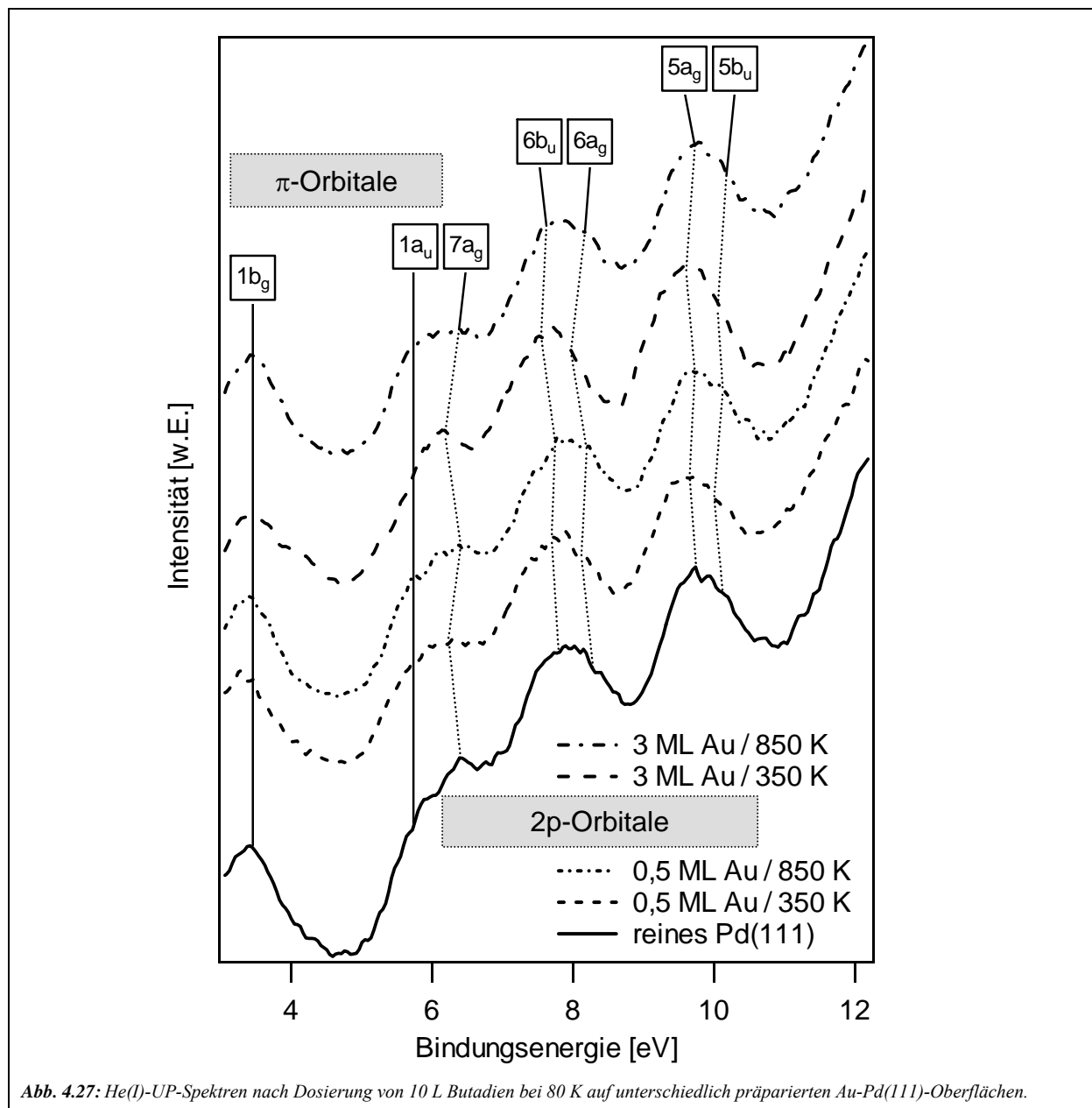
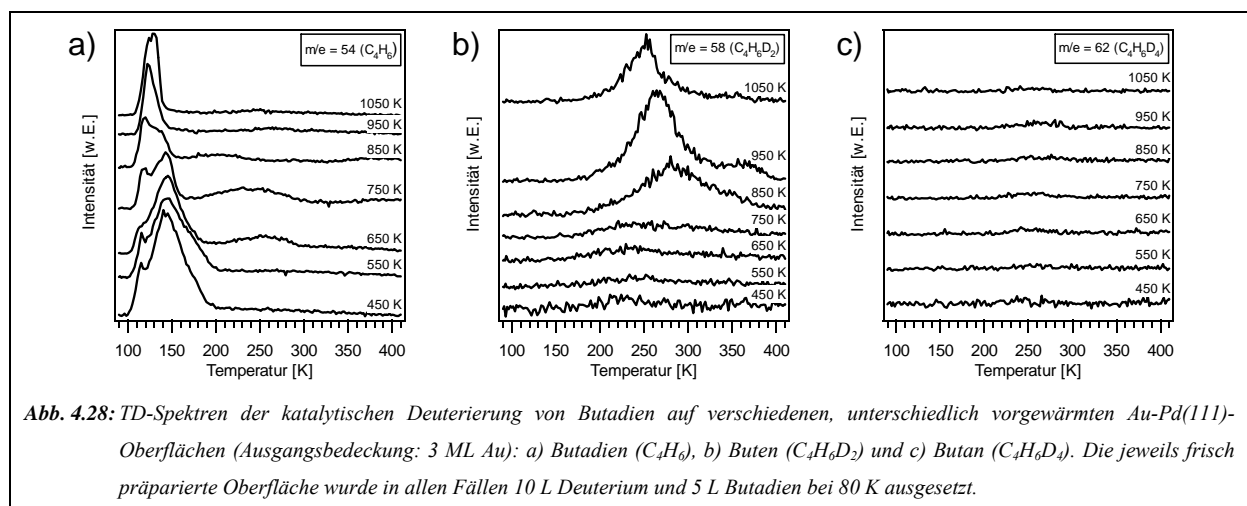


Abb. 4.27 zeigt He(I) angeregte UP-Spektren nach Exposition von 10 L Butadien bei einer Proben temperatur von 80 K auf 0,5 und 3 ML dicken Goldfilmen, welche bei 150 K auf Pd(111) deponiert und anschließend auf 350 bzw. 850 K erwärmt wurden. Nach den zuvor gewonnenen Erkenntnissen liegt nach dem Erwärmen auf 850 K eine durch Diffusion

## 4 Gold auf Platin- und Palladium-Oberflächen

gemischte Au-Pd-Legierungsoberfläche vor, während bei 350 K das Gold getrennt auf dem Palladium-Substrat vorliegt. Die erhaltenen Spektren ähneln dabei sehr dem Gasphasenspektrum des Butadiens [90, 91] mit Ausnahme einer durch den „Solid State“-Effekt [94] des auf der metallischen Oberfläche gebundenen Moleküls bewirkten Verschiebung der Peaks um ca. 5 eV hin zu niedrigeren Bindungsenergien. Damit können die Signale folgendermaßen den entsprechenden Molekülorbitalen zugeordnet werden: Die den  $\pi$ -Orbitalen des Butadiens zuzuordnenden Zustände mit  $1b_g$ - und  $1a_u$ -Symmetrie sind bei 3,4 eV bzw. 5,8 eV zu finden und zeigen keine signifikante Abhängigkeit von der jeweiligen Unterlage. Die Peaks, welche den zu den 2p-Orbitalen angehörigen Zuständen zugeordnet werden können, zeigen dagegen ein differenzierteres Verhalten. Während die Peaks der Zustände mit  $7a_g$ -,  $6b_u$ -,  $6a_g$ -,  $5a_g$ - und  $5b_u$ -Symmetrie auf der reinen Pt(111)- sowie auf den beiden Au-Pd-Legierungsoberflächen stabil bei 6,3 eV, 7,6 eV, 8,2 eV, 9,7 eV bzw. 10,2 eV auftreten, kann man auf den nicht legierten Goldfilmen unabhängig vom Bedeckungsgrad eine messbare Verschiebung um ca. 0,1 bis 0,2 eV hin zu niedrigeren Bindungsenergien beobachten. Somit spricht auch hier einiges dafür, dass die Adsorption des Butadiens über  $\sigma$ -Bindungen und ohne  $\pi$ -Beteiligung realisiert wird, wie es auch schon auf den zuvor untersuchten Systemen beobachtet wurde. Allerdings müsste dies natürlich noch mit sensitiveren Methoden wie beispielsweise HREELS verifiziert werden. Auffällig ist jedoch die große Ähnlichkeit der Spektren der Butadien-Adsorption auf reinem Pd(111) und auf den Oberflächenlegierungen. Da sich jedoch bereits die d-Bandstruktur der auf 850 K erwärmten Au-Pd(111)-Legierung nur wenig von der der reinen Pd(111)-Oberfläche unterscheidet (s. Abb. 4.18), erscheint dies auch wenig überraschend. Dementsprechend sollte auch eine vergleichbar hohe Aktivität der Legierungsoberflächen bei der Hydrierung des Butadiens zu erwarten sein.

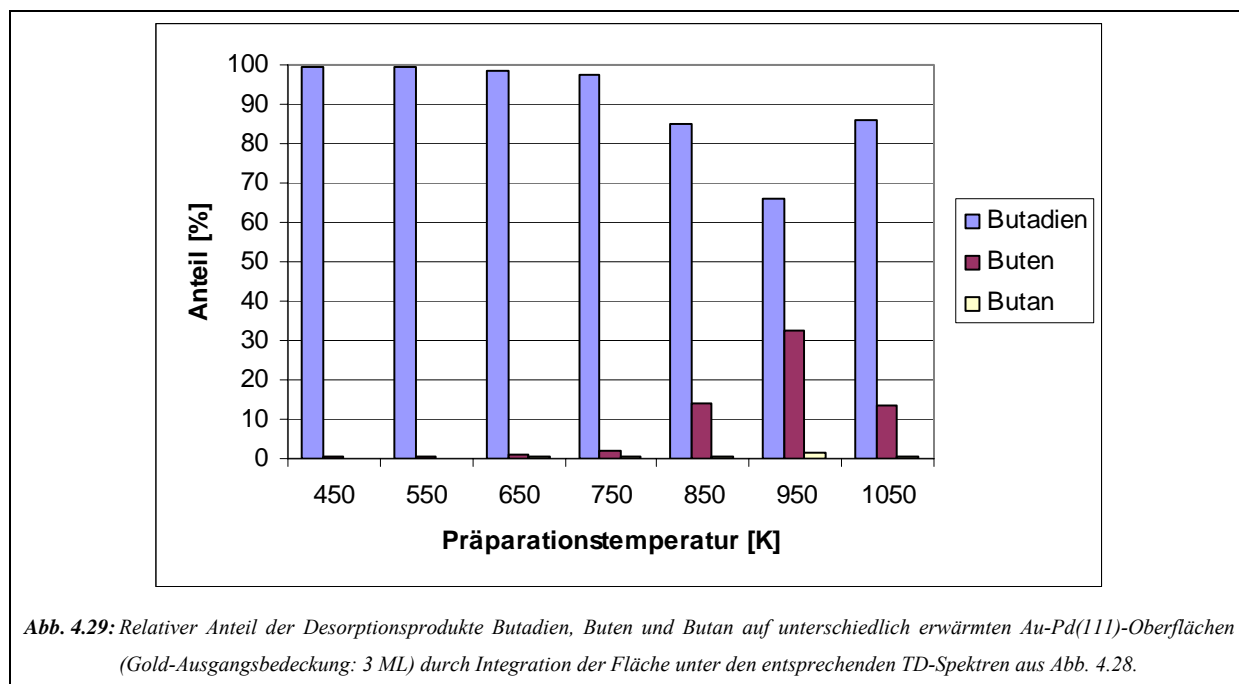


#### **4 Gold auf Platin- und Palladium-Oberflächen**

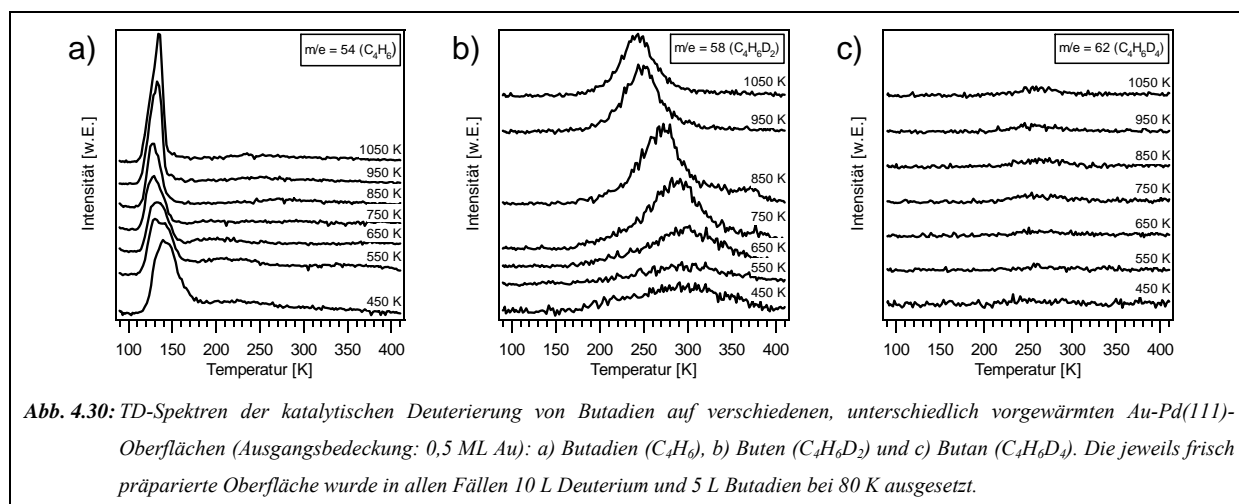
---

Abb. 4.28 zeigt TD-Spektren eines zuvor bei 80 K 10 L Deuterium und 5 L Butadien ausgesetzten 3 ML dicken Goldfilms auf Pd(111), welcher bei 150 K präpariert und auf die angegebenen Temperaturen erwärmt wurde. Das Wasserstoffisotop Deuterium wurde gewählt, um den undefinierten Einfluss des in der Kammer vorhandenen Restwasserstoffs weitestgehend auszuschließen. Testmessungen ohne vorherige Zugabe von Deuterium haben allerdings gezeigt, dass dessen vergleichsweise geringe Konzentration ohnehin nicht ausreicht, um messbare Mengen an entsprechenden Reaktionsprodukten zu erzeugen. Weiterhin wurde die Oberfläche nach jeder Einzelmessung neu präpariert, um zu verhindern, dass eventuelle, durch den Zerfall von Butadien gebildete Kohlenstoffkontaminationen die nachfolgenden Messungen beeinflussen. Betrachtet man die erhaltenen TD-Spektren, so erkennt man sofort, dass die Deuterierung des Butadiens auf keiner Oberfläche vollständig abläuft. Vielmehr desorbiert in allen Fällen eine große Menge des unveränderten Edukts ( $m/e = 54$ ). Die Maxima der Butadien-Desorption finden sich abhängig von der Präparationstemperatur bei ca. 120 und 140 K, was nach der Näherungsgleichung von Redhead (s. Gl. 2.18 und [26]) auf eine Aktivierungsenergie der Desorption von 30 bzw. 35 kJ/mol schließen lässt. Diese Werte sind typisch für eine Desorption aus der Butadien-Multilage heraus [89]. Mit steigender Golddiffusion in die Oberfläche wird der zuvor dominante Peak bei 140 K zunehmend schwächer und verschwindet auf den goldarmen Oberflächen nach Erwärmung auf 950 und 1050 K vollständig zugunsten des Peaks bei 120 K. Die Tatsache, dass zunächst zwei Peaks vorhanden sind, zeigt den Einfluss verschiedener Adsorptionsplätze auf den Goldfilmen selbst auf die Butadien-Multilage. Auf den Oberflächen, welche auf 650 bis 850 K erwärmt wurden und demnach eine gute „Durchmischung“ von Au- und Pd-Atomen in der obersten Lage besitzen sollten, können zusätzlich breite Desorptions-Peaks zwischen 200 und 300 K detektiert werden, die von nicht abreagiertem Butadien aus der Monolage herrühren. Die Bildung von Buten kann lediglich auf den stärker erwärmten Oberflächen in signifikanter Menge beobachtet werden, wobei das Desorptionsmaximum zwischen 280 K ( $T_{\text{Präparation}} = 850 \text{ K}$ ) und 250 K ( $T_{\text{Präparation}} = 1050 \text{ K}$ ) liegt. Daraus kann eine Abnahme der Desorptionsenergie von 72 auf 64 kJ/mol errechnet werden. Der geschlossene Goldfilm weist im Gegensatz zu den stärker palladiumhaltigen Oberflächen keine nennenswerte Aktivität auf. Eine signifikante Butanbildung wiederum kann auf keiner der untersuchten Oberflächen gemessen werden. Durch Integration der Fläche unterhalb der Desorptions-Peaks kann eine gewisse Quantifizierung der Reaktionsprodukte und damit ein Vergleich der katalytischen Aktivität und Selektivität zwischen den einzelnen Au-Pd-Oberflächen vorgenommen werden. Dies ist in Abb. 4.29 dargestellt.

## 4 Gold auf Platin- und Palladium-Oberflächen



Man erkennt deutlich den positiven Einfluss geringer Goldmengen auf die katalytischen Eigenschaften des Palladiums. Die Buten-Ausbeute der auf 950 K erwärmten Probe übertrifft die der goldfreien Oberfläche um mehr als das Doppelte. Der gebildete Butan-Anteil steigt zwar ebenfalls von ca. 0,7 auf 1,5 % an, das Verhältnis zwischen Buten und Butan bleibt jedoch quasi unverändert. Eine schwach goldhaltige Au-Pd-Legierungsoberfläche weist demnach eine deutlich höhere katalytische Aktivität auf als das reine Palladium - und das bei vergleichbarer Selektivität. Wie die zuvor diskutierten Studien der Golddiffusion in die Pd(111)-Oberfläche gezeigt haben, beträgt der Goldanteil bei dieser Temperatur gerade noch ca. 4 % der Ausgangsmenge (s. Abb. 4.19). Man kann also von vereinzelt Goldatomen in einer Palladium-Matrix sprechen. Mit steigendem Goldgehalt nimmt die Aktivität der Oberfläche wiederum sehr stark ab.



#### **4 Gold auf Platin- und Palladium-Oberflächen**

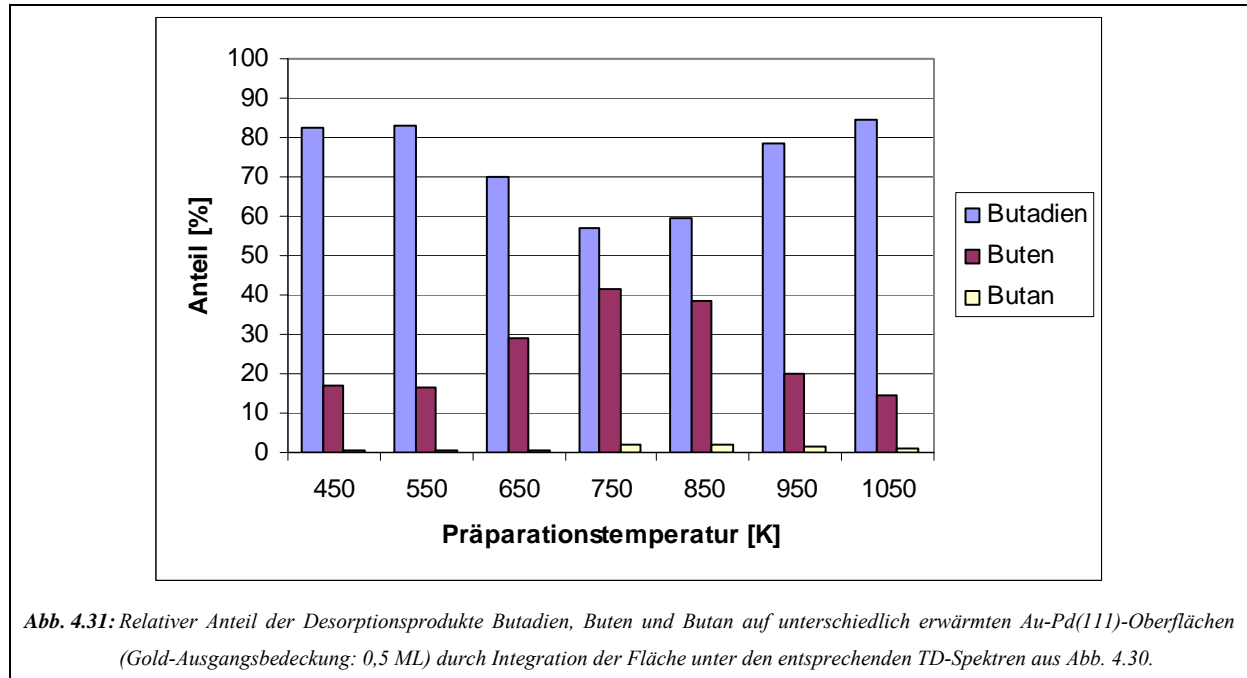
---

Um dies zu verifizieren, wurden zusätzlich noch weitere Messungen unter vergleichbaren Bedingungen mit einer deutlich geringeren Ausgangsbedeckung an abgeschiedenem Gold auf Pd(111) durchgeführt. Bei der gewählten Submonolagenbedeckung (ca. 0,5 ML) sind freie Reaktionsplätze in Form von Palladiumatomen bereits vor dem Einsetzen der Golddiffusion vorhanden, so dass eine gewisse Reaktivität bereits bei den schwach erwärmten Goldfilmen zu erwarten ist. Dies kann auch in den TD-Spektren in Abb. 4.30 beobachtet werden. Auf den nicht legierten Au-Pd-Oberflächen verläuft die Buten-Desorption in einem weiten Temperaturbereich mit einem schwachen Maximum bei ca. 290 K. Der Buten-Peak wird mit zunehmender Legierungsbildung jedoch schärfer und verschiebt kontinuierlich zu niedrigerer Temperatur bis hin zu ca. 240 K nach Abschluss des Diffusionsprozesses in die Oberfläche bei 1050 K. Somit kann nach Redhead mit zunehmender Präparationstemperatur eine Abnahme der Desorptionsenergie des Butens von 74 auf 61 kJ/mol festgehalten werden. Die Bildung von Butan ist auch bei diesem Experiment sehr schwach, allerdings kann bei genauer Betrachtung der Spektren ein schwacher Peak bei ca. 260 K detektiert werden, was nach Redhead einer Energie von 66 kJ/mol entspricht. Trotz der im Vergleich zu den Messungen auf den dickeren Goldfilmen höheren Aktivität verläuft auch hier die Umsetzung des Edukts keineswegs vollständig, wie der in allen Fällen intensive Butadien-Peak eindeutig zeigt. Dessen Maximum liegt auf der nicht legierten Oberfläche bei ca. 140 K ( $E_{\text{Desorption}} = 35$  kJ/mol) und durchläuft ein Temperaturminimum von ca. 125 K ( $E_{\text{Desorption}} = 31$  kJ/mol) auf der bei 850 K präparierten Oberfläche. Bei noch höheren Präparationstemperaturen steigt dieses überraschenderweise wieder leicht an und liegt mit ca. 130 K ( $E_{\text{Desorption}} = 32$  kJ/mol) nach Abschluss der Golddiffusion bei 1050 K um 10 K höher als auf der reinen Pd(111)-Oberfläche [89]. Dies entspricht einer Abnahme der Desorptionsenergie um ca. 2 kJ/mol. Dass es sich hierbei tatsächlich um einen elektronischen Effekt der sich unter diesen Bedingungen in den tieferen Substratlagen befindlichen Goldatome auf das Palladium an der Oberfläche handelt, kann dabei nicht ausgeschlossen werden. Da sich die Lage des Peaks aber am unteren Ende der Temperaturrampe befindet, in dem die Heizrate noch nicht perfekt konstant ist, könnte es sich auch um eine Messungenauigkeit handeln.

Betrachtet man die in Abb. 4.31 dargestellte relative Verteilung der Desorptionsprodukte Butadien, Buten und Butan, so lässt sich auch hier ein positiver Einfluss des Goldes auf die Reaktivität der Palladium-Oberfläche feststellen. Die höchste Buten-Entwicklung kann auf den bei 750 und 850 K präparierten Au-Pd-Legierungsoberflächen gemessen werden, welche annähernd dreimal so hoch ausfällt wie auf der goldfreien Pd(111)-Oberfläche. Diese wiederum weist eine vergleichbare Aktivität auf wie die goldfreien Bereiche der nicht

#### 4 Gold auf Platin- und Palladium-Oberflächen

legierten Oberflächen bei niedrigen Präparationstemperaturen. Demnach ist bei diesem Gold-Bedeckungsgrad auch ohne Golddiffusion noch immer eine ausreichende Anzahl aktiver Palladiumzentren vorhanden, um die Aktivität nicht nennenswert einzuschränken.



Auch wenn für die in diesem Experiment verwendete Submonolagenbedeckung keine quantitative Bestimmung der bei verschiedenen Temperaturen an der Oberfläche verbliebenen Goldmenge durchgeführt wurde, kann davon ausgegangen werden, dass diese nach der Erwärmung auf 750 bzw. 850 K ebenfalls im Bereich der aktivsten Oberfläche aus dem Au-Multilagenexperiment (s. Abb. 4.29 nach Erwärmung des 3 ML dicken Goldfilms auf 950 K) oder sogar noch darunter liegt. Aus der Literatur ist bekannt, dass die Golddiffusion in den Palladium-Festkörper mit steigender Bedeckung erst bei höheren Temperaturen abläuft [59]. Interessant ist auch hier wieder ein Blick auf das Verhältnis von Buten zum unerwünschten Endprodukt Butan. Dieses ist auf der aktivsten Legierungsoberfläche sogar noch günstiger als im Vergleich zur goldfreien Oberfläche, obwohl die Gesamtausbeute an Butan von ca. 1 % auf 2 % ansteigt. Im Falle der noch unlegierten Oberflächen nach einer Präparation bei 450 bzw. 550 K steigt dieses gar noch weiter an.

Als Fazit aus den beiden Messserien kann somit festgehalten werden, dass die Legierung der Pd(111)-Oberfläche mit geringen Goldmengen im niedrigen einstelligen Prozentbereich eine signifikante Steigerung der Buten-Bildung bei der Deuterierung bzw. Hydrierung von Butadien bewirkt, ohne eine Verschlechterung des Buten/Butan-Verhältnisses mit sich zu bringen. Das Aufbringen von ca. 0,5 ML Gold ohne eine Erwärmung der Probe wiederum

## 4 Gold auf Platin- und Palladium-Oberflächen

zeigt eine messbare Verbesserung des Buten/Butan-Verhältnisses bei vergleichbarer Reaktivität wie reines Pd(111).

Ein weiterer wichtiger Faktor für die Beurteilung eines Katalysators ist neben Reaktivität und Selektivität auch dessen Lebensdauer. Diese wird in vielen Fällen durch die Kontamination der aktiven Zentren mit Produkten aus unerwünschten Nebenreaktionen bestimmt. Bei der Hydrierung von Butadien kann ein Zerfall des Edukts zu Wasserstoff und Kohlenstoff beobachtet werden, wobei letzterer für eine Verkokung der Oberfläche und eine damit verbundene Reaktivitätsabnahme sorgt. Die quantitative Bestimmung des Grads der Kontamination einer Oberfläche erfolgt üblicherweise über das Verhältnis der relativen Intensitäten von Oberflächen- und Adsorbatelementen im Rahmen von AES-Messungen oder indirekt über die Detektierung zusätzlich gebildeter gasförmiger Produkte. Beide Methoden sind für die Untersuchung der Verkokung von palladiumhaltigen Oberflächen jedoch nicht sonderlich geeignet. Zum einen liegt das charakteristische Auger-Signal von Kohlenstoff mit einer Energie von 271 eV im Bereich des für Palladium typischen Signal-Triplets und zum anderen ist Palladium bekanntermaßen ein äußerst potenter Wasserstoffspeicher (s. Kapitel 4.1.3). Dies macht eine quantitative Bestimmung des beim Zerfall von Butadien entstehenden Wasserstoffs sehr ungenau. Ein Ausweg aus diesem Dilemma besteht in der über UPS leicht zugänglichen Messung der Austrittsarbeit von Oberflächen, welche bereits durch geringe Mengen von Kohlenstoff spürbar erniedrigt wird. Studien der Zersetzung von Ethen auf Ru(001) haben beispielsweise gezeigt, dass die Austrittsarbeitsänderung linear zur Kohlenstoffbedeckung verläuft, solange nicht der Bereich der Sättigung erreicht wird [92]. Diese lineare Abhängigkeit kann auch als Maß für die Verkokung der Oberfläche durch die Zersetzung von Butadien auf dem System Au-Pd(111) herangezogen werden.

Oberfläche	$\Delta \Phi$	Kontamination	Umsatz
reines Pd	0,75 eV	1,0	1,0
Au (450 K)	0,46 eV	0,63	1,1
Au (550 K)	0,51 eV	0,68	1,1
Au (650 K)	0,54 eV	0,72	2,0
Au (750 K)	0,58 eV	0,77	2,8
Au (850 K)	0,71 eV	0,95	2,6
Au (950 K)	0,75 eV	1,0	1,4
Au (1050 K)	0,75 eV	1,0	1,0

Tab. 4.2: Differenz der Austrittsarbeiten vor und nach erfolgter Deuterierung von Butadien auf einem 0,5 ML dicken Goldfilm auf Pd(111), welcher zuvor auf die angegebenen Temperaturen erwärmt wurde. Der Grad der Kontamination mit Kohlenstoff sowie der gemessene Umsatz von Butadien zu Buten sind relativ zu reinem Pd(111) angegeben.

## **4 Gold auf Platin- und Palladium-Oberflächen**

---

Wie Tab 4.2 zu entnehmen ist, nimmt die Differenz der Austrittsarbeiten der verschiedenen Oberflächen, jeweils gemessen vor der Dosierung der Edukte und nach erfolgter Desorption der entsprechenden Produkte, mit zunehmendem Goldanteil kontinuierlich ab. Alles in allem zeigt der auf 750 K erwärmte Goldfilm mit einer im Vergleich zu Pd(111) 2,8mal höheren Reaktivität bei einer zugleich um 23 % geringeren Kontaminationsrate die interessantesten Eigenschaften von allen untersuchten Oberflächen. Eine niedrigere Präparationstemperatur verringert die Kohlenstoffbildung zwar weiter, hat im Gegenzug allerdings drastische Einbußen bei der Umsatzrate zur Folge. Oberflächen mit geringerem Goldgehalt zeigen dagegen eine deutlich stärkere Kontamination mit Kohlenstoff bei gleichzeitiger Abnahme der Reaktivität.

Insgesamt lässt sich aus den durchgeführten Untersuchungen zur partiellen Hydrierung bzw. Deuterierung von Butadien auf verschiedenen Au-Pd(111)-Oberflächen klar erkennen, dass geringe Goldmengen im niedrigen einstelligen Prozentbereich unter UHV-Bedingungen zu spürbaren Verbesserungen von gängigen monometallischen Katalysatoren führen können. Im Vergleich zur reinen Pd(111)-Oberfläche zeigt sich sowohl eine Steigerung der Reaktivität als auch eine geringere Kontaminationsneigung, ohne dabei die Selektivität nennenswert zu beeinträchtigen. Ob sich diese interessanten Erkenntnisse auch auf reale Bedingungen (erhöhte Drücke und Reaktionstemperaturen) übertragen lassen können, müssen weitere Untersuchungen zeigen. Ebenfalls sinnvoll wäre die Erforschung des Einflusses von Gold auf die Adsorptionsgeometrie des Butadiens und der möglichen Reaktionsprodukte, was unter anderem mit schwingungsspektroskopischen Methoden wie beispielsweise HREELS geschehen könnte.

### **4.5 Zusammenfassung**

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Abscheidung von Gold auf verschiedenen Platin- und Palladiumoberflächen untersucht und die elektronischen und strukturellen Eigenschaften der gebildeten Oberflächenfilme nach Erwärmung auf verschiedene Temperaturen charakterisiert. Hierbei wurde insbesondere auf UPS-Messungen mit und ohne die Zuhilfenahme von Sondenmolekülen wie Xenon (PAX) und Kohlenmonoxid zurückgegriffen. Auf allen Substraten zeigt sich nach Abscheidung von wenigen Monolagen Gold mit der Erhöhung der Proben temperatur ein spürbarer Ordnungseffekt der obersten Atomlage. Besonders im Falle der Goldabscheidung auf Pt(111) weisen die bei niedrigen Temperaturen (150 K) gebildeten Goldfilme anfänglich einen hohen Defektreichtum auf, der sich durch Erwärmung bis auf



#### **4 Gold auf Platin- und Palladium-Oberflächen**

---

Raumtemperatur spürbar verringert. Bei den untersuchten Palladiumsubstraten ist dieser Effekt nicht so stark ausgeprägt. Eine Erwärmung der Filme auf höhere Temperaturen bewirkt in allen Fällen die Diffusion von Goldatomen in den jeweiligen Festkörper. Aufgrund der unterschiedlichen Mischungseigenschaften von Gold mit Platin und mit Palladium unterscheidet sich das Diffusionsverhalten abhängig vom Substrat deutlich. Für die Bildung einer ungeordneten Au-Pt-Oberflächenlegierung ist eine Temperatur von mindestens 950 K erforderlich, während dies im Falle von Palladium bereits bei 650 K zu beobachten ist. Die Oberflächenorientierung spielt in diesem Zusammenhang nur eine untergeordnete Rolle, wie der Vergleich zwischen Pd(111) und Pd(110) gezeigt hat. In allen Fällen weist eine solche Legierungsphase eine annähernd konstante Zusammensetzung bei Erwärmung um weitere 100 bis 200 K oberhalb der jeweiligen Bildungstemperatur auf. Die vollständige Entfernung des Goldes aus den obersten Atomlagen wird bei ca. 1050 K auf Palladium bzw. 1150 K auf Platin detektiert.

Mit zunehmender Goldmenge kann auf allen untersuchten Substraten eine Verschiebung des d-Bandschwerpunkts der Metalle weg von der Fermi-Kante hin zu höheren Bindungsenergien beobachtet werden, was einen weit reichenden Einfluss auf die Bindungseigenschaften mit diversen Adsorbatmolekülen zur Folge hat. Dies äußert sich unter anderem in der geringeren Neigung der goldreicheren Oberflächen zur Adsorption von Kohlenmonoxid. Auch die katalytischen Eigenschaften werden durch diesen elektronischen Effekt stark beeinflusst. Messungen zur partiellen Hydrierung bzw. Deuterierung von Butadien auf verschiedenen Au-Pd(111)-Oberflächen haben gezeigt, dass geringe Goldmengen im niedrigen einstelligen Prozentbereich eine spürbare Zunahme der Buten-Bildung bewirken, ohne dabei die Selektivität der Reaktion nennenswert zu beeinträchtigen. Im Vergleich zur reinen Pd(111)-Oberfläche kann bei den Au-Pd-Legierungsoberflächen neben der erhöhten Reaktivität auch eine geringere Verkokung der Oberfläche beobachtet werden, was sich positiv auf die Lebensdauer eines solchen Katalysators auswirkt.

Insgesamt haben die im Rahmen dieser Arbeit erzeugten und charakterisierten binären Metalloberflächen eine Vielzahl an interessanten Eigenschaften gezeigt, welche einmal mehr die herausragende Stellung des Goldes im PSE und die damit verbundenen Möglichkeiten zur Entwicklung neuer Katalysatorsysteme unterstreichen.

## Kapitel 5

### Titanoxid auf Pt<sub>3</sub>Ti(111)

Der zweite Themenkomplex, der im Rahmen dieser Dissertation behandelt wird, beschäftigt sich mit der Präparation und Charakterisierung ultradünner Titanoxidfilme auf der (111)-Oberfläche eines Pt<sub>3</sub>Ti-Legierungskristalls. Nach der Präsentation einiger grundlegender Informationen zu Titan und seinen Oxiden sowie zur Pt<sub>3</sub>Ti-Legierung erfolgt zunächst die Charakterisierung der reinen Legierungsoberfläche, wobei auch näher auf den nicht unproblematischen Reinigungsprozess eingegangen wird. Anschließend wird deren Oxidation in Abhängigkeit von der Oxidationstemperatur und der verwendeten Sauerstoffdosis detailliert diskutiert. Hierbei steht besonders die Untersuchung der verschiedenen, mittels LEED identifizierten und durch HREELS-Messungen näher charakterisierten Oxidphasen im Mittelpunkt des Interesses, anhand derer schließlich ein grundlegender Mechanismus für die Oxidation der Pt<sub>3</sub>Ti(111)-Oberfläche postuliert wird. Um einen ersten Eindruck von den katalytischen Eigenschaften des Systems zu erhalten, erfolgt abschließend noch die Behandlung der Adsorption von Kohlenmonoxid sowohl auf der reinen als auch auf der unterschiedlich stark oxidierten Legierungsoberfläche.

### 5.1 Einleitung

Neben den rein metallischen Oberflächen spielen auch Oxidoberflächen eine wichtige Rolle in der Katalysatortechnik. Abgesehen von deren althergebrachten Verwendung als Trägermaterial für katalytisch aktive Metalle gewinnen zunehmend auch deren eigene katalytische Eigenschaften an Bedeutung. Demnach wäre auch im Falle der Oxide ein systematisches Studium der Oberflächeneigenschaften wünschenswert. Hierbei macht aber deren fehlende elektrische Leitfähigkeit häufig Schwierigkeiten. Typische UHV-taugliche Methoden wie LEED oder UPS sind aufgrund von Aufladungseffekten denkbar ungeeignet für die Untersuchung von Isolator-Oberflächen. Einen Ausweg aus dieser Problematik stellt die Untersuchung hinreichend dünner Oxidfilme im Bereich von wenigen Monolagen auf leitenden Substraten dar. Der erste logische Ansatz besteht somit in der kontrollierten Oxidation von reinen Metalloberflächen. Wegen der zumeist hohen Bildungsenthalpien von Oxiden der reaktiveren Metalle wie beispielsweise Titan oder Aluminium ist eine solche Kontrolle jedoch selbst unter UHV-Bedingungen häufig nur schwer zu realisieren. Erfolgversprechender ist in solchen Fällen die Oxidation von weniger reaktiven intermetallischen Legierungsoberflächen. Durch eine geschickte Wahl des Substrats kann somit mit vergleichsweise geringem Aufwand ein Modellsystem geschaffen werden, welches sich in seinen elektronischen und morphologischen Eigenschaften nur wenig von einer idealen Oxidoberfläche des reinen Metalls unterscheidet. Für die Untersuchung des in vielerlei Hinsicht bedeutsamen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hat sich beispielsweise die im Cu<sub>3</sub>Au-Typ kristallisierende Ni<sub>3</sub>Al-Legierung als geeignetes Modellsubstrat erwiesen, insbesondere die Ni<sub>3</sub>Al(111)-Oberfläche [95]. Hierauf konnten atomar dünne und hochgradig geordnete Oxidfilme erzeugt werden, deren elektronische Bandstruktur sich dennoch nur wenig von der des reinen Volumenoxids unterscheidet [96]. Ein ähnlicher Weg soll im Rahmen dieser Arbeit auch für die Darstellung von Titanoxid-Oberflächen beschritten werden. Hierbei kommt mit der Pt<sub>3</sub>Ti-Legierung als Modellsubstrat eine dem Ni<sub>3</sub>Al strukturell eng verwandte intermetallische Phase zum Einsatz, welche aufgrund der hohen freien Standardbildungsenthalpie von -341,8 kJ/mol eine im Vergleich zu reinem Titan merklich reduzierte Reaktivität aufweist [97]. Wegen der großen Elektronegativitätsdifferenz zwischen Platin und Titan kann bei der kontrollierten Oxidation durch Sauerstoffexposition unter UHV-Bedingungen von einer ausschließlichen Beteiligung des Titans am Oxidationsprozess und damit einer Bildung von reinem Titanoxid an der Oberfläche ausgegangen werden.

Das verwendete Substrat ist aber nicht nur als Modellsystem für Oxidfilme interessant, sondern gilt auch als potentieller Kandidat für die Untersuchung des so genannten SMSI-Effekts („Strong Metal Support Interaction“). Der Begriff geht auf frühe Arbeiten von Tauster et al. zurück, die bei der Untersuchung von Platinclustern auf reduziertem TiO<sub>2</sub> feststellten, dass sich die Adsorptionseigenschaften des abgeschiedenen Metalls gegenüber molekularem Wasserstoff und Kohlenmonoxid je nach Präparation deutlich von denen des reinen Metalls unterscheiden [98]. Insgesamt nimmt die Neigung zur Adsorption mit zunehmender Präparationstemperatur des Systems deutlich ab. Über die Ursache dieses Effekts, dessen Verständnis einen Schlüssel für die Entwicklung hochgradig spezialisierter Katalysatoren bereitstellen könnte, herrscht bislang allerdings noch keine absolute Klarheit. Neben der gängigsten Erklärung, dass die Migration von TiO<sub>x</sub>-Spezies auf die deponierten Metallcluster für eine teilweise Blockierung von verschiedenen Adsorptionsplätzen sorgt [99, 100], werden auch „charge transfer“-Effekte zwischen den beteiligten Metallen [101-103] sowie die Ausbildung von kovalenten Pt-Ti-Bindungen [104] als Auslöser für den SMSI-Effekt in Betracht gezogen.

Nicht zuletzt aufgrund dieses Effekts existiert bereits eine Vielzahl von Untersuchungen an binären Pt-Ti-Systemen unter UHV-Bedingungen. Schwerpunktmäßig können diese grob in zwei verschiedene Klassen eingeteilt werden: Neben der Gasphasenabscheidung sowohl von reinem Titan [105] als auch von in situ gebildetem Titanoxid [106-111] auf Platinoberflächen wurden auch geordnete Legierungsoberflächen gründlich untersucht [104, 112-124].

Bei der Untersuchung der Abscheidung von reinem Titan auf Pt(111) mittels STM, UPS und XPS beobachteten Ringler et al. eine Legierungsbildung zwischen beiden Metallen bereits bei überraschend niedrigen Temperaturen von weniger als 800 K, welche sich unter anderem im Auftreten einer für eine Pt<sub>3</sub>Ti(111)-Oberfläche charakteristischen p(2x2)-Überstruktur äußerte [105]. Dies unterstreicht die hohe Stabilität dieser Legierungsphase. Auch die Abscheidung von Titanoxidfilmen auf Platinoberflächen zeigt bemerkenswerte Übereinstimmungen mit der Oxidation der Bulk-Legierungsoberfläche, wie im späteren Verlauf dieses Kapitels noch deutlich werden wird. Hierzu soll besonders auf die umfangreichen Arbeiten von Sedona et al. verwiesen werden, die mittels STM, LEED und XPS-Messungen insgesamt sechs verschiedene Oxidphasen identifizieren und charakterisieren konnten [111]. Deren Struktur und Zusammensetzung ist stark abhängig von den verwendeten Präparationsbedingungen und variiert von Submonolagenbedeckungen mit TiO-artigen Inseln bis hin zu mehreren Atomlagen dicken TiO<sub>2</sub>-Filmen. In allen Fällen liegt jedoch eine ausgeprägte langreichweitige Ordnung vor. Bei den Arbeiten an Pt<sub>3</sub>Ti-Festkörperoberflächen hat die Gruppe um Bardi et al.

in den 80er Jahren des vergangenen Jahrhunderts bedeutende Pionierarbeit geleistet. So führten Untersuchungen an der (111)- und (110)-Oberfläche mittels AES und LEED zu der Erkenntnis, dass die Exposition von Sauerstoff unter UHV-Bedingungen bei 600 K und einem Sauerstoffpartialdruck von ca.  $10^{-7}$  mbar zunächst zum Wachstum einer TiO-Oxidmonolage führt, die bei höheren Dosen in eine Multilage mit TiO<sub>1,2</sub>-Stöchiometrie übergeht [112, 113, 115]. Eine vollständige Oxidation zu TiO<sub>2</sub> wird aufgrund der hohen Stabilität der Legierung erst bei sehr hohen Temperaturen um 1300 K und Sauerstoffpartialdrücken im Atmosphärenbereich erreicht. Weiterhin wurde auch die Adsorption von Kohlenmonoxid und Wasserstoff auf reinem Pt<sub>3</sub>Ti(111) von Bardi et al. untersucht [112]. Während die Adsorption bzw. Desorption von Wasserstoff nicht explizit nachgewiesen werden konnte, zeigten TDS- und XPS-Messungen neben großen Mengen an intakt adsorbiertem CO auch Hinweise auf eine teilweise erfolgte Dissoziation auf der Oberfläche bei Raumtemperatur. Dies lässt auf eine von der Festkörperstruktur abgeleitete Oberflächenterminierung der hexagonalen (111)-Schnittfläche mit 75 % Platin- und 25 % Titananteil schließen, da eine Dissoziation des Moleküls ausschließlich auf den Titanatomen erwartet werden sollte [125]. Zudem zeigt die auf Pt<sub>3</sub>Ti mögliche CO-Adsorption selbst bei Raumtemperatur ebenfalls, dass die von Tauster et al. gemachten und mit dem SMSI-Effekt erklärten Beobachtungen [98] wohl nicht primär durch eine Legierungsbildung erklärt werden können. Für die Adsorption von CO auf Pt<sub>3</sub>Ti(111) existieren ferner auch theoretische Studien, die eine deutliche Bevorzugung der Bindung des Moleküls mit den Titanatomen an der Oberfläche liefern [119]. Die Frage nach der Oberflächenterminierung ist dennoch bis dato noch nicht eindeutig geklärt. Neben der vom Festkörper abgeleiteten Struktur wird auch das Vorhandensein einer reinen Platinlage an der Oberfläche, gefolgt von einer titanreicheren zweiten Lage, in der Literatur diskutiert. Paul et al. beispielsweise fanden bei Untersuchungen mit TDS, XPS, EELS und ISS keinerlei Hinweise auf eine CO-Dissoziation [120]. Vielmehr deuteten sie die starke Ähnlichkeit der CO-TD-Spektren mit denen auf einer Pt(111)-Oberfläche durch eine reine Platinterminierung der obersten Lage. Die Ausbildung einer Titanoxidschicht unter Sauerstoffexposition bei Temperaturen oberhalb von 650 K wird durch eine unter diesen Bedingungen erfolgende Titansegregation an die Oberfläche ermöglicht. Die These einer reinen Platinterminierung erscheint jedoch eher unwahrscheinlich, nicht nur angesichts der von beiden Gruppen beobachteten p(2x2)-Überstruktur der Legierung, welche wegen der nicht perfekten Oberflächensensitivität der verwendeten LEED-Methode nicht unbedingt die Situation in der äußersten Atomlage widerspiegeln muss. Auch einige theoretische Überlegungen zur Oberflächenanreicherung von einzelnen Elementen in Legierungsphasen sprechen dagegen.

## 5 Titanoxid auf Pt<sub>3</sub>Ti(111)

---

So kann gezeigt werden [126, 127], dass der Grad einer solchen Anreicherung mit einem dimensionslosen Faktor  $\Delta$  korreliert, welcher folgendermaßen definiert ist:

$$\Delta = \left| \frac{U_{AA} - U_{BB}}{U_{AA} + U_{BB} - 2U_{AB}} \right| \quad \text{Gl. 5.1}$$

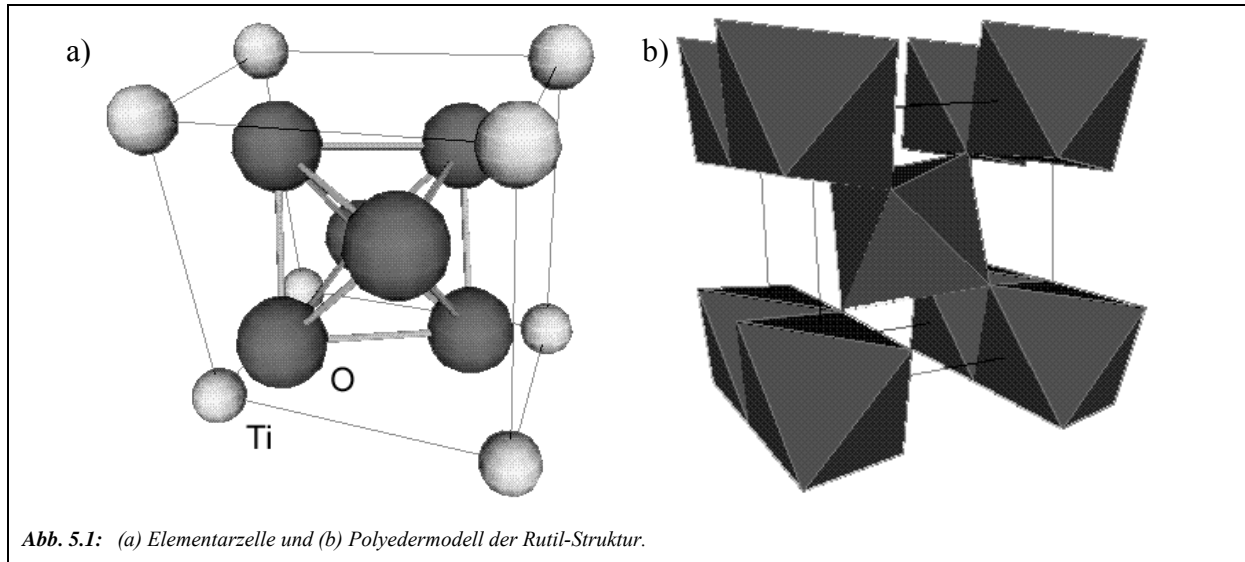
$U$  bezeichnet hierbei die Paarenergie der jeweiligen Komponenten  $A$  und  $B$  einer binären Legierung. Ganz allgemein weist ein niedriger  $\Delta$ -Wert auf eine geringe Neigung zur Oberflächenanreicherung einer Komponente in einer Legierung hin. Ausgehend von den Sublimationsenthalpien von 93,7 und 78,7 kJ/mol für Platin bzw. Titan [128] und einer Bildungsenthalpie von 114,6 kJ/mol für Pt<sub>3</sub>Ti [97] lässt sich für die betrachtete Legierungsphase ein  $\Delta$ -Wert von 0,26 errechnen. Im Vergleich zu anderen isostrukturellen Verbindungen wie Pt<sub>3</sub>Sn ( $\Delta = 1,44$ ) oder Au<sub>3</sub>Cu ( $\Delta = 1,37$ ) erhält man somit einen sehr niedrigen  $\Delta$ -Wert, für den keine nennenswerte Segregationsneigung zu erwarten ist [127]. Dies trifft zumindest für einen Temperaturbereich zu, in dem noch keine thermisch bedingte Auflösung der Gitterstruktur einsetzt. Für Pt<sub>3</sub>Ti kann diese kritische Temperatur auf über 1800 K geschätzt werden [112], was deutlich oberhalb der verwendeten Präparationstemperaturen liegt, welche sowohl in den zuvor genannten Studien als auch im Rahmen dieser Arbeit zum Einsatz kamen. Auch wenn somit eine von der Festkörperstruktur abgeleitete, gemischte Pt-Ti-Terminierung der für katalytische Zwecke entscheidenden äußersten Atomlage von Pt<sub>3</sub>Ti(111) sehr wahrscheinlich ist, fehlt jedoch noch immer der letzte experimentelle Beweis hierfür.

### 5.1.1 Das Element Titan

Titan besitzt die atomare Elektronenkonfiguration [Ar]3d<sup>2</sup>4s<sup>2</sup> und gehört mit der Ordnungsnummer 22 zur 4. Gruppe des Periodensystems. Das silbern glänzende, duktile und gut schmiedbare Metall besitzt einen Schmelz- und Siedepunkt von 1940 bzw. 3558 K [23]. Unter Normalbedingungen kristallisiert es in der hexagonal dichtesten Packung ( $\alpha$ -Ti) und oberhalb von 1155,5 K kubisch innenzentriert ( $\beta$ -Ti). Sein geringes Atomgewicht von 47,88 g/mol und seine geringe Dichte von 4,506 g/cm<sup>3</sup> machen das Leichtmetall zusammen mit seinen chemischen Eigenschaften zu einem der begehrtesten Werkstoffe überhaupt. Die Verwendung reicht über den Flugzeug- und Schiffbau bis hin zur Entwicklung von Prothesen in der Medizin. Obwohl es in der Erdkruste häufiger vorhanden ist als wohlbekanntere

## 5 Titanoxid auf Pt<sub>3</sub>Ti(111)

Elemente wie Kohlenstoff oder Stickstoff, stellt seine effiziente Anreicherung wegen des hohen Verteilungsgrades eine ständige Herausforderung dar. Aufgrund der großen Affinität zu Sauerstoff ( $\Delta H_f(\text{TiO}_2) = 945 \text{ kJ/mol}$ ) kommt Titan in der Natur nahezu ausschließlich in Form seiner Oxide vor. Die Darstellung des reinen Metalls erfolgt wegen der Bildung von stabilen Carbiden nicht direkt durch Reduktion der Oxide mit Kohlenstoff, sondern über den Umweg des Titan-tetrachlorids, woraus es im Allgemeinen entweder elektrolytisch oder durch Umsetzung mit Magnesium oder Natrium gewonnen wird. Mit einer Pauling-Elektro negativität von 1,5 gehört Titan zu den unedlen Metallen und verhält sich entsprechend reaktiv. Dennoch besticht es durch eine hohe Korrosionsbeständigkeit gegenüber Luft und Wasser, was durch die Passivierung in Form einer äußerst dünnen und dichten Oxidschicht bedingt wird. In fein verteiltem Zustand ist es dagegen sogar pyrophor. In einer Vielzahl an chemischen Verbindungen bevorzugt Titan die höchstmögliche Oxidationsstufe +IV (z.B.  $\text{TiCl}_4$  und  $\text{TiO}_2$ ). Durch die formale Abgabe der beiden s- und d-Elektronen nimmt das vierwertige Titan dabei eine stabile Edelgaskonfiguration ein. Weiterhin sind aber auch viele Verbindungen mit der Oxidationsstufe + III (z.B.  $\text{TiCl}_3$  und  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ) sowie +II (z.B.  $\text{TiCl}_2$  und  $\text{TiO}$ ) bekannt.

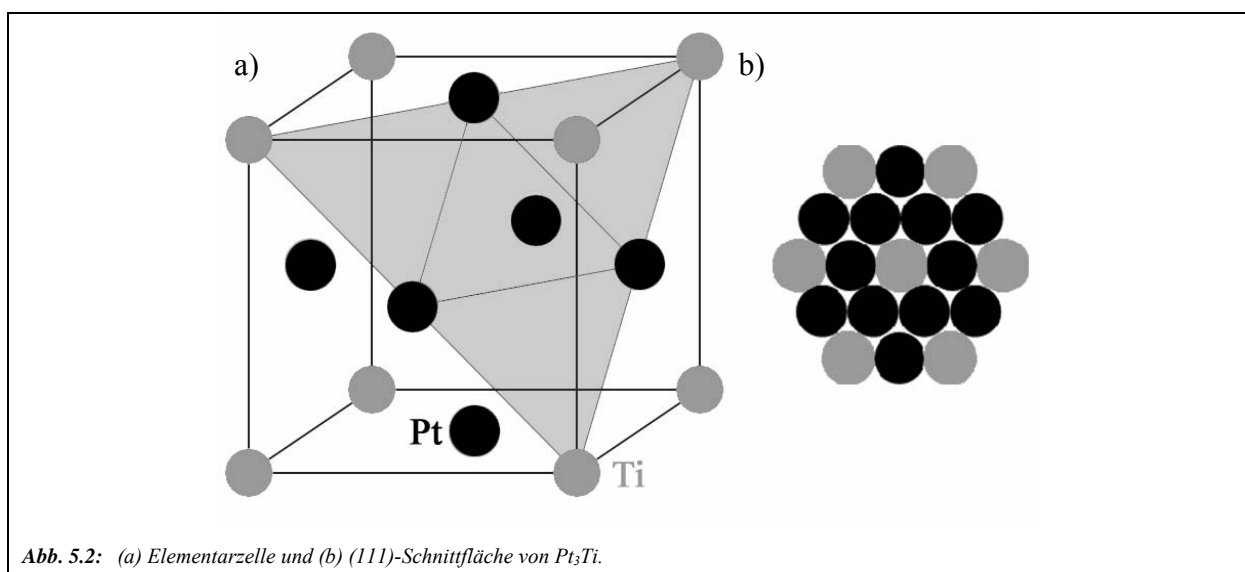


Von den Oxiden ist insbesondere das  $\text{TiO}_2$  von Bedeutung. Hiervon sind drei verschiedene Modifikationen bekannt, welche allesamt durch ihre leuchtend weiße Färbung hervorstechen und daher auch als Farbpigmente Verwendung finden. Die häufigste und thermodynamisch stabile Form ist das *Rutil*, welches als eine leicht verzerrte hexagonal dichteste Packung von  $\text{O}^{2-}$ -Anionen beschrieben werden kann, deren Oktaederlücken derart zur Hälfte mit  $\text{Ti}^{4+}$ -Kationen gefüllt sind, dass diese ihrerseits eine raumzentrierte tetragonale Elementarzelle

formen. Hieraus ergeben sich lange Ketten von kantenverknüpften TiO<sub>6</sub>-Oktaedern, die untereinander über die Ecken zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft sind. Anders als dem Rutil liegt den anderen beiden TiO<sub>2</sub>-Modifikationen *Brookit* und *Anatas* eine kubisch dichteste Sauerstoffpackung zugrunde, deren Oktaederlücken derart zur Hälfte gefüllt sind, dass jeder TiO<sub>6</sub>-Oktaeder über drei (Brookit) bzw. vier Kanten (Anatas) mit weiteren Oktaedern verknüpft ist. Brookit und Anatas sind lediglich metastabil und wandeln sich beim Erhitzen in Rutil um. Von den sauerstoffärmeren Oxiden besitzt das schwarz gefärbte Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eine Korundstruktur, während das bronzefarbene TiO im NaCl-Typ kristallisiert. Weiterhin sind diverse Suboxide wie Ti<sub>2</sub>O, Ti<sub>3</sub>O und Ti<sub>6</sub>O bekannt, wobei der Sauerstoff in Lücken in der hexagonal dichten Packung des Titans sitzt, sowie eine Vielzahl an Magnéli-Phasen Ti<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub> mit Scherstruktur.

### 5.1.2 Die Pt<sub>3</sub>Ti-Legierung

Bei Pt<sub>3</sub>Ti handelt es sich um eine geordnete intermetallische Legierung mit einem hohen Schmelzpunkt von 2213 K, welche im so genannten Cu<sub>3</sub>Au-Typ kristallisiert [23]. Dieser Strukturtyp ist ein Beispiel für eine geordnete Form einer substitutionellen festen Lösung, für die es viele Beispiele unter den binären Nebengruppen-Metalllegierungen gibt. Hierbei werden einzelne Atome eines Metallgitters durch Atome eines anderen Metalls ersetzt, ohne dass dies gravierende Auswirkungen auf die Kristallstruktur hat. Bei sich um weniger als 15 % voneinander unterscheidenden Atomradien der beteiligten Metalle ist eine vollständige Mischbarkeit der beiden Atomsorten möglich.





## 5 Titanoxid auf Pt<sub>3</sub>Ti(111)

Im Falle des Pt<sub>3</sub>Ti wird ein Viertel der Atome im kubisch dichtesten Metallgitter des Platins derart durch Titan ersetzt, dass letzteres ausschließlich von Platinatomen koordiniert wird. Demnach erhält man für die (111)-Schnittfläche eines Pt<sub>3</sub>Ti-Einkristalls ohne Berücksichtigung von möglichen Segregationseffekten (s. die zuvor diskutierte Terminierungsproblematik) geometrisch eine hexagonale Atomanordnung mit vollständig voneinander isolierten Titanatomen. Wie Abb. 5.2b zu entnehmen ist, weist die (111)-Fläche somit alternierend gemischte Reihen von Platin und Titanatomen im Verhältnis 1:1 sowie reine Platinreihen auf. Die Gitterkonstante beträgt 3,906 Å und weicht somit nur um 0,4 % von der einer reinen Pt(111)-Oberfläche ab. Der interatomare Abstand beträgt 2,76 Å. Die Pt<sub>3</sub>Ti-Legierung zeichnet sich durch eine überraschend hohe Stabilität aus ( $\Delta G_f^0 = -341,8$  kJ/mol), welche durch eine starke Wechselwirkung zwischen den d-Orbitalen der beiden Elemente bedingt wird [128].

### 5.1.3 Präparation und Charakterisierung der Pt<sub>3</sub>Ti(111)-Oberfläche

Bei der verwendeten Pt<sub>3</sub>Ti(111)-Probe handelt es sich um einen quasi „fabrikneuen“ Einkristall, der in einem komplizierten Verfahren von der Firma Matek gefertigt wurde. Dementsprechend aufwendig gestaltete sich auch der erste Reinigungsprozess, der sich über einen Zeitraum von mehreren Wochen erstreckte.

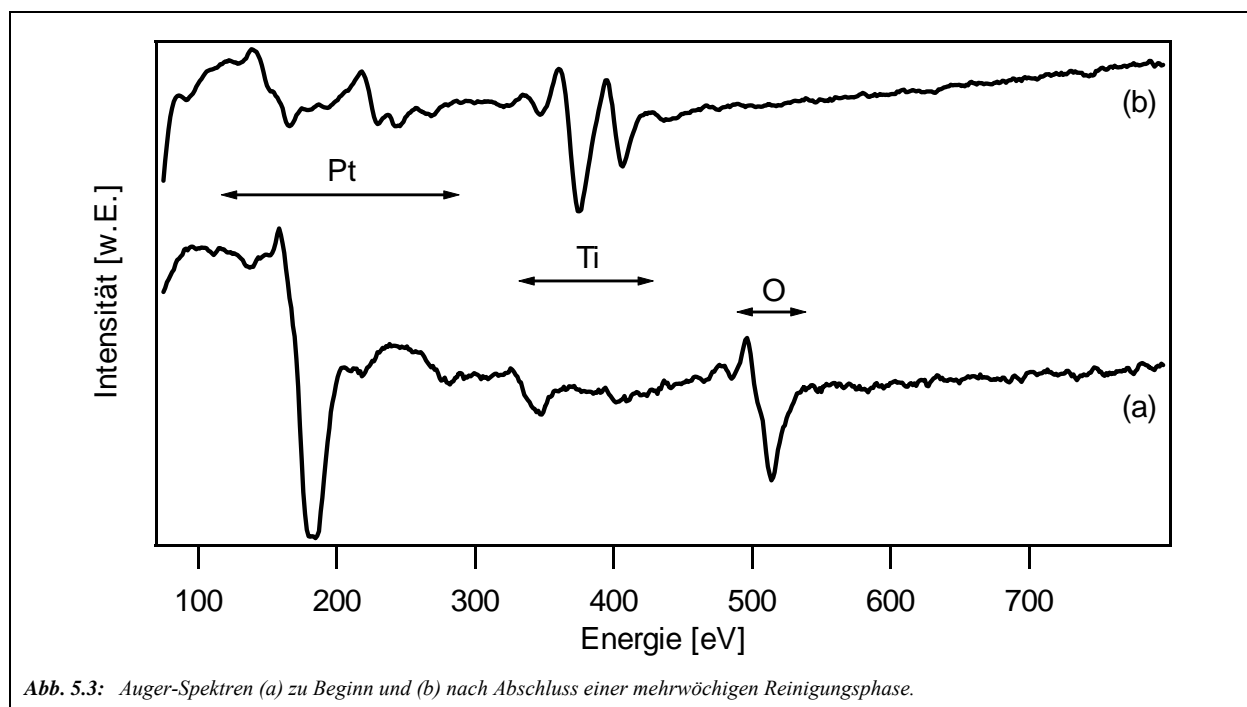
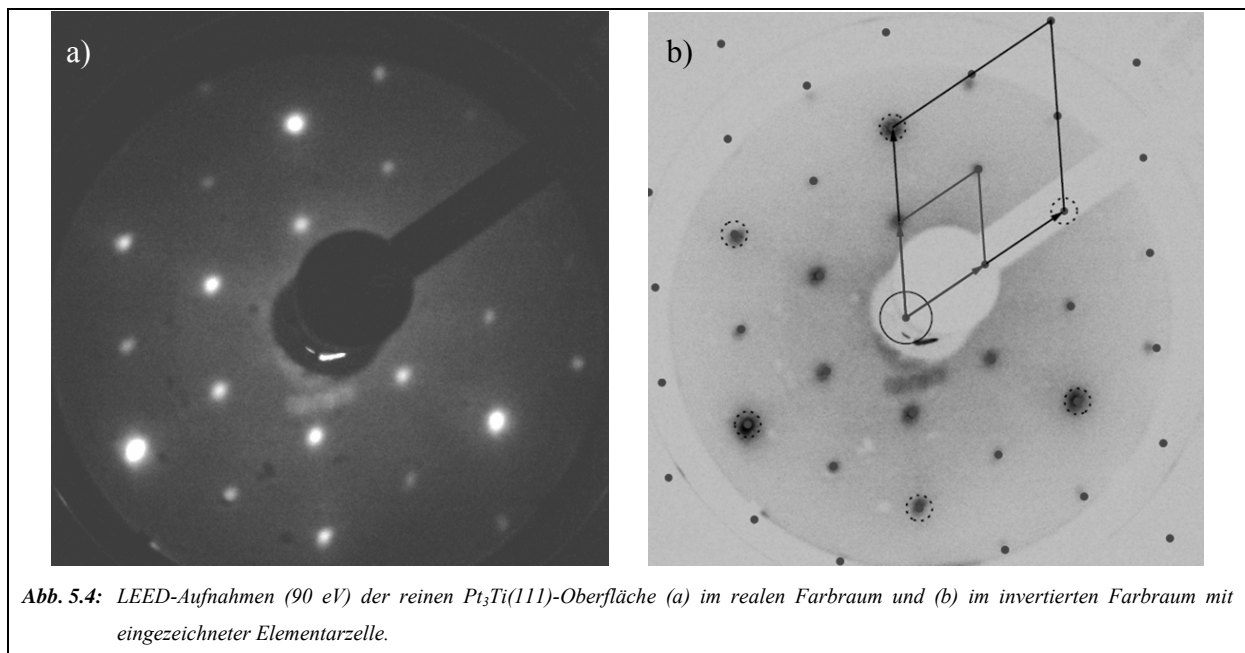


Abb. 5.3: Auger-Spektren (a) zu Beginn und (b) nach Abschluss einer mehrwöchigen Reinigungsphase.

## 5 Titanoxid auf Pt<sub>3</sub>Ti(111)

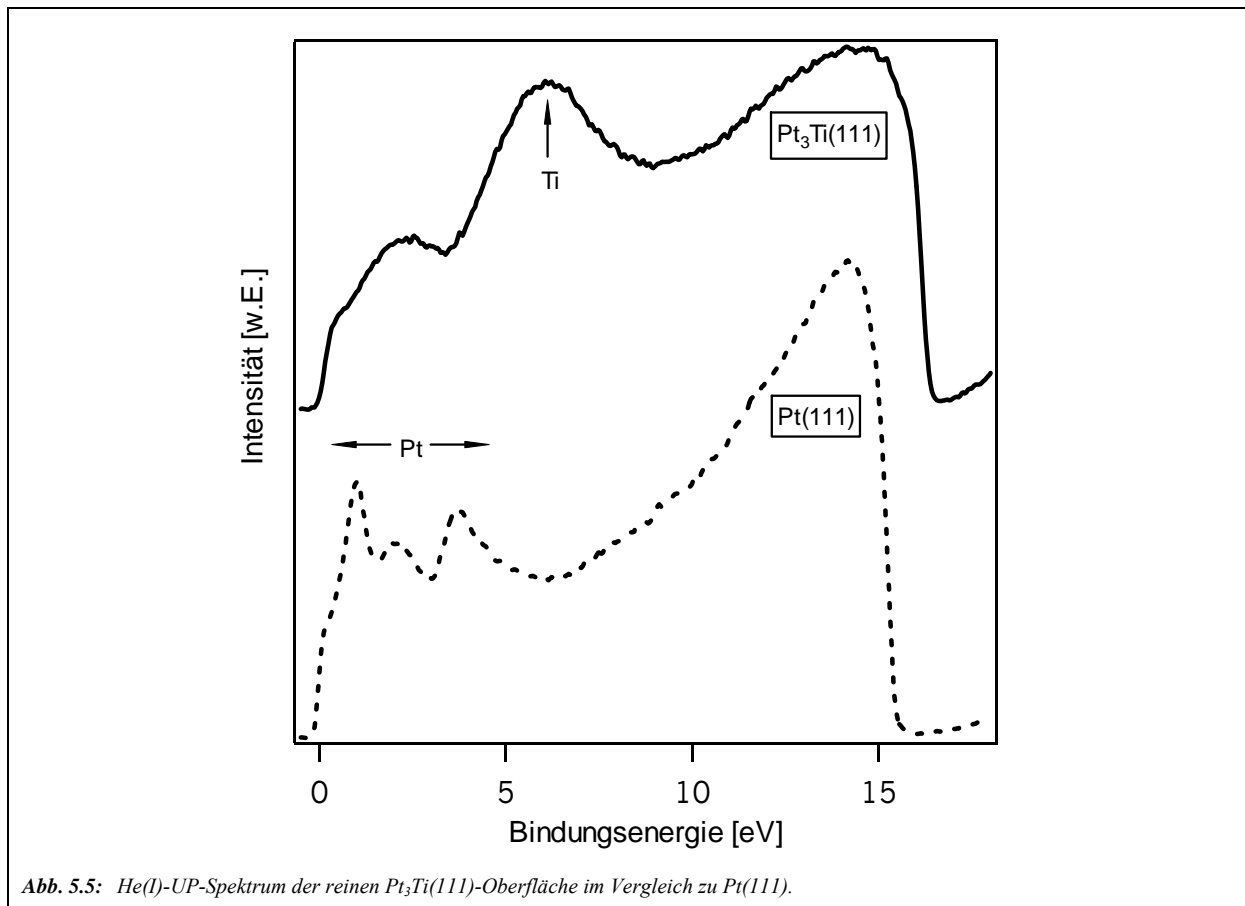
Wie das unmittelbar nach dem Einbringen des Kristalls ins UHV aufgenommene Auger-Spektrum aus Abb. 5.3a zeigt, ist die Oberfläche zunächst wenig überraschend von einer dicken Oxidschicht überzogen. Das Sauerstoffsignal bei 503 eV dominiert, während das Spektrum im niederenergetischen Bereich das für Titan und Platin charakteristische Erscheinungsbild vermissen lässt. Dagegen finden sich Signale bei 184 und 282 eV, welche den für Titan typischen Verunreinigungen Chlor und Kohlenstoff zugeordnet werden können. Zur Reinigung der Probenoberfläche wurde diese zunächst für 10 Minuten bei 900 K und einem Argonionenstrom von ca. 5  $\mu\text{A}$  „gesputtert“ und anschließend für weitere 10 Minuten auf 1100 K getempert, um ein vollständiges Ausheilen der Probenoberfläche zu gewährleisten. Um die Schäden während des Ionenbeschusses möglichst gering zu halten und die Gefahr einer veränderten Oberflächenstöchiometrie zu minimieren, wurde der „Sputtervorgang“ bewusst bei einer vergleichsweise hohen Probenoberfläche durchgeführt. Nach einer mehrwöchigen Reinigungsphase mit mehreren Hundert dieser Präparationszyklen erhält man ein deutlich verändertes Auger-Spektrum. Neben den aufgrund der verwendeten Messelektronik leider nur verhältnismäßig schwach aufgelösten Platinsignalen im Energiebereich zwischen 150 und 250 eV kann nun auch das typische intensitätsstarke Titan-Triplett zwischen 350 und 430 eV beobachtet werden. Signifikante Mengen an Oxiden oder anderen Verunreinigungen sind nicht mehr vorhanden.



Das LEED-Bild der reinen Probenoberfläche zeigt die erwartete p(2x2)-Überstruktur der Legierungsphase. Diese Bezeichnung erfolgt in Bezug zur p(1x1)-Struktur einer Pt(111)-Oberfläche. Die zusätzlichen Spots in der Nähe der Primärelektronenkanone resultieren nicht

## 5 Titanoxid auf Pt<sub>3</sub>Ti(111)

von Verunreinigungen, sondern sind auf optische Reflexionen bei der Aufnahme der Strukturen mit Hilfe einer Digitalkamera zurückzuführen. Trotz zahlreicher Optimierungsversuche mit unterschiedlichen Kamerapositionen und Belichtungszeiten konnten diese nicht vollständig verhindert werden und sind somit auch auf allen im Folgenden gezeigten LEED-Aufnahmen mehr oder weniger stark zu erkennen.



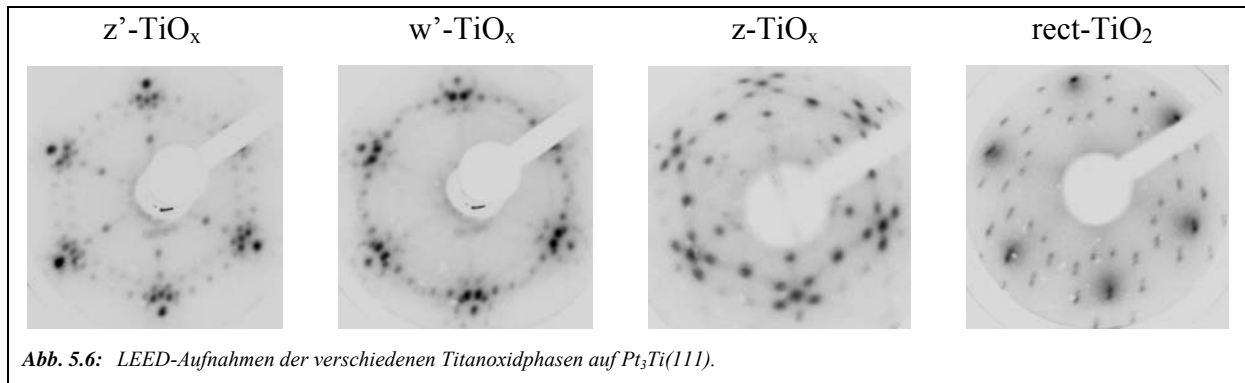
Die elektronische Struktur des Valenzbands der Legierung unterscheidet sich deutlich von der einer reinen Pt(111)-Oberfläche. Die im Falle des puren Metalls deutlich aufgelösten Platin-Peaks im niederenergetischen Bereich bis ca. 5 eV erscheinen bei der Legierung lediglich als ein einziges breites Signal mit einem Maximum bei ca. 2,3 eV, welches zudem eine deutlich gedämpfte Intensität aufweist. Insgesamt ist die Elektronendichte in der Nähe des Fermi-Niveaus deutlich verringert. Dies wurde bereits bei früheren Untersuchungen durch Cameron et al. beobachtet und mit einer Rehybridisierung der d-Orbitale des Platins durch die intermetallische Bindungsbildung mit dem Titan erklärt [117]. Charakteristisch für die Pt<sub>3</sub>Ti(111)-Oberfläche ist zudem das dominante Maximum bei ca. 5,7 eV, welches auf das 3d-Band des Titans zurückzuführen ist. Weiterhin ist die gemessene Austrittsarbeit mit einem Wert von 5,0 eV im Vergleich zur Pt(111)-Oberfläche um 1,0 eV reduziert.

### 5.2 Oxidation der Pt<sub>3</sub>Ti(111)-Oberfläche

Den Schwerpunkt der Untersuchungen auf Pt<sub>3</sub>Ti(111) bildete im Rahmen dieser Arbeit die Wechselwirkung der Legierungsoberfläche mit molekularem Sauerstoff. Aufgrund der hohen Bildungsenthalpien der Titanoxide sollte die Ausbildung entsprechender Oxidfilme möglich sein, sofern die hohe Stabilität der intermetallischen Pt-Ti-Bindung dies nicht verhindert. Frühere Untersuchungen von Bardi et al. haben die Möglichkeit der Oxidation der Legierungsoberfläche unter UHV-Bedingungen bereits aufgezeigt [112, 113, 115]. Interessant erscheint nun die Frage, wie die Struktur und Zusammensetzung der entsprechenden Oxidphasen bei vergleichsweise niedrigen Sauerstoffpartialdrücken aussieht. Diesbezüglich sind die Erkenntnisse in der Literatur noch recht gering. Daher wurde die Probenoberfläche nun systematisch bei verschiedenen Temperaturen zwischen 300 und 1100 K über diverse Zeiträume einem Sauerstoffpartialdruck in den Grenzen von  $10^{-8}$  bis  $10^{-5}$  mbar ausgesetzt. Dabei hat sich gezeigt, dass die erhaltenen Oxidphasen sowohl in ihrer chemischen Zusammensetzung als auch in ihrer Morphologie insbesondere von der Oxidationstemperatur und der zugeführten Sauerstoffdosis abhängig sind. Wie einige Adsorptionsexperimente aufgezeigt haben, ist eine gewisse Abhängigkeit der Morphologie vom Sauerstoffpartialdruck zwar ebenfalls vorhanden, jedoch nicht in gleichem Maße wie von der Sauerstoffdosis. Daher werden im Folgenden zumeist nur die Sauerstoffdosierungen angegeben, wobei höhere Dosierungen von mehr als 500 L aus praktischen Gründen im Allgemeinen bei Sauerstoffpartialdrücken von  $10^{-6}$  bis  $10^{-5}$  mbar zugeführt wurden, niedrigere Dosierungen dagegen zumeist bei Drücken von  $10^{-8}$  bis  $10^{-7}$  mbar. Um die große Menge an hierbei erhaltenen Daten sinnvoll zu präsentieren, werden diese zunächst nach den verschiedenen verwendeten Messmethoden gegliedert dargestellt. Im Anschluss daran wird im Zusammenhang mit einigen prinzipiellen Überlegungen ein mögliches Modell für das Oberflächenwachstum der Oxidfilme auf Pt<sub>3</sub>Ti(111) entwickelt.

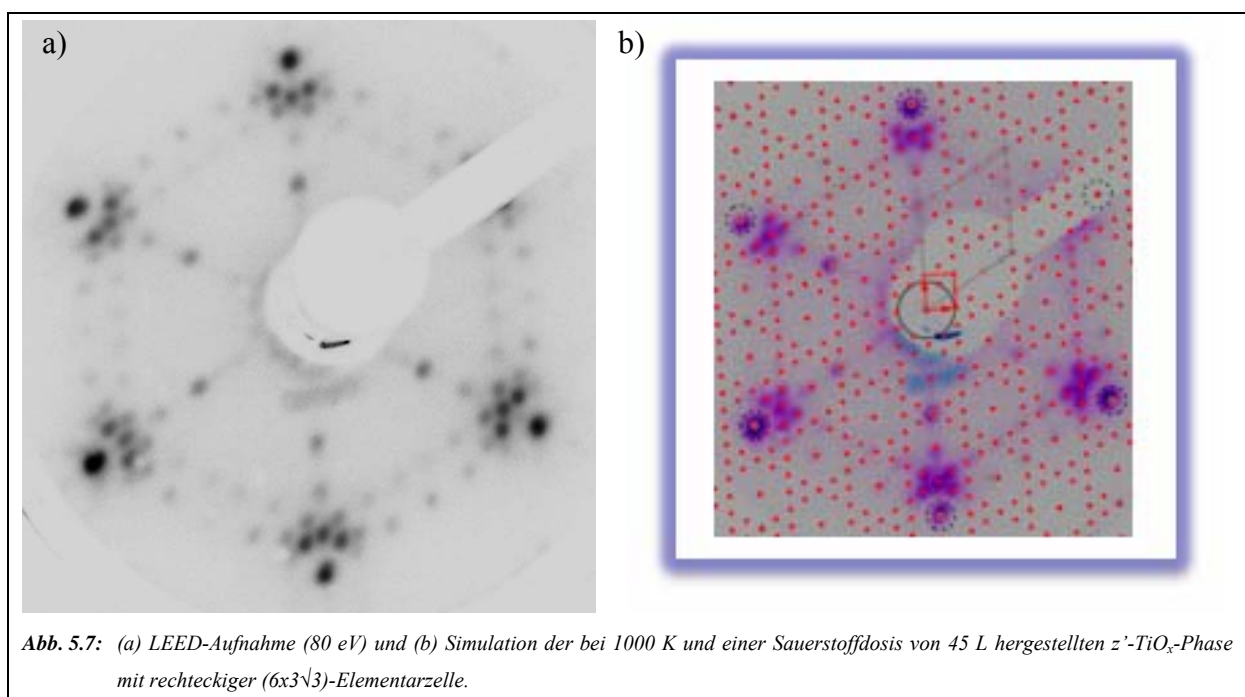
#### 5.2.1 LEED-Messungen

Die im Rahmen dieser Arbeit bedeutendste Untersuchungsmethode für das System TiO<sub>x</sub>-Pt<sub>3</sub>Ti(111) stellt die Beugung niederenergetischer Elektronen dar. Abhängig von den verwendeten Sauerstoffdosen und Oxidationstemperaturen konnte mit dieser Methode eine Vielzahl von verschiedenen Oxidphasen identifiziert werden, die sich deutlich in Symmetrie, Morphologie und ihrer chemischer Zusammensetzung voneinander unterscheiden.



Geordnete Strukturen werden im LEED bei Oxidationstemperaturen oberhalb von 800 K gefunden. Bei tieferen Temperaturen beobachtet man ausschließlich ein diffuses Bild. Da die später präsentierte Auger-Messungen einwandfrei aufzeigen, dass die Oxidation der Legierungsoberfläche bereits ab 500 K einsetzt, kann dieser Umstand am ehesten durch eine fehlende Mobilität des adsorbierten Sauerstoffs auf der Oberfläche unterhalb von 800 K erklärt werden. Dadurch wird die Ausbildung geordneter Oxidphasen verhindert. Abb. 5.6 zeigt die vier wichtigsten Strukturen, welche abhängig von den Oxidationsbedingungen im LEED beobachtet werden können. Diese werden in Anlehnung an die Untersuchungen von Sedona et al. auf dem System TiO<sub>x</sub>-Pt(111) [111] als z'-TiO<sub>x</sub>, w'-TiO<sub>x</sub>, z-TiO<sub>x</sub> und rect-TiO<sub>2</sub> bezeichnet. Die genauen Hintergründe für diese Bezeichnung werden bei der folgenden Vorstellung der einzelnen Phasen deutlich werden.

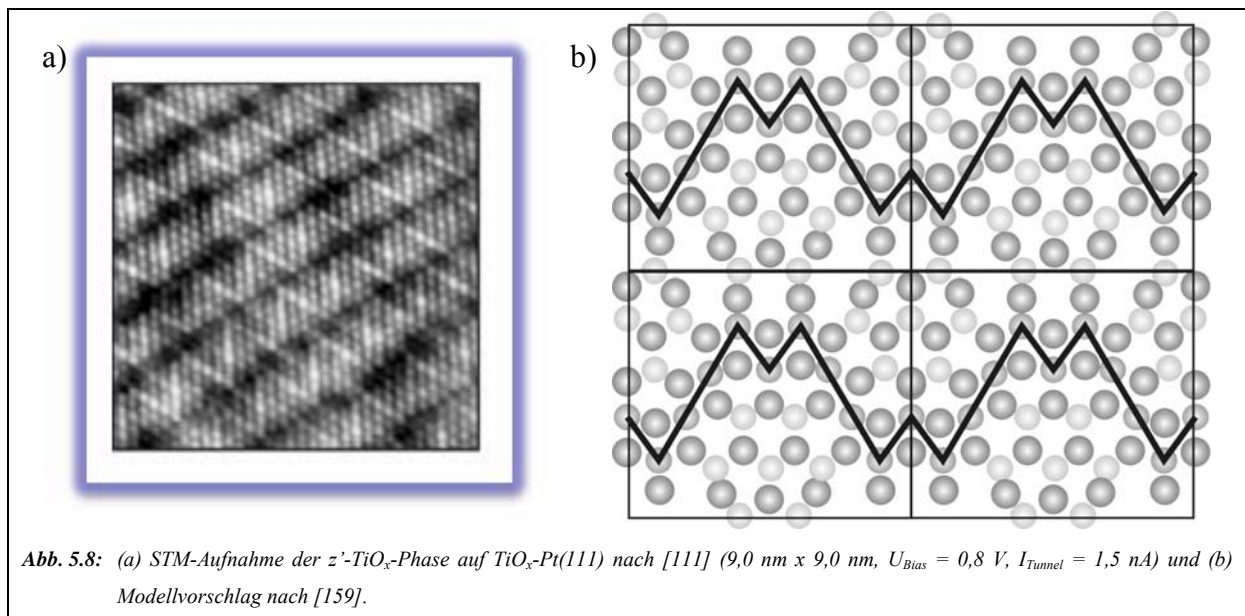
### z'-TiO<sub>x</sub>-Phase



## 5 Titanoxid auf Pt<sub>3</sub>Ti(111)

Die als  $z'$ -TiO<sub>x</sub>-Phase bezeichnete Struktur wird bei relativ geringen Sauerstoffdosen von ca. 5 bis 200 L bei Oxidationstemperaturen zwischen 800 und 1000 K beobachtet. Die Simulation ergibt nach der Wood-Notation (bezogen auf die (1x1)-Basis der Pt-Atome) eine zum Pt<sub>3</sub>Ti-Substrat kommensurable (6x3√3)-Struktur mit rechteckiger Symmetrie. Für die entsprechende Elementarzelle werden Gittervektoren mit einer Länge von  $a = 16,6$  und  $b = 14,4$  Å erhalten. Bei Sauerstoffdosen bis ca. 150 L sind auch auf der oxidierten Oberfläche zudem noch die Spots der p(2x2)-Überstruktur des Substrats zu beobachten.

Interessant ist die Tatsache, dass eine mit Ausnahme der p(2x2)-Substratspots identische Struktur bereits von Sedona et al. bei der Abscheidung von geringen Titanmengen im Submonolagenbereich (ca. 0,8 ML) auf Pt(111) beobachtet wurde [111]. Die Deposition des Metalls erfolgte hierbei bei Raumtemperatur und einem Sauerstoffpartialdruck von  $10^{-7}$  mbar. Nachfolgendes Erwärmen des Systems auf 673 K ohne weitere Sauerstoffzufuhr führte schließlich zur Ausbildung der entsprechenden Oxidphase.

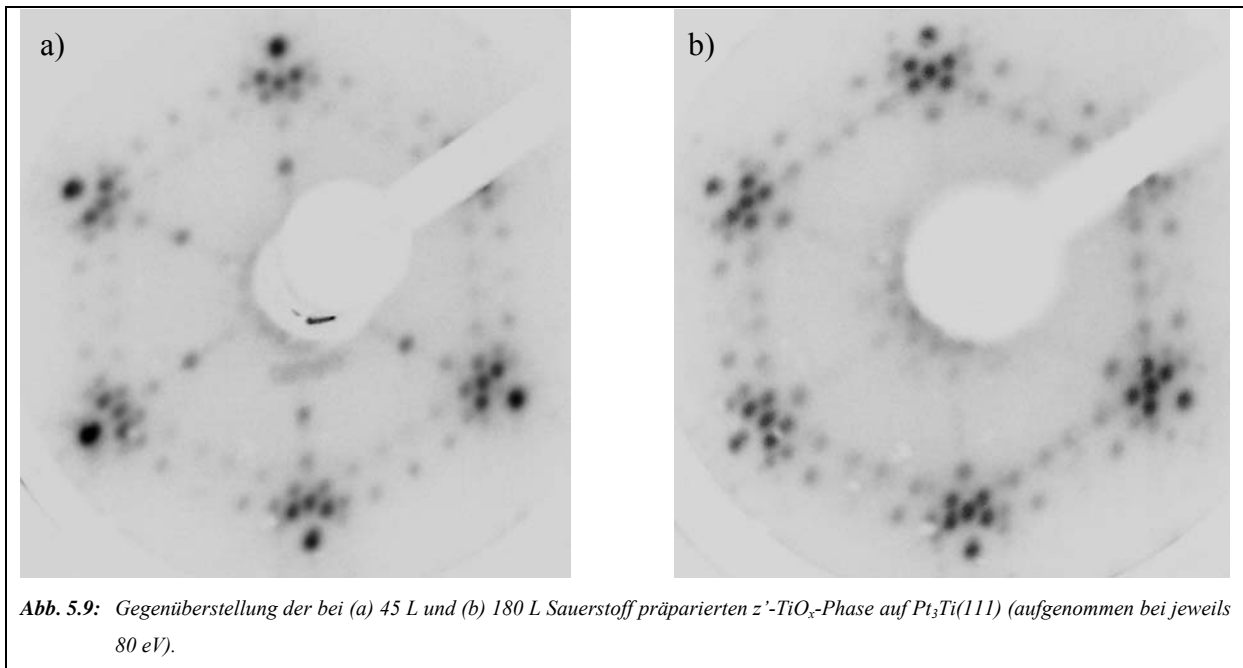


Da auf dem System TiO<sub>x</sub>-Pt<sub>3</sub>Ti(111) bislang noch keine hochauflösenden Untersuchungen mit Realraummikroskopie-Techniken vorhanden sind, ist es angebracht, an dieser Stelle die von Sedona et al. durchgeführten STM-Messungen auf dem erwähnten, verwandten System zu präsentieren. Abb. 5.8 zeigt eine atomar aufgelöste Aufnahme der  $z'$ -TiO<sub>x</sub>-Phase auf dem System TiO<sub>x</sub>-Pt(111). Darin zeigt sich sehr schön die namensgebende „zickzack-artige“ Struktur mit einer Periodizität von 16,6 Å zwischen den abgrenzenden Mulden. Im Gegensatz zu den „Zickzack-Motiven“ verläuft die Abbildung dieser Mulden unabhängig von der angelegten Biasspannung, so dass dieses Feature wohl topographische Ursachen hat. Die

Autoren ordnen aufgrund von vergleichbaren Studien auf Vanadiumoxiden [129, 130] die kontrastreichen Punkte unbesetzten Ti-Zuständen zu, in die bei positiven Biasspannungen hineingetunnelt wird. Dementsprechend befinden sich entlang einer Reihe der „Zickzack-Struktur“ jeweils 5 Titanatome, die sich in ihren elektronischen Eigenschaften von denen der umliegenden unterscheiden.

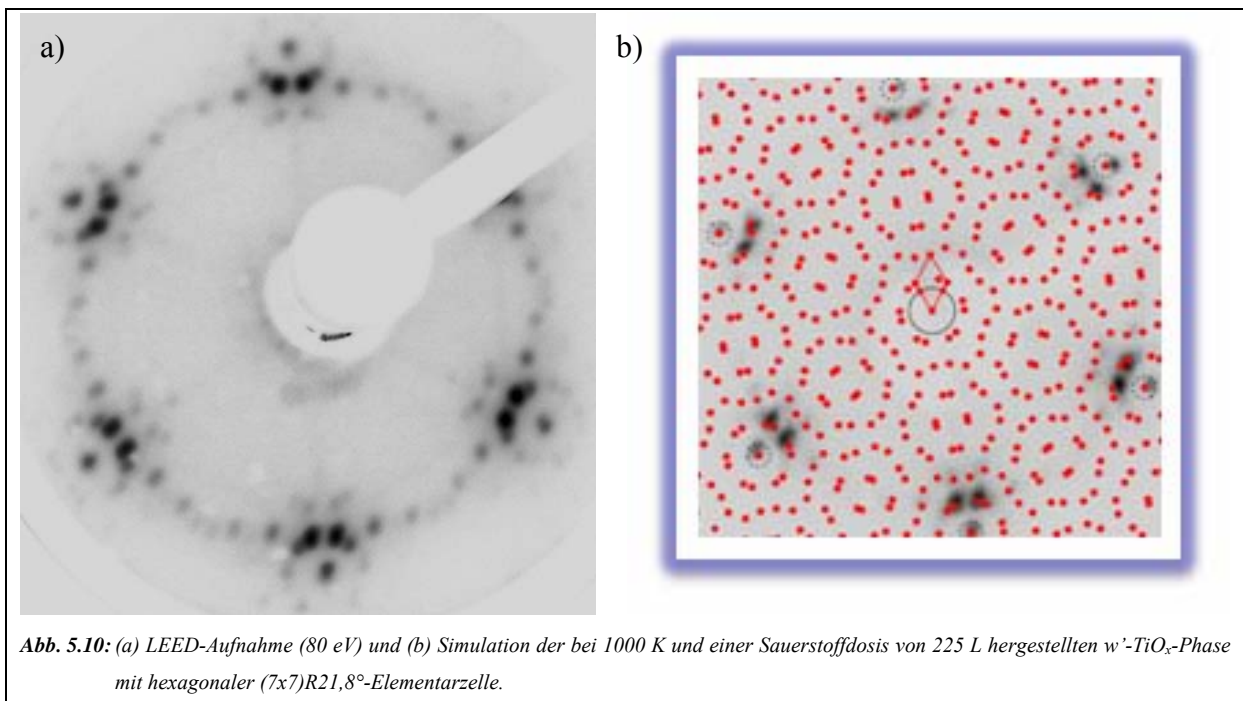
Ein mögliches Modell für eine derartige Struktur wurde von Jennison et al. auf Basis von DFT-Rechnungen entwickelt [131]. Demnach besteht diese TiO<sub>x</sub>-Struktur aus einer atomaren Doppellage, wobei Titanatome zwei verschiedene Plätze einnehmen können. Zum einen besetzen sie fcc- oder hcp-Muldenplätze auf der Platinoberfläche und haben somit direkten Kontakt zum Substrat. Zum anderen ersetzen sie auch Sauerstoffatome an Positionen an den Wendepunkten der „Zickzack-Motive“. Letztere befinden sich somit in der äußersten Lage zusammen mit weiteren Sauerstoffatomen, die wiederum Brücken- oder Muldenplätze der darunter liegenden Titanlage einnehmen. Durch die gemischte äußerste Atomlage aus verschieden großen Spezies (Ti, O) und den damit bedingten regelmäßigen Verschiebungen wird letztlich die beobachtete „Zickzack-Überstruktur“ der Oxidphase hervorgerufen. Dieses Modell nimmt somit die Existenz von Titanatomen in der obersten Atomlage des Oxidfilms an, was angesichts der Reaktivität des Metalls doch eher fragwürdig erscheint. Neuere DFT-Studien von Barcaro et al. haben, ausgehend von einer TiO<sub>x</sub>-Monoschicht auf Pt(111), ein Modell ergeben, welches eine reine Sauerstoffterminierung des Films sowie Titan ausschließlich auf fcc-Plätzen beinhaltet [158-160]. Hierbei bilden die kontrastreichen Punkte des „Zickzack-Musters“ vierfach sauerstoffkoordinierte Titanatome ab, wohingegen ebenfalls vorhandenes Titan mit dreifacher Koordination mit geringerer Intensität im STM-Bild erscheint. Die abgrenzenden dunklen Mulden werden durch fehlende Titanatomreihen in der zweiten Lage erklärt, wodurch die Spannung zwischen Oxidfilm und Substrat abgebaut wird. Insgesamt ergibt sich bei diesem Modell eine Ti<sub>24</sub>O<sub>30</sub>-Stöchiometrie der z'-TiO<sub>x</sub>-Phase.

Sowohl die STM-Untersuchungen der z'-TiO<sub>x</sub>-Phase auf dem System TiO<sub>x</sub>-Pt(111) als auch die später noch präsentierten Adsorptionsstudien mit CO auf der entsprechenden Phase auf der Pt<sub>3</sub>Ti(111)-Oberfläche deuten auf einen nicht vollständig geschlossenen Oxidfilm hin. Vielmehr existieren wohl noch große Flächen an unverändertem Substrat, was angesichts der in beiden Fällen geringen Sauerstoffdosen auch nicht weiter überraschend ist. Auch die noch vorhandenen Spots der p(2x2)-Überstruktur des Pt<sub>3</sub>Ti-Substrats in Abb. 5.7 können als ein Indiz hierfür angesehen werden. Diese durch die Ordnung der Titanatome des Substrats hervorgerufene Überstruktur geht jedoch bei einer Sauerstoffexposition von mehr als 150 L verloren, ohne dass sich zunächst die Grundstruktur der Oxidphase ändert (s. Abb. 5.9).



Eine plausible Erklärung für dieses Phänomen wäre eine mit steigendem Oxidationsgrad zunehmende Segregation des Titans aus dem Festkörper an die Oberfläche, so dass ab einem gewissen Punkt die langreichweitige Ordnung der Titanatome verloren geht.

### $w'$ - $TiO_x$ -Phase



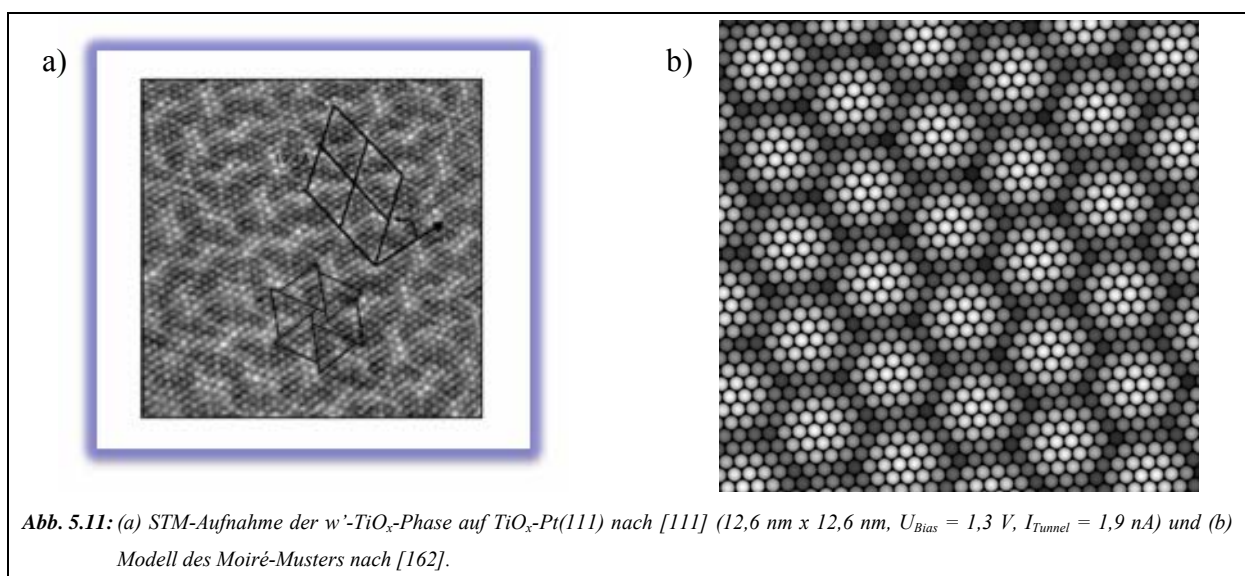
Bei Sauerstoffdosen oberhalb von 200 L wird grundsätzlich eine neue Oxidphase beobachtet, die als  $w'$ - $TiO_x$ -Phase bezeichnet wird. Diese ist bis zu einer Dosis von ca. 900 L im



## 5 Titanoxid auf Pt<sub>3</sub>Ti(111)

gesamten Temperaturintervall zwischen 800 und 1000 K die einzige auftretende Struktur. Bei noch höheren Sauerstoffdosen wird sie jedoch nur bei Temperaturen oberhalb von 900 K beobachtet. Bei tieferen Temperaturen konkurriert sie mit den im Folgenden beschriebenen dickeren Oxidphasen, die sich wiederum durch Erwärmen auf 1000 K irreversibel in die  $w'$ -TiO<sub>x</sub>-Phase umwandeln. Die Simulation des LEED-Bilds ergibt eine kommensurable (7x7)-Überstruktur, welche um 21,8° im Verhältnis zu den Hauptgitterachsen des Substrats verdreht ist. Im Gegensatz zu allen anderen beobachteten Oxidstrukturen besitzt die  $w'$ -TiO<sub>x</sub>-Phase wie das Substrat eine hexagonale Symmetrie. Die errechnete Gitterkonstante der hexagonalen Einheitszelle ergibt sich zu  $a = b = 19,3 \text{ \AA}$ . Wie die nachfolgenden Messungen zeigen, scheint der Oxidfilm bei der  $w'$ -TiO<sub>x</sub>-Phase anders als bei der rechteckigen  $z'$ -TiO<sub>x</sub>-Phase die Oberfläche der Probe komplett zu bedecken.

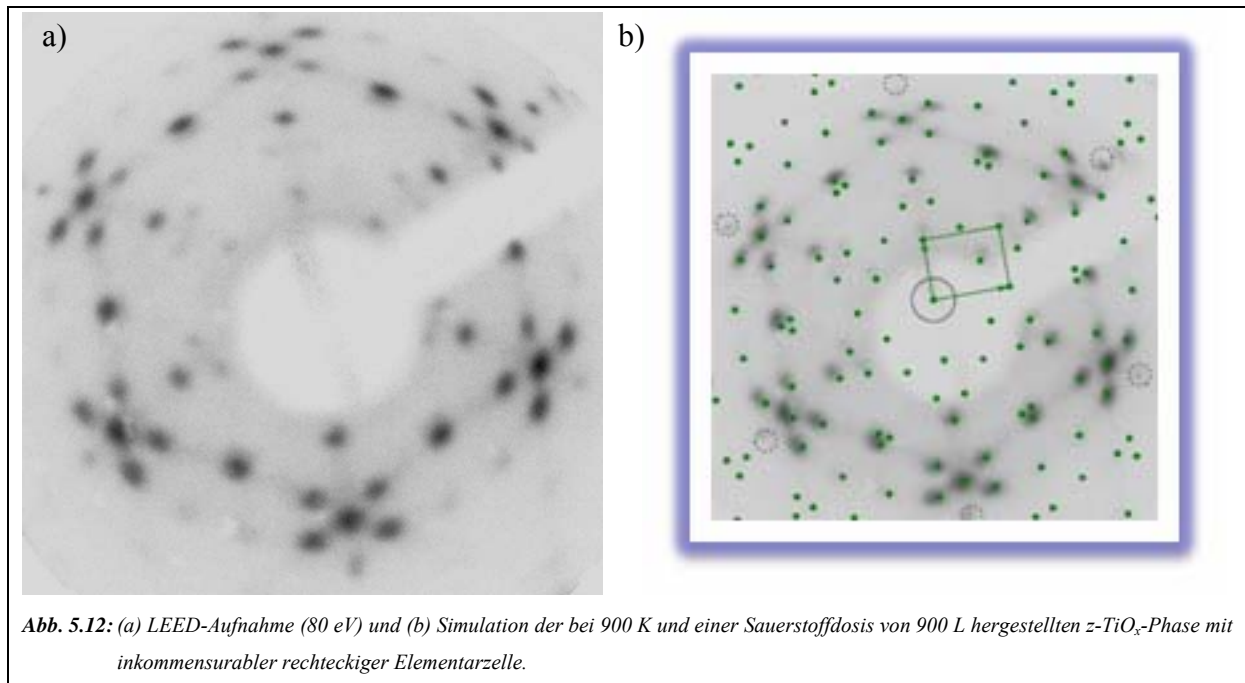
Auch auf dem System TiO<sub>x</sub>-Pt(111) konnte eine entsprechende Oxidphase beobachtet werden [111]. Hierfür wurde eine im Vergleich zur  $z'$ -TiO<sub>x</sub>-Phase geringfügig höhere Titanmenge von 1,2 ML auf der Pt(111)-Oberfläche in einer schwachen Sauerstoffatmosphäre ( $10^{-7}$  mbar) zunächst bei Raumtemperatur deponiert und anschließend auf 723 K ohne weitere Sauerstoffexposition erwärmt. Abb. 5.11 zeigt eine entsprechende STM-Aufnahme der  $w'$ -TiO<sub>x</sub>-Phase. Deren Struktur wird durch ein Moiré-Muster in Form eines „Wagenrads“ charakterisiert, welches durch Modulation der obersten Titanlage mit den Atomen des Substrats bei der Besetzung von verschiedenen Adsorptionsplätzen erzeugt wird. Die „Radachse“ wird durch einen kontrastreichen Spot gebildet, um den herum sechs weitere Erhebungen in hexagonaler Symmetrie angeordnet sind. Von diesem Zentrum aus gehen jeweils sechs Reihen an helleren Punkten strahlförmig jeweils unter einem Winkel von 60° in alle Richtungen ab, wodurch die „Speichen“ des „Wagenrads“ erzeugt werden.



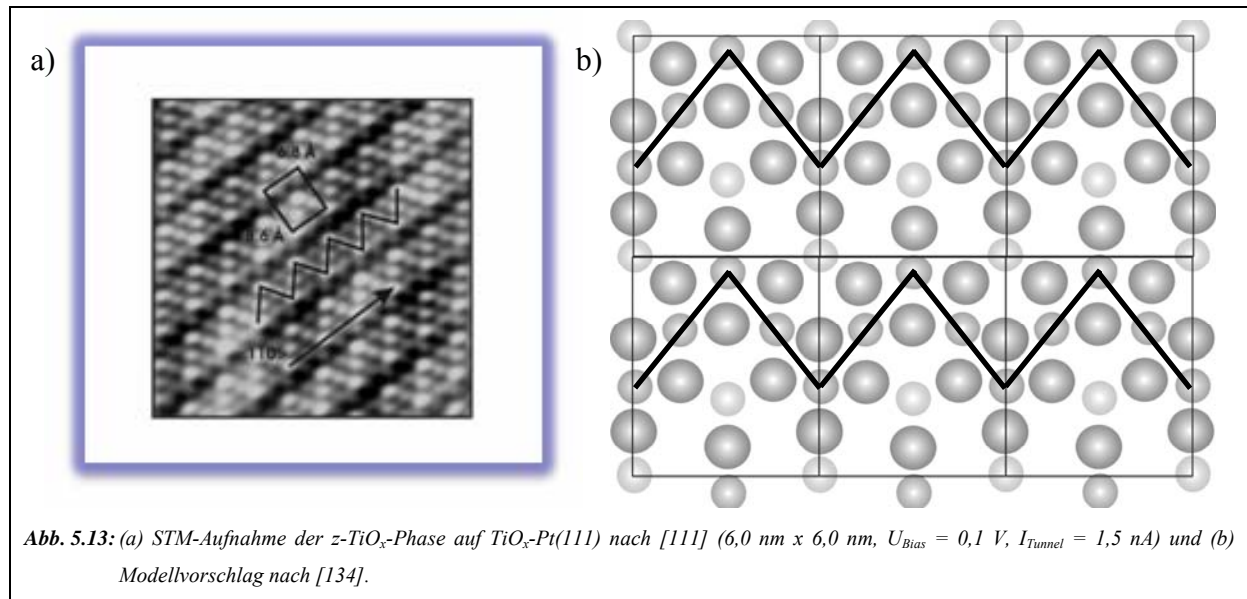
## 5 Titanoxid auf Pt<sub>3</sub>Ti(111)

Eine vergleichbare (7x7)R21,8°-Struktur wurde auch auf dem System VO<sub>x</sub>-Rh(111) von Schoiswohl et al. gefunden [132]. Diese entwickelten auf Basis von DFT-Rechnungen ein Modell, welches analog auch auf die entsprechende Oxidphase der hier behandelten TiO<sub>x</sub>-Pt-Systeme zutreffen könnte [133]. Demnach sollte der Oxidfilm aus einer stöchiometrischen TiO-Monoschicht bestehen, in welcher die Sauerstoffatome die äußerste Atomlage bilden und sich das Titan an der Grenzfläche zum Substrat Pt(111) bzw. Pt<sub>3</sub>Ti(111) anreichert. Anders als bei der zuvor besprochenen z'-TiO<sub>x</sub>-Phase scheint der Titanfilm in der zweiten Atomlage in diesem Fall jedoch vollständig geschlossen zu sein.

### z-TiO<sub>x</sub>-Phase



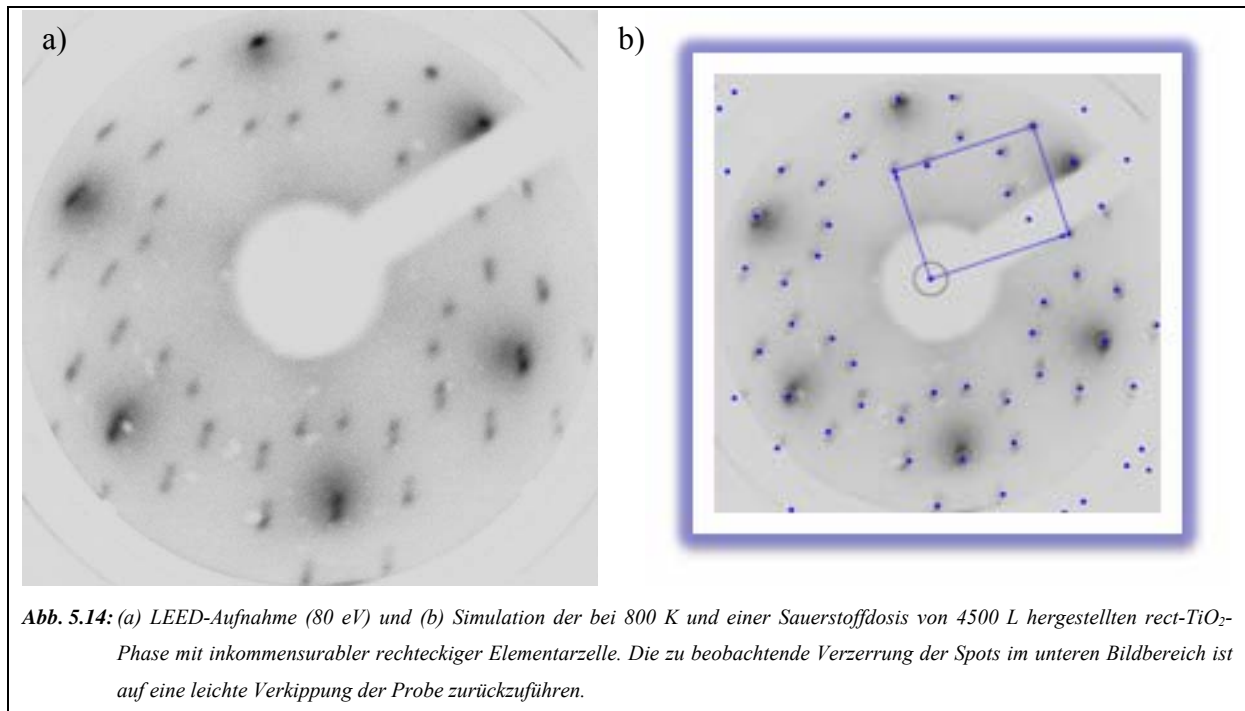
Bei der z-TiO<sub>x</sub>-Phase handelt es sich um eine Oxidphase, welche auf der Pt<sub>3</sub>Ti(111)-Oberfläche lediglich in einem eng begrenzten Temperaturfenster zwischen 800 und 900 K bei vergleichsweise hoher Sauerstoffexposition (mehr als 900 L, zugeführt bei Partialdrücken von  $\geq 10^{-6}$  mbar) gebildet wird. Die Erwärmung der z-TiO<sub>x</sub>-Phase auf Temperaturen oberhalb von 900 K führt zu einem irreversiblen Übergang in die hexagonale w'-TiO<sub>x</sub>-Phase. Zur Wiederherstellung der z-TiO<sub>x</sub>-Phase ist eine erneute Sauerstoffzufuhr erforderlich. Sie ist wie die bei niedrigen Sauerstoffdosen beobachtete z'-TiO<sub>x</sub>-Phase durch eine rechteckige Symmetrie gekennzeichnet. Allerdings kann in diesem Fall keine Kommensurabilität der Überstruktur festgestellt werden. Die Simulation der LEED-Aufnahme in Abb. 5.12 ergibt Werte von  $a = 6,8$  und  $b = 8,6$  Å für die Gittervektoren der Elementarzelle.



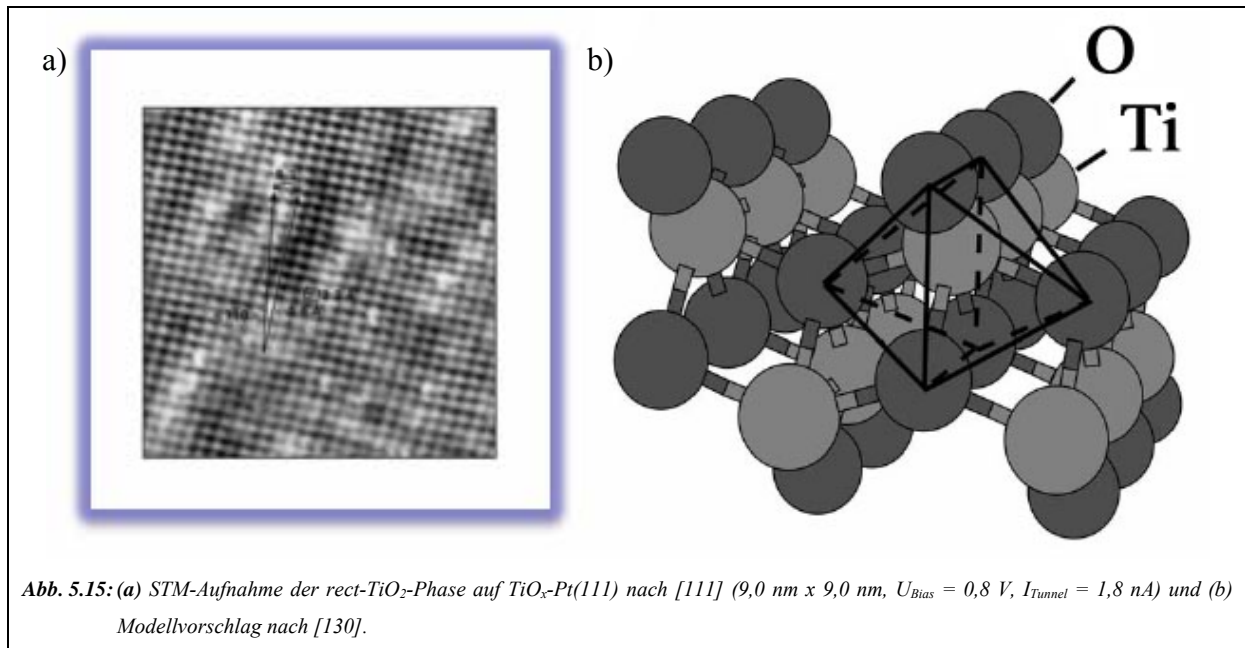
Bei den Studien von Sedona et al. konnte eine entsprechende Phase durch Abscheidung von 0,8 ML Titan auf Pt(111) bei Raumtemperatur und einem erhöhten Sauerstoffpartialdruck von  $10^{-6}$  mbar sowie nachfolgendem Erwärmen auf 823 K bei einem Sauerstoffpartialdruck von  $10^{-7}$  mbar erzeugt werden [111]. Die in Abb. 5.13 gezeigte STM-Aufnahme dieser z-TiO<sub>x</sub>-Phase auf dem System TiO<sub>x</sub>-Pt(111) zeigt die strukturelle Verwandtschaft zur sauerstoffärmeren z'-TiO<sub>x</sub>-Phase auf. Auch in diesem Fall kann eine „zickzack-artige“ Überstruktur beobachtet werden. Allerdings beträgt der Abstand zwischen den abgrenzenden dunkleren Mulden lediglich 8,6 Å und ist somit nur noch ca. halb so groß wie bei der z'-TiO<sub>x</sub>-Phase. Die Reihen der „Zickzack-Motive“ werden entsprechend nur noch durch drei Titanatome gebildet. Die Eigenschaften der beiden „Zickzack-Strukturen“ sind ansonsten recht ähnlich. In beiden Fällen deutet die Unabhängigkeit der abgrenzenden Mulden im Gegensatz zum Auftreten des „Zickzack-Motivs“ von der angelegten Biasspannung auf fehlende Titanreihen hin.

Nach DFT-Rechnungen von Bacaro et al. ergibt sich für die z-TiO<sub>x</sub>-Phase eine Stöchiometrie von Ti<sub>6</sub>O<sub>8</sub> [134]. Auch hier bilden die kontrastreichen Punkte des „Zickzack-Musters“ vierfach sauerstoffkoordinierte Titanatome ab, wohingegen ebenfalls vorhandenes Titan mit dreifacher Koordination mit geringerer Intensität im STM-Bild erscheint. Die dunklen Vertiefungen zwischen den „Zickzack-Motiven“ werden durch Titanfehlreihen erzeugt, welche zum Abbau von Spannungseffekten aufgrund der unterschiedlichen Dimensionen zwischen Oxidfilm und Substrat dienen. Wie schon bei der zuvor präsentierten w'-TiO<sub>x</sub>-Phase deutet sowohl auf dem System TiO<sub>x</sub>-Pt(111) als auch auf TiO<sub>x</sub>-Pt<sub>3</sub>Ti(111) unter den jeweils verwendeten Bedingungen alles auf einen vollständig geschlossenen Oxidfilm mit hohem Ordnungsgrad hin.

### rect-TiO<sub>2</sub>



Auch die als rect-TiO<sub>2</sub> bezeichnete Oxidphase kann auf der Pt<sub>3</sub>Ti(111)-Oberfläche ausschließlich unter extremen Bedingungen erzeugt werden. Hierzu sind Sauerstoffdosen von mehr als 3000 L (dosiert bei einem Sauerstoffpartialdruck von 10<sup>-5</sup> mbar) erforderlich. Die Temperatur der Probe darf dabei jedoch ca. 850 K nicht überschreiten. Darüber erfolgt, wie schon bei der z-TiO<sub>x</sub>-Phase zu beobachten, ein irreversibler Übergang in die hexagonale w'-TiO<sub>x</sub>-Phase. Bei der rect-TiO<sub>2</sub>-Phase handelt es sich ebenfalls um eine inkommensurable Struktur. In Kombination mit den recht drastischen Oxidationsbedingungen lässt dies die Ausbildung eines dickeren Oxidfilms vermuten. Die Simulation des LEED-Bildes ergibt eine rechteckige Elementarzelle, welche um 8,3° im Verhältnis zu den Hauptgitterachsen des Substrats verdreht ist. Die Gittervektoren weisen eine Länge von a = 3,0 und b = 3,8 Å auf. Eine vergleichbare LEED-Struktur wurde auch bei der Abscheidung von ca. 1 ML Vanadiumoxid auf Pd(111) beobachtet [135-137]. Hierzu existiert von Kresse et al. ein anhand von DFT-Rechnungen aufgestelltes Strukturmodell [130]. Dieses leitet sich von der VO(110)-Oberfläche mit rechteckiger Symmetrie ab und beinhaltet eine beidseitig O-terminierte Lage von oktaedrisch koordinierten V-Atomen, resultierend in einer VO<sub>2</sub>-Stöchiometrie der Oxidphase. Angesichts der Ähnlichkeit der LEED-Strukturen stellt dieses Modell auch einen geeigneten Kandidaten für die rect-TiO<sub>2</sub>-Phase auf Pt(111) und Pt<sub>3</sub>Ti(111) dar, welche somit ein potentieller Kandidat für eine komplett oxidierte Titanoberfläche wäre.



Auf dem System TiO<sub>x</sub>-Pt(111) konnte diese Oxidphase ebenfalls beobachtet werden [111]. Dies gelang durch Abscheidung von ca. 1 ML Titan bei Raumtemperatur und einem Sauerstoffpartialdruck von 10<sup>-6</sup> mbar sowie nachfolgendem Erwärmen der Probenoberfläche auf 1000 K bei demselben Partialdruck. Wie bei den meisten anderen Phasen waren somit auch hier deutlich niedrigere Sauerstoffdosen erforderlich als bei der Oxidation der Pt<sub>3</sub>Ti(111)-Oberfläche. Die hohe Stabilität der Legierung scheint sich demnach spürbar in deren Oxidierbarkeit widerzuspiegeln. Die in Abb. 5.15 dargestellte atomar aufgelöste STM-Aufnahme der rect-TiO<sub>2</sub>-Phase auf dem System TiO<sub>x</sub>-Pt(111) zeigt keine charakteristische Überstruktur auf. Mit einer durchschnittlichen Höhe von ca. 2,5 Å ist die rect-TiO<sub>2</sub>-Phase deutlich dicker als die anderen gefundenen Phasen (jeweils ca. 1,0 Å), was ebenfalls für die Existenz einer O-Ti-O-Schicht nach dem oben diskutierten Modell von Kresse et al. spricht. Weiterhin konnte durch XPS-Messungen eindeutig nachgewiesen werden, dass bei dieser Oxidphase auf Pt(111) das Titan vollständig in der höchsten Oxidationsstufe +IV vorliegt [111, 161]. Die in Kapitel 5.2.3 gezeigten HREELS-Messungen sprechen im Falle der Pt<sub>3</sub>Ti(111)-Oberfläche dagegen nicht für eine vollständige Oxidation zu TiO<sub>2</sub>. Interessant ist zudem die Tatsache, dass bei den Messungen von Sedona et al. trotz der vergleichsweise hohen Sauerstoffexposition während der Präparation kein geschlossener Film erzeugt werden konnte. Vielmehr ist die Phase durch das Auftreten von 3-dimensionalen, rechteckig gewachsenen Inseln im STM gekennzeichnet. Auch wenn auf dem System TiO<sub>x</sub>-Pt<sub>3</sub>Ti(111), wie bereits erwähnt, bislang keine realraummikroskopischen Untersuchungen dieser Phase vorhanden sind, deuten die im Folgenden gezeigten Adsorptionsexperimente in unserem Fall jedoch eindeutig auf einen vollständig geschlossenen Oxidfilm hin.

Zusätzlich zu den vier hier beschriebenen Phasen fanden Sedona et al. auf dem System TiO<sub>x</sub>-Pt(111) noch zwei weitere Oxidstrukturen, nämlich eine inkommensurable „kagomé-artige“ Phase (k-TiO<sub>x</sub>) bei einer relativ geringen abgeschiedenen Titanmenge von 0,4 ML sowie eine weitere kommensurable „wagenrad-artige“ Phase (w-TiO<sub>x</sub>), welche bei 1,2 ML Titan unter ähnlichen Bedingungen wie die oben beschriebene w'-TiO<sub>x</sub>-Phase beobachtet wurde [111]. Auch wenn die Existenz der vergleichsweise titanarmen k-TiO<sub>x</sub>-Phase auf der Pt<sub>3</sub>Ti(111)-Oberfläche aufgrund des festen Titangehalts der Legierung eher unwahrscheinlich ist, zeigt dies, dass auch auf der Legierungsoberfläche die Existenz weiterer Titanoxidphasen durchaus nicht ausgeschlossen ist.

### 5.2.2 AES-Messungen

Mit Hilfe der Auger-Elektronen-Spektroskopie können Aussagen über die Zusammensetzung der Pt<sub>3</sub>Ti(111)-Oberfläche während des Oxidationsprozesses gemacht werden. Hiermit sollen letztlich drei Fragen geklärt werden:

1. Bei welcher Temperatur setzt der Oxidationsprozess ein?
2. Gibt es weitere Hinweise auf eine Segregation von Titan an die Oberfläche während des Oxidationsprozesses?
3. Welche Stöchiometrie weisen die gebildeten Titanoxidfilme auf?

Abb. 5.16 zeigt einige charakteristische Auger-Spektren zu verschiedenen Zeitpunkten der Oxidation. Um einen sicheren Oxidationsprozess zu gewährleisten, wurde hierbei Sauerstoff bei einer Proben temperatur von 1000 K zugeführt. Die Auger-Peaks der Elemente Platin, Titan und Sauerstoff sind eindeutig zu erkennen. Für die weitere Auswertung der Spektren sind insbesondere die charakteristischen Signale bei 237 eV (Pt), 387 eV (Ti) und 503 eV (O) von Interesse. Während die Intensität des Pt-Signals durch die Sauerstoffzufuhr weitgehend unbeeinflusst bleibt, steigt die Intensität des Ti-Signals zusammen mit dem O-Signal deutlich an. Daraus lässt sich ableiten, dass die Exposition von Sauerstoff unter den genannten Bedingungen erwartungsgemäß ausschließlich zur Oxidation des Titans führt. Es fällt zudem auf, dass selbst auf der frisch präparierten Probenoberfläche immer geringe Spuren von Sauerstoff vorhanden sind, welche auf den katalytischen Zerfall von Kohlenmonoxid aus dem Kammerrestgas zurückzuführen sein könnten. Für nähere Informationen hierzu wird auf das Kapitel 5.3 verwiesen.

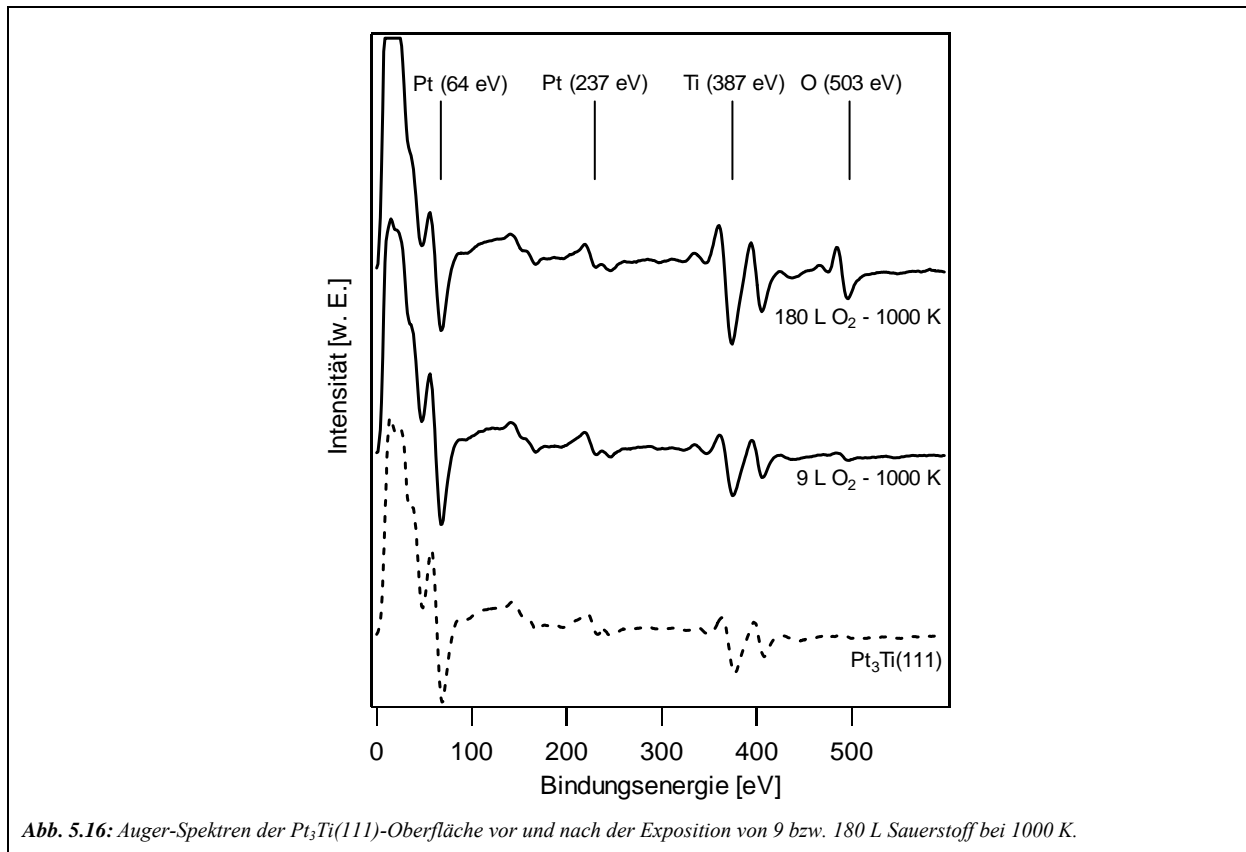


Abb. 5.16: Auger-Spektren der Pt<sub>3</sub>Ti(111)-Oberfläche vor und nach der Exposition von 9 bzw. 180 L Sauerstoff bei 1000 K.

Um Aussagen über die zur Oxidation der Pt<sub>3</sub>Ti(111)-Oberfläche erforderliche Temperatur zu machen, wurden zunächst Auger-Spektren nach der jeweiligen Exposition von 10 L Sauerstoff bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen. Abb. 5.17 zeigt die auf die Summe der Intensitäten der Auger-Peaks bei 64 eV (Pt), 387 eV (Ti) und 503 eV (O) normierten Werte der gemessenen Ti- und O-Signale in Abhängigkeit von der Oxidationstemperatur.

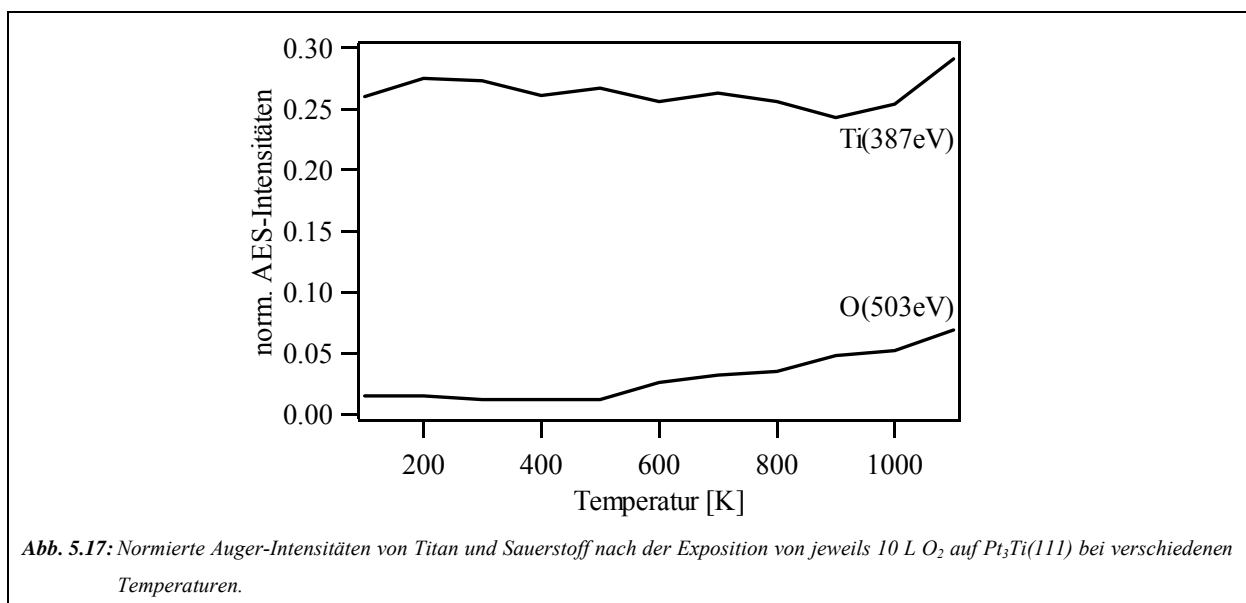
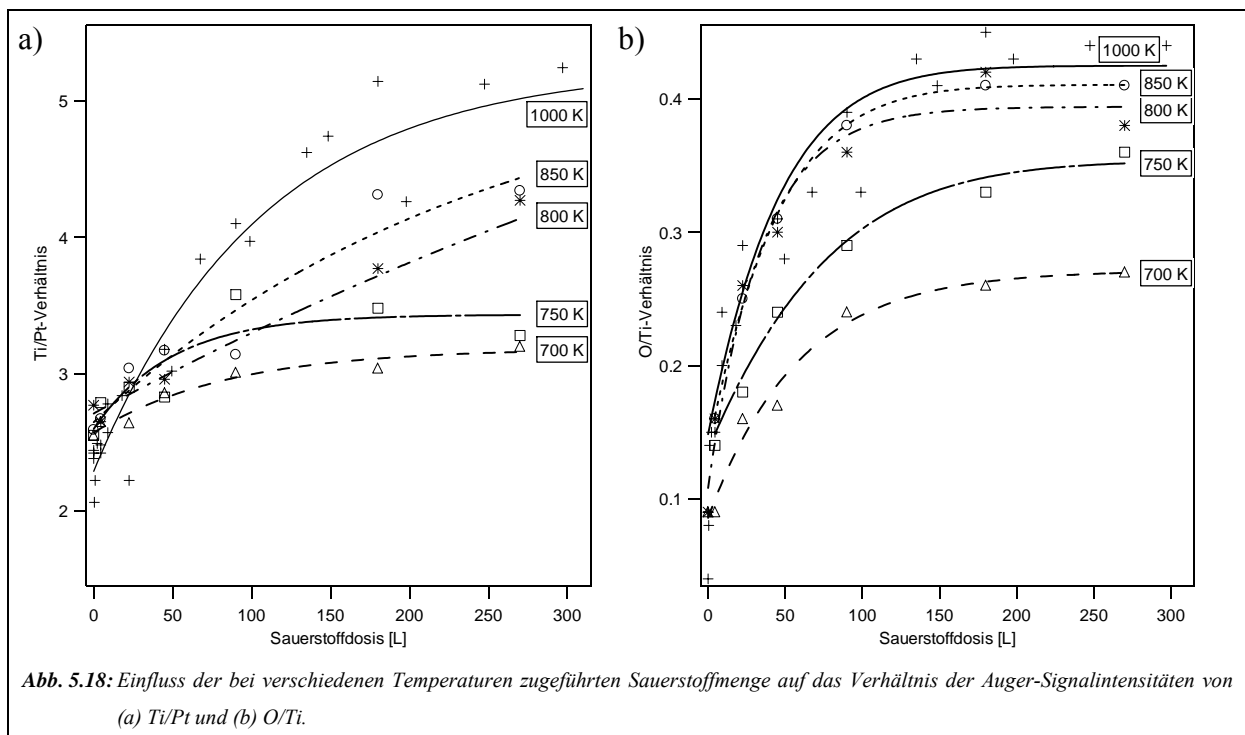


Abb. 5.17: Normierte Auger-Intensitäten von Titan und Sauerstoff nach der Exposition von jeweils 10 L O<sub>2</sub> auf Pt<sub>3</sub>Ti(111) bei verschiedenen Temperaturen.

## 5 Titanoxid auf Pt<sub>3</sub>Ti(111)

Ab einer Temperatur von 500 K wird ein messbarer Anstieg der Sauerstoffintensität registriert, was somit als Startpunkt der Oxidation angesehen werden kann. Ein spürbarer Anstieg der Titankonzentration kann bei den vergleichsweise niedrigen Sauerstoffdosen jedoch erst ab etwa 1000 K beobachtet werden. Es bleibt daher die Frage zu klären, ob eine mögliche Titansegregation vom Kristallinneren an die Oberfläche per se erst bei vergleichsweise hohen Temperaturen einsetzt oder ob dies auch eine Funktion der zugeführten Menge an Sauerstoff ist.



Dazu wird zunächst der Einfluss der Sauerstoffdosis auf das Verhältnis der Signalintensitäten zwischen Platin und Titan auf der einen und zwischen Sauerstoff und Titan auf der anderen Seite bei verschiedenen Oxidationstemperaturen untersucht. Letzteres mag auch einen Hinweis auf die Stöchiometrie der gebildeten Oxidphase liefern. Hierzu wird das Verhältnis der Ti- und Pt-Signale bei 387 bzw. 237 eV sowie der Ti- und O-Signale (letzteres liegt bei 503 eV) nach der schrittweisen Exposition von Sauerstoff bei einem Partialdruck von maximal  $10^{-7}$  mbar bei verschiedenen Proben temperaturen betrachtet.

Wie man Abb. 5.18 entnehmen kann, wird bei zunehmender Sauerstoffexposition ein deutlicher Anstieg des Ti/Pt-Verhältnisses beobachtet. Dieses lässt sich zumindest qualitativ als einen Indikator für die Titankonzentration an der Kristalloberfläche heranziehen. In allen Fällen kann dabei das Erreichen einer Sättigung beobachtet werden. Bei welcher Sauerstoffdosis diese eintritt, hängt jedoch stark von der Oxidationstemperatur ab. Bei



niedrigen Temperaturen wird die Sättigung bereits bei relativ geringen Dosen von ca. 100 L erreicht, bei Temperaturen oberhalb von 800 K ist dagegen noch bei mehr als der doppelten Menge Sauerstoff ein zumindest leichter Anstieg zu messen. Bei der maximal angewendeten Oxidationstemperatur von 1000 K steht das Abflachen des zunächst steilen Anstiegs des Ti/Pt-Verhältnisses auch in guter Übereinstimmung mit dem Verlust der p(2x2)-Titanüberstruktur im LEED-Bild der z'-TiO<sub>x</sub>-Phase, welche oberhalb von ca. 150 L Sauerstoff bei der entsprechenden Temperatur beobachtet wird (s. Abb. 5.9). Die erreichte Maximalkonzentration an Titan nimmt mit steigender Temperatur ebenfalls deutlich zu; bei 1000 K liegt diese nahezu doppelt so hoch wie bei 700 K. Die für eine Erhöhung der Konzentration verantwortliche Segregation des Elements aus dem Kristallinneren an die Oberfläche scheint demnach zumindest unter vergleichsweise sanften Bedingungen sowohl von der Sauerstoffexposition als auch der Temperatur während der Oxidation abzuhängen.

Betrachtet man das entsprechende O/Ti-Verhältnis, so beobachtet man ebenfalls eine deutliche Abhängigkeit von der Sauerstoffexposition. Bis ca. 100 L erfolgt ein deutlicher Anstieg. Darüber hinaus nimmt dieser jedoch stark ab und ist oberhalb von ca. 180 bis 200 L praktisch nicht mehr vorhanden. Daraus lässt sich schließen, dass bis zu diesem Punkt ein Anstieg der Sauerstoffkonzentration an der Oberfläche erfolgt und diese bei noch höheren Dosen in eine Sättigung übergeht. Vergleicht man dies mit den zuvor gezeigten LEED-Daten, so fällt auf, dass der Übergang in die Sättigung mit dem Übergang der z'-TiO<sub>x</sub>-Phase in die geschlossene w'-TiO<sub>x</sub>-Phase einhergeht. Im Gegensatz zur Titansegregation ist das Erreichen der Sättigungsgrenze bei der Oxidbildung allerdings nicht von der Oxidationstemperatur abhängig. Nichtsdestotrotz hat die Temperatur einen starken Einfluss auf den letztlich erreichten Oxidationsgrad der Oberfläche. Bei einer Oxidationstemperatur von 700 K beträgt das O/Ti-Verhältnis im Sättigungsbereich lediglich ca. 0,25, während es bei der höchsten untersuchten Temperatur von 1000 K annähernd doppelt so groß ist. Die größte Zunahme des Verhältnisses wird bis zu einer Temperatur von 800 K beobachtet, was interessanterweise auch genau dem Wert entspricht, oberhalb dessen geordnete Strukturen im LEED beobachtet werden. Bei niedrigeren Temperaturen wird unabhängig von der Sauerstoffexposition ausschließlich ein diffuses LEED-Bild erhalten. In Verbindung mit der auffälligen Verdopplung der maximal beobachteten Sauerstoffkonzentrationen (Vergleich 700 ↔ 1000 K) spricht dies für eine temperaturabhängige Bildung verschiedener Titanoxidspezies mit unterschiedlichem Sauerstoffgehalt. Höhere Temperaturen ermöglichen dabei einen höheren Oxidationsgrad des Titans und folglich die Bildung sauerstoffreicherer Oxide. Weiterhin kann aber auch ein einfaches 3D-Inselwachstum nicht prinzipiell ausgeschlossen werden, obwohl

die hohe Stabilität der Pt<sub>3</sub>Ti-Legierungsphase und die somit vergleichsweise geringe Reaktivität dies eher unwahrscheinlich erscheinen lässt.

Aus den maximal gemessenen Werten von ca. 0,5 für das O/Ti-Verhältnis im Sättigungsbereich bei einer Oxidationstemperatur von 1000 K ergibt sich unter der Annahme einer vollständig geschlossenen Oxidmonolage in erster Näherung eine Stöchiometrie von Ti<sub>2</sub>O. Betrachtet man die geringfügig unterschiedlichen Sensitivitätsfaktoren von Titan (0,6) und Sauerstoff (0,5), so verschiebt sich das Verhältnis sogar noch weiter zugunsten des Titans. Dieser Wert, der demnach im Falle eines geschlossenen Oxidfilms auf eine Suboxidphase hindeuten würde, erscheint jedoch recht ungewöhnlich. Bardi et al. erhielten unter vergleichbaren Bedingungen ein immer noch recht niedriges O/Ti-Verhältnis von 0,7-0,8, was die Autoren mit einer nicht geschlossenen TiO-Monolage interpretierten [113]. Erst unter wesentlich drastischeren Bedingungen konnten dort deutlich höhere Verhältnisse erzielt werden. Wie die im Folgenden präsentierten Ergebnisse nahe legen, ist die Kristalloberfläche jedoch bereits nach einer Sauerstoffexposition von mehr als 200 L zumindest bei einer hohen Oxidationstemperatur definitiv vollständig geschlossen, so dass diese Interpretation so nicht haltbar ist. Eine mögliche Erklärung für die somit in beiden Fällen zu niedrigen O/Ti-Verhältnisse könnte im Auftreten von Strahlungsschäden liegen. Wie Kontrollmessungen gezeigt haben, nimmt die Intensität des Sauerstoff-Peaks mit zunehmendem Beschuss der Probenoberfläche signifikant ab. Da sich die gezeigten AES-Messungen aus mehreren Durchläufen zusammensetzen, könnte sich dieser Effekt spürbar auf die erhaltenen O/Ti-Verhältnisse ausgewirkt haben. Alles in allem sollten quantitative Aussagen aus den AES-Daten auf diesem System demnach mit großer Vorsicht behandelt werden. Dennoch bleibt festzuhalten, dass das Wachstum von Oxidfilmen auf der Pt<sub>3</sub>Ti(111)-Oberfläche bei mittleren Sauerstoffdosen bis ca. 300 L und Temperaturen von maximal 1000 K definitiv auf die Ausbildung einer Monolage begrenzt ist und ein Mehrlagenwachstum erst unter deutlich drastischeren Bedingungen einsetzt.

An dieser Stelle soll weiterhin auf eine interessante Eigenschaft der Auger-Spektren von Titan und seinen Oxiden hingewiesen werden. Eine genaue Studie der Feinstruktur von Spektren verschiedener Titanoxidoberflächen durch Solomon et al. zeigte eine deutliche Abhängigkeit der Ti-Signale vom Besetzungsgrad des Ti-Valenzbands auf [138]. Dieses wiederum ist natürlich stark von der chemischen Umgebung und damit auch durch den Oxidationsgrad des Titans geprägt. Auger-Spektren von Titanverbindungen mit teilweise besetztem 3d-Band wie TiO weisen ebenso wie das reine Metall ein schwaches Signal bei ca. 382 eV auf, welches im Falle von Titanspezies mit hoher Oxidationszahl wie TiO<sub>2</sub> nicht beobachtet wird. Aufgrund

## 5 Titanoxid auf Pt<sub>3</sub>Ti(111)

der unzureichenden Energieauflösung des verwendeten Auger-Spektrometers war eine sinnvolle Auswertung der aufgenommenen Spektren diesbezüglich leider nicht möglich. Allerdings stellt dies einen interessanten Ansatzpunkt für zukünftige Untersuchungen dar, vor allem für die Charakterisierung der unter drastischen Bedingungen gebildeten z-TiO<sub>x</sub>- bzw. rect-TiO<sub>2</sub>-Phasen.

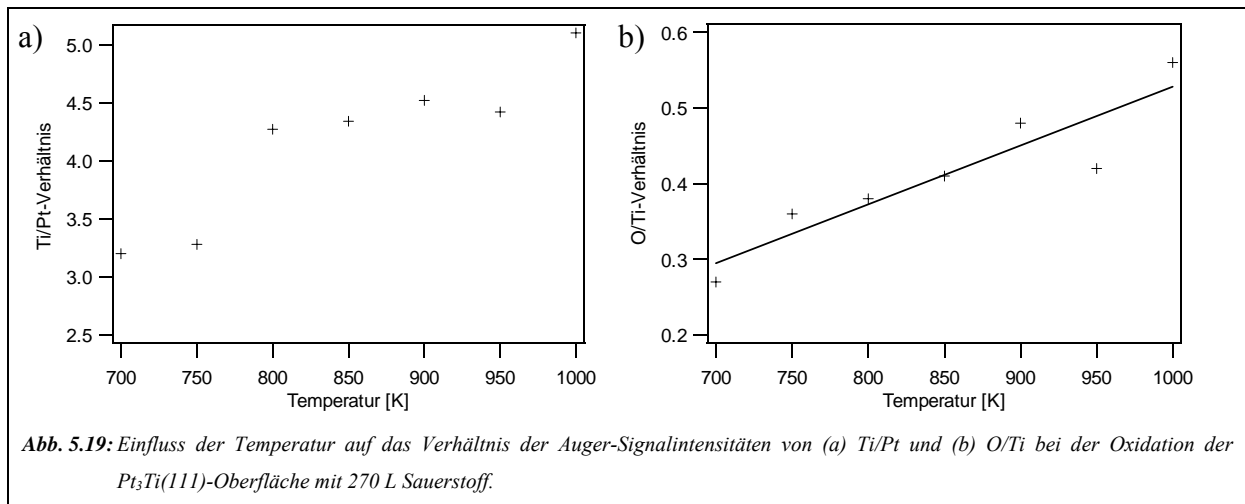


Abb. 5.19 stellt noch einmal die Abhängigkeit des Ti/Pt- bzw. O/Ti-Verhältnisses von der Oxidationstemperatur bei einer konstanten Sauerstoffdosis (270 L, dosiert bei  $10^{-7}$  mbar) dar. In beiden Fällen nimmt das Verhältnis erwartungsgemäß mit steigender Temperatur zu, d.h. durch höhere Temperaturen wird sowohl eine Zunahme der Titankonzentration an der Oberfläche bedingt durch zunehmende Segregation aus dem Kristallinneren als auch eine Erhöhung des Oxidationsgrades des Titans und / oder der gebildeten Oxidmenge bewirkt. Während für die Titankonzentration jedoch kein klarer Trend zu erkennen ist, verläuft der Anstieg der Sauerstoffkonzentration auf der Oberfläche offensichtlich recht linear.

Es bleibt weiterhin die Frage zu klären, ob die Titansegregation in erster Linie durch die Temperatur oder die Gegenwart von Sauerstoff initiiert wird. AES-Experimente nach einem schrittweisen „Sputtern“ der oxidfreien Oberfläche sowohl bei 300 als auch bei 900 K führten zwar vereinzelt zu messbar erhöhten Ti/Pt-Verhältnissen. Dabei konnte jedoch keine eindeutige Temperaturabhängigkeit festgestellt werden. Nach kurzem „Tempern“ auf ca. 1100 K war das Ausgangsverhältnis der reinen Legierungsoberfläche stets wiederhergestellt, so dass die Veränderung des Ti/Pt-Verhältnisses wohl als Folge des „Sputterns“ der Oberfläche angesehen werden kann. Eine weitere Erwärmung der bereits „getemperten“ Probe auf maximal 1200 K brachte keine weitere Veränderung des Ti/Pt-Verhältnisses mehr mit sich. Somit kann die während der Oxidation der Pt<sub>3</sub>Ti(111)-Oberfläche beobachtete

## 5 Titanoxid auf Pt<sub>3</sub>Ti(111)

Titansegregation mit hoher Wahrscheinlichkeit als ein durch die Sauerstoffexposition hervorgerufener Effekt gedeutet werden. Dies befindet sich auch in Einklang mit den Messungen von Bardi et al. [112, 113].

### 5.2.3 HREELS-Messungen

Um eine detaillierte Aussage über die Zusammensetzung der verschiedenen Oxidphasen auf der Pt<sub>3</sub>Ti(111)-Oberfläche treffen zu können, bedarf es somit einer weiteren chemisch selektiven und oberflächensensitiven Methode wie z.B. der Schwingungsspektroskopie. Eine geeignete Methode zur Charakterisierung ultradünner Oxidfilme auf metallischen Substraten bietet sich in der Hochauflösenden Elektronenenergie-Verlustspektroskopie (HREELS). Durch Vergleich der Schwingungsstruktur der verschiedenen Oxidphasen mit bekannten Messungen auf strukturell verwandten Systemen kann hierbei eine Bestimmung der Stöchiometrie der Oxidfilme vorgenommen werden.

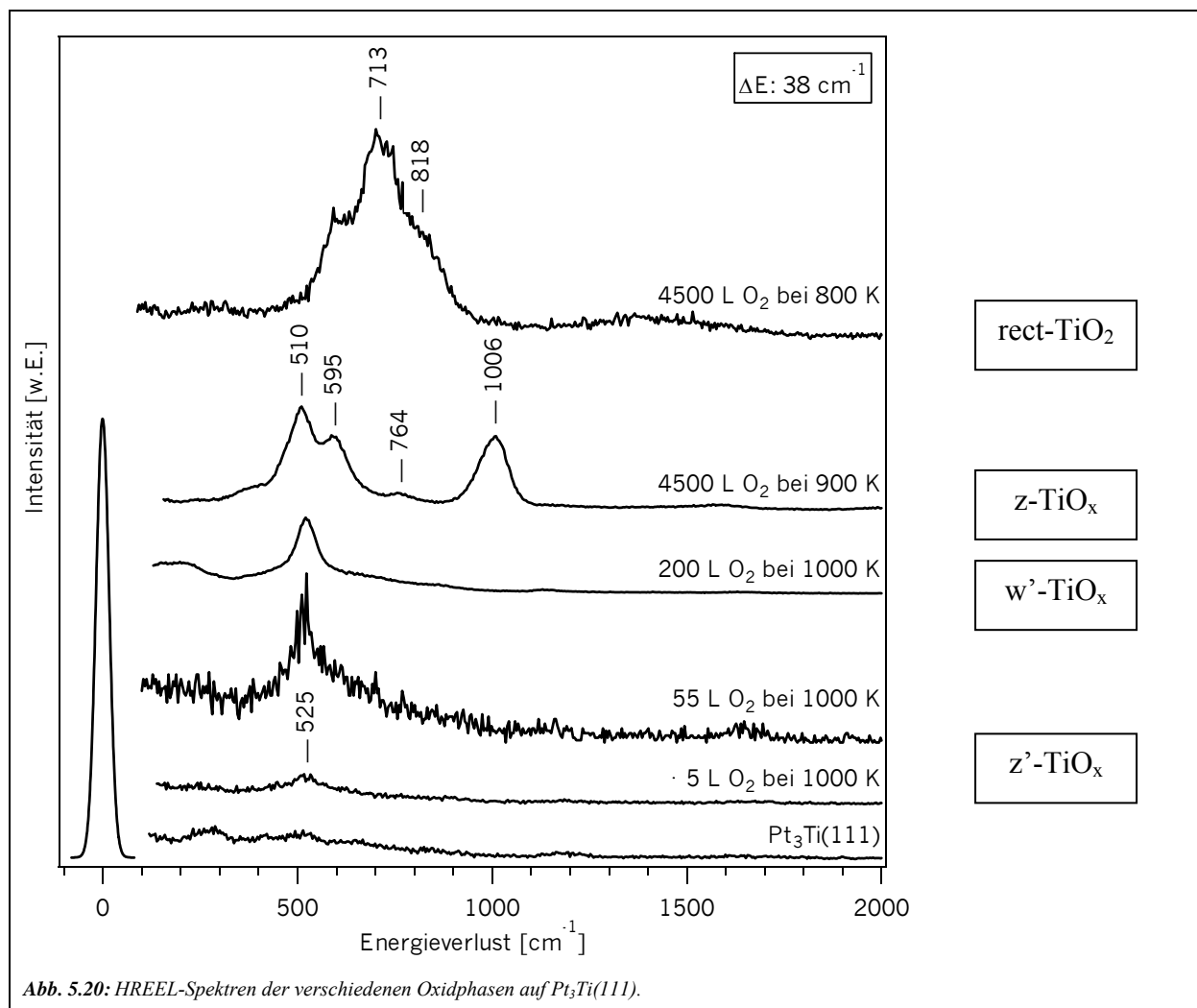


Abb. 5.20 zeigt eine Serie von HREELS-Messungen an den verschiedenen Titanoxidphasen. Die vergleichsweise sauerstoffarmen  $z'$ - und  $w'$ -TiO<sub>x</sub>-Phasen unterscheiden sich in ihren Spektren nur unwesentlich voneinander. Beide sind charakterisiert durch ein intensives Signal bei 525 cm<sup>-1</sup>. Dieser Energieverlust befindet sich in guter Übereinstimmung mit den charakteristischen Signalen von CoO bei 560 cm<sup>-1</sup> [139, 140], NiO bei 569 cm<sup>-1</sup> [141] und MnO bei 572 cm<sup>-1</sup> [142]. Der Vergleich mit diesen verschiedenen im NaCl-Typ kristallisierenden Metalloxiden erlaubt eine relativ sichere Zuordnung dieses Phonons zu einer „TiO-artigen“ Phase, was auch in Übereinstimmung mit den Untersuchungen und Schlussfolgerungen von Bardi et al. unter ähnlichen Präparationsbedingungen steht [113]. Aufgrund der geringen Dicke des Oxidfilms kann man hierbei auch von einem Grenzflächenphonon sprechen, welches die Schwingung zwischen der dünnen Oxidschicht und der Substratoberfläche beschreibt. HREELS-Messungen von dünnen TiO-Filmen auf Fe(110) weisen ebenfalls ein solches Phonon bei einem vergleichbaren Energieverlust von 563 cm<sup>-1</sup> auf [143]. Sowohl die  $z'$ -TiO<sub>x</sub>-Phase mit ihrer rechteckigen Symmetrie als auch die hexagonale  $w'$ -TiO<sub>x</sub>-Phase sollten demnach die gleiche Zusammensetzung aufweisen und sich folglich lediglich im Bedeckungsgrad der Oberfläche unterscheiden. Diese These wird auch durch die gemessenen Reflektivitäten des Elektronenstrahls gestützt. Im Falle der  $w'$ -TiO<sub>x</sub>-Phase ist diese um ein Vielfaches höher als bei der sauerstoffärmeren  $z'$ -TiO<sub>x</sub>-Phase. Da die Strahlreflektivität im Allgemeinen mit steigender Oberflächenhomogenität zunimmt, erscheint die Annahme eines geschlossenen und hochgradig geordneten 2-dimensionalen Oxidfilms im Falle der  $w'$ -TiO<sub>x</sub>-Phase als recht wahrscheinlich.

Bei den durch Exposition von sehr hohen Sauerstoffdosen gebildeten  $z$ -TiO<sub>x</sub> und  $rect$ -TiO<sub>2</sub>-Phasen sieht die Situation jedoch komplizierter aus. Im Falle der  $z$ -TiO<sub>x</sub>-Phase werden neben zwei Signalen in einem für TiO typischen Bereich bei 510 und 595 cm<sup>-1</sup> zusätzliche Phononen bei 764 und 1006 cm<sup>-1</sup> detektiert. Bei der am stärksten oxidierten  $rect$ -TiO<sub>2</sub>-Phase findet man dagegen ein sehr breites und intensitätsstarkes Signal bei 713 cm<sup>-1</sup> mit zwei deutlich detektierbaren Schultern bei 595 und 818 cm<sup>-1</sup>. In beiden Fällen kann somit eine Verschiebung der Phononenenergien hin zu höheren Werten festgestellt werden. Vergleicht man dies wiederum mit bekannten Messungen auf höher oxidierten Volumen-Titanoxiden, so können gewisse Ähnlichkeiten festgestellt werden. Die Oberfläche eines Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Volumenkristalls mit Korundstruktur ist durch Phononen mit einem Energieverlust von 379 und 701 cm<sup>-1</sup> gekennzeichnet [144]. Im Falle des TiO<sub>2</sub> sind HREELS-Messungen auf Volumenkristallen mit Rutil- und Anatas-Struktur bekannt, die Phononen bei 365, 445 und 755 cm<sup>-1</sup> [145, 146] bzw. bei 355 und 790 cm<sup>-1</sup> [147] aufweisen. Für die  $z$ -TiO<sub>x</sub> und  $rect$ -

TiO<sub>2</sub>-Phasen sprechen somit die beobachteten Phononen zwischen 700 und 800 cm<sup>-1</sup> mit großer Wahrscheinlichkeit für eine höhere Oxidationsstufe des Titans als +II, eine eindeutige Zuordnung zu reinen Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- oder TiO<sub>2</sub>-Phasen kann jedoch nicht getroffen werden. Auch ist die Koexistenz von verschiedenen Oxidspezies in einer Schicht nicht auszuschließen. Besonders im Falle der z-TiO<sub>x</sub>-Phase deutet das Vorhandensein von intensitätsstarken Phononen unterhalb von etwa 600 cm<sup>-1</sup> auf einen immer noch beträchtlichen Anteil von TiO hin. Selbst die unter höchster Sauerstoffexposition hergestellte rect-TiO<sub>2</sub>-Phase weist noch deutlich Abweichungen zu reinem TiO<sub>2</sub> auf. Dies steht in Gegensatz zu den Ergebnissen von Sedona et al. auf der zumindest im LEED-Bild identischen Phase, welche durch Titandeposition auf Pt(111) unter Sauerstoffatmosphäre erzeugt wurde [111, 161]. Allem Anschein nach kommt hier die geringere Reaktivität des Titans in der Legierungsphase zur Geltung, welche noch keine vollständige Oxidation zu TiO<sub>2</sub> unter den verwendeten Oxidationsbedingungen zulässt.

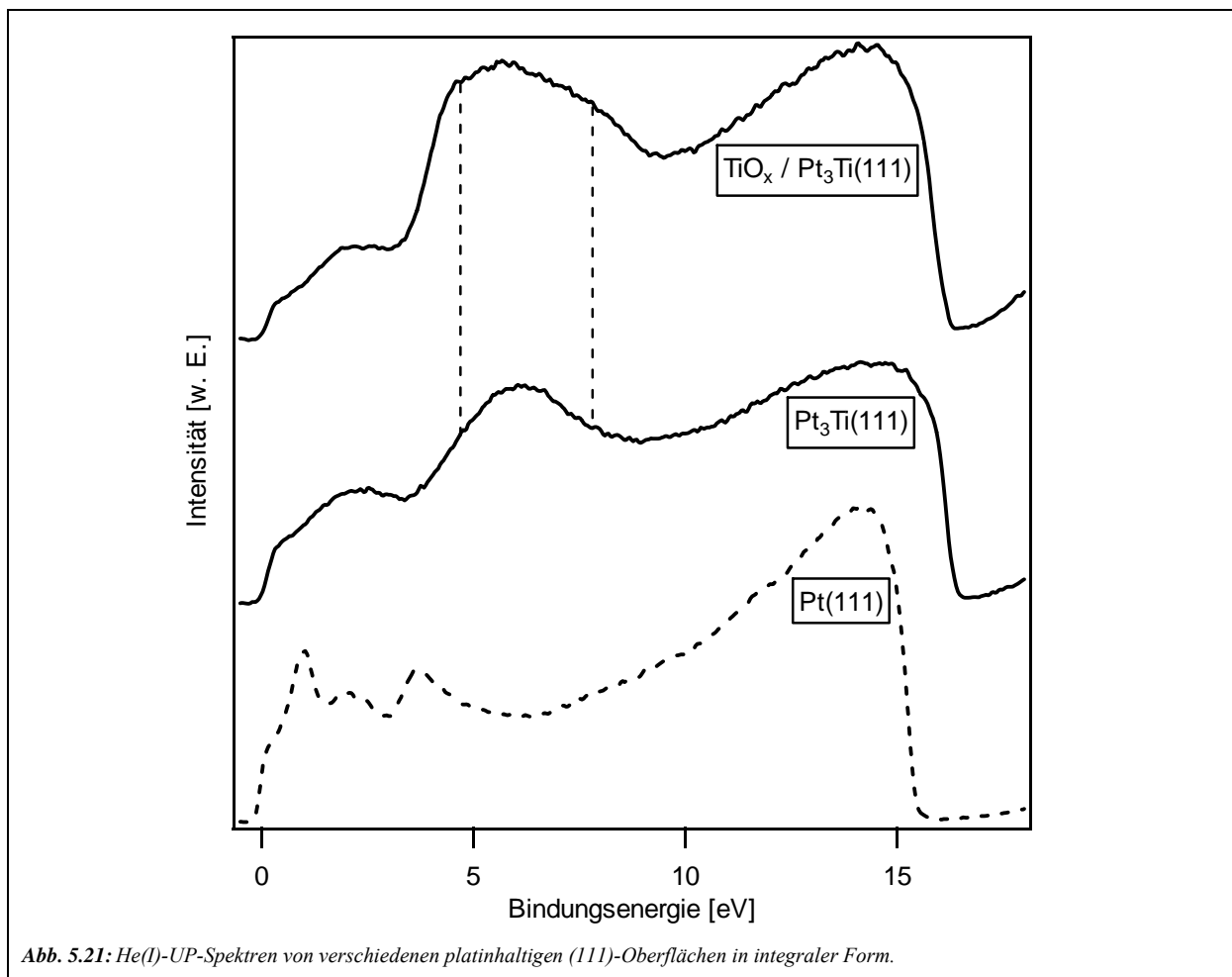
Ein großes Fragezeichen wirft auch das sehr intensitätsstarke Signal bei 1006 cm<sup>-1</sup> im Spektrum der z-TiO<sub>x</sub>-Phase auf. Für eine nicht ungewöhnliche doppelte Phononenanregung des „TiO-Signals“ bei 510 cm<sup>-1</sup> ist es zu intensitätsstark. Eine mögliche Erklärung könnte in der Anregung einer Schwingungsmode von einer in die Oberfläche des Substrats eingelagerten „Subsurface“-Sauerstoffschicht bestehen. Ein Phonon mit vergleichbarer Verlustenergie wurde bereits bei früheren Untersuchungen von CeO<sub>x</sub>-Filmen auf Pt(111) [148] sowie von TiO<sub>x</sub>-Filmen auf Fe(110) [143, 149] beobachtet und auf einen solchen Effekt zurückgeführt. Dagegen spricht jedoch die Tatsache, dass das fragwürdige Phonon ausschließlich bei der z-TiO<sub>x</sub>-Phase auftritt. Normalerweise sollte es auch bei allen anderen Phasen zu beobachten sein, besonders bei der noch sauerstoffreicheren rect-TiO<sub>2</sub>-Phase. Eine endgültige Erklärung für das Signal bei 1006 cm<sup>-1</sup> kann somit zum jetzigen Zeitpunkt nicht gegeben werden.

### 5.2.4 UPS-Messungen

Abgesehen von morphologischen Effekten ist auch ein Einfluss der Oxidbildung auf das Valenzband der Pt<sub>3</sub>Ti-Legierung zu erwarten. Abb. 5.21 zeigt das He(I) angeregte UP-Spektrum einer stark oxidierten Pt<sub>3</sub>Ti(111)-Oberfläche (900 L O<sub>2</sub> dosiert bei 1000 K und einem Sauerstoffpartialdruck von 10<sup>-5</sup> mbar) im Verhältnis zur reinen Legierungsoberfläche und reinem Pt(111) als Referenz. Durch die Bindungsbildung mit dem Titan erfolgt eine deutliche Verlagerung des d-Bandschwerpunkts der Legierungsoberfläche hin zu höheren

## 5 Titanoxid auf Pt<sub>3</sub>Ti(111)

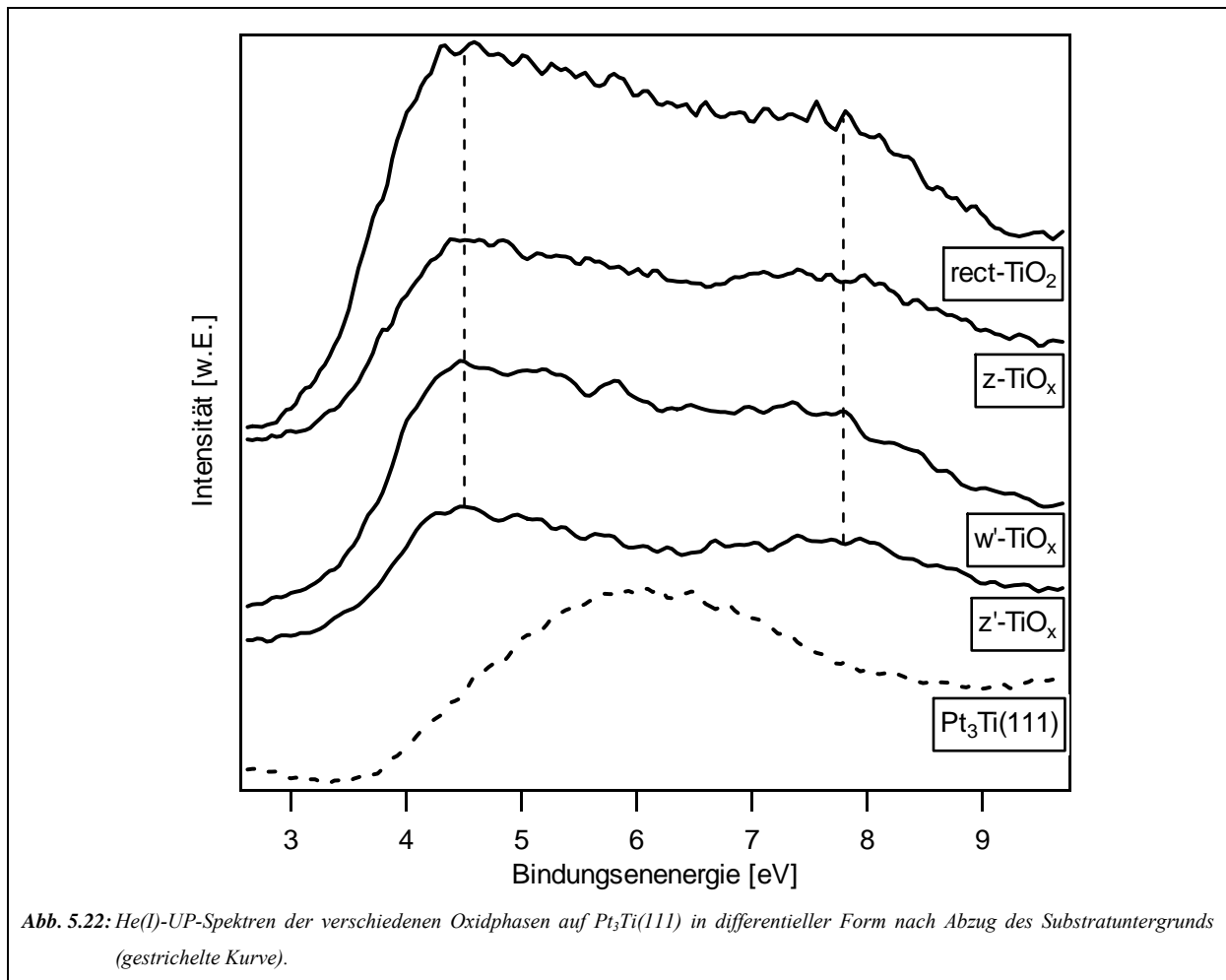
Bindungsenergien. Während sich die Pt<sub>3</sub>Ti(111)-Oberfläche insbesondere durch den intensiven Titanpeak bei einer Bindungsenergie von 5,7 eV sowie einer deutlichen Dämpfung der Platinpeaks unterhalb von 4 eV auszeichnet, führt deren Oxidation zu zwei zusätzlichen Peaks bei 4,5 und 7,8 eV, welche auf das gebildete Titanoxid zurückgeführt werden können. Unter den gewählten Oxidationsbedingungen handelt es sich bei dem gezeigten Oxid-Spektrum nach den bisherigen Erkenntnissen um einen hochgradig geordneten, geschlossenen Oxidfilm mit TiO-Stöchiometrie und hexagonaler Elementarzelle ( $w'$ -TiO<sub>x</sub>-Phase).



Es stellt sich nun natürlich die Frage, wie sich die elektronische Struktur der Oberfläche bei unterschiedlichem Oxidationsgrad verhält. Hierzu sind in Abb. 5.22 die He(I) angeregten UP-Spektren der verschiedenen Oxidphasen auf Pt<sub>3</sub>Ti(111) nach Abzug der Intensitäten des Substrats dargestellt. Von den HREELS-Daten ausgehend wird für die bei sehr hohen Sauerstoffexpositionen gebildeten  $z$ -TiO<sub>x</sub>- und  $rect$ -TiO<sub>2</sub>-Phasen ein höherer Oxidationsgrad des Titans auf der Oberfläche als bei den sauerstoffärmeren  $z'$ - und  $w'$ -TiO<sub>x</sub>-Phasen erwartet, was sich prinzipiell auch im Valenzband widerspiegeln sollte. Nichtsdestotrotz zeigen auch die Differenzspektren kaum eine Abhängigkeit von den verwendeten Oxidationsbedingungen.

## 5 Titanoxid auf Pt<sub>3</sub>Ti(111)

In allen Fällen findet man die durch die Sauerstoffexposition induzierten Peaks bei einer Bindungsenergie von 4,5 und 7,8 eV. Mit steigender Sauerstoffdosis steigt lediglich deren Intensität leicht an. Im Rahmen der beschränkten Auflösung des verwendeten Spektrometers können somit leider keine Unterschiede in der elektronischen Struktur des Valenzbands zwischen den einzelnen Oxidphasen festgestellt werden.



Im Gegensatz zum Erscheinungsbild des Valenzbands können jedoch messbare Unterschiede in den Austrittsarbeiten durch Variation der Präparationsbedingungen festgestellt werden. Wie die Werte der Austrittsarbeitdifferenzen  $\Delta\Phi$  vor ( $\Phi_{cl}$ ) und nach ( $\Phi_{ox}$ ) dem jeweiligen Oxidationsprozess in Tab. 5.1 zeigen, kann bei konstanter Oxidationstemperatur  $T_{ox}$  mit zunehmender Sauerstoffexposition ein Anstieg um maximal 0,6 eV beobachtet werden. Auch hier lässt sich eine Tendenz erkennen, welche gut mit den zuvor gezeigten LEED- und HREELS-Daten der verschiedenen Oxidphasen korrespondiert. Die beiden Dosierungen von 45 bzw. 220 L Sauerstoff, welche bei höheren Temperaturen die z'- bzw. w'-TiO<sub>x</sub>-Phase mit gleicher Schwingungsstruktur bilden, zeigen auch vergleichbare Austrittsarbeitdifferenzen



## 5 Titanoxid auf Pt<sub>3</sub>Ti(111)

von ca. 0,2 eV. Dagegen führen größere Sauerstoffmengen auf der Oberfläche neben neuen Strukturen im LEED-Bild mit jeweils deutlichen Änderungen in den zugehörigen HREEL-Spektren auch zu messbar größeren Differenzen in den Austrittsarbeiten. Die für die Ausbildung der z-TiO<sub>x</sub>-Phase erforderlichen 900 L Sauerstoff bewirken einen Anstieg um 0,3 eV und die für die Ausbildung der rect-TiO<sub>2</sub>-Phase nötigen 4500 L gar um bis zu 0,6 eV.

$\Delta\Phi = \Phi_{\text{ox}} - \Phi_{\text{cl}}$ [eV]		O <sub>2</sub> -Dosis [L] / p(O <sub>2</sub> ) [mbar]			
		45 / 10 <sup>-8</sup>	220 / 10 <sup>-7</sup>	900 / 10 <sup>-6</sup>	4500 / 10 <sup>-5</sup>
T <sub>ox</sub> [K]	700	+ 0.22	+ 0.20	+ 0.31	+ 0.59
	800	+ 0.20	+ 0.23	+ 0.31	+ 0.47
	900	+ 0.19	+ 0.18	+ 0.25	+ 0.44
	1000	+ 0.15	+ 0.18	+ 0.31	+ 0.41

Tab. 5.1: Differenz der Austrittsarbeiten vor und nach der Oxidation der Pt<sub>3</sub>Ti(111)-Oberfläche bei verschiedenen Oxidationsbedingungen.

Der Einfluss der Oxidationstemperatur ist dagegen nicht so ausgeprägt messbar wie bei den anderen verwendeten Untersuchungsmethoden. Zwar nimmt  $\Delta\Phi$  tendenziell mit steigender Oxidationstemperatur ab, wirklich deutlich ist dieser Abfall jedoch nur bei der höchsten verwendeten Sauerstoffdosis. Daraus könnte man zunächst einmal schließen, dass bei höheren Temperaturen eine geringere Oxidationsneigung der Oberfläche vorliegt. Dies steht allerdings in klarem Gegensatz zu den Ergebnissen der Auger-Messungen (s. Kapitel 5.2.2). Für die Abnahme der Austrittsarbeit muss es folglich eine andere Erklärung geben. Weitere Effekte wie der im LEED nachweisbare Phasenübergang der metastabilen z-TiO<sub>x</sub>- und rect-TiO<sub>2</sub>-Strukturen in die thermodynamisch stabile w'-TiO<sub>x</sub>-Phase werden durch die gemessenen Austrittsarbeiten dagegen nicht eindeutig wiedergegeben.

Probenpräparation	$\Delta\Phi = \Phi_{\text{ox}} - \Phi_{\text{cl}}$ (eV)
O <sub>2</sub> -Exposition bei 300 K	+ 0.54
Nach Erwärmung auf 700 K	+ 0.38
Nach Erwärmung auf 800 K	+ 0.34
Nach Erwärmung auf 900 K	+ 0.29
Nach Erwärmung auf 1000 K	+ 0.25

Tab. 5.2: Differenz der Austrittsarbeiten vor und nach der Sauerstoffexposition auf Pt<sub>3</sub>Ti(111) bei Raumtemperatur (900 L O<sub>2</sub>, p(O<sub>2</sub>) = 10<sup>-6</sup> mbar) und anschließendem Erwärmen der Oberfläche.

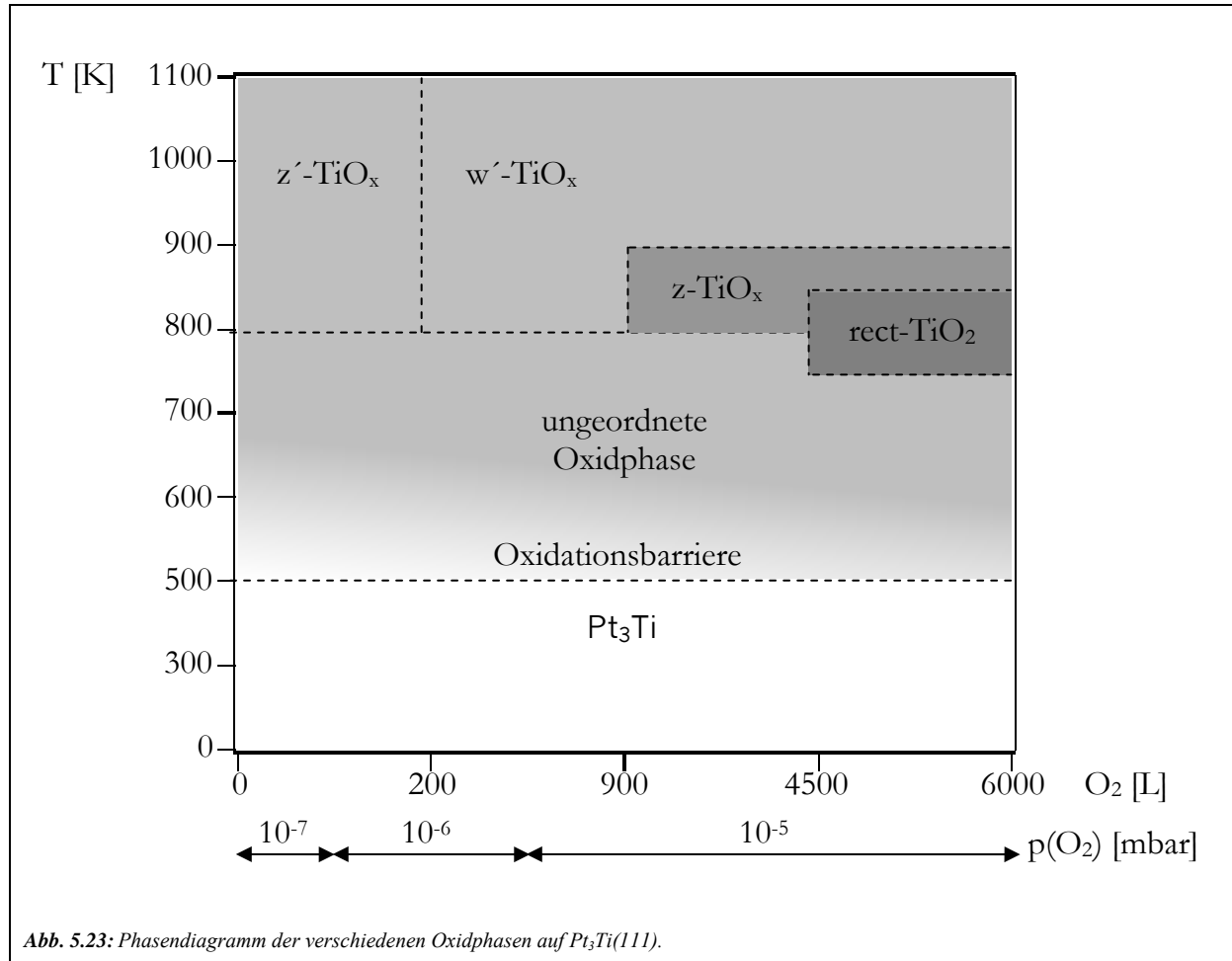
Das Verhalten der Austrittsarbeit scheint somit nicht direkt durch einen Wechsel zwischen den verschiedenen Oxidphasen beeinflusst zu werden, sondern ist vielmehr abhängig vom allgemeinen Grad der Sauerstoffbedeckung der Oberfläche, welche bei tieferen Temperaturen zum Großteil aus chemisorbiertem Sauerstoff besteht. Bei höheren Temperaturen rückt dieser als Folge der verstärkten Oxidbildung teilweise in tiefere Atomlagen, wodurch der Einfluss auf die Austrittsarbeit abnimmt. Um dies zu verifizieren, wurde auch die Sauerstoffexposition bei Raumtemperatur untersucht. Wie von den AES-Messungen bekannt ist (s. Kapitel 5.2.2), findet bei solch niedrigen Temperaturen keine Oxidation der Legierungsoberfläche durch molekularen Sauerstoff statt. Etwaige Effekte auf das Valenzband oder die Austrittsarbeit sind somit ausschließlich auf chemisorbierten Sauerstoff zurückzuführen. Wie die  $\Delta\Phi$ -Werte in Tab. 5.2 zeigen, kann trotz der ausbleibenden Oxidation der Oberfläche unter diesen Bedingungen ein deutlicher Anstieg der Austrittsarbeit gemessen werden, der sogar noch erheblich größer ist als nach der zuvor gezeigten Dosierung der gleichen Sauerstoffmenge bei höheren Temperaturen. Erst nach Erwärmen der sauerstoffbedeckten Probe auf 700 K oder darüber, also bei Temperaturen, bei denen sicher eine Oxidation der Legierung einsetzt, sinkt diese auf aus Tab. 5.1 bekannte Werte. Der Anstieg der Austrittsarbeit ist demnach tatsächlich eine direkte Funktion des Sauerstoffgehalts der Probenoberfläche. Andere Effekte wie dessen Bindung zum Substrat oder die von der jeweils gebildeten Oxidphase abhängige Morphologie der Oberfläche spiegeln sich nicht messbar in den Werten der Austrittsarbeit wider.

### **5.2.5 Wachstum von Titanoxid auf Pt<sub>3</sub>Ti(111)**

Wie die in den vorangegangenen Kapiteln präsentierten Messungen gezeigt haben, ist die Oxidation der Pt<sub>3</sub>Ti(111)-Oberfläche ein äußerst komplexes Thema. Um nun einen Zusammenhang zwischen den verschiedenen Oxidphasen zu finden und einen möglichen Wachstumsmechanismus von Titanoxid auf Pt<sub>3</sub>Ti(111) zu entwickeln, sollen im Folgenden die wichtigsten Erkenntnisse noch einmal kurz zusammengefasst werden. Ganz allgemein setzt die Oxidation der äußerst stabilen und daher vergleichsweise reaktionsträgen Legierungsoberfläche unter UHV-Bedingungen erst bei Temperaturen oberhalb von 500 K ein. Darunter liegt der Sauerstoff lediglich in chemisorbierter Form auf der Oberfläche vor. Unterhalb einer Oxidationstemperatur von 750 bis 800 K kann ausschließlich ungeordnetes Titanoxid beobachtet werden. Vermutlich reicht die Mobilität der Titan- und Sauerstoffatome auf der Oberfläche nicht aus, um unter diesen Umständen langreichweitig geordnete Oxidfilme ausbilden zu können. Bei höheren Temperaturen können dagegen insgesamt vier

## 5 Titanoxid auf Pt<sub>3</sub>Ti(111)

verschiedene geordnete Oxidphasen beobachtet werden, die sich zum Teil deutlich in ihrer Morphologie und Stöchiometrie unterscheiden. Abb. 5.23 stellt diese noch einmal übersichtlich in Form eines Phasendiagramms dar.



Abhängig von der zugeführten Sauerstoffmenge handelt es sich bei der rechteckigen  $z'$ -TiO<sub>x</sub>- (weniger als ca. 200 L O<sub>2</sub>) und der hexagonalen  $w'$ -TiO<sub>x</sub>-Phase (mehr als ca. 200 L O<sub>2</sub>) jeweils um die thermodynamisch stabile Phase. Die beiden anderen, dickeren Oxidphasen mit rechteckiger Symmetrie sind lediglich metastabil in einem schmalen Temperaturfenster von ca. 750 bis 900 K und wandeln sich beim Erwärmen auf höhere Temperaturen irreversibel in die hexagonale  $w'$ -TiO<sub>x</sub>-Phase um. Bei Sauerstoffdosen von mehr als ca. 150 L gehen im LEED-Bild der  $z'$ -TiO<sub>x</sub>-Phase die auf die regelmäßige Anordnung der Titanatome auf der Substratoberfläche zurückzuführenden Spots der  $p(2 \times 2)$ -Überstruktur verloren, was in Kombination mit dem ansteigenden Ti/Pt-Verhältnis in den AES-Messungen als eine sauerstoffinduzierte Titansegregation aus dem Inneren der Legierung an die Oberfläche gedeutet werden muss. Die HREELS-Daten und mit gewissen Abstrichen auch die Austrittsarbemessungen haben gezeigt, dass es sich bei den thermodynamisch stabilen  $z'$ -

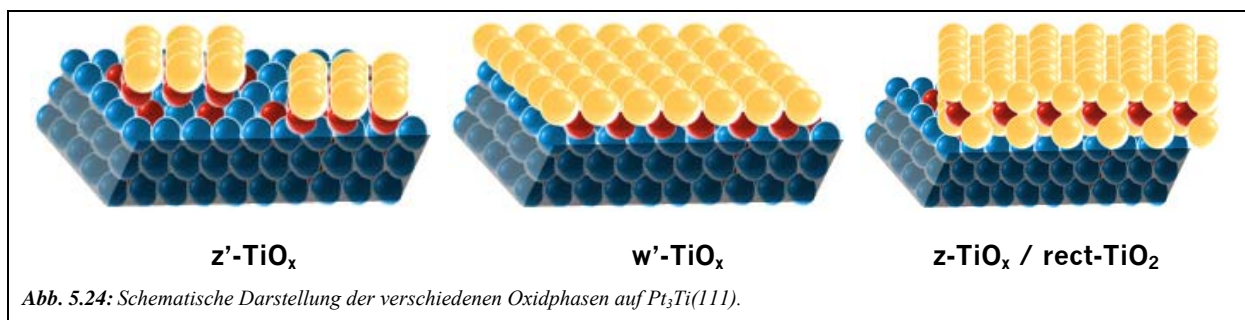
und  $w'$ -TiO<sub>x</sub>-Strukturen um dieselbe Titanoxidspezies handelt, aller Wahrscheinlichkeit nach um TiO. Dementsprechend liegt die Vermutung nahe, dass die unterschiedliche Symmetrie in den LEED-Strukturen allein auf morphologische Unterschiede zurückzuführen ist. An dieser Stelle soll kurz auf die im folgenden Kapitel aufgeführten Ergebnisse der Adsorption von Kohlenmonoxid auf den beiden stabilen Oxidphasen hingewiesen werden. Daraus geht hervor, dass die Fähigkeit zur CO-Adsorption mit steigendem Oxidationsgrad der Legierungsoberfläche zunehmend verloren geht. Mit dem Übergang zur  $w'$ -TiO<sub>x</sub>-Phase kann bei einer Probertemperatur von 100 K keine CO-Adsorption mehr beobachtet werden. Diese und weitere Fakten lassen im Falle der  $w'$ -TiO<sub>x</sub>-Phase eindeutig auf einen geschlossenen und hochgradig geordneten 2-dimensionalen Oxidfilm mit TiO-Stöchiometrie schließen. Dementsprechend kann für die sauerstoffärmere  $z'$ -TiO<sub>x</sub>-Phase eine offene Inselstruktur mit zum Teil großen Flächen an freiem Substrat angenommen werden, auf denen eine CO-Adsorption noch möglich ist.

Bei dieser These bleibt allerdings zu klären, warum beim Übergang zwischen den beiden Oxidphasen auch ein Wechsel der Oberflächensymmetrie erfolgt. Die  $z'$ -TiO<sub>x</sub>-Phase besitzt eine rechteckige Symmetrie, was bei einem erwartungsgemäß sehr dünnen Oxidfilm auf einem hexagonalen Substrat zunächst einmal überrascht. Berücksichtigt man jedoch, dass bei Titanoxiden im Allgemeinen bevorzugt rechteckige Strukturen eingenommen werden, so kann davon ausgegangen werden, dass bei einer offenen Struktur wie der  $z'$ -TiO<sub>x</sub>-Phase mit vergleichsweise kleinen Oxidinseln eine Umordnung der Sauerstoffatome hin zu einer rechteckigen Struktur energetisch sehr leicht ablaufen sollte. Diese Fähigkeit geht bei einem vollständig geschlossenen Oxidfilm verloren, da in diesem Fall schlicht und einfach kein Platz mehr für einen solchen Prozess vorhanden ist. Dadurch kommt der Templateffekt des hexagonalen Substrats voll zum Tragen und man beobachtet wie bei der  $w'$ -TiO<sub>x</sub>-Phase eine hexagonale Struktur. Im Gegensatz hierzu besitzen die beiden metastabilen  $z$ -TiO<sub>x</sub> und  $rect$ -TiO<sub>2</sub>-Phasen wiederum rechteckige Symmetrie. Sowohl AES- als auch HREELS-Messungen lassen dabei auf höherwertige Oxide mit mehreren Ti-O-Lagen schließen, was angesichts der verwendeten hohen Sauerstoffdosen auch plausibel ist. Bei diesen vergleichsweise dicken Oxidfilmen geht der dirigierende Einfluss der hexagonalen Pt<sub>3</sub>Ti(111)-Oberfläche wieder verloren, so dass erneut rechteckige Oxidphasen gebildet werden. Der Wechsel zwischen rechteckiger und hexagonaler Symmetrie in Abhängigkeit von den Bedingungen während der Oxidation kann somit durch das Wechselspiel zwischen der vom Titanoxid energetisch bevorzugten rechteckigen Symmetrie auf der einen und dem Templateffekt der hexagonalen Substratoberfläche auf der anderen Seite erklärt werden. Im Falle der rechteckigen Strukturen

## 5 Titanoxid auf Pt<sub>3</sub>Ti(111)

sind demnach laterale Wechselwirkungen dominierend, während bei der hexagonalen w'-TiO<sub>x</sub>-Phase die Wechselwirkung mit dem Substrat der entscheidende Faktor ist.

Die Tatsache, dass der Atomabstand der Pt<sub>3</sub>Ti(111)-Substratoberfläche mit einem Wert von 2,76 Å ähnlich dimensioniert ist wie der der erzeugten Titanoxidfilme, welcher im Mittel bei ca. 3 Å liegt, lässt ein 2-dimensionales Filmwachstum wahrscheinlich werden. Schließlich würde es in diesem Fall nur zu geringen Spannungseffekten auf der Oberfläche kommen. Die Untersuchungen an den lediglich bei sehr hohen Sauerstoffdosen von mehr als 900 L und niedrigeren Oxidationstemperaturen beobachteten z-TiO<sub>x</sub> und rect-TiO<sub>2</sub>-Phasen deuten eindeutig auf höherwertige Titanoxide hin. Ob deren Bildung zugleich mit einem Wechsel des Wachstumsmechanismus hin zu einem ein 3-dimensionalen Wachstum einhergeht, müssen erst weitere Untersuchungen zeigen. Ein Erwärmen auf nur geringfügig höhere Temperaturen als die zur Ausbildung der beiden dickeren Oxidphasen erforderlichen Werte führt aufgrund der hohen Stabilität der Pt<sub>3</sub>Ti-Legierung bereits zu einer teilweisen Reduktion des Titanoxids, welche sich in der irreversiblen Transformation zur hexagonalen w'-TiO<sub>x</sub>-Phase zeigt.



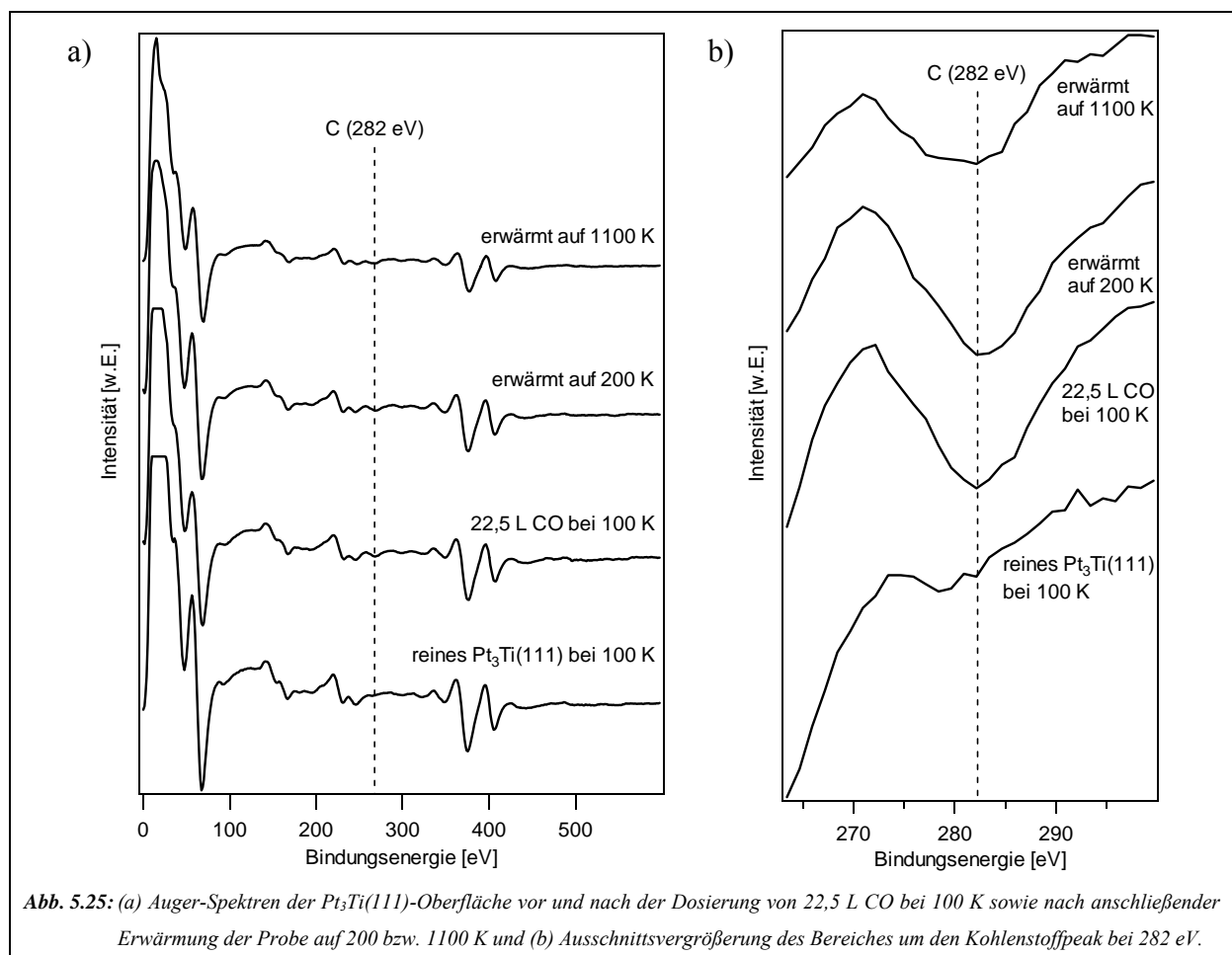
Bemerkenswert ist zudem die Tatsache, dass es in keinem Fall gelang, eindeutig vollständig stöchiometrisches TiO<sub>2</sub> durch Oxidation der Pt<sub>3</sub>Ti(111)-Oberfläche zu erzeugen. Vermutlich sind hierzu wesentlich höhere Sauerstoffpartialdrücke erforderlich. Bardi et al. erzielten Hinweise auf vollständig oxidiertes Titan erst durch Oxidation der Pt<sub>3</sub>Ti(111)-Oberfläche bei Partialdrücken im Atmosphärenbereich [113]. Überhaupt ist die Abhängigkeit der gebildeten Titanoxide vom Sauerstoffpartialdruck ein noch vergleichsweise ungeklärtes Thema. Im Rahmen dieser Arbeit wurde dieser zwar in einem Bereich von 10<sup>-8</sup> bis 10<sup>-5</sup> mbar variiert (s. Abb. 5.23), um die teilweise hohen Sauerstoffdosen in endlicher Zeit zu erreichen, eine systematische Untersuchung verschiedener Partialdrücke bei konstanter Dosis wurde jedoch nicht durchgeführt. Es kann erwartet werden, dass die Exposition von hohen Sauerstoffdosen bei geringeren Partialdrücken einen spürbaren Einfluss auf die Bildung der Oxidfilme hat. Tatsächlich haben Kontrollmessungen gezeigt, dass die Präparation der dickeren z-TiO<sub>x</sub>- und rect-TiO<sub>2</sub>-Phasen bei einem Sauerstoffpartialdruck von weniger als 10<sup>-5</sup> mbar nicht gelingt.

### 5.3 Adsorption von Kohlenmonoxid auf dem System TiO<sub>x</sub>-Pt<sub>3</sub>Ti(111)

Nach der ausführlichen Charakterisierung der reinen Pt<sub>3</sub>Ti(111)-Oberfläche sowie der verschiedenen darauf gebildeten Oxidphasen sollen abschließend noch einige Adsorptionsexperimente mit Kohlenmonoxid auf diesem System vorgestellt werden. Dieses wurde wegen seiner geeigneten elektronischen Eigenschaften, der allgemein hohen Verbreitung und der bereits bekannten Messungen sowohl auf Pt<sub>3</sub>Ti und dessen Oxiden [112, 117, 119, 120] als auch auf verwandten Oberflächen [98, 150-151] als Adsorbat gewählt. Es wird sich herausstellen, dass auch die Adsorption dieses vergleichsweise simplen Moleküls ein komplexeres Verhalten aufweist als bislang angenommen.

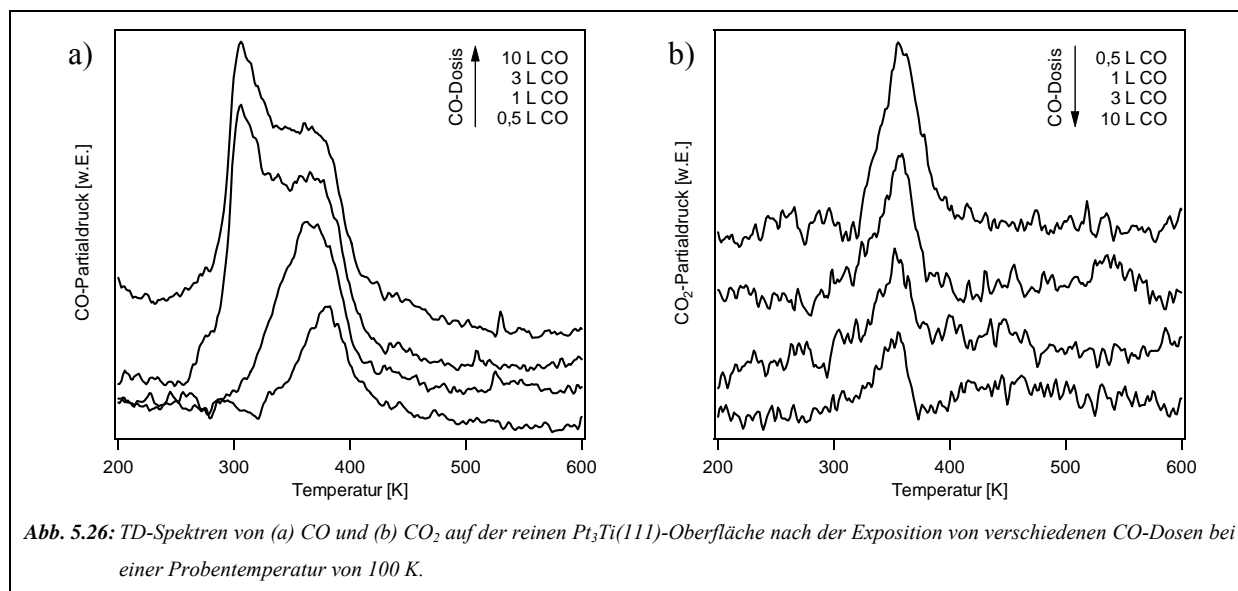
#### 5.3.1 CO-Adsorption auf der reinen Pt<sub>3</sub>Ti(111)-Oberfläche

Die Adsorption von Kohlenmonoxid auf der Pt<sub>3</sub>Ti(111)-Oberfläche bei einer Temperatur von 100 K ergibt eindeutige Hinweise auf eine chemisorptive Wechselwirkung des Moleküls.



## 5 Titanoxid auf Pt<sub>3</sub>Ti(111)

Abb. 5.25a zeigt Auger-Spektren vor und nach der Adsorption von 22,5 L CO auf Pt<sub>3</sub>Ti(111) sowie nach einer anschließenden Erwärmung der Probe. Die Präsenz von CO auf der Oberfläche wird durch das charakteristische Kohlenstoffsignal bei 282 eV angezeigt, welches durch die CO-Exposition hervorgerufen wird. Überraschenderweise kann dieses Signal selbst nach dem Erwärmen der Probe auf 1100 K mit verringerter Intensität noch erkannt werden (s. Abb. 5.25b), obwohl die im Folgenden präsentierten TDS-Messungen zeigen, dass bei dieser Temperatur die vollständige Desorption des Moleküls bereits lange abgeschlossen ist. Dies lässt zwei mögliche Schlussfolgerungen zu. Entweder stammt das detektierte Kohlenstoffsignal nach der Probenerwärmung von der CO-Adsorption aus dem stets vorhandenen Kammerrestgas oder es befindet sich reiner Kohlenstoff auf der Oberfläche, welcher durch katalytische Zersetzung von CO entstanden sein muss. Trotz der vergleichsweise schwachen Auflösung des verwendeten Spektrometers kann man deutlich erkennen, dass auf der frisch präparierten Oberfläche kein messbares Kohlenstoffsignal vorhanden ist. Weitere Messungen haben gezeigt, dass dies auch nach längerer Verweildauer im UHV nicht der Fall ist, was auf keine signifikante Adsorption aus dem Restgas schließen lässt. Demnach ist eine Zersetzung des dosierten Kohlenmonoxids auf der Oberfläche die plausible Erklärung für das Vorhandensein von Kohlenstoff nach dem zwischenzeitlichen Erwärmen der Probe.



In Abb. 5.26a sind die TD-Spektren von CO auf Pt<sub>3</sub>Ti(111) nach dessen Dosierung in unterschiedlichen Mengen bei 100 K aufgeführt. Bei sehr geringen CO-Dosierungen ( $\leq 1$  L) wird lediglich ein Desorptionspeak bei 370 K beobachtet, während höhere Dosierungen zu einem weiteren Peak bei 308 K führen. Dies deutet auf zwei unterschiedliche

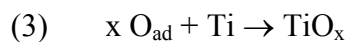
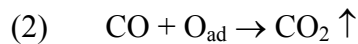
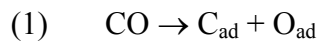
Adsorptionszustände des CO-Moleküls auf der Pt<sub>3</sub>Ti(111)-Oberfläche hin, für die sich nach der Redhead-Methode eine Aktivierungsenergie der Desorption von 96 bzw. 79 kJ/mol bestimmen lässt (s. Gl. 2.18 und [26]). Insgesamt lässt sich eine deutliche Analogie zu den TD-Spektren von CO auf reinem Pt(111) erkennen [150], wobei die Peaks im Falle der Legierungsoberfläche um ca. 50 K hin zu niedrigeren Temperaturen verschoben sind. Dies entspricht einer um 12 kJ/mol verringerten Desorptionsenergie. Ein solches Phänomen ist typisch für einen durch elektronische Wechselwirkungen zwischen den Platin- und Titanatomen hervorgerufenen Liganden-Effekt und wurde bereits in früheren Studien von Bardi et al. beobachtet [152]. Bislang noch nicht bekannt ist dagegen die Tatsache, dass beim Erwärmen der Probe im Rahmen des CO-TDS-Experiments auch eindeutig detektierbare Mengen an CO<sub>2</sub> gebildet werden. Wie Abb. 5.26b zu entnehmen ist, beobachtet man einen einzelnen CO<sub>2</sub>-Peak, der unabhängig von der CO-Vorlage stets bei einer Temperatur von 355 K liegt, was nach Redhead einer Energie von 92 kJ/mol entspricht. Dieser vergleichsweise hohe Wert lässt auf eine reaktionslimitierte Desorption des Kohlendioxids schließen, hervorgerufen durch eine partielle Oxidation des vorgelegten Kohlenmonoxids auf der Oberfläche. Im Umkehrschluss bedeutet das aber auch, dass zusätzlich eine teilweise Zersetzung des CO aufgetreten sein muss, um den nötigen Sauerstoff für die Oxidation von weiterem CO zu CO<sub>2</sub> zu liefern. Wie die weiteren Ausführungen zeigen werden (s. Kapitel 5.3.2), kann dieser nicht von oxidischen Verunreinigungen der Probenoberfläche stammen. Zudem erklärt diese Theorie auch das Vorhandensein des Kohlenstoffsignals im Auger-Spektrum trotz starker Erwärmung der Probe. Das Auftreten von Zersetzungs- oder Oxidationsreaktionen bei der Adsorption von CO wird auf der reinen Pt(111)-Oberfläche nicht beobachtet und muss folglich durch das Titan in der Legierung induziert werden. Dies spricht eindeutig gegen eine reine Platinterminierung der Pt<sub>3</sub>Ti(111)-Oberfläche, wie sie in der Literatur bisweilen diskutiert wurde [120, 153, 154]. Zwar kann eine durch das CO induzierte Titansegregation aus tieferen Atomlagen nicht gänzlich ausgeschlossen werden, erscheint aber recht unwahrscheinlich angesichts der niedrigen Temperatur von ca. 100 K, bei welcher die CO-Dosierung vorgenommen worden ist.

Bei näherer Betrachtung der CO<sub>2</sub>-TD-Spektren fällt weiterhin auf, dass deren Intensität und somit die gebildete CO<sub>2</sub>-Menge mit zunehmender CO-Vorlage kontinuierlich abnimmt. Diese auf den ersten Blick kontraintuitiv wirkende Beobachtung kann mit dem Auftreten von verschiedenen Sauerstoffspezies auf der Oberfläche erklärt werden. Durch die Zersetzung kleiner CO-Mengen entstehen an Titan koordinierte, isolierte Sauerstoffatome (1), welche eine hohe Reaktivität für die Oxidation von weiterem CO zu CO<sub>2</sub> besitzen sollten (2). Mit

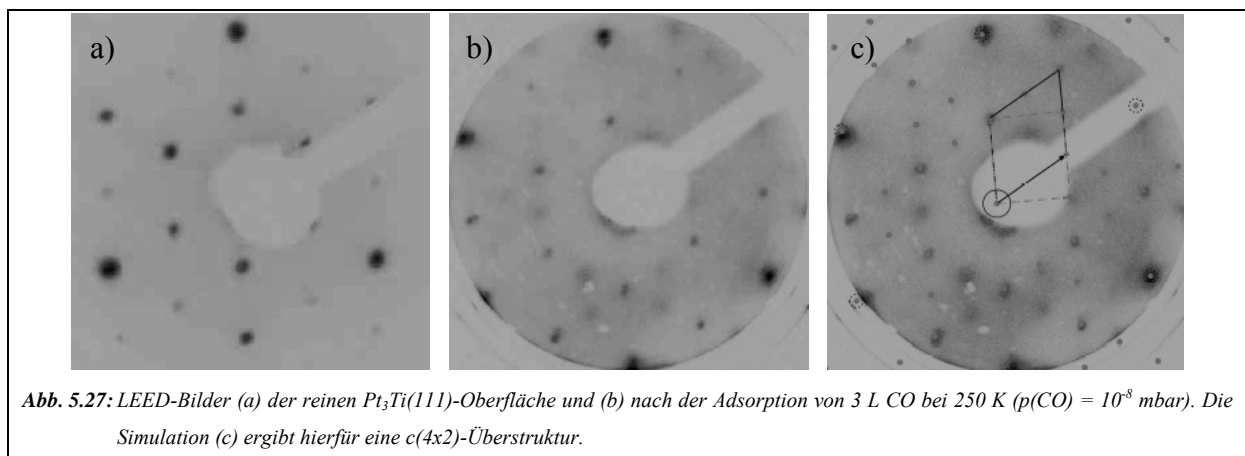


## 5 Titanoxid auf Pt<sub>3</sub>Ti(111)

steigender CO-Dosis nimmt auch die Menge an zersetzten CO-Molekülen und somit die Konzentration an freiem Sauerstoff auf der Oberfläche zu, sodass die Wahrscheinlichkeit zum Zusammenschluss benachbarter Ti-O-Komplexe steigt. Dadurch besteht eine größere Chance zur Bildung von stabilen TiO<sub>x</sub>-Keimen auf der Oberfläche (3), welche wesentlich weniger reaktiv sein sollten als isolierte Sauerstoffatome.



Nach dieser Theorie besteht somit ein Wettbewerb um den durch den Zerfall des Kohlenmonoxids auf der Oberfläche gebildeten atomaren Sauerstoff. Bei geringen Oberflächenkonzentrationen dient er bei Temperaturerhöhung zur Oxidation von CO, während bei höheren Konzentrationen vermehrt Oxidkeime entstehen, die nicht mehr für die Bildung von CO<sub>2</sub> geeignet sind. An dieser Stelle sollte angemerkt werden, dass das in Kapitel 5.2.2 ermittelte Einsetzen der Oberflächenoxidation bei einer Proben temperatur von 500 K nicht als Argument gegen den vorgestellten Mechanismus verwendet werden kann. In letzterem Fall kam nämlich molekularer Sauerstoff zum Einsatz, während bei der Zersetzung des Kohlenmonoxids atomare Spezies gebildet werden, welche wesentlich reaktiver sein sollten. Die Entstehung von stabilen TiO<sub>x</sub>-Keimen kann dadurch bereits bei deutlich niedrigeren Temperaturen stattfinden.



Von den Untersuchungen der Adsorption von CO auf Pt(111) ist bekannt, dass diese bei niedrigen Temperaturen zu einer langreichweitig geordneten Struktur führt, die sich im LEED durch eine c(4x2)-Überstruktur auszeichnet [150, 155]. Auch auf Pt<sub>3</sub>Ti(111) kann diese

gefunden werden, auch wenn eine gut ausgeprägte Ordnung der Moleküle auf der Oberfläche in diesem Fall nur unter besonderen Voraussetzungen beobachtet wird. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die CO-Adsorption in einem Temperaturintervall zwischen 100 und 400 K bei verschiedenen CO-Dosen von 0,5 bis 22,5 L mittels LEED untersucht. Die Adsorption bei einer Proben temperatur von 100 K führt unabhängig von der CO-Dosis zu besagter Überstruktur im LEED-Bild. Die Spots sind allerdings relativ breit und unscharf, woran auch ein Erwärmen auf höhere Temperaturen nichts ändert. Oberhalb von 300 K bricht die Struktur zusammen. Ein wesentlich schärferes LEED-Bild mit  $c(4 \times 2)$ -Überstruktur wird dagegen durch direkte CO-Exposition bei 250 K erzeugt (s. Abb. 5.27). Die Simulation ergibt eine rechteckige Elementarzelle mit Werten von  $a = 5,52$  und  $b = 4,78 \text{ \AA}$ , welche aufgrund der hexagonalen Substratsymmetrie in drei verschiedenen Rotationsdomänen auftritt. Eine Erwärmung der Probe auf 310 K bewirkt wiederum eine deutliche Abnahme der Schärfe der Spots vergleichbar mit der CO-Adsorption bei 100 K. Anzumerken bleibt hierbei, dass man im Gegensatz zu den Messungen auf Pt<sub>3</sub>Ti(111) eine scharfe  $c(4 \times 2)$ -Überstruktur auf Pt(111) auch bei niedrigeren Temperaturen bei einer CO-Bedeckung im Sättigungsbereich findet. Eine ausgeprägte Ordnung der CO-Moleküle auf der Oberfläche ist auf der Legierung demnach schwieriger zu realisieren als auf reinem Platin.

Um einen besseren Eindruck von den verschiedenen Adsorptionszuständen des CO auf Pt<sub>3</sub>Ti(111) zu gewinnen, welche in den TD-Spektren beobachtet werden konnten (s. Abb. 5.26a), eignen sich in besonderem Maße schwingungsspektroskopische Messungen. Abb. 5.28 zeigt HREEL-Spektren der einer geringen Dosis von 3 L CO bei 100 K ausgesetzten Legierungsoberfläche vor und nach dem Erwärmen auf verschiedene Temperaturen im Vergleich zu CO auf reinem Pt(111). Frühere Studien auf diesem System haben gezeigt, dass die beiden charakteristischen Peaks bei  $1845$  und  $2095 \text{ cm}^{-1}$  CO-Molekülen auf Pt-Brücken- und Top-Plätzen zugeordnet werden können [156]. Auffallend ist, dass auf der verwandten Legierungsoberfläche lediglich die auf Pt-Top-Positionen gebundene CO-Spezies wieder gefunden werden kann, in diesem Fall bei einer leicht verringerten Energie von  $2080 \text{ cm}^{-1}$ . Der zweite, vergleichsweise breite Peak bei einer Energie von  $1665 \text{ cm}^{-1}$  liegt eindeutig zu niedrig, um ihn noch sicher mit CO auf Pt-Brücken-Plätzen in Verbindung bringen zu können. Der Vergleich mit Literaturdaten von verwandten Systemen legt den Verdacht nahe, dass es sich hierbei um CO-Moleküle handeln könnte, welche bereits mit einem Sauerstoffatom auf der Oberfläche eine koordinative Bindung eingegangen sind [157]. Für eine solche „CO<sub>2</sub>-artige“ Spezies würde man eine deutliche Schwächung der C-O-Bindung erwarten. Allerdings kann auch eine simple Adsorption von CO-Molekülen auf Oberflächendefekten nicht gänzlich

## 5 Titanoxid auf Pt<sub>3</sub>Ti(111)

ausgeschlossen werden. Auf jeden Fall scheint eine stärkere Wechselwirkung dieser Molekülspezies mit den Titanatomen des Substrats sehr wahrscheinlich zu sein. Die Erwärmung der CO-bedeckten Pt<sub>3</sub>Ti(111)-Oberfläche führt zu einem spürbaren Intensitätsverlust des niederenergetischen Peaks zugunsten des Signals bei 2080 cm<sup>-1</sup>. Dies deutet auf einen Ordnungseffekt hin, welcher zu einer höheren Population von CO-Molekülen auf den Pt-Top-Positionen führt. Eine bloße Abreaktion der niederenergetischen Spezies erscheint dagegen wegen des gleichzeitigen Intensitätsgewinns des anderen Signals eher unwahrscheinlich. Die Erwärmung der Oberfläche auf 600 K führt zum Verschwinden beider CO-Peaks. Das im Auger-Spektrum beobachtete Kohlenstoffsignal selbst bei deutlich höheren Temperaturen (s. Abb. 5.25) kann somit nur auf einen katalytischen CO-Zerfall auf der Legierungsoberfläche zurückgeführt werden.

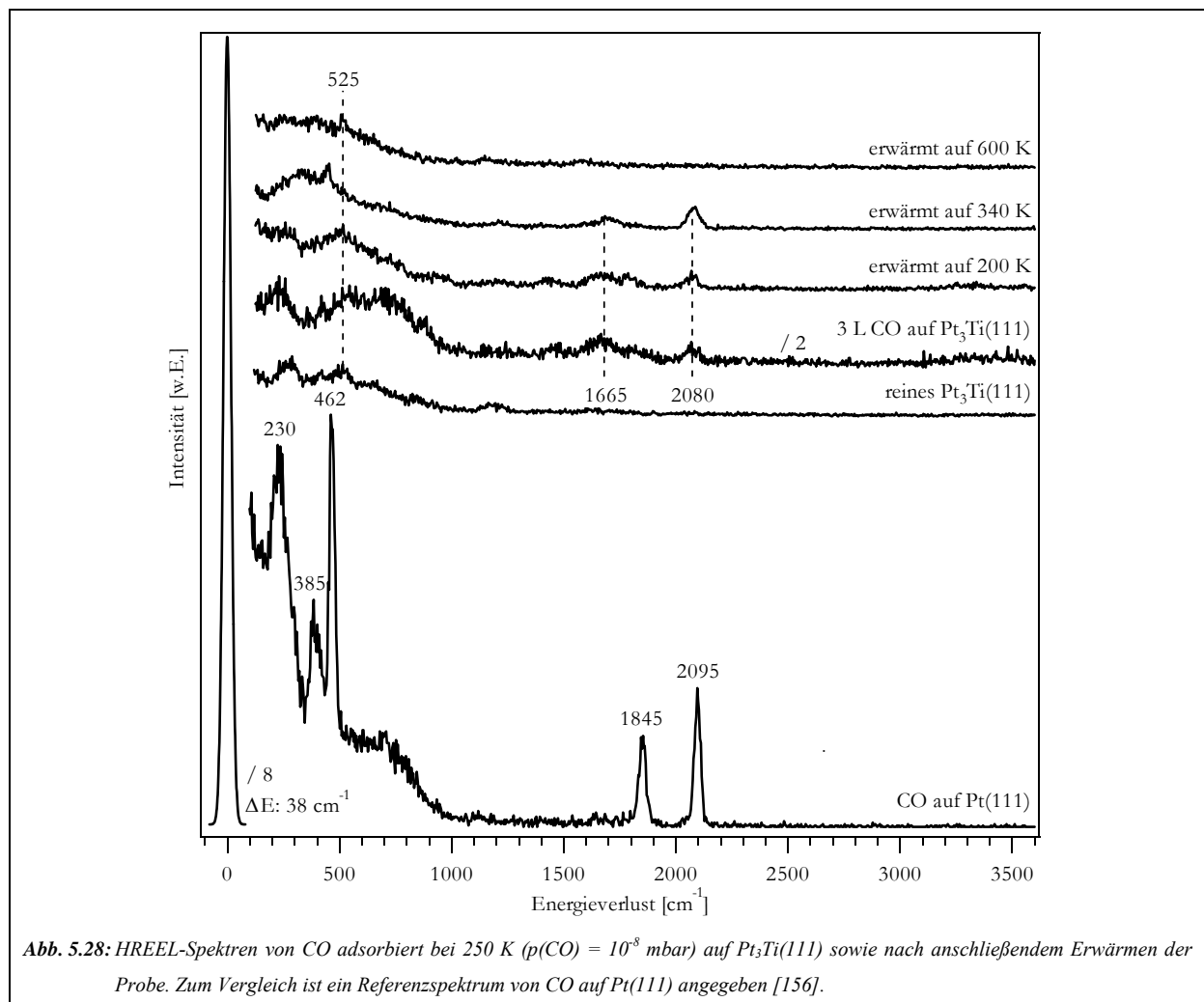


Abb. 5.28: HREEL-Spektren von CO adsorbiert bei 250 K ( $p(\text{CO}) = 10^{-8}$  mbar) auf Pt<sub>3</sub>Ti(111) sowie nach anschließendem Erwärmen der Probe. Zum Vergleich ist ein Referenzspektrum von CO auf Pt(111) angegeben [156].

Weiterhin geben die Spektren in Abb. 5.28 auch eindeutige Hinweise auf geringe Spuren von Titanoxid auf sämtlichen Legierungsoberflächen. Wie der Vergleich mit den Spektren der oxidierten Pt<sub>3</sub>Ti(111)-Oberfläche zeigt (s. Abb. 5.20), kann der Peak bei 525 cm<sup>-1</sup> als Signatur

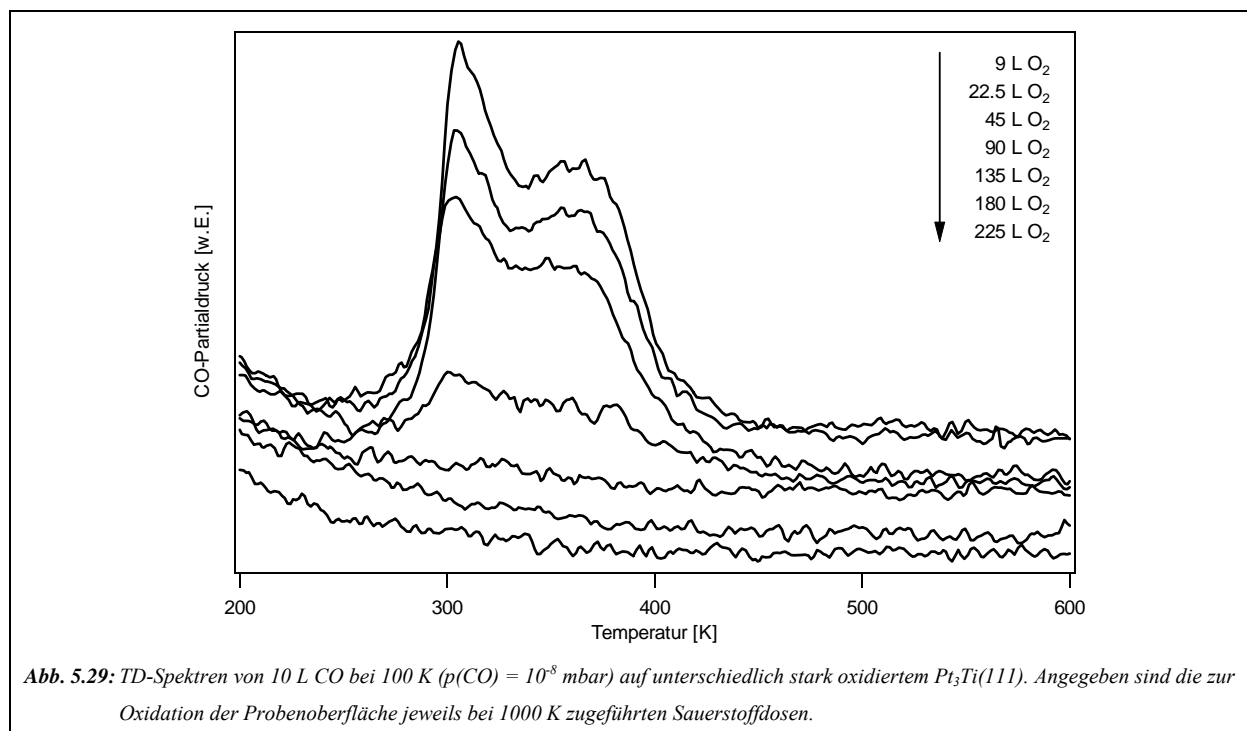
## 5 Titanoxid auf Pt<sub>3</sub>Ti(111)

für TiO angesehen werden. Während sein Auftreten auf der reinen Legierungsoberfläche entweder auf einen unvollständigen Reinigungsprozess oder durch Kontaminationen aus dem Kammerrestgas erklärt werden kann, lässt dessen spürbarer Intensitätsgewinn nach der Dosierung von CO ebenfalls auf einen teilweisen katalytischen Zerfall schließen. Der dadurch entstehende atomare Sauerstoff auf der Oberfläche führt in der Folge neben der Möglichkeit zur Interaktion mit weiteren CO-Molekülen und daraus resultierender CO<sub>2</sub>-Bildung auch zur Entstehung von kleinen TiO-Inseln.

Als Fazit der Adsorption von CO auf Pt<sub>3</sub>Ti(111) kann somit festgehalten werden, dass trotz deutlicher Analogien zum Verhalten auf reinem Pt(111) sich das Vorhandensein von Titanatomen an der Oberfläche als entscheidend für das Auftreten von verschiedenen Nebenreaktionen erweist. Als Konsequenz kann daraus geschlossen werden, dass die (111)-Schnittfläche der Pt<sub>3</sub>Ti-Legierung mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht durch eine reine Schicht von Platinatomen terminiert ist.

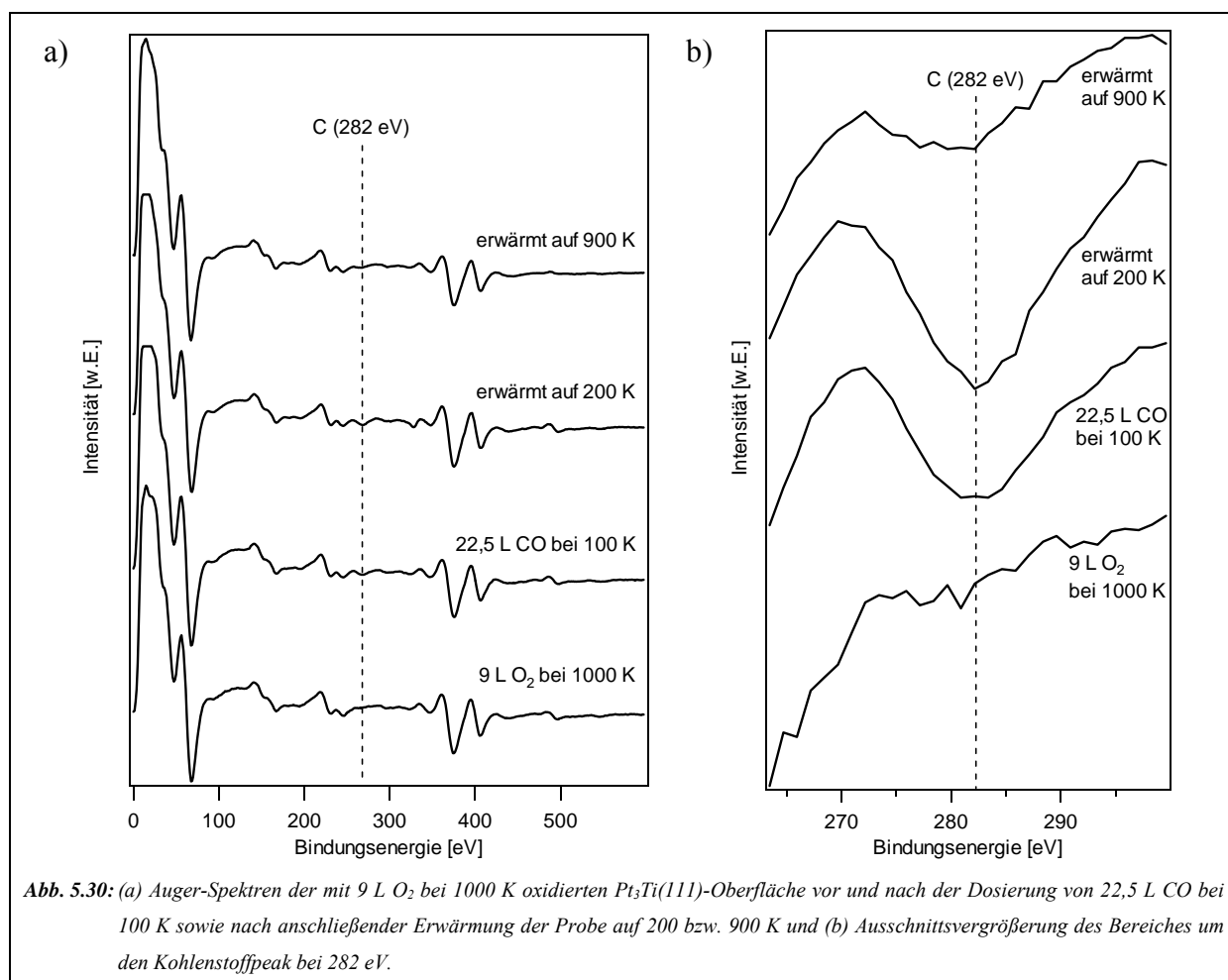
### 5.3.2 CO-Adsorption auf der oxidierten Pt<sub>3</sub>Ti(111)-Oberfläche

Wie die in Kapitel 5.2 ausführlich diskutierten Ergebnisse von der Untersuchung der Oxidation der Pt<sub>3</sub>Ti(111)-Oberfläche gezeigt haben, hängen Zusammensetzung, Morphologie und Bedeckungsgrad der Titanoxidfilme stark von den verwendeten Präparationsbedingungen ab, insbesondere von der zugeführten Sauerstoffdosis.



## 5 Titanoxid auf Pt<sub>3</sub>Ti(111)

Die in Abb. 5.29 präsentierten TD-Spektren der CO-Titration auf verschiedenen TiO<sub>x</sub>-Pt<sub>3</sub>Ti(111)-Oberflächen, welche unterschiedlich hohen Sauerstoffdosen bei 1000 K ausgesetzt wurden, belegen die kontinuierliche Abnahme der Fähigkeit zur CO-Adsorption. Die Spektren gleichen dabei qualitativ sehr denen auf der oxidfreien Legierungsoberfläche (s. Abb. 5.26a). Bei einer CO-Adsorptionstemperatur von 100 K kann ab einer Sauerstoffdosis von 180 L, was in etwa dem Übergang von der rechteckigen z'-TiO<sub>x</sub>- zur hexagonalen w'-TiO<sub>x</sub>-Phase entspricht, keine CO-Intensität mehr detektiert werden. Für letztere wurde eine geschlossene Oxidoberfläche mit TiO-Stöchiometrie postuliert. Darum kann davon ausgegangen werden, dass unter den gegebenen Bedingungen eine CO-Adsorption lediglich auf den oxidfreien Flächen der Legierungsoberfläche erfolgt. Die weiteren Untersuchungen konzentrieren sich daher hauptsächlich auf die nicht vollständig geschlossene z'-TiO<sub>x</sub>-Phase.

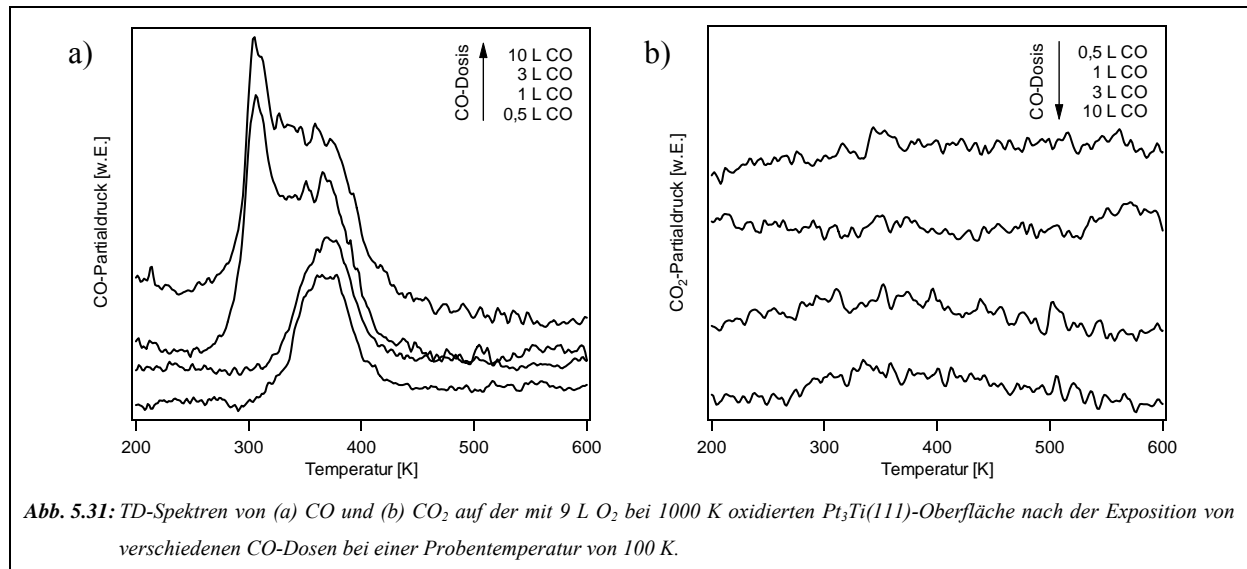


Wie in Abb. 5.30 zu erkennen führt die CO-Dosierung auf der mit 9 L O<sub>2</sub> bei 1000 K nur schwach oxidierten Pt<sub>3</sub>Ti(111)-Oberfläche mit der für die z'-TiO<sub>x</sub>-Phase charakteristischen (6x3√3)-Überstruktur zu einem deutlichen Kohlenstoffsignal im Auger-Spektrum bei 282 eV.

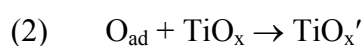
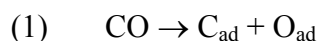
## 5 Titanoxid auf Pt<sub>3</sub>Ti(111)

Auch hier bewirkt das Erwärmen der CO-bedeckten Probe auf hohe Temperaturen kein vollständiges Verschwinden des Signals (s. Abb. 5.30b), was auf einen teilweisen Zerfall des Moleküls auf der Oberfläche hindeutet.

Die TD-Spektren von CO auf der partiell oxidierten Pt<sub>3</sub>Ti(111)-Oberfläche in Abb. 5.31 weisen ebenfalls starke Ähnlichkeiten zu denen auf der reinen Legierung auf (s. Abb. 5.26). Hier wie dort kann bei kleinen CO-Dosen ( $\leq 1$  L) lediglich ein Peak bei 370 K und einer Desorptionsenergie von 96 kJ/mol beobachtet werden, der bei höheren CO-Mengen durch einen zweiten Peak bei 308 K und einer Energie von 79 kJ/mol ergänzt wird. Auch dies kann als klares Indiz dafür angesehen werden, dass die CO-Adsorption ausschließlich auf den oxidfreien Flächen des Substrats stattfindet.



Bemerkenswert ist allerdings die Tatsache, dass anders als bei den TDS-Messungen auf der reinen Legierungsoberfläche kein deutlicher CO<sub>2</sub>-Peak mehr detektiert wird. Die entsprechenden Spektren in Abb. 5.31b zeigen lediglich Hintergrundrauschen. Eine direkte Beteiligung des Oberflächenoxids am Oxidationsprozess von CO kann somit definitiv ausgeschlossen werden. Da die Ergebnisse der AES-Messungen jedoch auch auf der schwach oxidierten Oberfläche für einen teilweisen CO-Zerfall sprechen (1), kann man daraus schließen, dass der hierbei gebildete Sauerstoff bevorzugt in bereits bestehende Oxidinseln integriert wird (2) und somit nicht mehr für eine Oxidation von weiteren CO-Molekülen bereitsteht.



## 5 Titanoxid auf Pt<sub>3</sub>Ti(111)

Die prinzipiell vorhandene Fähigkeit der Pt<sub>3</sub>Ti(111)-Oberfläche zur Oxidation von CO zu CO<sub>2</sub> geht demnach bereits bei Anwesenheit von geringen Mengen an Titanoxid verloren, ohne dabei direkte Auswirkung auf den CO-Zerfall zu haben.

Vergleicht man die LEED-Bilder vor und nach der CO-Exposition, so findet man neben der für die z'-TiO<sub>x</sub>-Phase charakteristischen (6x3√3)-Struktur auch die bekannten Spots der CO-induzierten c(4x2)-Überstruktur. Ähnlich wie auf Pt(111) erscheinen diese jedoch bereits durch die CO-Adsorption bei einer Proben temperatur von 100 K vergleichsweise scharf, was sich auch durch Erwärmung bis zum Verschwinden der Überstruktur bei 300 K nicht mehr wesentlich ändert. Auf der oxidfreien Pt<sub>3</sub>Ti(111)-Oberfläche wurde ein vergleichbar scharfes LEED-Bild erst durch Exposition bei 250 K erreicht. Die langreichweitige Ordnung der CO-Moleküle auf der Oberfläche scheint somit auf der mit Oxidinseln bedeckten Probe bereits bei geringeren Temperaturen möglich zu sein.

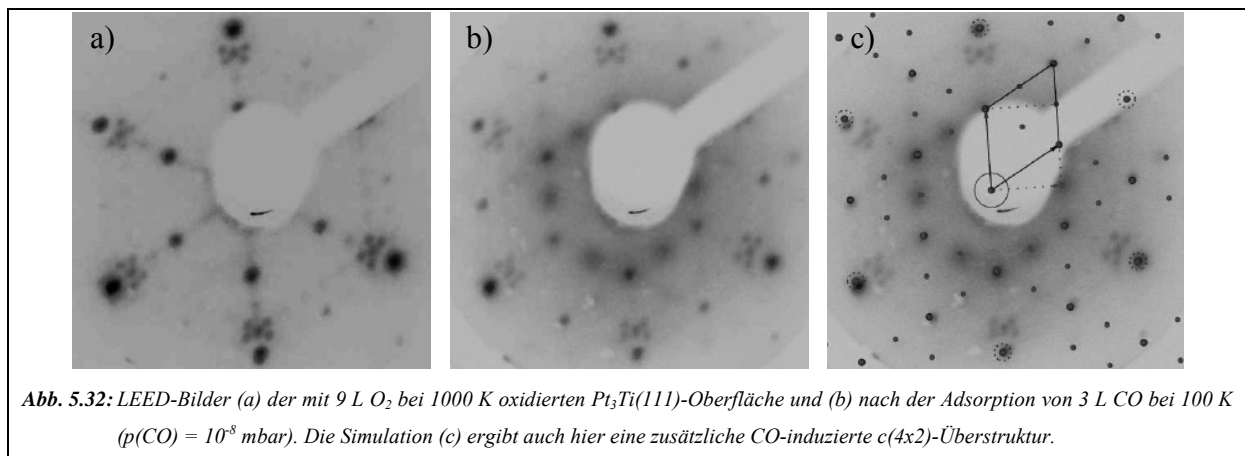


Abb. 5.32: LEED-Bilder (a) der mit 9 L O<sub>2</sub> bei 1000 K oxidierten Pt<sub>3</sub>Ti(111)-Oberfläche und (b) nach der Adsorption von 3 L CO bei 100 K ( $p(\text{CO}) = 10^{-8}$  mbar). Die Simulation (c) ergibt auch hier eine zusätzliche CO-induzierte c(4x2)-Überstruktur.

Die in Abb. 5.33 dargestellten HREEL-Spektren der CO-bedeckten Oxidoberfläche unterscheiden sich kaum von denen auf der reinen Legierung nach der Adsorption von CO. Der Hauptunterschied zu den entsprechenden Spektren in Abb. 5.28 besteht im wesentlich intensiveren Signal bei einem Energieverlust von 525 cm<sup>-1</sup>. Der Vergleich mit der ebenfalls abgebildeten, deutlich stärker oxidierten w'-TiO<sub>x</sub>-Phase zeigt dessen oxidischen Ursprung. Die Intensität des Peaks nimmt mit steigender Oxidbedeckung der Oberfläche zu. Sowohl auf der schwach oxidierten als auch auf der reinen Pt<sub>3</sub>Ti(111)-Oberfläche können nach der Exposition von CO zwei zusätzliche Signale bei 1665 und 2080 cm<sup>-1</sup> gefunden werden. Ersteres kann entweder einer stark titankoordinierten „CO<sub>2</sub>-artigen“ Spezies oder CO auf Oberflächendefekten des Substrats zugeordnet werden, während letzteres mit hoher Wahrscheinlichkeit auf CO adsorbiert auf Pt-Top-Positionen zurückzuführen ist. Nähere Informationen hierzu können Kapitel 5.3.1 entnommen werden. Interessant ist auch das

## 5 Titanoxid auf Pt<sub>3</sub>Ti(111)

Verhalten bei höheren Temperaturen. Auch hier wird ein deutlicher Intensitätsverlust des zuvor intensiveren Peaks bei 1665 cm<sup>-1</sup> bei gleichzeitigem Anwachsen des höherenergetischen CO-Signals nach Erwärmung der Probenoberfläche auf 340 K beobachtet, welcher sogar noch deutlicher ausgeprägt ist als auf der oxidfreien Legierung. Die damit einhergehende Erhöhung der Population von CO auf Pt-Top-Positionen unterstreicht die schon in den LEED-Messungen festgestellte höhere Neigung der Moleküle zur Ordnung auf dem Substrat bei Anwesenheit von geringen Oxidmengen. Nach der Erwärmung auf 600 K gibt es keine Hinweise mehr auf verbliebenes CO auf der Oberfläche. Der im Auger-Spektrum detektierte Kohlenstoff (s. Abb. 5.30) kann somit auch in diesem Fall nur die Folge eines teilweisen katalytischen Zerfalls von CO-Molekülen auf freien Titanatomen des Substrats sein, die offensichtlich trotz vorheriger Oxidation noch in ausreichender Zahl vorhanden sind.

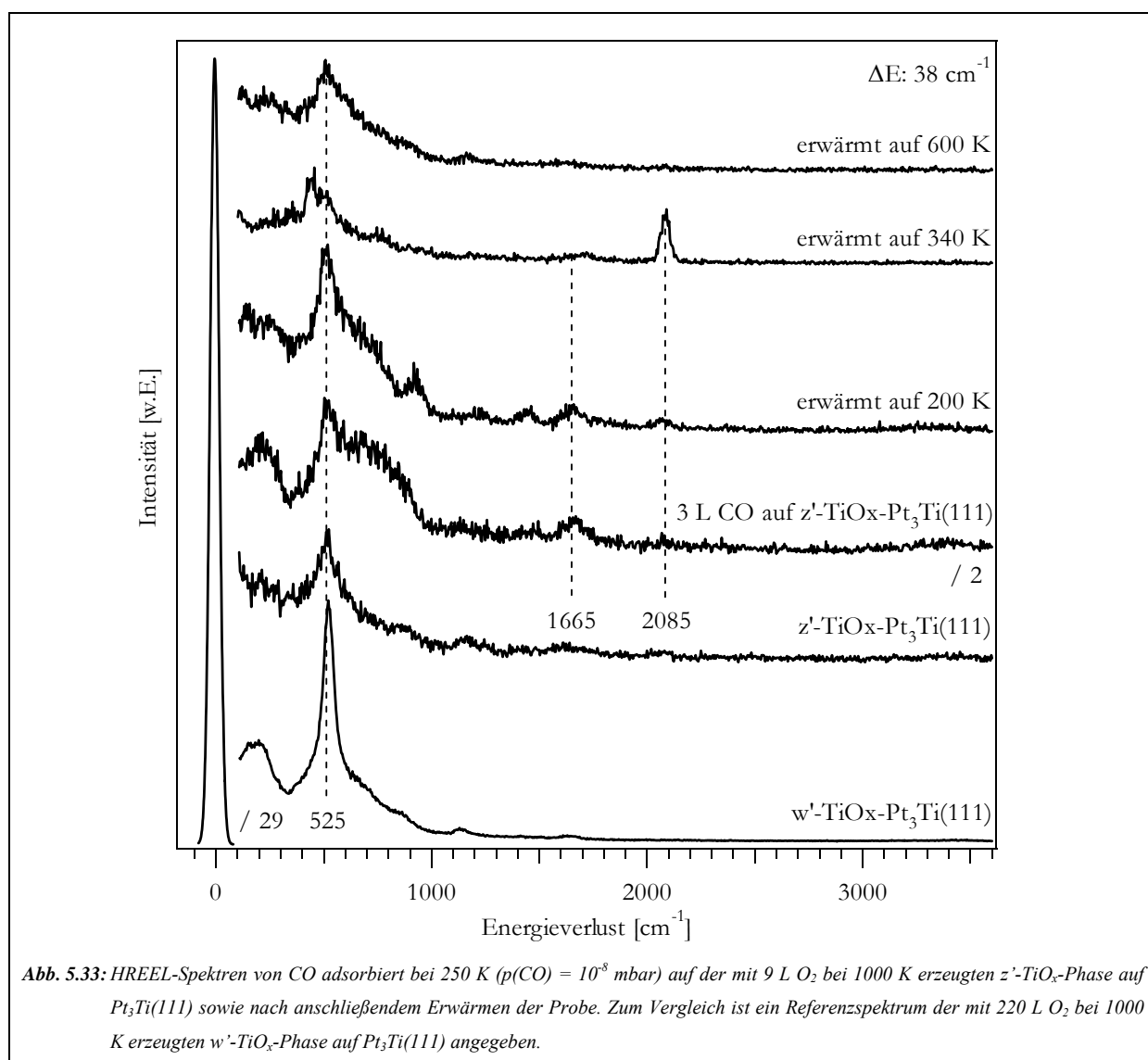


Abb. 5.33: HREEL-Spektren von CO adsorbiert bei 250 K ( $p(\text{CO}) = 10^{-8}$  mbar) auf der mit 9 L O<sub>2</sub> bei 1000 K erzeugten z'-TiO<sub>x</sub>-Phase auf Pt<sub>3</sub>Ti(111) sowie nach anschließendem Erwärmen der Probe. Zum Vergleich ist ein Referenzspektrum der mit 220 L O<sub>2</sub> bei 1000 K erzeugten w'-TiO<sub>x</sub>-Phase auf Pt<sub>3</sub>Ti(111) angegeben.



Neben den hier im Detail präsentierten Messungen auf der offenen z'-TiO<sub>x</sub>-Phase wurde im Rahmen dieser Arbeit auch das Verhalten von Kohlenmonoxid auf der geschlossenen w'-TiO<sub>x</sub>-Phase sowie im Übergangsbereich zwischen beiden Phasen untersucht. Weder TDS- noch LEED-Messungen zeigten hierbei Anzeichen für eine stattfindende Adsorption des Moleküls auf diesen Oberflächen bei einer Proben temperatur von 100 K. Lediglich die AES-Messungen im Übergangsbereich zeigten ein schwaches Kohlenstoffsignal nach der CO-Exposition. Alles deutet somit darauf hin, dass sämtliche Adsorptionsvorgänge ausschließlich auf den nicht oxidierten Bereichen des Substrats ablaufen. Bei einem vollständig geschlossenen Oxidfilm ist eine CO-Adsorption unter den verwendeten Bedingungen dagegen nicht möglich.

### 5.4 Zusammenfassung

Im Rahmen des zweiten Themenschwerpunkts dieser Arbeit wurden die strukturellen, elektronischen und chemischen Eigenschaften der reinen und oxidierten (111)-Oberfläche eines bimetallischen Pt<sub>3</sub>Ti-Einkristalls mit einer Vielzahl von oberflächensensitiven Methoden untersucht. Im Gegensatz zu den ebenfalls untersuchten Gold-Platin- bzw. Gold-Palladium-Systemen handelt es sich hierbei um eine stöchiometrische und hoch geordnete intermetallische Legierungsphase vom Cu<sub>3</sub>Au-Typ. Durch die elektronische Wechselwirkung des Titans mit den Platinatomen wird dessen Reaktivität im Vergleich zum reinen Metall stark herabgesetzt. Dies zeigt sich besonders bei der Wechselwirkung der Oberfläche mit Sauerstoff. Aufgrund der hohen Bildungsenthalpie der Legierung erfolgt deren Oxidation unter UHV-Bedingungen erst bei Temperaturen oberhalb von 500 K. Mittels einer Kombination aus AES-, LEED, HREELS und UPS-Messungen konnte gezeigt werden, dass in Abhängigkeit von der gewählten Sauerstoffexposition und Oxidationstemperatur die Bildung von vier verschiedenen Titanoxidphasen möglich ist, wie sie sämtlich bereits nach der Abscheidung von Titanoxidfilmen auf Pt(111) beobachtet und in der Literatur beschrieben wurden. Diese unterscheiden sich voneinander sowohl hinsichtlich ihrer Struktur als auch ihrer chemischen Zusammensetzung. Thermodynamisch stabile Phasen werden bei einer Proben temperatur von 1000 K erhalten. Geringe Sauerstoffdosen von  $\leq 150$  L führen zur Ausbildung einer Oxidphase mit rechteckiger Symmetrie, deren aus früheren Studien von verwandten Systemen her bekannte „zickzack-artige“ Überstruktur zur Bezeichnung z'-TiO<sub>x</sub> geführt hat. Hierbei handelt es sich um einen nicht vollständig geschlossenen Oxidfilm mit TiO-Stöchiometrie. Angesichts der hexagonalen Symmetrie der Pt<sub>3</sub>Ti(111)-Oberfläche wird

die rechteckige Struktur der Oxidphase durch eine Umordnung der Sauerstoffatome auf der Oberfläche erklärt. Bei höheren Sauerstoffdosen wird dagegen eine hexagonale Phase mit „wagenrad-artiger“ Überstruktur beobachtet, welche als  $w'$ -TiO<sub>x</sub> bezeichnet wird. Von der Stöchiometrie her unterscheidet sich diese nicht von der rechteckigen  $z'$ -TiO<sub>x</sub>-Phase. Unterschiede sind nur hinsichtlich der Struktur zu finden. Bedingt durch die höheren Sauerstoffmengen ist die Oberfläche in diesem Fall vollkommen mit Titanoxid bedeckt. Hierdurch ist eine strukturverändernde Reorientierung der Sauerstoffatome aufgrund des Platzmangels nicht mehr möglich, so dass der Templateffekt des hexagonalen Substrats zum Tragen kommt. Bei geringeren Oxidationstemperaturen von ca. 800 bis 900 K führen sehr hohe Sauerstoffdosen von 900 bzw. 4500 L zu den lediglich metastabilen  $z$ -TiO<sub>x</sub> und  $rect$ -TiO<sub>2</sub>-Phasen, die beide eine rechteckige Symmetrie aufweisen. Hierbei handelt es sich um dickere Oxidfilme, wodurch der Templateffekt des hexagonalen Substrats nicht mehr ausreichend zur Geltung kommt. Diese Filme unterscheiden sich auch in ihrer Stöchiometrie von den vorangegangenen Phasen. Beide sind charakterisiert durch Titanatome mit einer höheren Oxidationszahl als +II. Allerdings konnte selbst unter den schärfsten Oxidationsbedingungen ( $\geq 4500$  L bei einem Sauerstoffpartialdruck von  $10^{-5}$  mbar) keine vollständige Oxidation zu TiO<sub>2</sub> erreicht werden. Das Erwärmen dieser beiden Oxidphasen auf Temperaturen von mehr als 900 K führt zu einer irreversiblen Umwandlung in die hexagonale  $w'$ -TiO<sub>x</sub>-Phase unter teilweiser Reduktion des Oberflächenfilms. Die Dicke der verschiedenen Oxidphasen beschränkt sich in allen Fällen auf wenige Atomlagen, so dass eine Anwendung des Systems TiO<sub>x</sub>-Pt<sub>3</sub>Ti(111) als Modell für Titanoxidoberflächen aufgrund der noch immer vorhandenen metallischen Leitfähigkeit der Probe möglich wird. Hierfür spricht auch die leichte Reproduzierbarkeit und die hohe Ordnung der Oberflächenfilme, welche insbesondere bei der hexagonalen  $w'$ -TiO<sub>x</sub>-Phase beobachtet werden konnte.

Die weiterhin durchgeführten Adsorptionsexperimente mit Kohlenmonoxid zeigen ebenfalls die vielfältigen Möglichkeiten auf, welche bimetallische Systeme für Anwendungen in der heterogenen Katalyse mit sich bringen können. Obwohl das Verhalten der Moleküle auf der Legierungsoberfläche in vielen Bereichen stark dem auf reinem Pt(111) entspricht, sorgt die Anwesenheit des Titans doch für einige charakteristische Unterschiede. So werden auf Pt<sub>3</sub>Ti(111) neben der auch für Pt(111) typischen CO-Adsorption auf Pt-Top-Positionen verschiedene titankatalysierte Reaktionen beobachtet. Zunächst erfolgt beim Erwärmen eine Zersetzung von CO zu elementarem Kohlenstoff und atomarem Sauerstoff. Für diesen wiederum besteht grundsätzlich die Möglichkeit zum Aufbau von Titanoxidinseln oder zur Oxidation von weiteren CO-Molekülen zu CO<sub>2</sub>. Bei geringen CO-Dosen überwiegt die

Oxidationsreaktion, während im Falle einer stärkeren CO-Exposition und einer damit einhergehenden erhöhten Sauerstoffkonzentration auf der Oberfläche die Inselbildung überwiegt. Die Anwesenheit von Titanoxiden auf der Legierungsoberfläche hat selbst in geringen Mengen einen starken Einfluss auf dieses Gleichgewicht, auch wenn die CO-Adsorption unter den verwendeten Bedingungen ausschließlich auf den oxidfreien Flächen des Substrats erfolgt. In diesem Fall wird die CO<sub>2</sub>-Bildung vollständig unterdrückt, während eine teilweise Zersetzung von CO nach wie vor beobachtet werden kann. Der dabei gebildete Sauerstoff dient dann ausschließlich zur Vergrößerung der bereits vorhandenen Oxidinseln. Allgemein sinkt somit die Aktivität der Legierungsoberfläche mit zunehmender Oxidbedeckung. Gleichzeitig steigt im Gegenzug die Fähigkeit zur Ausbildung von langreichweitig geordneten CO-Strukturen an. Während die Adsorption von CO auf der oxidfreien Pt<sub>3</sub>Ti(111)-Oberfläche nur unter speziellen Voraussetzungen ein scharfes LEED-Bild bewirkt, wird ein solches nach leichter Oxidation des Substrats ähnlich wie auf Pt(111) in einem weiten Temperaturintervall beobachtet. Auf einem komplett geschlossenen Oxidfilm wiederum ist die CO-Adsorption selbst bei einer verwendeten Probertemperatur von ca. 100 K nicht mehr möglich.

Alles in allem hat sich bei den hier präsentierten Untersuchungen auf Pt<sub>3</sub>Ti(111) gezeigt, dass die Legierung Eigenschaften aufweist, die sich von denen der reinen Metalle deutlich unterscheiden. Durch kontrollierte Oxidation lassen sich verschiedene Modellsysteme für Titanoxidoberflächen herstellen. Die Adsorption von Kohlenmonoxid zeigt bereits eine Vielzahl an chemischen Reaktionen, die auf derartigen Oberflächen ablaufen können. Weitere Studien mit komplexeren Adsorbaten werden zeigen müssen, welche Vorteile sich daraus für praktische Anwendungen in der heterogenen Katalyse ergeben.

# Kapitel 6

## Schlusswort

In den beiden vorangegangenen Kapiteln konnte anhand von mehreren Beispielen der Nutzen einer Modifikation von bekanntermaßen katalytisch reaktiven Edelmetalloberflächen mit einem weiteren Übergangsmetall beobachtet werden. Dabei sind zwei gänzlich unterschiedliche Ansätze verfolgt worden. Während die Abscheidung von Goldfilmen per Metallverdampfer auf verschiedenen orientierten Platin- und Palladium-Einkristalloberflächen und anschließender thermischer Legierungsbildung zu ungeordneten bimetallischen Phasen führt, handelt es sich bei der kommerziell erworbenen Pt<sub>3</sub>Ti(111)-Probe um ein sowohl im Volumen als auch an der Oberfläche hochgradig geordnetes System mit fester Stöchiometrie. Das Studium weitgehend ungeordneter Systeme liegt sicherlich näher an realen Systemen, wie sie in der heterogenen Katalyse zum Einsatz kommen, erschwert auf der anderen Seite jedoch auch die Aufklärung von Reaktionsabläufen an der Oberfläche. In Kapitel 4.4.4 konnte beispielsweise gezeigt werden, dass das Legieren der Pd(111)-Oberfläche mit geringen Goldmengen im einstelligen Prozentbereich unter UHV-Bedingungen zu einer starken Verbesserung der Reaktivität bei der partiellen Hydrierung von Butadien zum kommerziell interessanten Buten führt. Ob dies allerdings auf unterschiedliche Adsorptionseigenschaften des Edukts zurückzuführen ist oder durch die Stabilisierung energetisch niedriger liegender Übergangszustände bedingt wird, wie es Rechnungen für den Vergleich zwischen Pd(111) und Pt(111) nahe gelegt haben, wird sich ohne eine genaue Kenntnis der Oberflächenzusammensetzung und -struktur nur schwerlich klären lassen. Hierfür eignen sich genau definierte Modelloberflächen sicherlich besser. Für das komplexe Adsorptionsverhalten von Kohlenmonoxid auf Pt<sub>3</sub>Ti(111) mit verschiedenen parallel ablaufenden Reaktionen konnte beispielsweise relativ leicht ein plausibler Mechanismus postuliert werden. Andererseits belegt der große Einfluss von bereits geringen Oxidmengen auf der Pt<sub>3</sub>Ti(111)-Oberfläche auch gleichzeitig die hohe Sensibilität solcher „alltagsfernen“ Modellsysteme gegenüber Kontaminationen.

Weiterhin lässt sich aus den Untersuchungen in dieser Arbeit noch eine weitere wichtige und auch allgemein gültige Erkenntnis gewinnen. Es konnte gezeigt werden, dass sich für die

Modifikation metallischer Oberflächen sowohl bekanntermaßen reaktive Elemente wie Titan als auch vergleichsweise unreaktive wie Gold eignen. In beiden Fällen führt die Kombination mit einem anderen Übergangsmetall zu neuen interessanten Eigenschaften, die sich von denen der reinen Metalle deutlich unterscheiden und für praktische Anwendungen nutzbar gemacht werden können. So verringert beispielsweise das Legieren von Platin mit dem „edlen“ Gold spürbar die Adsorption des häufig als Katalysatorgift auftretenden Kohlenmonoxids (s. Kapitel 4.3.2), während andererseits die Verbindungsbildung mit dem „unedlen“ Titan aufgrund der erhöhten Stabilität der Pt<sub>3</sub>Ti-Legierungsphase gegenüber reinem Titan eine deutlich leichter zu kontrollierende Oxidation ermöglicht (s. Kapitel 5.2). Die hierbei gebildeten Titanoxidfilme weisen einen hohen Ordnungsgrad auf und eignen sich aufgrund ihrer geringen Dicke und des darunter liegenden metallischen Substrats sehr gut für Experimente mit oberflächensensitiven Methoden, welche zumeist auf elektrisch leitfähige Proben angewiesen sind. Die Verwendung von bimetallic Oberflächen stellt somit eine wichtige Bereicherung für die Erforschung von heterogenen Katalysatoren dar.

Grundsätzlich sollte jedoch ein wichtiger Aspekt nicht vergessen werden. Alle im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen fanden ausschließlich unter UHV-Bedingungen statt. Deshalb können die gewonnenen Erkenntnisse keinesfalls ohne weiteres direkt auf praktische Anwendungen übertragen werden, die im Allgemeinen unter Atmosphärendruck oder sogar deutlich darüber ablaufen. Die Überwindung dieses „pressure gaps“ stellt ein klassisches Problem der Oberflächenforschung dar, welche seit jeher den Spagat zwischen notwendiger Simplifikation und hinreichendem Realitätsbezug zu bewältigen sucht.

### Abkürzungsverzeichnis

AES	Auger-Elektronenspektroskopie
CMA	<i>Cylindrical Mirror Analyzer</i>
DFT	Dichtefunktionstheorie
EELS	<i>Electron Energy Loss Spectroscopy</i>
EZ	Elementarzelle
fcc	<i>face cubic centered</i>
hcp	<i>hexagonal cubic primitive</i>
HEIS	<i>High Energy Ion Scattering</i>
HREELS	<i>High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy</i>
ISS	<i>Ion Surface Scattering</i>
L	Langmuir ( $10^{-6}$ torr · s)
LEED	<i>Low Energy Electron Diffraction</i>
MEIS	<i>Medium Energy Ion Scattering</i>
ML	Monolagen
NEXAFS	<i>Near Edge X-ray Adsorption Fine Structure</i>
PAX	Physisorption von Adsorbiertem Xenon
PSE	Periodensystem der Elemente
QMS	Quadrupol-Massenspektrometer
SMSI	<i>Strong Metal Support Interaction</i>
STM	<i>Scanning Tunneling Microscopy</i>
TDS	Thermische Desorptionsspektroskopie
UHV	Ultrahochvakuum
UPS	Ultraviolette Photoelektronenspektroskopie
XPD	<i>X-Ray Photoelectron Diffraction</i>
XPS	<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>
XRF	<i>X-Ray Fluorescence Spectroscopy</i>

### Literaturverzeichnis

- [1] G. Ertl, *Angew. Chem.* **102** (1990) 1258.
- [2] G. Ertl in „Reactions at Solid Surfaces“, Wiley, Hoboken (2009).
- [3] P.N. Ross, Electric Power Research Institute, Palo Alto, Kalifornien, USA, Report EM-1553 (1980).
- [4] W. Borhardt-Ott in „Kristallographie“, Springer-Verlag (1993).
- [5] M. Henzler, W. Göpel in „Oberflächenphysik des Festkörpers“, B.G. Teubner, Stuttgart (1994), 2. Auflage.
- [6] G.A. Somorjai in „Chemistry in Two Dimensions: Surfaces“, Cornell University Press, Ithaca (1981).
- [7] P.W. Atkins in „Physikalische Chemie“, VCH Verlagsgesellschaft, Heidelberg (1987), 3. Auflage.
- [8] K. Wandelt, *Appl. Surf. Sci.* **111** (1997) 1.
- [9] K. Wandelt in „Chemistry and Physics of Solid Surfaces VIII“, Ed. R. Vanselow, K. How, *Springer Series in Surface Science* **22**, Springer, Berlin (1990).
- [10] A. Jablonski, K. Wandelt, *Surf. Interface Anal.* **17** (1991) 611.
- [11] B.J. Waclawski, J.F. Herbst, *Phys. Rev. Lett.* **35** (1975) 1594.
- [12] A. Jablonski, S. Eder, K. Wandelt, *Appl. Surf. Sci.* **22/23** (1985) 309.
- [13] K. Wandelt, K. Markert, P. Dolle, A. Jablonski, J.W. Niemantsverdriet, *Surf. Interface Anal.* **12** (1988) 15.
- [14] M. Alnot, V. Gorodetskii, A. Cassuto, J.J. Ehrhardt, *Surf. Sci.* **162** (1985) 886.
- [15] J.A. Barnard, J.J. Ehrhardt, H. Azzouizi, M. Alnot, *Surf. Sci.* **211/212** (1989) 714.
- [16] G. Schönhense, A. Eyers, U. Friess, F. Schäfers, U. Heinzmann, *Phys. Rev. Lett.* **54** (1985) 547.
- [17] J. Küppers, K. Wandelt, G. Ertl, *Phys. Rev. Lett.* **43** (1979) 928.
- [18] G.R. Castro, H. Isern, U. Schneider, M. Stöcker, K. Wandelt, *Vacuum* **41** (1990) 393.
- [19] J. Hulse, J. Küppers, K. Wandelt, G. Ertl, *Appl. Surf. Sci.* **6** (1980) 453.
- [20] T. Berghaus, C. Lunau, H. Neddermayer, V. Rogge, *Surf. Sci.* **182** (1987) 13.
- [21] D. Fargues, J.J. Ehrhardt, M. Abon, J.C. Bertolini, *Surf. Sci.* **194** (1988) 149.

- [22] G. Ertl, J. Küppers in „Low Energy Electrons and Surface Chemistry“, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1985), 2. Auflage.
- [23] F.A. Hollemann, N. Wiberg in „Lehrbuch der Anorganischen Chemie“, Walter de Gruyter, Berlin (1985), 100. Auflage.
- [24] P. Auger, *J. Phys. Radium* **6** (1925) 205.
- [25] L.E. Davis, N.C. MacDonald, P.W. Palmberg, G.E. Riach, R.E. Weber in „Handbook of Auger Electron Spectroscopy“, Physical Electronics Industries (1976).
- [26] P.A. Redhead, *Vacuum* **12** (1962) 3.
- [27] H. Ibach, D.L. Mills in „Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations“, Academic Press, New York (1982).
- [28] J. Breitbach, D. Franke, G. Hamm, C. Becker, K. Wandelt, *Surf. Sci.* **507** (2002) 18.
- [29] C. Becker, Dissertation, Bonn (1993).
- [30] W.E. Gifford, H.O. McMahon, *Adv. Crygon. Eng.* **5** (1960) 354.
- [31] B. Hammer, J.K. Nørskov, *Nature* **376** (1995) 238.
- [32] M. Haruta, *Catalysis Today* **36** (1997) 153.
- [33] M. Haruta, M. Date, *Appl. Catal. A* **222** (2001) 427.
- [34] M. Haruta, *Cattech* **6** (2002) 102.
- [35] M. Haruta, *Chemical Record* **3** (2003) 75.
- [36] R. Meyer, C. Lemire, S.K. Shaikhutdinov, H.-J. Freund, *Gold Bull.* **37** (2004) 72.
- [37] S. Ichikawa, T. Akita, M. Okumura, M. Koyhyama, K. Tanaka, *JEOL News* **38** (2003) 6.
- [38] T. Hayashi, K. Tanaka, M. Haruta, *J. Catal.* **178** (1998) 566.
- [39] A. Ueda, M. Haruta, *Gold Bull.* **21** (1999) 3.
- [40] G.C. Bond, P.A. Sermon, G. Webb, D. Buchanan, P.B. Wells, *J. Chem. Commun.* (1973) 444.
- [41] J.W. Sachtler, M.A. van Hove, J.P. Biberian. G.A. Somorjai, *Phys. Rev. Lett.* **45** (1980) 1601.
- [42] R.C. Yeates, G.A. Somorjai, *J. Catal.* **103** (1987) 208.
- [43] P.W. Davies, M.A. Quinlan, G.A. Somorjai, *Surf. Sci.* **121** (1982) 290.
- [44] M. Salmeron, S. Ferrer, M. Jazzar, G.A. Somorjai, *Phys. Rev. B* **28** (1983) 6758.



- [45] B. Vogt, B. Schmiedeskamp, U. Heinzmann, *Z. Phys. B – Condensed Matter* **80** (1990) 359.
- [46] H.R. Gerberich, W.K. Hall, *Nature* **213** (1967) 1120.
- [47] T.J. Schmidt, H.A. Gasteiger, R.J. Behm in „Third International Symposium on Electrocatalysis: Advances and Industrial Application“ (1999).
- [48] C.J. Baddeley, M. Tikhov, C. Hardacre, J.R. Lomas, R.M. Lambert, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 2189.
- [49] Y. Kuk, L.C. Feldman, P.J. Silverman, *Phys. Rev. Lett.* **50** (1983) 511.
- [50] R.C. Jaklevic, *Phys. Rev. B* **30** (1984) 5494.
- [51] B. Eisenhut, Dissertation, München 1992.
- [52] M. Ruff, Dissertation, Ulm 2000.
- [53] A. Christensen, A.V. Ruban, P. Stoltze, K.W. Jacobsen, H.L. Skriver, J.K. Nørskov, *Phys. Rev. B* **56** (1997) 5822.
- [54] J.A. Nieminen, *Phys. Rev. Lett.* **74** (1995) 3856.
- [55] P.J. Schmitz, H.C. Kang, W.-Y. Leung, P.A. Thiel, *Surf. Sci.* **248** (1991) 287.
- [56] P.J. Schmitz, W.-Y-Leung, H.C. Kang, P.A. Thiel, *Phys. Rev. B* **43** (1991) 8834.
- [57] P. Kaukasoina, M. Lindroos, O.L. Warren, P.A. Thiel, *Surf. Sci.* **318** (1994) 243.
- [58] M. Vos, I.V. Mitchell, *Phys. Rev. B* **45** (1992) 9398.
- [59] M. Kralj, A. Bailly, M.-C. Saint-Lager, S. Degen, A. Krupski, C. Becker, P. Dolle, M. De Santis, K. Wandelt, *Surf. Sci.* **600** (2006) 2614.
- [60] P.H. Citrin, G.K. Wertheim, *Phys. Rev. Lett.* **41** (1978) 1425.
- [61] N.V. Smith, G.K. Wertheim, S. Huefner, M. Traum, *Phys. Rev. B* **10** (1974) 3197.
- [62] I.A. Abrikosov, H.L. Skriver, *Phys. Rev. B* **47** (1993) 16532.
- [63] A. Cassuto, J.J. Ehrhardt, *J. Phys. (France)* **19** (1988) 1753.
- [64] R. McHardy, W.H. Haiss, R.J. Nichols, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2** (2000) 1439.
- [65] R. Schaub, H. Jödicke, F. Brunet, R. Monot, J. Buttet, W. Harbich, *Phys. Rev. Lett.* **86** (2001) 3590.
- [66] Y. Takasu, K. Yasuda, Y. Matsuda, *Chem. Phys. Lett.* **152** (1988) 105.
- [67] P.R. Norton, R.L. Tapping, J.W. Goodale, *Surf. Sci.* **72** (1978) 33.
- [68] M. Mavrikakis, P. Stoltze, J. Nørskov, *Catal. Lett.* **64** (2000) 10.

- [69] S.R. Bahn, N. Lopez, J. Nørskov, K.W. Jacobsen, *Phys. Rev. B* **66** (2002) 081405(R).
- [70] S. Takizawa, K. Terakura, *Phys. Rev. B* **39** (1989) 5792.
- [71] R.P. Elliot, F.A. Shunk, *Bull. Alloy Phase Diagrams* **2** (1982) 482.
- [72] J.-W. He, P.R. Norton, *J. Chem. Phys.* **89** (1988) 1170.
- [73] M. Mavrikakis, P. Stoltze, J. Nørskov, *Catal. Lett.* **64** (2000) 10.
- [74] S.R. Bahn, N. Lopez, J. Nørskov, K.W. Jacobsen, *Phys. Rev. B* **66** (2002) 081405(R).
- [75] J. Küppers, H. Conrad, G. Ertl, E. E. Latta, *Jpn. J. Appl. Phys. Suppl.* **2-2** (1974) 225.
- [76] G.C. Bond, G. Webb, P.B. Wells, G.R. Wilson, J.M. Winterbottom, *J. Chem. Soc. A* (1965) 3218.
- [77] P.B. Wells, A.J. Bates, *J. Chem. Soc. A* (1968) 3064.
- [78] J. Oudar, S. Pinol, Y. Berthier, *J. Catal.* **107** (1987) 445.
- [79] T. Ouchaib, J. Massadier, A. Renouprez, *J. Catal.* **119** (1989) 517.
- [80] C.M. Pradier, E. Margot, Y. Berthier, J. Oudar, *Appl. Catal.* **43** (1988) 77.
- [81] F. Mittendorfer, C. Thomazeau, P. Raybaud, H. Toulhoat, *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 12287.
- [82] A. Valcárcel, A. Clotet, J.M. Ricart, F. Delbecq, P. Sautet, *Surf. Sci.* **549** (2004) 121.
- [83] A. Valcárcel, A. Clotet, J.M. Ricart, F. Delbecq, P. Sautet, *J. Phys. Chem. B* **108** (2005) 14175.
- [84] L. Lianos, Y. Debauge, J. Massadier, Y. Jugnet, J.C. Bertolini, *Catal. Lett.* **44** (1997) 211.
- [85] Y. Jugnet, R. Sedrati, J.C. Bertolini, *J. Catal.* **229** (2005) 252.
- [86] H. Zhao, B.E. Koel, *Surf. Sci.* **572** (2004) 261.
- [87] H. Zhao, B.E. Koel, *J. Catal.* **234** (2005) 24.
- [88] C. Breinlich, Dissertation, Bonn 2009.
- [89] C. Breinlich, J. Haubrich, C. Becker, A. Valcarcel, F. Delbecq, K. Wandelt, *J. Catal.* **251** (2007) 123.
- [90] V. Carravetta, L. Yiang, H. Ågren, *Phys. Rev. B* **55** (1997) 10044.
- [91] G. Bieri, L. Åsbrink, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **20** (1980) 149.
- [92] T. Livneh, M. Asscher, *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 3355.
- [93] J.W.A. Sachtler, J.P. Biberian, G.A. Somorjai, *Surf. Sci.* **110** (1981) 19.

- [94] C. Kittel in "Introduction to Solid State Physics", Wiley, New York (2004), 8. Auflage.
- [95] S. Degen, Dissertation, Bonn 2005.
- [96] M. Bäumer, H.J. Freund, *Prog. in Surf. Sci.* **61** (1999) 127.
- [97] P.J. Meschter, W.L. Worrel, *Metall. Trans. A* **7A** (1976) 299.
- [98] J. Tauster, G. Fung, L. Garten, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 196.
- [99] D.E. Resaco, G.L. Haller, *J. Catal.* **82** (1983) 279.
- [100] J. Santos, J. Phillips, J.A. Dumesic, *J. Catal.* **81** (1983) 147.
- [101] C.C. Kao, S.C. Tsai, M.K. Bahl, Y.W. Chung, *Surf. Sci.* **95** (1980) 1.
- [102] A. Horsley, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 2870.
- [103] P. Meriaudeau, O.H. Ellestad, M. Derfauz, C. Naccache, *J. Catal.* **75** (1982) 243.
- [104] B.C. Beard, P.N. Ross, *J. Phys. Chem.* **90** (1986) 6811.
- [105] S. Ringler, E. Janin, M. Boutonnet-Kizling, M. Göthelid, *Appl. Surf. Sci.* **162** (2000) 190.
- [106] C.S. Ko, R.J. Gorte, *Surf. Sci.* **161** (1985) 597.
- [107] M.C. Ascencio, M. Kerkar, D.P. Woodruff, A.V. de Carvalho, A. Fernández, A.R. González-Elipe, M. Fernández-Garcia, J.C. Conesa, *Surf. Sci.* **273** (1992) 31.
- [108] A.B. Boffa, H.C. Galloway, P.W. Jacobs, J.J. Benitez, J.D. Batteas, M. Salmeron, A.T. Bell, G.A. Somorjai, *Surf. Sci.* **326** (1995) 80.
- [109] T. Matsumoto, M. Batzill, S. Hsiehm, B. Koel, *Surf. Sci.* **572** (2004) 127
- [110] T. Matsumoto, M. Batzill, S. Hsiehm, B. Koel, *Surf. Sci.* **572** (2004) 146.
- [111] F. Sedona, G.A. Rizzi, S. Agnoli, F.X.L. Xamena, A. Papageorgiou, D. Ostermann, M. Sambì, P. Finetti, K. Schierbaum, G. Granozzi, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 24411.
- [112] U. Bardi, D. Dahlgren, P. Ross, *J. Catal.* **100** (1986) 196.
- [113] U. Bardi, P.N. Ross, *J. Vac. Sci. Technol. A* **2** (1984) 1461.
- [114] W. Chen, S. Cameron, M. Göthelid, M. Hammar, J. Paul, *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 12892.
- [115] U. Bardi, P.N. Ross, *Surf. Sci.* **146** (1984) L555.
- [116] U. Bardi, P.N. Ross, G. Rovida, *Surf. Sci.* **205** (1988) L798.
- [117] S.D. Cameron, D.J. Dwyer, *Surf. Sci.* **176** (1986) L857.
- [118] G.N. Derry, P.N. Ross, *Sol. State Comm.* **52** (1984) 151.

- [119] S.P. Mehandru, A.B. Anderson, P.N. Ross, *J. Catal.* **100** (1986) 210.
- [120] J. Paul, S.D. Cameron, D.J. Dwyer, F.M. Hoffmann, *Surf. Sci.* **177** (1986) 121.
- [121] A. Atrei, L. Pedocchi, U. Bardi, G. Rovida, M. Torrini, E. Zanazzi, M.A. van Hove, P.N. Ross, *Surf. Sci.* **261** (1992) 64.
- [122] A. Dauscher, L. Hilaire, C. Spirlet, W. Müller, G. Maire, *Surf. Sci.* **204** (1988) 161.
- [123] W.S. Oh, C. Xu, D.Y. Kim, D.W. Goodman, *J. Vac. Sci. Technol. A* **15** (1997) 1710.
- [124] G. Munuera, A.R. González-Elipe, J.P. Espinós, J.C. Conesa, J. Soria, J. Sanz, *J. Phys. Chem.* **91** (1997) 6625.
- [125] Y. Fukuda, G.M. Lancaster, F. Honda, J.W. Rabelais, *J. Chem. Phys.* **68** (1978) 3447.
- [126] R.A. van Santen, W.M.H. Sachtler, *J. Catal.* **33** (1974) 202.
- [127] J.L. Moran-Lopez, L.M. Falicov, *Phys. Rev. B* **18** (1978) 2542.
- [128] L. Brewer in „Phase Stability in Metals and Alloys“, Ed. P. Rudman, J. Jaffee, R.I. Jaffee, McGraw-Hill, New York (1947).
- [129] S. Surnev, G. Kresse, M.G. Ramsey, F.P. Netzer, *Phys. Rev. Lett* **87** (2001) 86102.
- [130] G. Kresse, S. Surnev, M.G. Ramsey, F.P. Netzer, *Surf. Sci.* **492** (2001) 329.
- [131] D.R. Jennison, O. Dulub, W. Hebenstreit, U. Diebold, *Surf. Sci.* **492** (2001) L677.
- [132] J. Schoiswohl, M. Sock, S. Eck, S. Surnev, M.G. Ramsey, F.P. Netzer, G. Kresse, *Phys. Rev. B* **69** (2004) 155403.
- [133] J. Schoiswohl, S. Surnev, M. Sock, S. Eck, M.G. Ramsey, F.P. Netzer, G. Kresse, *Phys. Rev. B* **71** (2005) 165437.
- [134] G. Barcaro, F. Sedona, A. Fortunelli, G. Granozzi, *J. Phys. Chem. C* **111** (2007) 6095.
- [135] S. Surnev, G. Kresse, M. Sock, M.G. Ramsey, F.P. Netzer, *Surf. Sci.* **495** (2001) 91.
- [136] S. Surnev, J. Schoiswohl, G. Kresse, M.G. Ramsey, F.P. Netzer, *Phys. Rev. Lett.* **89** (2002) 246101.
- [137] S. Surnev, M.G. Ramsey, F.P. Netzer, *Prog. Surf. Sci.* **73** (2003) 117.
- [138] J.S. Solomon, W.L. Baun, *Surf. Sci.* **51** (1975) 228.
- [139] M.H. Nassir, M.A. Langell, *Sol. State Comm.* **92** (1994) 791.

- [140] G.A. Carson, M.H. Nassir, M.A. Langell, *J. Vac. Sci. Technol. A* **14** (1996) 1637.
- [141] K.W. Wulser, M.A. Langell, *Surf. Sci.* **314** (1994) 385.
- [142] M.A. Langell, C.W. Hutchings, G.A. Carson, M.H. Nassir, *J. Vac. Sci. Technol. A* **14** (1996) 1656.
- [143] H. Wang, J. Deng, *Surf. Sci.* **291** (1993) 370.
- [144] Q. Guo, W.S. Oh, D.W. Goodman, *Surf. Sci.* **437** (1999) 49.
- [145] S. Eriksen, P.D. Naylor and R.G. Egdell. *Spectrochem. Acta Part A* **43** (1987) 1535.
- [146] M.A. Henderson. *Surf. Sci.* **355** (1996) 151.
- [147] G. Durinck, H. Poelman, P. Clauws, L. Fiewmans, J. Vennik and G. Dalmai. *Sol. State Comm.* **80** (1991) 579.
- [148] J.M. Essen, Dissertation, Bonn (2010).
- [149] V. Bortolani, F. Nizzol, G. Santoro, Proc. *Int. Conf. On Lattice Dynamics*, Paris (1977) 302.
- [150] H. Steininger, S. Lehwald, H. Ibach, *Surf. Sci.* **123** (1982) 264.
- [151] M.S. Chen, D.W. Goodman, *Science* **306** (2004) 252.
- [152] U. Bardi, G.A. Somorjai, P.N. Ross, *J. Catal.* **85** (1984) 272.
- [153] W. Chen, J. Paul, A. Barbieri, M. Van Hove, S. Cameron, D.J. Dwyer, *J. Phys. Condens. Matter* **5** (1993) 4585.
- [154] W. Chen, L. Severin, M. Göthelid, M. Hammar, S. Cameron, J. Paul, *Phys. Rev. B* **50** (1994) 5620.
- [155] D.F. Ogletree, M.A. Van Hove, G.A. Somorjai, *Surf. Sci.* **173** (1986) 351.
- [156] J.M. Essen, C. Becker, K. Wandelt, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **7** (2009) 421.
- [157] Z.M. Liu, Y. Zhou, F. Solymosi, J.M. White, *Surf. Sci.* **245** (1991) 289.
- [158] F. Sedona, G. Granozzi, G. Barcaro, A. Fortunelli, *Phys. Rev. B* **77** (2008) 115417.
- [159] G. Barcaro, A. Fortunelli, G. Granozzi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10** (2008) 1876.
- [160] G. Barcaro, S. Agnoli, F. Sedona, G.A. Rizzi, A. Fortunelli, G. Granozzi, *J. Phys. Chem. C* **113** (2009) 5721.
- [161] Y. Zhang, L. Giodano, G. Pacchioni, A. Vittadini, F. Sedona, P. Finetti, G. Granozzi, *Surf. Sci.* **601** (2007) 3488.
- [162] F. Sedona, S. Agnoli, G. Granozzi, *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 15359.

### **Danksagung**

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

- an erster Stelle meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. Klaus Wandelt für seine Betreuung und für die Möglichkeit, die gewonnenen Erkenntnisse bei zahlreichen Konferenzen an vielen attraktiven Orten weltweit präsentieren zu können.
- Herrn Dr. Tomasz Kobiela und Frau Dr. Séverine Le Moal für die angenehme und fruchtbare Zusammenarbeit über mehrere Jahre hinweg sowohl bei den praktischen Messungen als auch deren Auswertung.
- Herrn Dr. Jan Markus Essen für seine engagierte Hilfe bei den Messungen an der HREELS-Kammer sowie seinen inspirierenden und oft auch unkonventionellen Ideen.
- Herrn Dr. Christian Breinlich für die Einweisung in die UPS-Kammer und der steten Hilfsbereitschaft bei allen aufgetretenen Problemen.
- Herrn Tobias Pertram für seine stete Hilfsbereitschaft und Kompetenz bei vielen technischen Schwierigkeiten und notwendigen Reparaturmaßnahmen.
- Herrn Prof. Dr. Conrad Becker für die vielen Ratschläge sowohl im wissenschaftlichen als auch im organisatorischen Bereich.
- Herrn Peter Königshoven für seine rasche und freundliche Hilfe bei allen aufgetretenen technischen Pannen.
- Herrn Prof. Dr. Bredow, Herrn Prof. Dr. Hoeger und Herrn Prof. Dr. Vianden für ihre Bereitschaft zur Mitwirkung in der Prüfungskommission.
- allen Mitgliedern der Abteilung für die angenehme Arbeitsatmosphäre.
- und schließlich meinen Eltern für die liebevolle und großzügige Unterstützung während der Zeit meiner Ausbildung und meinem Vater weiterhin für die Durchsicht des Manuskripts.

### Publikationen

“Scanning tunneling microscopy and spectroscopy investigations of copper phthalocyanine adsorbed on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ni<sub>3</sub>Al(111)”

M. Moors, A. Krupski, S. Degen, M. Kralj, C. Becker, K. Wandelt, *Appl. Surf. Sci.* **254** (2008) 4251.

“Characterization of bimetallic systems with UPS and PAX: Gold on platinum and palladium surfaces”

M. Moors, T. Kobiela, A. Krupski, C. Becker, K. Wandelt, *Acta Physica Polonica A* **114** (2008) 77.

“Characterization of bimetallic Au-Pd(110) surfaces”

M. Moors, T. Kobiela, M. Kralj, T. Pertram, C. Becker, K. Wandelt, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **7** (2009) 448.

“Characterization of bimetallic Au-Pt(111) surfaces”

T. Kobiela, M. Moors, W. Linhart, I. Cebula, A. Krupski, C. Becker, K. Wandelt, *Thin Sol. Films* **518** (2010) 3650.

“CO adsorption on clean and oxidized Pt<sub>3</sub>Ti(111)”

S. Le Moal, M. Moors, J.M. Essen, C. Becker, K. Wandelt, *Surf. Sci.* **604** (2010) 1637.

“Structural and electronic characterization of ultrathin titanium oxide films on Pt<sub>3</sub>Ti(111)”

S. Le Moal, M. Moors, J.M. Essen, C. Breinlich, C. Becker, K. Wandelt, in *Präparation*.

“Growth and structure of ultrathin titanium oxide films on Pt<sub>3</sub>Ti(111)”

C. Breinlich, M. Kesting, M. Moors, S. Le Moal, C. Becker, K. Wandelt, in *Präparation*.

“Growth of Pd clusters on an ultrathin TiO<sub>x</sub> film on Pt<sub>3</sub>Ti(111): A model system for heterogeneous catalysis”

C. Breinlich, M. Kesting, M. Moors, S. Le Moal, C. Becker, K. Wandelt, in *Präparation*.

**Tagungsbeiträge**

\* Präsentierender Autor

Poster für den 1. Wrocław-Bonn Workshop in Wrocław (Polen) vom 23.03. – 26.03.2006

“Adsorption of copper phthalocyanine on  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ ”

M. Moors\*, A. Krupski, S. Degen, M. Kralj, C. Becker, K. Wandelt

Vortrag für den 1. Wrocław-Bonn Workshop in Wrocław (Polen) vom 23.03. – 26.03.2006

“STM and STS investigations of copper phthalocyanine on  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_3\text{Al}(111)$  at low temperatures”

M. Moors\*, A. Krupski, S. Degen, M. Kralj, C. Becker, K. Wandelt

Vortrag in Wrocław (Polen) am 19.10.2006 (invited talk)

“UPS investigations of ultrathin Au films deposited on Pt(111)”

M. Moors\*, T. Kobiela, C. Becker, K. Wandelt

Poster für die DPG-Frühjahrstagung in Regensburg vom 26.03. – 30.03.2007

“UPS investigations of ultrathin Au films deposited on Pt(111)”

T. Kobiela, M. Moors\*, W. Linhart, I. Cebula, A. Krupski, C. Becker, K. Wandelt

Vortrag für den IVC-17/ICSS-13-Kongress in Stockholm (Schweden) vom 02.07. – 06.07.2007

“UPS investigations of ultrathin Au films deposited on Pt(111)”

T. Kobiela, M. Moors\*, W. Linhart, I. Cebula, A. Krupski, C. Becker, K. Wandelt

Poster für die DPG-Frühjahrstagung in Berlin vom 25.02. – 29.02.2008

“UPS investigations of ultrathin Au films deposited on Pd(110)”

M. Moors\*, T. Kobiela, M. Kralj, T. Pertram, C. Becker, K. Wandelt

Vortrag für die ICSFS-14-Konferenz in Dublin (Irland) vom 29.06. – 04.07.2008

“Characterization of bimetallic Au-Pd(110) surfaces”

M. Moors\*, T. Kobiela, M. Kralj, T. Pertram, C. Becker, K. Wandelt



Poster für die CMD-22-Konferenz in Rom (Italien) vom 25.08. – 29.08.2008

“Characterization of bimetallic Au-Pd(110) surfaces”

M. Moors\*, T. Kobiela, M. Kralj, T. Pertram, C. Becker, K. Wandelt

Poster für die DPG-Frühjahrstagung in Dresden vom 22.03. – 27.03.2009

“Characterization and catalytic properties of bimetallic Au-Pd(111) surfaces”

M. Moors\*, T. Kobiela, C. Becker, K. Wandelt

Poster für die DPG-Frühjahrstagung in Dresden vom 22.03. – 27.03.2009

“STM study of the adsorption of phthalocyanine molecules on anisotropic surfaces”

T. Pertram\*, S. Le Moal, M. Moors, Q. Wu, C. Becker and K. Wandelt

Vortrag für die DPG-Frühjahrstagung in Dresden vom 22.03. – 27.03.2009

“Ultrathin titanium oxide films grown on Pt<sub>3</sub>Ti(111): Electronic and structural characterization”

S. Le Moal\*, M. Moors, C. Becker, K. Wandelt

Vortrag für den 2. Bonn-Wroclaw Workshop in Bonn vom 23.03. – 26.03.2009

“Investigation of TiO<sub>x</sub> formation and CO adsorption on Pt<sub>3</sub>Ti(111)”

S. Le Moal\*, M. Moors, C. Becker, K. Wandelt

Vortrag für die ECOSS-26-Konferenz in Parma (Italien) vom 30.08. – 04.09.2009

“Characterization and adsorption behavior of ultrathin titanium oxide films grown on Pt<sub>3</sub>Ti(111)”

S. Le Moal\*, M. Moors, C. Becker, K. Wandelt

Vortrag für die AVS-56-Konferenz in San José (Kalifornien, USA) vom 08.11. – 13.11.2009

“Morphology and electronic structure of ultrathin oxide films on Pt<sub>3</sub>Ti(111)”

M. Moors\*, S. Le Moal, C. Becker, K. Wandelt

Vortrag für die AVS-56-Konferenz in San José (Kalifornien, USA) vom 08.11. – 13.11.2009

“Catalytic hydrogenation of butadiene on bimetallic surfaces”

M. Moors, C. Breinlich\*, T. Kobiela, C. Becker, K. Wandelt

Vortrag für die ALC-7-Konferenz in Maui (Hawaii, USA) vom 06.12. – 11.12.2009

“Pt<sub>3</sub>Ti- and Pt<sub>x</sub>Ce-based model catalysts – Growth and morphology of ultrathin oxide films by oxidation of these alloys”

J.M. Essen\*, S. Le Moal, M. Moors, C. Breinlich, C. Becker, K. Wandelt

Vortrag für die VAS-13-Konferenz in Orlando (Florida, USA) vom 10.03. – 13.03.2010

“Phonons – Structure – TiO<sub>x</sub> / CeO<sub>x</sub>”

J.M. Essen\*, M. Moors, C. Breinlich, S. Le Moal, C. Becker, K. Wandelt

Poster für die DPG-Frühjahrstagung in Regensburg vom 21.03. – 26.03.2010

“Characterization of oxide based model catalysts – Growth, morphology and structure of titanium and cerium oxide films”

J.M. Essen\*, M. Moors, C. Breinlich, S. Le Moal, C. Becker, K. Wandelt

Poster für die DPG-Frühjahrstagung in Regensburg vom 21.03. – 26.03.2010

“Adsorption of CO on clean and oxidized Pt<sub>3</sub>Ti(111)”

M. Moors\*, S. Le Moal, J.M. Essen, C. Becker, K. Wandelt

Vortrag für die DPG-Frühjahrstagung in Regensburg vom 21.03. – 26.03.2010

“Growth and morphology of ultrathin TiO<sub>x</sub> films on Pt<sub>3</sub>Ti(111)”

M. Moors\*, S. Le Moal, J.M. Essen, C. Becker, K. Wandelt

Vortrag für die DPG-Frühjahrstagung in Regensburg vom 21.03. – 26.03.2010

“Adsorption behavior of phthaloyanine molecules on an Au(110) surface”

T. Pertram\*, J.M. Essen, S. Le Moal, M. Moors, M. Peintinger, C. Becker, T. Bredow, K. Wandelt

Vortrag für die NanoSEA-3-Konferenz in Cassis (Frankreich) vom 28.06. – 02.07.2010

“Phthalocyanine induced nanostructuring of the Au(110) surface”

T. Pertram\*, J.M. Essen, S. Le Moal, M. Moors, C. Becker, K. Wandelt

Vortrag für den IVC-18/ICSS-14-Kongress in Peking (China) vom 23.08. – 27.08.2010

“Formation of metal-free phthalocyanine chains on Au(110)”

T. Pertram\*, J.M. Essen, S. Le Moal, M. Moors, C. Becker, K. Wandelt

Vortrag für die ECOSS-27-Konferenz in Groningen (Niederlande) vom 29.08. – 03.09.2010

“Growth and morphology of ultrathin  $\text{TiO}_x$  films on  $\text{Pt}_3\text{Ti}(111)$ ”

C. Breinlich\*, M. Buchholz, M. Moors, S. Le Moal, J.M. Essen, C. Becker, K. Wandelt

Vortrag für die ECOSS-27-Konferenz in Groningen (Niederlande) vom 29.08. – 03.09.2010

“Adsorption of CO on clean and oxidized  $\text{Pt}_3\text{Ti}(111)$ ”

M. Moors\*, S. Le Moal, J.M. Essen, C. Becker, K. Wandelt

Vortrag für den 3. Wrocław-Bonn Workshop in Wrocław (Polen) vom 28.09. – 01.10.2010

“Characterization and adsorption properties of ultrathin  $\text{TiO}_x$  films on  $\text{Pt}_3\text{Ti}(111)$ ”

M. Moors\*, S. Le Moal, C. Breinlich, M. Buchholz, J.M. Essen, C. Becker, K. Wandelt