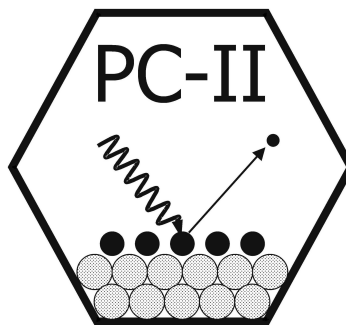


Adsorptionsverhalten von CO auf Ag-beschichtetem Pt(355)

Bachelorarbeit
angefertigt an der
Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen Nürnberg



Vorgelegt von
Johannes M. Schöck
Aus Fürth

Erlangen, Juli 2005

Inhaltsverzeichnis

INHALTSVERZEICHNIS	1
1 EINLEITUNG	2
2 EXPERIMENTELLES	4
2.1 APPARATUR	4
2.2 RÖNTGEN-PHOTOELEKTRONENSPEKTROSKOPIE	5
2.3 VERDAMPFER	6
2.4 MOLEKULARSTRAHL	7
2.5 DIE PT(355)-OBERFLÄCHE.....	10
2.6 DATENAUSWERTUNG.....	13
3 CO-ADSORPTION AUF SILBERBESCHICHTETEM PT(355)	15
3.1 AUFDAMPFEN DES SILBERS	15
3.2 DIE ADSORPTIONSPLÄTZE DES CO AUF PT(355).....	22
3.2.1 Allgemeines	22
3.2.2 CO-Adsorption auf den Stufen	26
3.2.3 CO-Adsorption auf den Terrassen.....	26
3.2.4 Bedeckungsabhängiges Adsorptionsverhalten auf den Terrassen.....	31
3.3 Desorption von CO von Pt(355)	33
4 ZUSAMMENFASSUNG	39
ANHANG	41
LITERATURVERZEICHNIS	45

1 Einleitung

Bedeutung

Schon seit Jahrzehnten interessierten sich Forscher für die Adsorption von Gasen, vor allem CO, CO₂, NO und anderer kleiner Moleküle, an der Oberfläche von Platin-Einkristallen [1]. Diese Bemühungen zielen größtenteils darauf hin, katalytische Prozesse auf Metalloberflächen besser verstehen und einsetzen zu können. Es gibt beispielsweise mit dem sehr wichtigen und erfolgreichen Abgaskatalysator in Kraftfahrzeugen schon seit 1980 Anwendungen, die auf Gasadsorption auf Metalloberflächen basieren, welche die heterogene Katalyse einer Vielzahl von Reaktionen ermöglicht.

Im Rahmen dieser Interessen wurden schon viele verschiedene Oberflächenstrukturen, wie Pt(111) [2], Ru(0001) und Cu(111) [3] oder diversen anderen Cu-Oberflächen [4] untersucht, um ein möglichst vollständiges Bild der Eigenschaften der Adsorption auf Metalloberflächen zu erhalten. Auch computerchemische Methoden wurden zur Berechnung der CO-Adsorption auf Platin herangezogen [5].

Ein anderer Ansatz zur Charakterisierung und Kontrolle von Adsorptionen auf Metalloberflächen besteht darin, ein Metall mit anderen Bindungs- oder Struktureigenschaften aufzutragen. Hier wurden bereits viele Kombinationen der verschiedensten Metalle und Adsorbate erforscht [6], [7].

Um sich von reinen Labormodellen in Richtung realer Systeme zu bewegen, wurden gestufte Oberflächen untersucht [8], [9]. Die sonst verwendeten Einkristalle sind nahezu perfekt eben, was es in der Natur nicht gibt. Man erhofft sich, durch die Verwendung gestufter Oberflächen die unregelmäßigen Defekte, die in der Natur vorliegen besser simulieren zu können.

Forschungsstand

Da in dieser Arbeit die CO-Adsorption auf der silberbeschichteten Pt(355)-Oberfläche untersucht wird, ist es natürlich von Bedeutung, welche Erkenntnisse auf diesem Gebiet bisher vorliegen.

Ausführlich widmete sich P. Gambardella den silberbedampften Pt(997)- und Pt(779)-Oberflächen. Der Unterschied dieser beider Oberflächen zur (355)-Oberfläche besteht lediglich in der neunatomigen Terrassenbreite, anstelle von fünf

Atomen Terrassenbreite beim in dieser Arbeit verwendeten Kristall. Er untersuchte die Systeme unter dem Rastertunnelmikroskop (STM) und fand heraus, dass das Silber bei von 150 – 550 K in monoatomaren Reihen unterhalb der Stufen aufwächst, bei 120 K aber in Inseln. Auf den von ihm untersuchten Oberflächen gibt er eine Silbermenge von 0.13 ML an, die zur Passivierung der Stufen nötig sein sollen. Weiterhin stellte er fest, dass das CO auch bei mit Silber passivierter Stufe den Stufenadsorptionsplatz gegenüber den Adsorptionsplätzen der Terrasse bevorzugt [8].

Bei über 600 K fanden Röder et al., dass das Silber beginnt bevorzugt im Bereich der Stufe, eine Oberflächenlegierung mit dem Platin einzugehen [10].

N. Fritsche untersuchte das Adsorptions- und Desorptionsverhalten von CO auf Pt(355) mittels Massenspektroskopie und ermittelte die Desorptionsmaxima der Adsorptionsplätze. Sie stellte fest, dass die Adsorbatmoleküle in Stufenposition stabiler gegenüber Temperaturerhöhung sind [11].

Vorgehensweise

Um die Ergebnisse dieser Untersuchungen zu prüfen und mit spektroskopischen Informationen zu ergänzen wurde in dieser Arbeit hochaufgelöste Röntgen-Photoelektronenspektroskopie mittels Synchrotronstrahlung zur Oberflächenuntersuchung verwendet. So konnte die Verteilung des Adsorbates an den einzelnen Adsorptionsplätzen festgestellt werden.

Kinne entwickelte zusammen mit Denecke am Lehrstuhl für Physikalische Chemie II der FAU Erlangen-Nürnberg eigens eine Ultrahochvakuumkammer, um Oberflächenreaktionen per Röntgen-Photoelektronenspektroskopie und niederenergetischer Elektronenbeugung zu untersuchen [2].

Die Experimente zu dieser Arbeit wurden mit R. Denecke, B. Tränkenschuh und C. Papp am Elektronenspeicherring BESSY II in Berlin in dieser Ultrahochvakuumkammer durchgeführt.

Im Folgenden sollen zunächst in Kapitel 2 der Kammeraufbau sowie die theoretischen Grundlagen behandelt werden, bevor in Kapitel 3 die Messergebnisse der CO-Adsorption und –Desorption dargestellt und diskutiert werden. Die wichtigsten Rohdaten, auf die im Text nicht direkt Bezug genommen wird sind im Anhang zusammengestellt.

2 Experimentelles

2.1 Apparatur

Die experimentellen Arbeiten, welche die Grundlage dieser Arbeit darstellen, wurden allesamt an der von Martin Kinne erstellten Ultrahochvakuum Apparatur [2] des Lehrstuhls für Physikalische Chemie II der Universität Erlangen-Nürnberg durchgeführt. Der Aufbau ist in Abb. 2.1.1 skizziert.

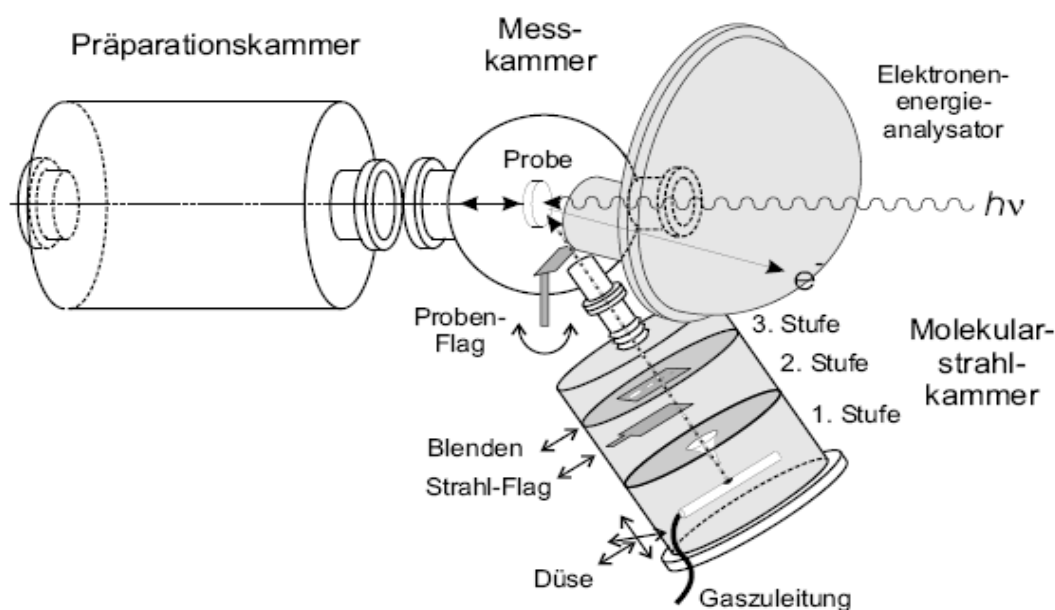


Abb. 2.1.1: Skizze der Apparatur mit Präparationskammer, Einfallrichtung der Photonen, hemisphärischem Analysator und Molekularstrahl-Aufbau [2].

Die Kammer ist zur Benutzung an Synchrotronstrahlungsquellen ausgelegt und besitzt einen Photoelektronenenergieanalysator (Omicron EA 125 U7 HR) zur Photoelektronendetektion. Um die Adsorption von Gasen auf Oberflächen in-situ spektroskopisch verfolgen zu können, ist ein Molekularstrahl zur Gasdosierung installiert. Dieser hat den Vorteil gegenüber anderen Gaseinleitungssystemen, dass man den Druck variabel einstellen und den Gasfluss direkt auf die Probe richten kann. Dabei kann ein lokaler Probendruck von bis zu $1 \cdot 10^{-5}$ mbar erzeugt werden, während der Druck im Rest der Kammer um Größenordnungen niedriger ist. Bei direkt auf die Probe gerichtetem Strahl kann man mit einer Strahl-Flag den Fluss unmittelbar unterbrechen. Es ist auch möglich das Gas als Hintergrunddruck indirekt in die Kammer zu leiten, wenn man die Proben-Flag in den Strahl dreht. Alle in dieser

Arbeit ermittelten Daten wurde ausschließlich mit so erzeugtem CO-Hintergrunddruck ermittelt.

In die Präparationskammer wurde zusätzlich noch ein Verdampfer eingebaut, der in Kapitel 2.3 besprochen wird. Alle weiteren Details sind in [2] ausführlich beschrieben.

2.2 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

Nahezu alle Messungen wurden mit Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (XPS), auch bekannt als Elektronen-Spektroskopie für die chemische Analyse (ESCA), durchgeführt. Hierbei schickt man im Vakuum Röntgen- (z.B. Mg oder Al K_{α}) oder Synchrotronstrahlung auf die Probe, deren Rumpfelektronen durch die Strahlung angeregt werden und austreten. Der Vorteil von Synchrotronstrahlung besteht in der sehr hohen Brillianz und Auflösung, bei stark verkürzter Messdauer. Allerdings kann durch zu intensive oder lang anhaltende Bestrahlung die Probe modifiziert oder beschädigt werden, zum Beispiel durch induzierte Desorption der Adsorbatschicht. Ein weiterer Pluspunkt für die Synchrotronstrahlung ist die variable Photonenenergie, mit der unter anderem die Oberflächenempfindlichkeit optimiert werden kann.

Die freigesetzten Photoelektronen werden in einem hemisphärischen Analysator detektiert, der auf den gewünschten Energiebereich eingestellt wurde. Die kinetische Energie der Elektronen ist die Differenz zwischen der Energie der anregenden Strahlung und der ursprünglichen Bindungsenergie der Elektronen im Rumpfniveau. Diese ist charakteristisch für die Elemente und ihre chemische Umgebung. Die Atome versuchen durch eine Gesamtrelaxation auf dem niedrigstmöglichen Energieniveau zu sein, daher werden auch die Rumpforbitale bei Änderungen der Bindung über Valenzelektronen energetisch verschoben. So ist es möglich, Aussagen über das Bindungsverhalten der Oberfläche zu treffen [12].

Die gemessene Intensität ist prinzipiell eine Funktion der Zahl der Atome, die Photoelektronen freisetzen. Dadurch ist die Methode quantitativ nutzbar. Doch beeinflussen Beugungseffekte an den Oberflächenatomen die Intensität differenzierter Adsorptionsplätze (hervorgerufen durch deren unterschiedliche chemische Umgebung). Bei der Photoelektronenbeugung werden die Elektronen nach der Emission an benachbarten und darüber liegenden Atomen gestreut.

Elektronenwellen mit verschiedener Phase interferieren nun miteinander, wodurch die Intensitäten moduliert werden, abhängig von Emissionswinkel und Elektronenenergie [13], [14]. Näheres zur angewendeten Methode, um dennoch quantitative Aussagen anhand der Intensitäten treffen zu können, wird in Kapitel 2.6 vorgestellt.

Da Elektronen als Sekundärsonde verwendet werden, muss im UHV gearbeitet werden, damit die mittlere freie Weglänge der Elektronen groß genug ist, um ungestört zum Detektor zu gelangen. Ebenso können die Elektronen, je nach Energie, nur einige Atomlagen der Probe durchdringen, wodurch man sehr gute Informationen über die Oberfläche erlangen kann und das Volumen prinzipiell keine Rolle mehr spielt.

Für die XPS-Messungen dieser Arbeit wurde ausschließlich die Synchrotronstrahlungsquelle BESSY II (Berliner Elektronenspeicherring Gesellschaft für Synchrotronstrahlung) in Berlin benutzt. Dort wurden die Experimente am Strahlrohr U49/2-PGM1 durchgeführt. Relevant für die Messungen waren die C 1s-, O 1s-, Ag 3d_{5/2}- und Pt 4f_{5/2}-, sowie 4f_{7/2}-Orbitale. Zur Überprüfung der Sauberkeit der Probe wurden zusätzlich Ca 2p-, Si 2p-, und S 2p-Spektren gemessen, um eine eventuelle Verschmutzung erkennen und durch Oxidation oder Sputtern mit Argon-Ionen beseitigen zu können.

Weitere Informationen über XPS im Allgemeinen finden sich in jedem fortgeschrittenen Lehrbuch der physikalischen Chemie [12], [15], sowie im Speziellen in Verbindung mit der verwendeten Apparatur in der Dissertation von M. Kinne [2].

2.3 Verdampfer

Um Silber in bekannter Menge auf den Kristall aufzutragen, wurde ein Elektronenstoßverdampfer (Omicron EFM3) an der Apparatur installiert. In einem Wolframtiegel wird das aufgeschmolzene Silber durch Anlegen einer Spannung, mit Elektronen beschossen und so durch Erwärmung auf die Probe verdampft. Zur Bestimmung der Verdampfungsrate muss man vor dem Aufdampfen den Verdampfer anhand eines Schwingquarzes kalibrieren.

Je nach gewünschter Dicke der Silberschicht stellt man die Verdampfungsdauer ein. Basierend auf dem Atomradius wurden 2 Å für eine Monolage (ML: Definiert als ein Silberatom pro Atom der Platinoberfläche) Silber verwendet [3]. Es wird sich

zeigen, dass diese Annahme brauchbare Ergebnisse liefert. Einzelheiten werden in Kapitel 3.1 dargestellt.

Zu berücksichtigen ist, dass diese Kalibrierung eine mögliche Fehlerquelle darstellen könnte: es gibt Unterschiede in der Positionierung des Schwingquarzes und der Probe (Neigungswinkel/Trefferzone der Silberatome).

Allerdings lässt sich durch Kalibrierung auch eine Variation der Verdampfungsrate vermeiden, durch die ein großer Fehler von bis zu 100% [16] hervorgerufen werden kann. Bei den durchgeführten Experimenten wuchs die Signalfäche (engl. peak area) jedoch über einen längeren Zeitraum linear zur aufgedampften Silbermenge an, was in Abb. 2.3.1 gezeigt ist. Dadurch kann man diese Fehlerquelle ausschließen.

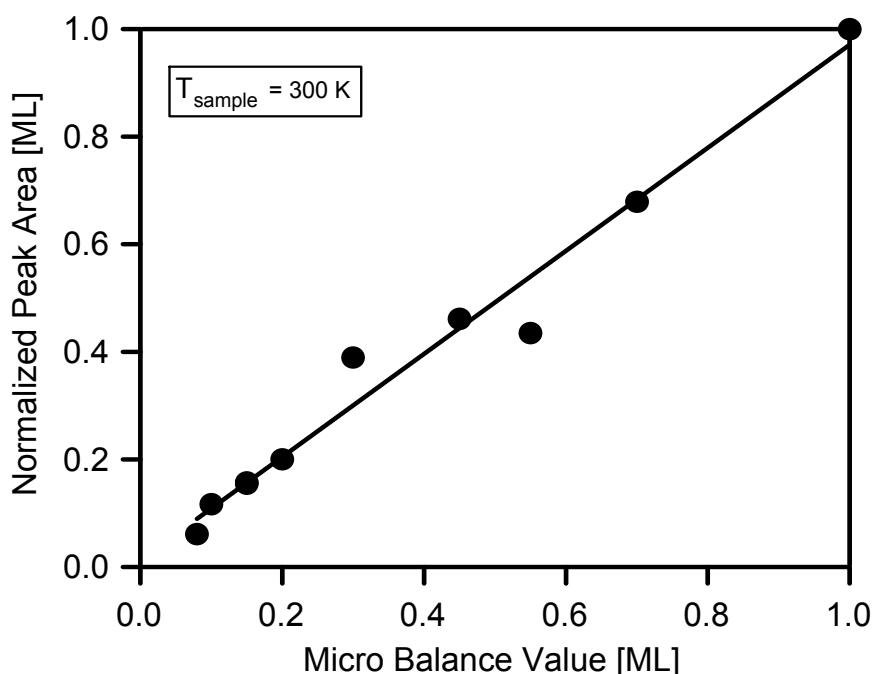


Abb. 2.3.1: Auftragung der gemessenen Signalfäche des Silbers gegen die nominelle Bedeckung nach der Schwingquarzkalibrierung.

2.4 Molekularstrahl

Sämtliche zeitabhängigen Adsorptionsmessungen, im folgenden „Uptakes“ genannt, also die Adsorption von CO auf die Pt(355)-Oberfläche, wurden mit einem CO-Hintergrunddruck von $1.5 - 2 \cdot 10^{-9}$ torr durchgeführt. Der Molekularstrahl wurde für die Experimente dieser Arbeit lediglich zur Erzeugung des Hintergrunddruckes verwendet, nicht für direkten Gasfluss auf die Probe. Eine detaillierte Beschreibung

des Molekularstrahls und seiner Eigenschaften ist in der Dissertation von Kinne zu finden [2].

Bei den durchgeführten Messungen wurde der während der Adsorption in der Kammer herrschende Druck aufgezeichnet, um den Verlauf des Hintergrunddruckes überprüfen und dadurch ein Maß für die Gasdosis angeben zu können. Diese Drücke waren zum gleichen Zeitpunkt bei allen Experimenten der Hauptmesszeit (beam time 2) sehr ähnlich, weshalb sich mit einer Druckkurve aus einem mit vielen Druck-Messpunkten dokumentierten Experiment die Dosis für alle anderen Experimente derselben Messzeit berechnen lässt. Der Verlauf des Hintergrunddruckes in der Kammer ist in Abb. 2.4.1 in einem Druck-gegen-Zeit Diagramm dargestellt. Die eigentlichen Messpunkte sind als rote Kreuze dargestellt. Um eine CO-Dosis für beliebige Adsorptionszeitpunkte berechnen zu können, wurde durch einfache Durchschnittsbildung, mit Rücksicht auf den Verlauf der gemessenen Drücke, interpolierte Druckwerte erstellt, welche als schwarze Linie dargestellt sind. Die Kurve aus einer weiteren Messzeit (beam time 1) wurde für die damals gemessenen Experimente verwendet und ist, mit roten Rauten markiert, ebenfalls in Abb. 2.4.1 eingezeichnet.

Der Druck erreicht nicht sofort den Maximalwert, sondern flacht nach einem steilen Anstieg ab ca. 75 Sekunden ab und erhöht sich für größere Zeiten langsam

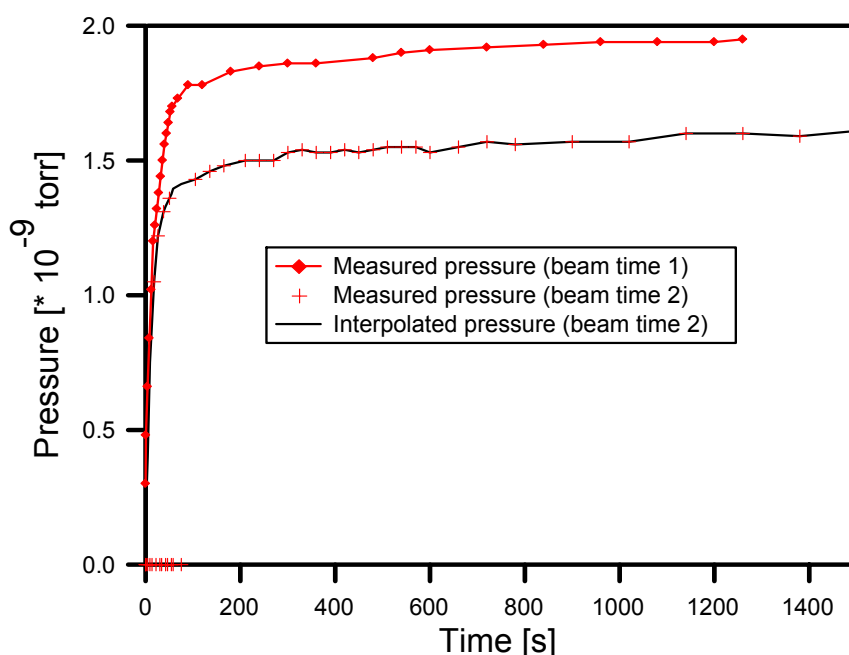


Abb. 2.4.1: Auftragung des Kammerdrucks gegen die Zeit während der CO-Adsorption auf die 0.1 ML Silberschicht. Messwerte sind als rote Kreuze, interpolierte Werte in schwarz und als Kurve dargestellt.

aber stetig. Bemerkenswert ist, dass es eine Weile dauert, bis sich der Druck in der Kammer aufbaut. Durch Adsorption an den Kammerwänden und anderen Metallteilen (vor allem dem gekühlten Probenhalter) wird das CO zu Beginn der Dosierung abgefangen.

Trägt man die CO-Bedeckung der Probe gegen die Adsorptionszeit auf, ergeben sich Kurven für die verschiedenen Messzeiten, die nicht exakt vergleichbar sind, da der Probe zum gleichen Zeitpunkt unterschiedliche Mengen CO angeboten wurden. In Abbildungen 2.4.2 ist je ein Druckverlauf aus Messzeit 1 (für 0.08 ML Ag) und Messzeit 2 (für 0.1 ML Ag) aufgetragen. Um die Entwicklung der CO-Bedeckung vergleichen zu können, muss aus dem jeweiligen Druck die Dosis ermittelt werden. Der Hintergrunddruck hat sich in Messzeit 2 langsamer und bis zu einem kleineren Wert aufgebaut, weshalb die 0.1 ML Kurve gegenüber der 0.08 ML Kurve zurückbleibt.

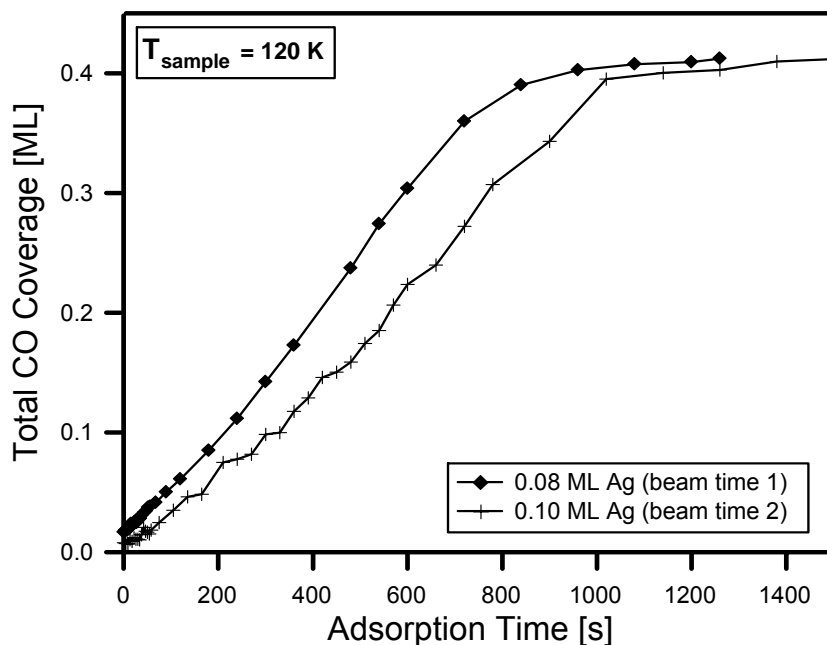


Abb. 2.4.2: Auftragung der CO-Gesamtbedeckung gegen die Adsorptionszeit von zwei Experimenten mit annähernd gleicher Ag-Bedeckung aus unterschiedlichen Messzeiten.

Wenn man nun die Kurven der Bedeckung gegen die Dosis betrachtet, wie in Abb. 2.4.3 zu sehen, liegen die zwei Kurven fast aufeinander und verlaufen sehr ähnlich. Die Verfälschung durch den unterschiedlichen Verlauf des Hintergrunddruckes ist dadurch kompensiert worden. Im Anhang sind alle relevanten Auftragungen aus dem Hauptteil (Kapitel 3), die dort gegen die Dosis gezeigt werden, als Auftragung gegen die Zeit zu finden.

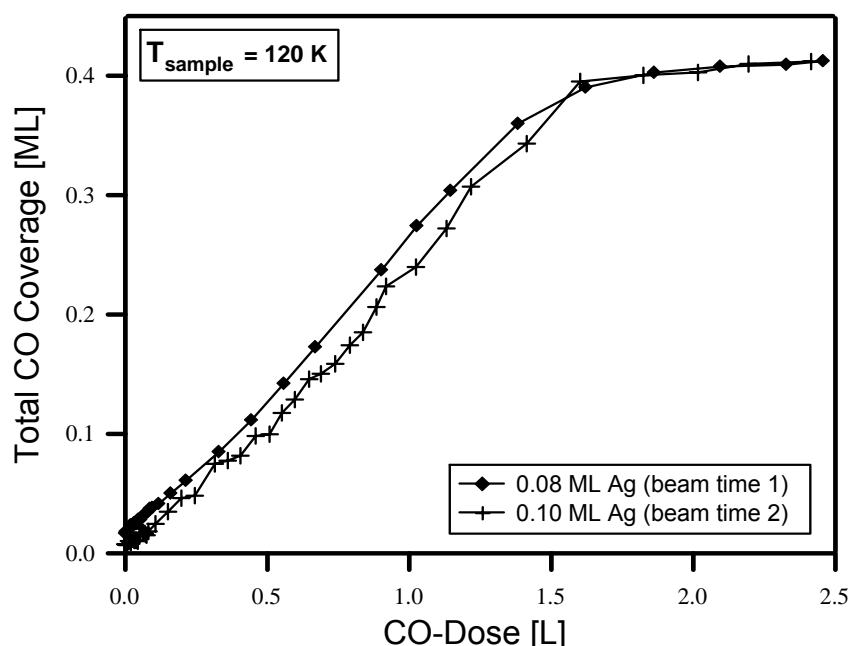


Abb. 2.4.3: Auftragung der CO-Gesamtbedeckung gegen die Dosis zweier Experimente mit annähernd gleicher Ag-Bedeckung aus unterschiedlichen Messzeiten.

2.5 Die Pt(355)-Oberfläche

Nachdem die Eigenschaften der Platin (111)-Oberfläche bezüglich der CO-Adsorption eingehend untersucht wurden [17], behandelt diese Arbeit einen gestuften Kristall. Um möglichst exakt den Einfluss der Stufenstruktur auf das Adsorptionsverhalten untersuchen zu können, wurde die (355)-Struktur gewählt. Hier ist sowohl die Terrasse als auch die Stufe in sich eine (111)-Oberfläche. Die Stufung war erforderlich, um den Effekt der Silberschicht auf die Adsorption an Stufen zu untersuchen, da die Silberatome sich in einzelnen Reihen unterhalb der Stufe anlagern [8]. Ausführlich wird dies in Kapitel 3 behandelt.

Die Struktur der gestuften (355) Oberfläche ist in Abb. 2.5.1 in einer Aufsicht abgebildet. Die verschiedenen Schichten sind jeweils mit blau, gelb bzw. grau eingefärbt, wodurch man die unterliegenden Schichten erkennen kann. Eine Terrasse besteht nominell aus fünf Atomreihen, jedoch steht die letzte Reihe einer Terrasse zu $\frac{2}{3}$ über der ersten Reihe der darunter liegenden Terrasse. Somit bleiben nur $4 \frac{1}{3}$ Reihen auf jeder Terrasse zur Adsorption oder Silberbedeckung übrig. Es wird sich in Kapitel 3 zeigen, dass diese erste Terrassenreihe kein CO koordinieren kann [11].

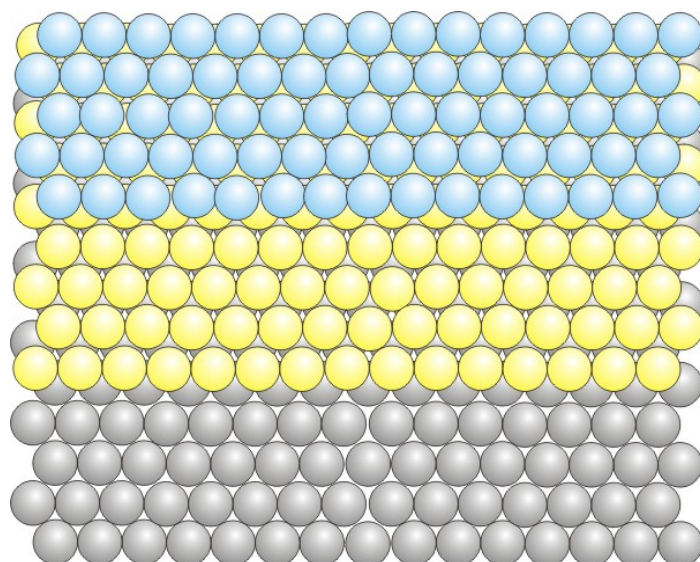


Abb.2.5.1: Schematische Darstellung der Pt(355)-Oberfläche von oben betrachtet, mit unterschiedlich eingefärbten Terrassen. Die erste Terrassenreihe ist jeweils zu 2/3 verdeckt, wodurch nominell nur 4 1/3 Atomreihen zur Adsorption zur Verfügung stehen.

Um eine Pt(355)-Oberfläche herzustellen, wird ein Kristall mittels Funkenerosion in einem Winkel relativ zur (111)-Orientierung von $12,28^\circ$ geschnitten. Eine Seitenansicht ist in Abb. 2.5.2 zu sehen, wobei die theoretische (111)-Oberfläche als Grundlinie und die makroskopische (355)-Oberfläche im entsprechenden Winkel dazu eingezeichnet ist.

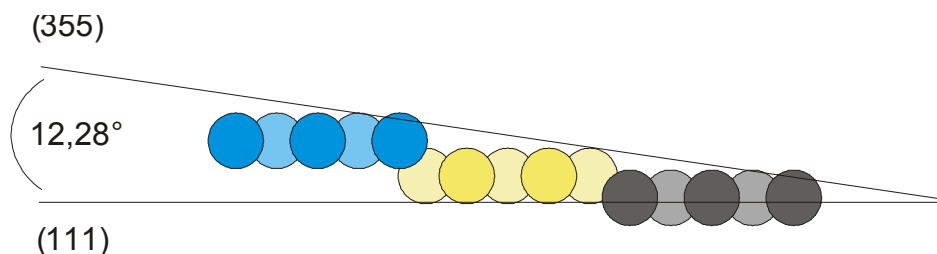


Abb.2.5.2: Seitliche Ansicht der Pt(355)-Struktur mit der Angabe des Schnittwinkels relativ zur ungestuften (111)-Oberfläche.

Gasmoleküle, die auf der Pt(355)-Oberfläche adsorbieren, haben zwei Koordinationsmöglichkeiten auf der (111)-Terrasse, welche in Abb. 2.5.3 abgebildet sind. Bei der On-Top Position bildet das Kohlenstoffatom des CO eine σ -Bindung zu einem einzelnen Platinatom aus. Alternativ kann es in Bridge-Stellung mit zwei Oberflächenatomen koordinieren. In beiden Fällen geht das Metall mit dem Kohlenstoff eine π -Rückbindung ein. Auf der (111)-Stufe des (355)-Kristalls wird das CO wahrscheinlich in On-Top Stellung gebunden [18], [19], [20], [21].

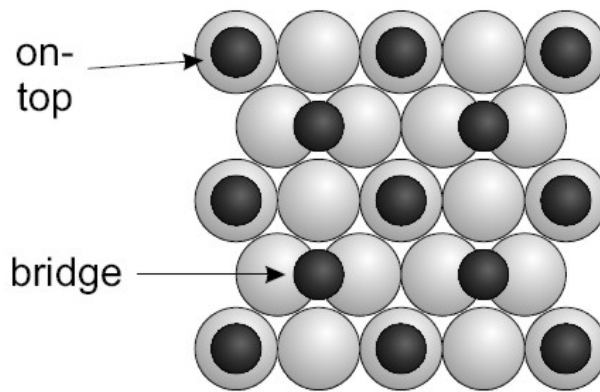


Abb. 2.5.3: Skizze zur Verdeutlichung der zwei Bindungsplätze auf der Pt(111)-Oberfläche. Für die (355)-Struktur kann diese Darstellung für die Terrasse übernommen werden – auf der Stufe wird On-Top gebunden.

Im XPS-Spektrum hat die unterschiedliche chemische Umgebung der verschiedenen Adsorptionsplätze die Folge, dass die Bindungsenergien der in den einzelnen Positionen gebundenen CO-Moleküle unterschiedlich genug sind, dass alle drei Adsorptionsplätze des CO auf der Pt(355)-Oberfläche in den C 1s Spektren unterscheidbar sind. In Abb. 2.5.4 ist beispielhaft eine Serie von Spektren gezeigt, aufgenommen während der CO-Adsorption auf Pt(355). Diese Verschiebung nutzt

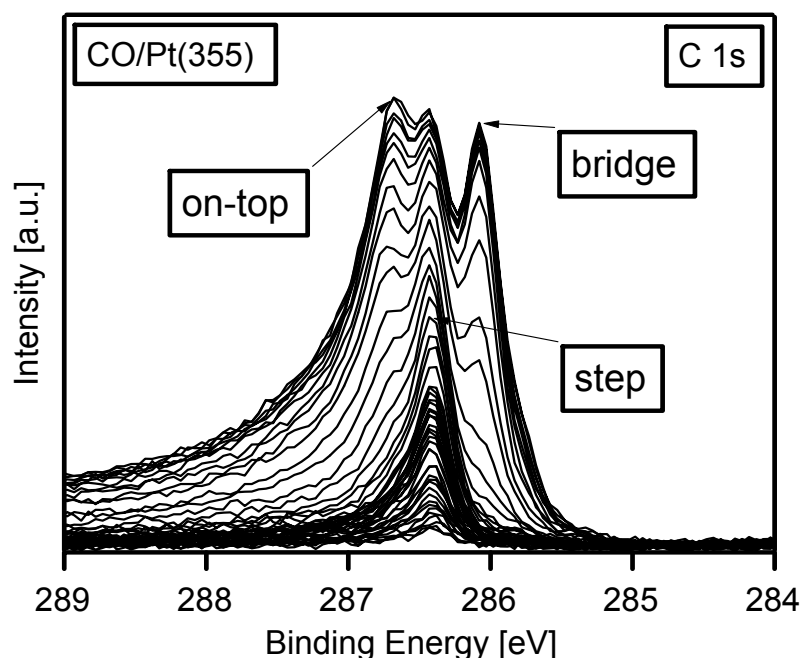


Abb. 2.5.4: C 1s-Spektren während der Adsorption von CO auf eine saubere Pt(355)-Oberfläche mit Verweisen auf die Peakpositionen der drei Adsorptionsplätze. Die Adsorptionstemperatur betrug 120 K.

man aus um festzustellen, welche Positionen unter welchen Umständen bevorzugt von CO besetzt werden.

2.6 Datenauswertung

Zur Auswertung wurden auf Grund der getrennt bestimmbaren Signale (engl. peaks) für die Adsorptionsplätze ausschließlich C 1s-Spektren herangezogen. Lediglich zur Charakterisierung der Silberschicht wurden Ag 3d_{5/2}- und Pt 4f_{7/2}-Spektren quantitativ mittels Integration der Signalfächen betrachtet, ohne sie auf Beiträge verschiedener Umgebungen hin zu untersuchen (z.B. Volumen- und Oberflächeneinfluss oder Einfluss durch andere Spezies).

Als erstes wurden die Bindungsenergieskalen sämtlicher Kurven auf das jeweilige Fermi-niveau bezogen. Dann wurde ein an jedes Spektrum angepasster, linearer Untergrund abgezogen und das resultierende Spektrum durch mehrere Beiträge beschrieben, die jeweils aus einer Faltung einer Gaußkurve mit der Doniach-Sunjic-Funktion bestehen [22], [23].

Da es in der Literatur noch keine Parameter zur mathematischen Anpassung (fitten) der Signale der Adsorptionsplätze auf dem Platin(355)-Kristall gibt, wurden auf Basis der Fitparameter des Pt(111) durch iteratives Annähern der Funktionen an die gemessenen Spektren die Fitparameter für den Pt(355)-Kristall festgelegt. In Tabelle 2.5.1 sind die zur Auswertung der C 1s-Spektren verwendeten Fitparameter aufgelistet. Durch die drei Parameter Asymmetrie, Gauß- und Lorentz-Breite wird die Form der Signale beschrieben, um eine möglichst exakte mathematische Annäherung zu erreichen. Die Peak-Positionen stehen für die Bindungsenergien (in eV) der Rumpfelektronen des Kohlenstoffes, wobei beim On-Top Adsorptionsplatz die Bindungsenergie auf Grund intermolekularer Wechselwirkungen bedeckungsabhängig variiert. Durch Anwenden der Parameter beim Fitten und anschließendes Integrieren der resultierenden Beiträge, erhält man die Fläche der einzelnen Signale.

C 1s Fitparameter	Stufe (On-Top)	Terrasse (Bridge)	Terrasse (On-Top)
Gauß-Breite [eV]	0.2	0.2	0.2
Lorentz-Breite [eV]	0.13	0.13	0.14
Asymmetrie	0.14	0.005	0.3
Peak-Position [eV]	286.43	286.09	286.5 – 287.0

Tabelle 2.5.1: Für die mathematische Anpassung der Signale der Adsorptionsplätze verwendete Fitparameter für die C 1s-Spektren.

Um eine Bedeckung in Monolagen bestimmen zu können, muss man jedoch die Photoelektronenbeugung berücksichtigen (siehe Kapitel 2.2). Korrigieren kann man den Einfluss dieses Effekts, indem man einen berechneten Skalierungsfaktor auf die durch das Fitten erhaltenen Peakflächen anwendet. Die Berechnung erfolgt in der Regel anhand einer geordneten Adsorbatstruktur mit bekannter Bedeckung, die auf dem Pt(355) aber nicht entsteht. Das wurde durch die Aufnahme mehrerer LEED-Bilder festgestellt, die keine Überstruktur zeigen. Es wurden deshalb die Skalierungsfaktoren des Pt(111)-Kristalls für die On-Top und Bridge Adsorptionsplätze verwendet, auf dem CO geordnet in Form einer $c(4 \times 2)$ -Struktur adsorbiert [2]. So erhält man eine quantitative Aussage über die CO-Bedeckung der Oberfläche. Analysiert man dickere Schichten, muss man zusätzlich den Dämpfungseffekt übereinander liegender Atomlagen und die begrenzte Ausdringtiefe der Elektronen bedenken, was in dieser Arbeit aber nicht relevant ist.

Der verwendete Skalierungsfaktor der Stufen-Position entspricht dem der On-Top Position auf der Terrasse. Diese Zuordnung wurde durch bedeckungsabhängige TPD-Messungen verifiziert, deren Ergebnisse mit XPS-Messungen der gleichen Adsorbatschichten verglichen wurden. Eine Anwendung des On-Top Skalierungsfaktors erzielte einen fast identischen Verlauf der XPS- und der TPD-Kurven bei einer normierten Auftragung von Stufen- und Terrassenbedeckung gegen die Gesamtbedeckung [24]. Während nach diesen Ergebnissen eine Beschreibung mit dem Skalierungsfaktor für die Bridge-Position nicht in Frage kommt, besteht trotzdem die Möglichkeit, dass eine gewisse Änderung der Skalierungsfaktoren gegenüber Pt(111) auftritt. Diese ist aber hier nicht quantifizierbar, so dass mit einem größeren Fehler für die Bedeckung gerechnet werden muss.

3 CO-Adsorption auf silberbeschichtetem Pt(355)

3.1 Aufdampfen des Silbers

Auf die Pt(355)-Oberfläche wurden verschiedene Mengen Silber mit dem bereits beschriebenen Verdampfer (siehe Kapitel 2.3) aufgetragen.

Die Menge des aufgedampften Silbers und die daraus resultierende Dämpfung des Platin-Signals lassen sich mit XPS-Messungen verfolgen.

In Abb. 3.1.1 ist die Intensität des Ag $3d_{5/2}$ -Signals bei zunehmender Silberschichtdicke gegen die Bindungsenergie aufgetragen. Offensichtlich ist eine deutliche Intensitätszunahme bei höheren nominellen Silberbedeckungen. Die leichte Erhöhung der Bindungsenergie mit zunehmender Silbermenge rührt wahrscheinlich von vermehrten Silber-Silber- bzw. reduzierten Silber-Platin-Wechselwirkungen her.

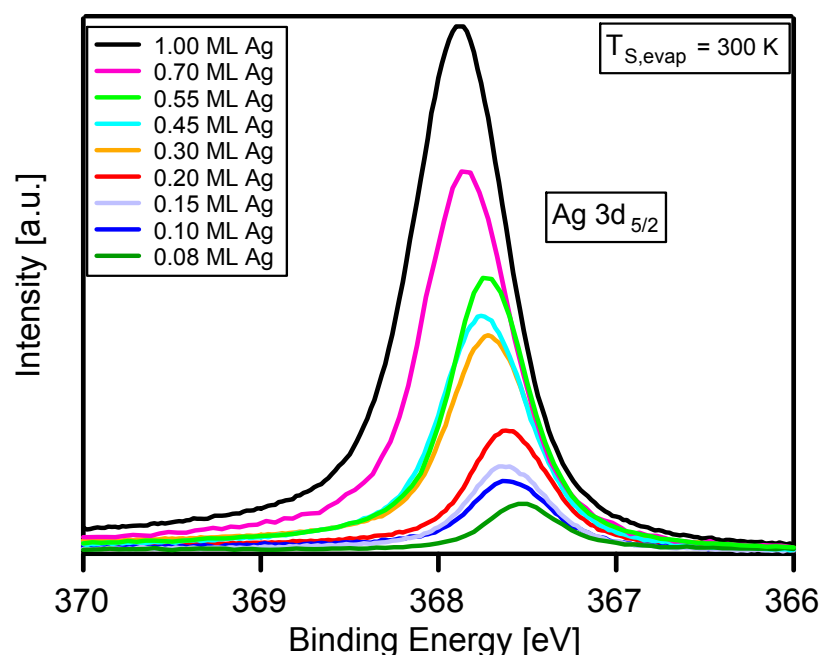


Abb. 3.1.1: Ag $3d_{5/2}$ -Spektren der verschiedenen Silberbedeckungen, aufgedampft bei 300 K, gemessen bei 650 eV Anregungsenergie.

Die Temperatur von 300 K und damit eine beginnende Legierungsbildung könnte ebenso bei der Bindungsenergieverschiebung eine Rolle spielen. Das lässt sich auf Grund von Abb. 3.1.2 vermuten, in der Spektren für zwei Probertemperaturen (120 und 300 K) während des Aufdampfens gezeigt sind. Jedoch ist eine Legierungsbildung bei 300 K sehr unwahrscheinlich, denn bisherige Untersuchungen haben ergeben, dass Silber mit Platin unterhalb von 600 K nicht

legiert [8]. Durch die gestufte Struktur könnte die Legierungsbildung allerdings etwas erleichtert werden, da dem Silber mehr Oberfläche zum Eindringen gegenüber einer ungestuften Oberfläche zur Verfügung steht. Dieser Effekt würde nur für geringe Silbermengen wirken, denn bei 0.3 ML wäre der Legierungsanteil des Silbers schon so vernachlässigbar gegenüber dem auf der Oberfläche gebliebenen Silber, dass er mit XPS nicht mehr auflösbar ist. Außerdem geht die temperaturabhängige Verschiebung zu niedrigeren Bindungsenergien und damit gegenläufig zur Beobachtung in Abb. 3.1.1.

Viel wahrscheinlicher lässt sich die Verschiebung der Bindungsenergie des Silbers durch unterschiedliche Ordnungen erklären, die beim Aufdampfen bei unterschiedlichen Temperaturen entstehen. Bei den niedrigen Temperaturen bildet das Silber Inseln (zwei- bzw. dreidimensional) an den Platinstufen die sich erst bei 300 K umordnen und zu eindimensionalen, nach wie vor an den Stufen angeordneten Reihen übergehen [8]. Die Verschiebung in Abb. 3.1.1 wäre dann wie vermutet auf elektronische Wechselwirkungen zurückzuführen.

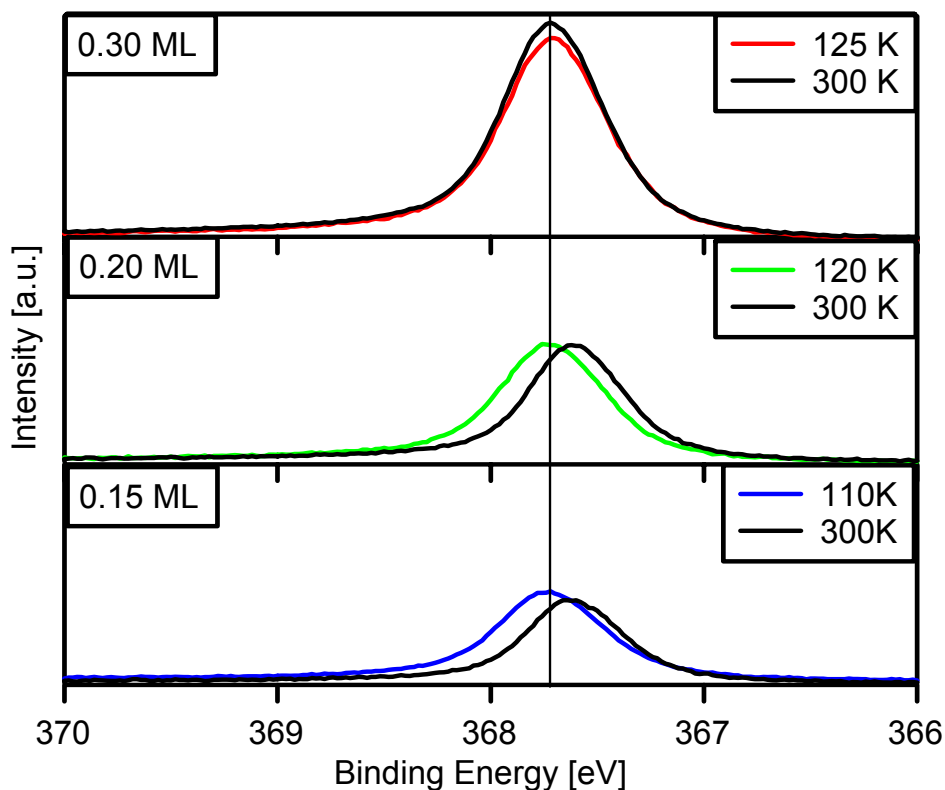


Abb. 3.1.2: Ag 3d_{5/2}-Spektren verschiedener Silberschichtdicken, aufgedampft und gemessen bei unterschiedlichen Temperaturen und 650 eV Anregungsenergie.

Genauere Aussagen lassen sich mit den in dieser Arbeit gesammelten Daten über die Bindungsenergieverschiebung der Silberschicht nicht treffen. Hier herrscht sicherlich noch Aufklärungsbedarf durch nachfolgende Arbeiten, um dieses interessante Phänomen erklären zu können.

Gegenläufig zum Ag 3d_{5/2}-Signal sinkt das Pt 4f_{7/2}-Signal bei zunehmender Silberschichtdicke, was in Abb. 3.1.3 deutlich wird. Dieser Dämpfungseffekt beruht darauf, dass die Silberatome die Photoelektronen streuen und so die Detektion im Analysator verhindern. Die schwer erkennbare Abnahme der Schulter auf Seiten niedrigerer Bindungsenergie des Platin-Signals, von der sauberen Oberfläche zur Silbermonolage hin betrachtet, wird als zurückgehender Beitrag der Oberflächenatome des Platins interpretiert. Dieser stammt von der Photoemission der obersten Schicht des Platins, weshalb er mit steigender Silberbedeckung abnimmt [2].

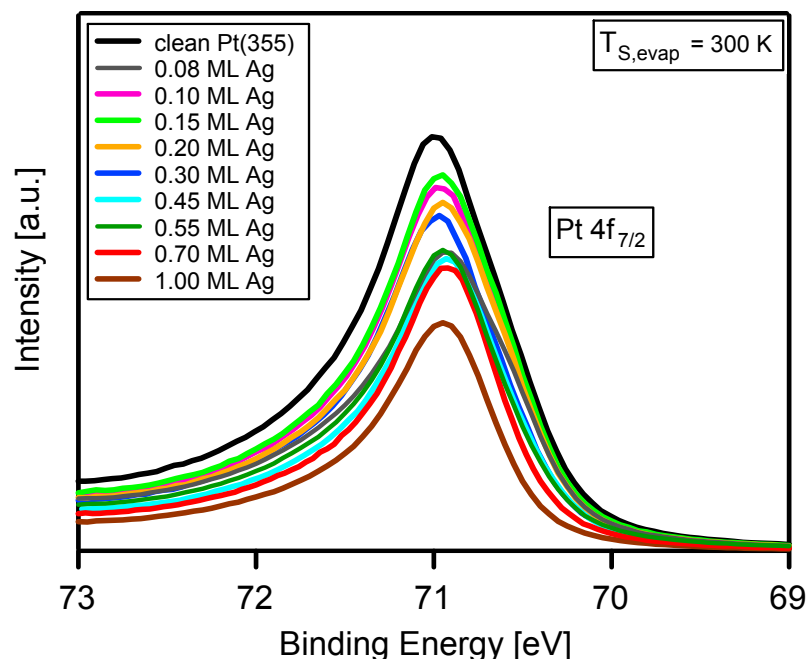


Abb. 3.1.3: Pt 4f_{7/2}-Spektren gemessen bei 380eV Anregungsenergie und Aufdampftemperatur des Silbers von 300 K.

Die Anwesenheit des Silbers auf der Platinoberfläche kann man durch Adsorptionsmessungen mit CO bei 120 K verifizieren, da bei dieser Temperatur keine Adsorption an Silberatomen auftritt [3] und daher die Gesamtbedeckung mit CO niedriger ausfallen muss. Dazu wird ein CO-Hintergrunddruck von ca. $1.5 \cdot 10^{-9}$

torr erzeugt und per XPS das C 1s-Orbital bei 380 eV Anregungsenergie kontinuierlich betrachtet. Wie in Abb. 3.1.4 zu erkennen, findet man bei der Untersuchung einer bei 300 K präparierten 0.2 ML Ag-Schicht bei 286.43 eV, bei dem der Beitrag von Stufen-adsorbiertem CO in Abwesenheit von Silber liegt, kein nennenswertes Signal mehr. Das Silber muss also nahezu quantitativ an die Stufe gewandert sein.

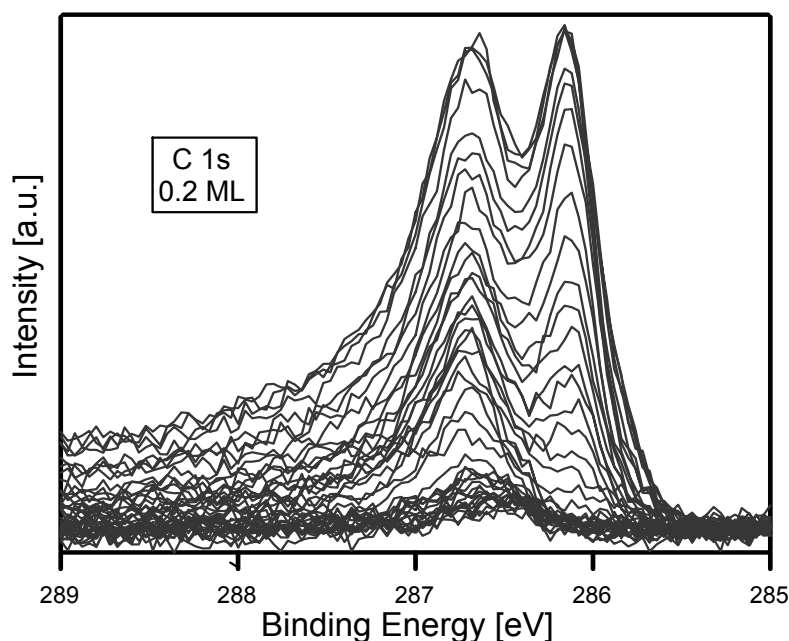


Abb. 3.1.4: C 1s-Spektren aufgenommen bei 380eV Anregungsenergie während der CO-Adsorption

Zur weiteren Überprüfung der tatsächlich vorhandenen Menge Silber wurde in Abb. 3.1.5 eine quantitative Auswertung von Ag $3d_{5/2}$ und Pt $4f_{7/2}$ -Spektren vorgenommen. Dabei ist eine lineare Abhängigkeit der Signalfächen von der nominellen Silberschichtdicke zu beobachten. Diese lineare Abhängigkeit kann man allerdings nur beobachten, wenn das Silber nebeneinander aufwächst und nicht aufeinander. Die zwei Linien in Abb. 3.1.5 sind lineare Durchschnittswerte der jeweiligen Auftragung. Statistisch vom linearen Verhältnis abweichende Messpunkte liegen noch innerhalb des 10%-igen Toleranzfaktors und lassen sich durch etwaige Verunreinigung mit atomarem Kohlenstoff erklären. Da vor jeder CO-Adsorption die Silberschicht spektroskopisch untersucht wurde, konnten andere Verunreinigungen ausgeschlossen werden. Der gefundene lineare Zusammenhang legt außerdem die Vermutung nahe, dass noch keine weitere Silber-Lage gebildet wurde; dann würde Dämpfung einsetzen und eine geänderte Steigung beobachtet werden. So lässt sich

zumindest ausschließen, dass die höchsten nominellen Bedeckungen mehr als eine Monolage Silber darstellen. Abweichungen zu kleineren Mengen sind durchaus möglich.

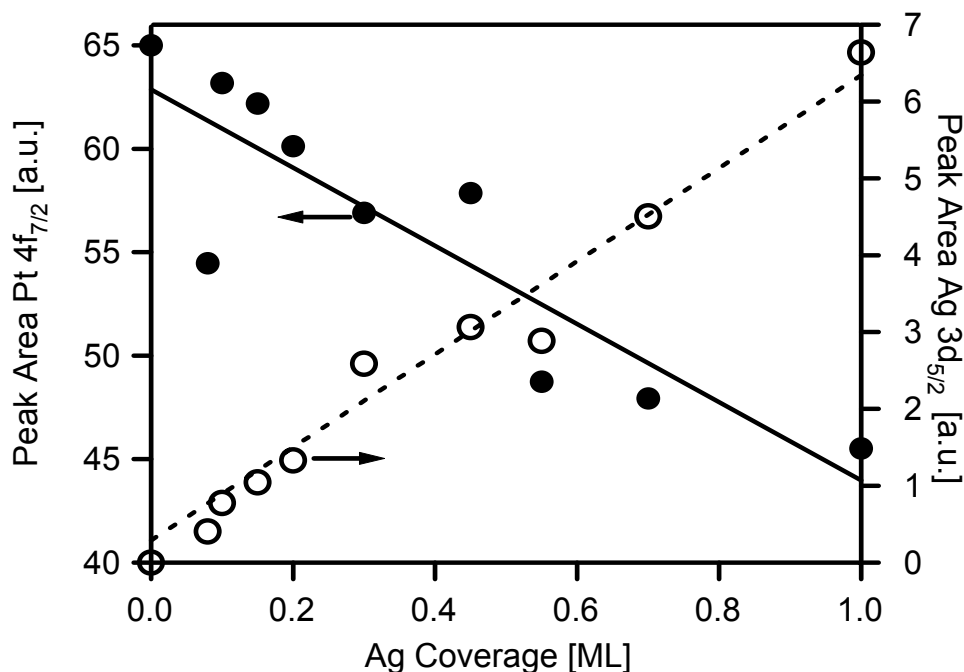


Abb. 3.1.5: Gemessene Peakflächen des Platin $4f_{7/2}$, sowie des Ag $3d_{5/2}$ -Signals, aufgetragen gegen die Silberbedeckung mit jeweils eigener Intensitätsskala.

In CO-Adsorptionsexperimenten, wie sie in Abb. 2.5.4 und 3.1.4 gezeigt wurden, ergibt sich jeweils eine Sättigung der CO-Bedeckung. In Abb. 3.1.6 ist nun diese Sättigungsbedeckung der verschiedenen Experimente, wie sie im Detail in Kapitel 3.2 beschrieben werden, gegen die Silberschichtdicke aufgetragen. Mit Hilfe der in Kapitel 2.6 ausführlich beschriebenen quantitativen Auswertung lassen sich die Beiträge von CO, das an den Terrassen bzw. Stufen adsorbiert ist, separat bestimmen.

Zunächst kann festgestellt werden, dass die CO Bedeckung mit steigender Silbermenge stetig abnimmt. Zwischen 0.8 und 1 ML Ag kann kein CO mehr adsorbiert werden, woraus man schließen kann, dass in diesem Bereich die Silber-Monolage vollständig ist. Man sieht in dieser Abbildung weiterhin, dass der Stufenbeitrag bis zu 0.2 ML Silber rapide abnimmt, was auch in den Rohdaten zu erkennen ist. Da für die Bedeckungsbestimmungen ein statistische Fehler von 0.02 ML durch eine Reihe von identischen Messungen ermittelt wurde, sind für größere Silbermengen die Stufenbeiträge nahezu vernachlässigbar klein [24].

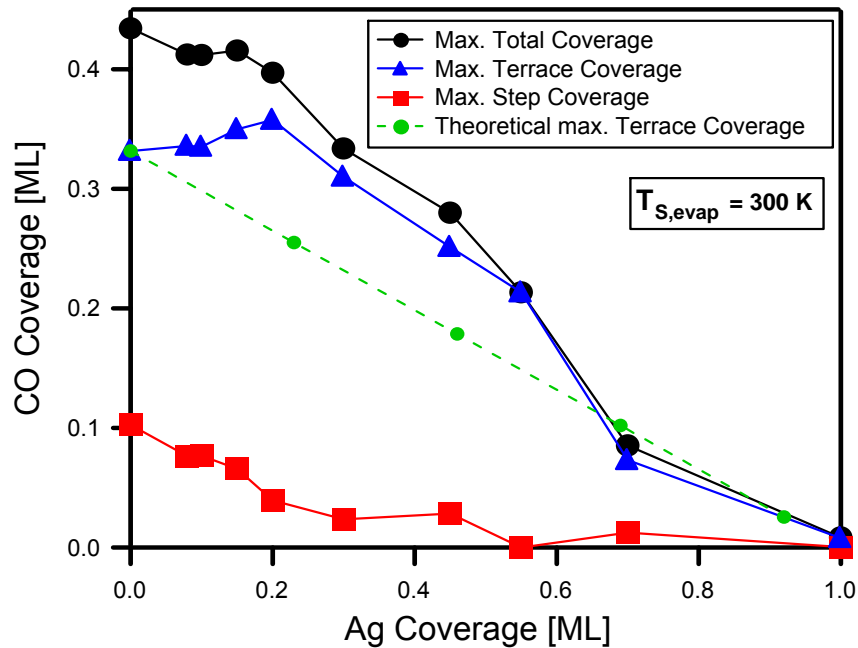


Abb. 3.1.6: Bei Sättigung an den verschiedenen Adsorptionsplätzen gemessene CO-Menge, aufgetragen gegen wachsende Ag-Bedeckung. Die grüne Linie stellt den theoretischen Verlauf der Terrassensättigungsbedeckung dar, wenn 0.23 ML Silber einer monoatomaren Reihe entsprechen.

Überlegt man sich, bei welcher Silberbedeckung eine monoatomare Reihe auf dem Platin entsteht, so kommt man auf 1/5 der Platin-Atomreihen. Die benötigte Silberbedeckung wäre dann ca. 0.2 ML. Aufgrund der schon angesprochenen Überlappung kann eine Monoreihe auf der Terrasse aber nur 1/4.33 der Terrassenbreite entsprechen, wodurch man eine Bedeckung von 0.23 ML für eine Reihe Silber erhalten würde. Im Rahmen der Messdaten ist eine genaue Festlegung nicht möglich. Allerdings belegt die Übereinstimmung, dass die nominelle Silberbedeckung aus der Schwingquarzmessung bis auf +/- 10% mit der realen Bedeckung übereinstimmen muss. Verglichen mit den Arbeiten von Gambardella et al. auf einem Pt(997)-Kristall [8] benötigt man zur Passivierung der Stufen der (355)-Oberfläche mehr Silber, da die kleinere Terrassenbreite insgesamt eine größere Stufendichte zulässt. In diesem Sinne geben die für die Stufendekoration benötigten Silberbedeckungen (0.13 bei Pt(997) und ~0.2 ML bei Pt(355)) im Wesentlichen das Verhältnis der nominellen Terrassenbreiten (9:5) wieder.

Hier muss in Zukunft mit weiteren Messungen und eventuell noch verfeinerten Methoden ein genauerer Wert bestimmt werden.

Weiterhin sagt Abbildung 3.1.6 aus, dass bei zunehmender Silberbedeckung die CO-Moleküle erst dann auf den Terrassenplätzen an der Adsorption gehindert

werden, wenn die Stufen bereits passiviert sind. Zur Erklärung dieser Beobachtung muss zunächst festgestellt werden, dass sich die Ag-Atome vor der unteren Terrasse an die Stufe anlagern [8]. Daher würde man erwarten, dass beginnend mit der Silberbelegung zunächst Terrassenplätze für die CO-Adsorption wegfallen und nicht Stufenplätze. Diese gegensätzlichen Szenarien lassen sich jedoch verstehen, wenn man annimmt, dass durch die Silberanlagerung die elektronische Struktur der Stufen-Adsorptionsplätze des Platins so verändert wird, dass sie Eigenschaften der Terrassenplätze annehmen. Es würde dann für jedes unten an der Stufe wegfallende Terrassen-CO eines oben an der Stufe zu einem Terrassen-CO umgewandelt werden. Resultierend erhält man eine konstante Terrassenbedeckung mit, bei linear zunehmender Silbermenge, abnehmender Stufenbedeckung.

Der in Abb. 3.1.6 sichtbare, leichte Anstieg der Terrassenbedeckung lässt sich eventuell durch einen Einfluss der Silberatome auf das Adsorptionsverhalten auf der Terrasse erklären (näheres dazu in Kapitel 3.2).

Der theoretische Verlauf der Maximalbedeckung der Terrasse (ausgehend von einer Bedeckung von 0.23 ML Ag für eine monoatomare Silberreihe), mit Grün eingezeichnet, basiert auf den oben besprochenen Annahmen. Durch das eben erklärte Phänomen der Bindungsenergieverschiebung für die ehemaligen Stufenadsorptionsplätze bei passivierter Stufe ergibt sich hier auch die unterschiedliche Steigung im Vergleich zur blauen Kurve, die dem gemessenen Sättigungsbedeckungswert der Terrassen entspricht. Würde diese „Verschiebung“ nicht stattfinden, dann wäre die gemessene Kurve durchgängig linear abfallend und der flache Teil bis 0.2 ML wäre nicht vorhanden. Ohne den Bedeckungsgewinn durch den Anstieg würden die gemessenen Werte voraussichtlich mit den berechneten theoretischen Werten übereinstimmen, da deren Steigungen von 0.2 bis 0.55 ML nahezu identisch sind. Für den Silberbedeckungsgrad von 0.92 ML (was vier monoatomaren Reihen entspricht) würde man vermutlich bereits keine CO-Adsorption mehr feststellen können.

Einschränkend ist zu berücksichtigen, dass ab einer Dosis von 1 L CO Effekte in der Bedeckung auftreten, für die im Rahmen der Auswertungen dieser Arbeit keine Erklärung gefunden werden konnte (näheres dazu in Kapitel 3.2). Die Schlussfolgerung daraus ist, dass man Abbildung 3.1.6 kritisch betrachten muss und eventuell eine solche Abbildung mit CO-Bedeckungen schon vor der Sättigung sinnvoller wäre (z.B. bei 0.8 L).

3.2 Die Adsorptionsplätze des CO auf Pt(355)

3.2.1 Allgemeines

Auf gestuften Oberflächen lagert sich, wie schon in mehreren Arbeiten gezeigt, CO bevorzugt an der Stufenreihe an [8], [9]. Auch bei Pt(355) ist dies der Fall. Außerdem wächst auch Silber bevorzugt an Stufenkanten auf [8]. Daher kann man durch Aufdampfen von Silber, zu dem das CO bei Temperaturen über 110 K keine Bindung ausbildet [3], auf die Platin-Oberfläche, die Stufen-Position effektiv deaktivieren. Das CO-Stufensignal nimmt so lange ab, bis die Stufen bei 0.23 ML Ag, wie im letzten Kapitel aufgezeigt, vollständig passiviert sind.

Um das genaue bedeckungsabhängige Verhalten des CO auf der Stufe aufzuklären, wurden Reihen von C 1s-XPS-Messungen während der Adsorption von CO auf den Kristall durchgeführt, wie z.B. in Abb. 3.2.1.1 oder 3.1.4 gezeigt (die Rohdaten der Messungen im C 1s-Bindungsenergiebereich befinden sich im Anhang 1 dieser Arbeit), in denen die gemessene Intensität des C 1s-Signals gegen die Bindungsenergie aufgetragen wurde.

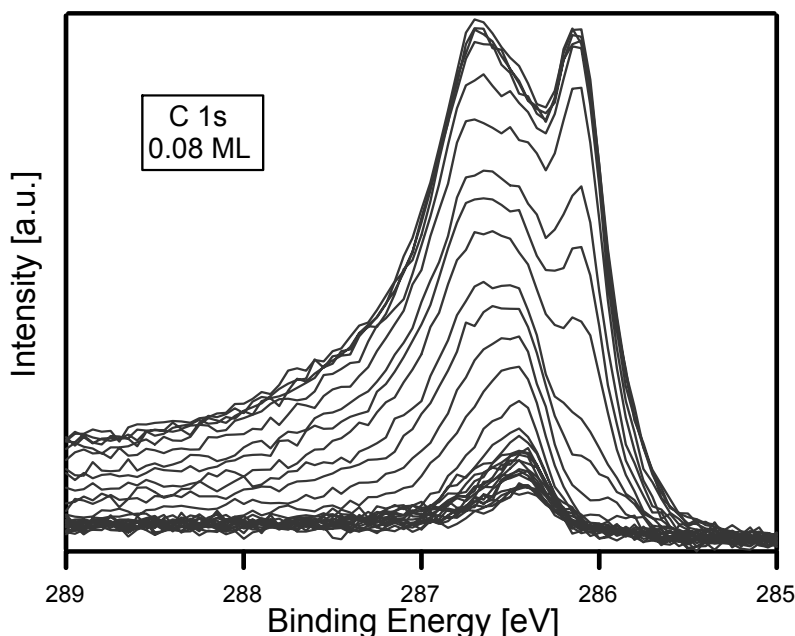


Abb. 3.2.1.1: CO-Adsorptionsspektren der Elektronen des C 1s-Orbitales, gemessen bei 380 eV Anregungsenergie und einer Silberschicht von 0.08 ML.

Hierbei wurde jeweils die Silberschichtdicke variiert, um den Grenzwert der Stufenpassivierung herauszufinden, und um allgemein Trends im CO-

Adsorptionsverhalten feststellen zu können. Die nominellen Silberschichten reichten von 0.08 bis 1.0 ML und das CO wurde bei einem Hintergrunddruck von ca. $1.5 \cdot 10^{-9}$ torr adsorbiert. Das Silber wurde stets bei 300 K aufgedampft und die CO-Adsorption bei 110-125 K durchgeführt. Die einzelnen Spektren wurden zunächst für jedes Experiment übereinander gelegt, um den Zuwachs an Signalintensität mit der Adsorptionszeit zu verknüpfen, dann die Peakflächen der Stufen und der Terrassenpositionen, Bridge und On-Top, bestimmt, wie in Kapitel 2.6 beschrieben. Die Bedeckung an den verschiedenen Positionen wurde gegen die CO-Dosis, in Langmuir ($1\text{L} = 1 \cdot 10^{-6}$ torr·s), aufgetragen, wodurch man die Auswirkung der Silberschichtdicke auf die bedeckungsabhängige Platzbesetzung direkt bei den Experimenten untereinander vergleichen konnte.

Den Vergleich der Entwicklung der CO-Gesamtbedeckungen auf der jeweils mit unterschiedlichen Mengen an Silber dekorierten Pt(355)-Oberfläche sieht man in Abb. 3.2.1.2. Zur besseren Einschätzung der Auswirkungen des Silbers auf die CO-Bedeckung ist zusätzlich die CO-Gesamtbedeckung auf einer sauberen Pt(355)-Oberfläche aufgetragen (orange, durchgezogene Linie). Es fällt auf, dass der Sättigungswert der CO-Gesamtbedeckung mit zunehmender Silberbedeckung sinkt, da natürlich ein Silberatom mindestens einen Adsorptionsplatz besetzen muss, der dann nicht mehr für die CO-Adsorption zur Verfügung steht. Weiterhin nimmt die

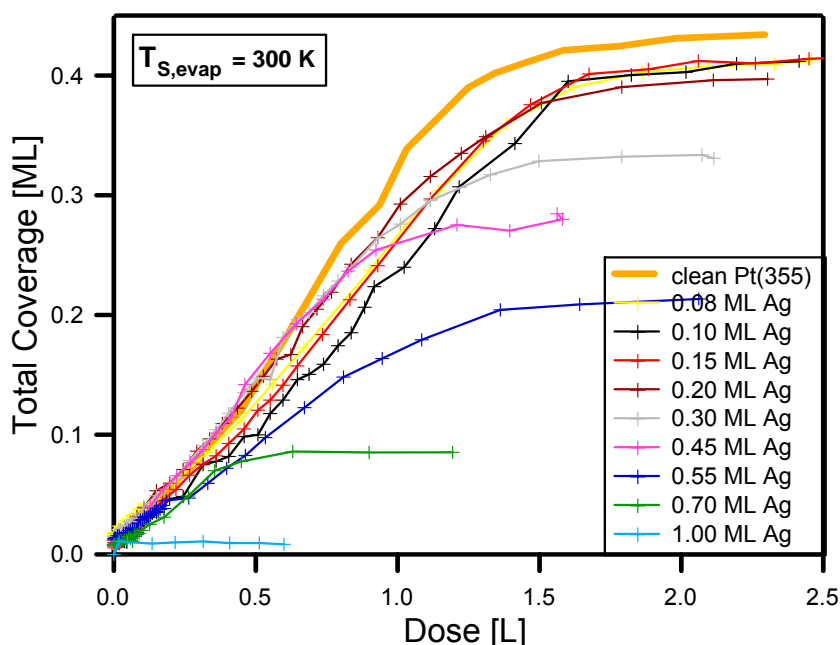


Abb. 3.2.1.2: Vergleich der CO-Gesamtbedeckung der mit unterschiedlichen Mengen an Silber bedampften Pt(355)-Oberfläche, aufgetragen gegen die angebotene CO-Dosis.

Anfangssteigung der CO-Gesamtbedeckung mit steigender Silberbedeckung fast nicht ab. Das CO muss also auf dem silberfreien Teil des bedampften Platins annähernd den gleichen Haftfaktor besitzen wie auf der sauberen Oberfläche. Zusätzlich bewirkt das Silber auch das frühere Erreichen des Sättigungswertes, wobei die Experimente mit niedriger Silberbedeckung, von 0.08 bis 0.2 ML, davon jeweils im gleichen Maße betroffen zu sein scheinen und nicht so unterschiedlichen stark wie die Experimente mit höheren Silberbedeckungen.

Erklären lässt sich dieses Verhalten dadurch, dass sich das Silber tatsächlich in geordneten, einzelnen Reihen an jede Stufe anlagert. Die vernachlässigbare Verminderung der adsorbierten CO-Menge bei bis zu 0.2 ML Ag gegenüber der sauberen Pt(355)-Oberfläche ist durchaus mit diesem Bild vereinbar, wie schon in Kapitel 3.1 beschrieben. Um dem Modell weiter Form zu verleihen, kann man z.B. den Unterschied der CO-Gesamtbedeckung zwischen 0.1 und 0.2 ML Silber mit der zwischen 0.2 und 0.3 ML vergleichen. Beträgt die Differenz bei Sättigung im ersten Fall lediglich 0.01 ML CO-Bedeckung, ein Wert, der im statistischen Fehler liegt, so liegt sie bei Letzterem immerhin bei 0.07 ML. Der weitere, annähernd lineare Abfall an Adsorbatmenge mit zunehmender Silberbeschichtung zeigt auch keine Anzeichen mehr, die mit der quasi konstanten CO-Menge der Messungen mit niedriger Beschichtung vergleichbar wären. Diese Beobachtung geht entsprechend dem Model der Silberanlagerung an der Stufenreihe vonstatten [8], [9] und lässt vermuten, dass eine Silbermenge zwischen 0.2 und 0.3 ML benötigt wird, um die Stufe zu passivieren.

3.2.2 CO-Adsorption auf den Stufen

Die CO-Stufenbedeckung auf dem Platin, welche im C 1s-Spektrum bei 286.43 eV sichtbar wird, ist in Abb. 3.2.2.1 bei verschiedenen Silberschichtdicken gegen die CO-Dosis aufgetragen. Die Messwerte für das saubere Platin stammen aus einer anderen Messzeit, sind aber durch die Auftragung gegen die Dosis vergleichbar. Man erkennt klar den Trend, dass bei steigender Silberbedeckung weniger CO auf den Stufen adsorbiert werden kann. Neben der verringerten Menge der adsorbierten Kohlenmonoxidmoleküle, beeinflusst das Silber aber auch die Steigung der Bedeckungskurve.

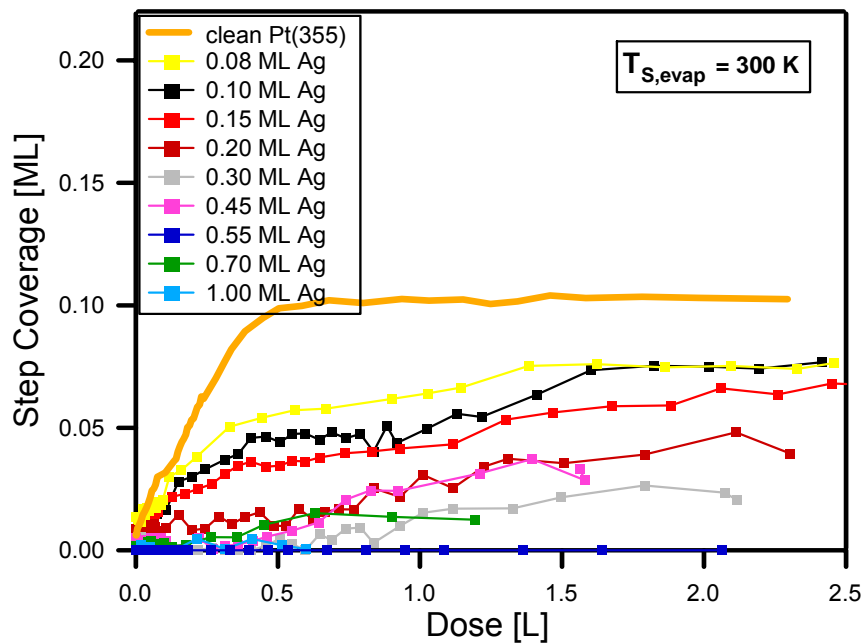


Abb. 3.2.2.1: Auftragung der CO-Stufenbedeckung auf der verschieden stark Silberbedampften Pt(355)-Oberfläche gegen die angebotene CO-Dosis.

Anhand der Auftragung der Stufenbedeckung kann man nicht eindeutig auf den bereits erwähnten Grenzwert von 0.2 – 0.3 ML Silberbedeckung für die komplette Stufenpassivierung schließen. Betrachtet man nämlich die Daten nur bis zu einer Dosis von 0.7 L, sticht ein sehr großer Sprung in der CO-Bedeckung der Stufe zwischen den Kurven für 0.15 und der 0.2 ML Silber hervor. Das CO wird also bei geringer Dosis bereits bei 0.2 ML Ag nicht an der Stufe adsorbiert. Erhöht sich die Dosis über 0.7 L, fangen allerdings alle Kurven an zu wachsen. Dieses unerklärliche Anwachsen der Bedeckung ist der Grund für die bei Abb. 3.1.6 gemachte Einschränkung. Vergleicht man die Werte der Kurven bei einer Dosis von 1 L mit denen von 2 L, erhält man unterschiedliche Ergebnisse. Denn bei Sättigung, falls bei großen Dosen nicht sogar Übersättigungseffekte wirken oder die Silberschicht auf irgendeine Art ihre Effektivität im Passivieren der Stufe einbüßt, ist kein sprunghafter Unterschied im Verhältnis der Bedeckungen von 0.15 zu 0.2 ML bzw. von 0.2 zu 0.3 ML mehr festzustellen.

Die Kurve bei 0.45 ML Silber folgt bereits ab ca. 0.5 L nicht der erwarteten Korrelation; sie zeigt mehr CO-Stufenbedeckung als erwartet. Eine Erklärung dafür ist vermutlich bei der mathematischen Anpassung zur Signalfächenbestimmung der C 1s-Spektren zu finden (siehe Kapitel 2.6). Da durch den Stufenpeak, der mit beiden Terrassenpeaks überlappt, keine sehr klare Trennung zwischen den drei Einzelpeaks mehr möglich ist, kann es durchaus vorkommen, dass die Berechnung

der Signalfächen einem Peak eine falsche mathematische Funktion (und somit auch eine falsche Fläche nach der Integration) zuweist, wodurch die Kurve verfälscht wird. Dieses Fit-Problem könnte möglicherweise auch die Ursache für das Ansteigen nahezu aller Kurven nach einer CO-Dosis von 0.7 L sein. Es wird also in Zukunft noch nötig sein, die Fitparameter zu verfeinern und individuell für silberbeschichtetes Platin zu bestimmen, um Fehlzuzuweisungen von Signalen zu vermeiden.

Weitere Erkenntnisse über das Verhalten des CO auf der Stufe, insbesondere über dessen Desorption, folgen in Kapitel 3.3.

3.2.3 CO-Adsorption auf den Terrassen

Wie dargestellt, adsorbiert das CO nicht nur auf dem energetisch günstigeren Stufenplatz des Pt(355), sondern auch auf der Terrasse. Die Adsorption bei verschiedener Silberbedeckung auf den beiden Terrassenplätzen Bridge und On-Top ist, in der Summe, in Abb. 3.2.3.1 gegen die CO-Dosis aufgetragen.

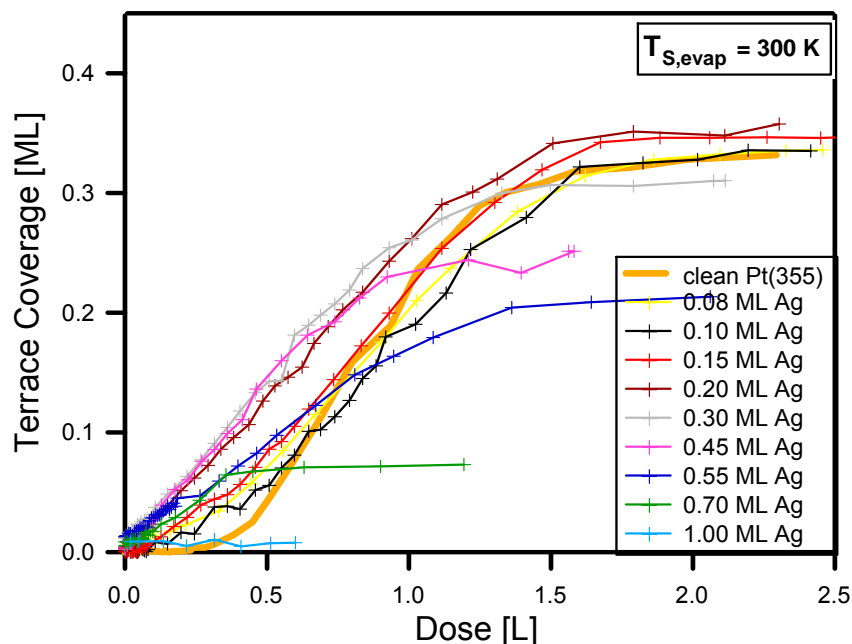


Abb. 3.2.3.1: Auftragung der gesamten Terrassen-Besetzung durch CO auf dem verschieden stark Silber-bedampften Pt(355) anhand von C 1s XPS Spektren bei 380eV Anregungsenergie.

Wie durch frühere Arbeiten zu erwarten war [8], findet die CO-Adsorption beim sauberen Platin (355) an den Terrassen-Adsorptionsplätzen erst bei einer größeren Dosis (nennenswerte Änderung der Bedeckung beginnt bei ca. 0.4 L) statt. Denn dort beginnt die Adsorption an den Stufenplätzen und erst wenn diese gesättigt sind,

werden die energetisch ungünstigen Terrassenplätze besetzt. Bei zunehmender Silbermenge erhält der Peak bei 286.43 eV weniger Intensität; man beobachtet dagegen eine frühere Besetzung des Terrassenadsorptionsplatzes (bis zu 0.45 Ag). Bei noch höheren Silberbedeckungen wirkt sich die immer weniger werdende freie Platinfläche dahingehend aus, dass die Steigung der Terrassenbedeckungskurven relativ früh abflacht, was auf einen sehr niedrigen Haftfaktor hinweist. Die CO-Sättigungsbedeckung auf den Terrassen sinkt bei diesen Experimenten (0.55 – 1 ML Ag) entsprechend der zunehmenden Silberbedeckung bis auf 0 ML. Während der Adsorption der ersten Hälfte der CO-Dosis (bis ca. 1 L) sieht man einen deutlichen Sprung in der Adsorbatmenge zwischen 0.15 und 0.2 ML Silber. Die in Abschnitt 3.2.2 favorisierte Menge an Silber, die zur Stufenpassivierung benötigt wird, bestätigt sich also auch hier. Es müsste also mit einer 0.2 ML dicken Silberschicht die Stufe passiviert sein, sonst würde die CO-Bedeckung der Terrasse nicht mit der Vergrößerung der Silberschicht (im bereits definierten Bereich von 0.2 – 0.3 ML Silber und einer Dosis < 1 L) korrelieren.

Bleibt noch zu klären, wieso bei den Experimenten mit 0.55 – 1.0 ML Silberbedeckung die adsorbierte CO-Menge wieder sinkt. Dies ist zu erwarten, da sich das Silber, nachdem es die gesamte Reihe unterhalb der Stufe besetzt hat, auf dem Rest der Terrasse anlagert. Auf der Terrasse stehen ab der Passivierung der Stufe (je nachdem, welches der beiden Ergebnisse man betrachtet, zwischen 0.15 und 0.3 ML Silber) mit zunehmender Silbermenge immer weniger Adsorptionsplätze für das CO zur Verfügung. Diese Beziehung zwischen CO-Bedeckung und Silberschichtdicke ist bei Sättigung ebenso gut zu erkennen, gilt also für beide Bereiche.

Die nahezu unveränderte Sättigungsbedeckung auf der Terrasse mit 0.15 und 0.2 ML Silber gegenüber dem sauberen Kristall wird durch die, schon in den Kapiteln 2.5 und 3.1 beschriebene, Änderung der elektrischen Struktur an der Stufe erklärt, so gewinnt das Terrassensignal auf Kosten des Stufensignals gerade soviel dazu wie an Terrassenplätzen durch Silber blockiert wird. Neben der geänderten Photoelektronenbeugung lässt sich die leichte Erhöhung der Sättigungsbedeckung auch durch Fehler in der Kristallstruktur, mit daraus resultierenden fehlenden Adsorptionsplätzen, erklären. Es wäre ebenso möglich, dass die Messwerte für 0.15 und 0.2 ML Silberbedeckung einen statistischen Fehler aufweisen und eigentlich kleineren CO-Bedeckungen als bei der sauberen Oberfläche entsprechen.

Mathematisch betrachtet ist allerdings tatsächlich eine drittel Reihe mehr Platz fähig CO zu adsorbieren. Sterisch gesehen ist es allerdings äußerst unwahrscheinlich, dass irgendein Molekül auf einer drittel Reihe adsorbieren kann. Ob sich daraus ein realer Effekt auf die CO-Terrassenbedeckung ergibt, muss in weiteren Untersuchungen festgestellt werden.

Bei 0.08 und 0.1 ML Silberschichtdicke hingegen befindet sich nicht mehr CO auf den Terrassen, was beweist, dass sich das Silber nicht auf der Terrasse verteilt, sondern sich in einer monoatomaren Reihe unten an die Platinstufen anlagert, wie schon Gambardella festgestellt hat [8]. Gegenüber dem sauberen Platin wäre somit auch eine geringfügige Erhöhung der Adsorbatmenge auf der Terrasse zu erwarten, da nun die ehemalige Stufenreihe wie eine Terrassenreihe erscheint. Diese Erhöhung dürfte im Bereich des statistischen Fehlers liegen, wie in Abb. 3.2.3.1 abzuschätzen ist.

Im Folgenden soll das Verhalten der zwei Adsorptionsplätze für CO auf den (111)-orientierten Terrassen der Pt(355)-Oberfläche („Bridge“ und „On-Top“) beschrieben werden.

Bridge Adsorptionsplatz

Die Bezeichnung „Bridge“ beschreibt die Position, in der ein Adsorbatmolekül zentral im Zwischenraum über zwei Oberflächenatomen sitzt und mit beiden Wechselwirkungen eingeht. In Abb. 3.2.3.2 ist die auf der Bridge-Position adsorbierte CO-Menge gegen die Dosis aufgetragen.

Man stellt fest, dass die Menge an Bridge-gebundenem Adsorbat bei 0.08 – 0.2 ML Silberschichtdicke nach Sättigung in etwa auf dem Niveau der CO-Bedeckung des sauberen Platins (355) liegt.

Da die Besetzung der Bridge-Position erst nach Sättigung der Stufe anfängt, zeigt sich, dass der Bridge-Adsorptionsplatz die energetisch ungünstigste Position für CO auf der Pt(355)-Oberfläche ist. Diese Aussage kann man nur für die Experimente unterhalb von 0.3 ML Silberbedeckung treffen, da es darüber nach den gezeigten Modellen keinen Stufenbeitrag mehr gibt.

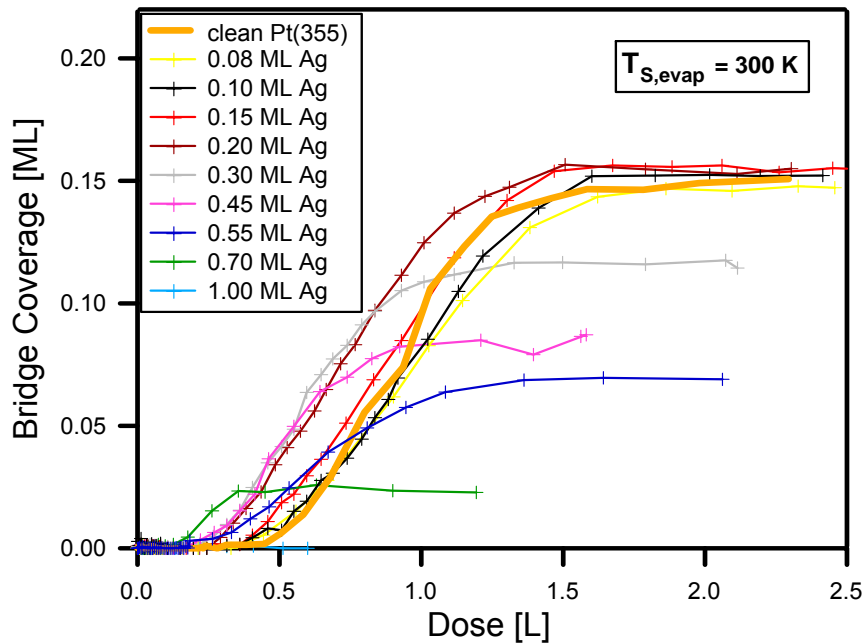


Abb. 3.2.3.2: In Bridge-Position gebundenes CO auf den Terrassen der verschieden stark Silberbedampften Pt(355)-Oberflächen.

Der große CO-Besetzungsunterschied der Kurven der geringfügig silberbedeckten Oberflächen zu denen mit großer Bedeckungen lässt vermuten, dass die Silbermenge zur Stufenpassivierung eher in der Gegend des theoretisch errechneten Wertes von 0.23 ML liegt als bei Schichtdicken unter 0.2 ML Silber. Die im Rahmen dieser Arbeit gesammelten Daten lassen dazu aber keine weiteren Aussagen zu.

Die Verminderung der adsorbierten CO-Menge bei Sättigung bei Silberschichtdicken ab 0.3 ML erklärt sich genau so wie bei der Betrachtung der Terrassengesamtbedeckung, was in diesem Kapitel (am Anfang von 3.2.3) schon beschrieben wurde.

On-Top Adsorptionsplatz

Der „On-Top“ Adsorptionsplatz befindet sich zentral oberhalb eines einzelnen Atoms der Oberfläche. In Abb. 3.2.3.3 ist die Adsorbatmenge auf der On-Top Position der Terrasse gegen die CO-Dosis bei verschiedenen Silberschichtdicken aufgetragen.

Verglichen mit der Bridge-Position der Terrasse fängt die CO-Adsorption auf der On-Top Position beim sauberen Pt(35)-Kristall früher an (bei einer Dosis von 0.25 L

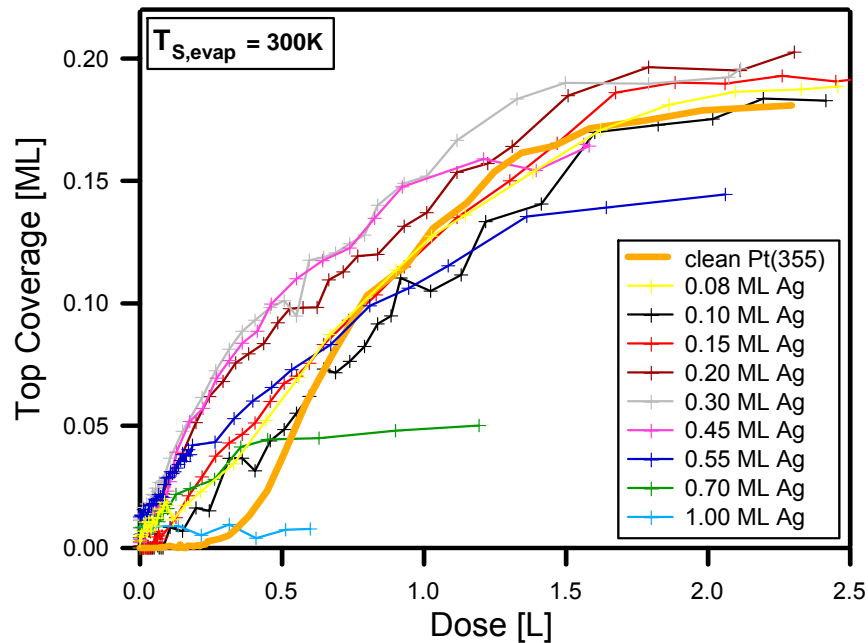


Abb.: 3.2.3.3: CO-Besetzung des On-Top Adsorptionsplatzes der Terrassen der verschieden stark Silberbedampften Pt(355)-Oberflächen.

statt bei 0.45 L). Bei einer Dosis von 0.5 L CO hat sich beispielsweise auf dem sauberen Kristall schon 0.04 ML CO in On-Top Position angelagert, hingegen mit nur 0.01 ML eine vernachlässigbare Menge in Bridge Stellung. Dies steht im Einklang zum Pt(111), bei dessen Oberfläche die On-Top Position die attraktivste für die CO Adsorption ist [2], was auf den Terrassen des vorliegenden Pt(355) Kristalls also ebenso der Fall ist.

Die Rate des Zuwachses der CO-Bedeckung ist bei der On-Top Position bis zu einer Dosis von ca. 1 L größer als die der Bridge-Position. Anschließend flacht die On-Top Besetzungskurve ab, wobei die Bridge-Bedeckung zunächst steil ansteigt, bevor sie noch rascher als die der On-Top Position zur Sättigung hin abflacht.

Wieder treffen wir auf beide Ergebnisse zur Bestimmung der stufenpassivierenden Silbermenge. Einerseits empfiehlt sich ein Grenzwert von 0.15 bis 0.2 ML Silberbedeckung, da zwischen diesen Silberschichten bei einer CO-Dosis über 1.5 L die Besetzung von On-Top und Bridge wesentlich früher beginnt als bei kleineren Silbermengen. Es muss folglich der Bereich sein, in dem die Stufe bereits passiviert ist, aber am wenigsten Silber abseits der Stufenreihe eine weitere CO-Adsorption verhindert. Andererseits ist bei Dosen unterhalb von 1.0 L deutlich mehr Adsorbat in On-Top Position bei den Experimenten mit 0.2 – 0.4 ML Silberschicht zu finden. Oberhalb davon verhält sich die Kurve des Experimentes mit 0.45 ML

Silberschichtdicke hingegen erwartungsgemäß: die Adsorbatmenge ist beträchtlich niedriger als bei den Experimenten im Bereich der bisher angenommenen Silbermenge zur Stufenpassivierung.

Es ist das gleiche Argument, das für beide Grenzwerte spricht, nur bei einer anderen Dosis. Aus den vorgehenden Ausführungen ist bekannt, dass ein Grenzwert von über 0.3 ML Silberbedeckung nicht möglich ist. Erstens wäre er beträchtlich größer als die theoretische Menge an Silber zur Stufenpassivierung und zweitens adsorbiert ab 0.3 ML keinerlei CO mehr, das ein Stufensignal erzeugen würde. Es verbleibt nur erneut darauf zu verweisen, dass im Rahmen der Auswertung der gesammelten Daten für diese Arbeit keine bessere Erklärung gefunden werden konnte und in Zukunft fehlende Datenpunkte nachgemessen werden sollten, um die offene Frage zu klären, welche genaue Menge Silber zur Stufenpassivierung nötig ist.

3.2.4 Bedeckungsabhängiges Adsorptionsverhalten auf den Terrassen

Interessant ist auch das Verhältnis der Bedeckung auf On-Top und Bridge-Plätzen als Funktion der freien Platin-Terrassenbreite. In Abb. 3.2.4.1 ist diese Bedeckung der beiden Terrassenpositionen gegen die gesamte Terrassenbedeckung aufgetragen. Jedoch ist die sehr unterschiedliche Menge an Adsorbat, die sich in der ungleichen Länge der Kurven ausdrückt, einem direkten Vergleich des Adsorbatverhaltens im Wege. Man kann aus dieser Auftragung lediglich erneut erkennen, dass die On-Top Position stets vor der Bridge Position besetzt wird, unabhängig von der Silbermenge. Des Weiteren ist über den gesamten Verlauf der Terrassenbedeckung immer mehr CO in On-Top- als in Bridge-Position gebunden.

Normiert man alle Kurven auf ihre jeweilige maximale Terrassenbedeckung werden sie auf vergleichbaren Skalen dargestellt (sie sind also gleich lang), was in Abb. 3.2.4.2 zu sehen ist. Nun kann man die Besetzung der zwei Terrassenplätze relativ zur silberfreien Terrasse unter der Annahme betrachten, dass sich das Silber in Reihen nacheinander anordnet, von unterhalb einer Stufe aus in Richtung der nächsten Stufe. Das Verhältnis von On-Top zu Bridge ist bei nahezu gesättigter Terrasse (ab 80%) fast 1:1 für wenig (hier 0.15 ML Ag) und kein Silber. Für höhere

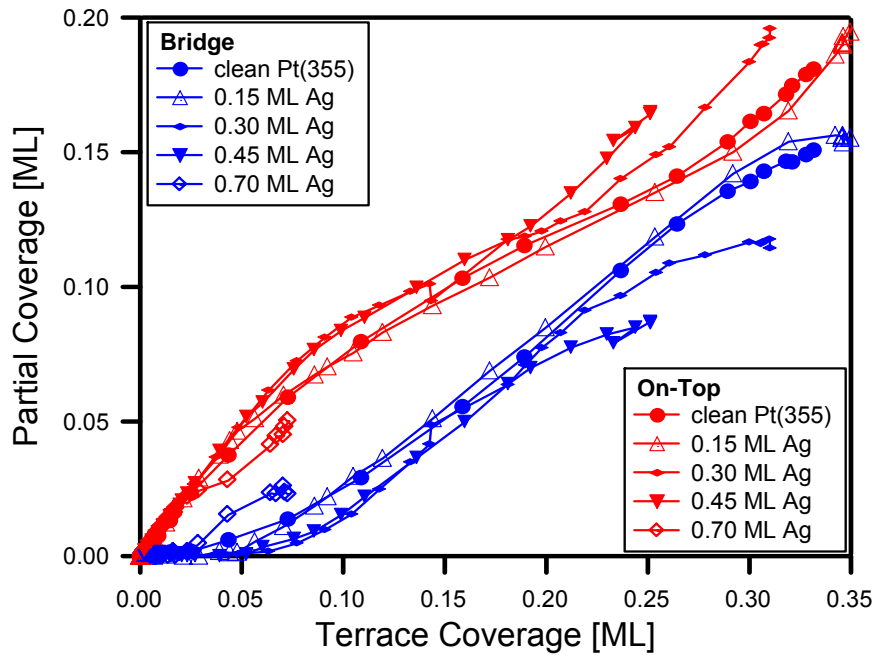


Abb. 3.2.4.1: Auftragung der Bedeckungen der zwei Terrassenplätze gegen die Gesamtbedeckung der Terrasse bei ausgewählten Silberschichtdicken.

Silberschichtdicken nimmt die On-Top Position gegenüber Bridge stark zu, also muss die Bridge Position mit zunehmender Silberbedeckung energetisch immer ungünstiger für eine CO-Adsorption werden. Dies lässt sich vermutlich auf die geänderten Wechselwirkungen zwischen dem Adsorbat und/oder mit den Stufenkanten zurückführen.

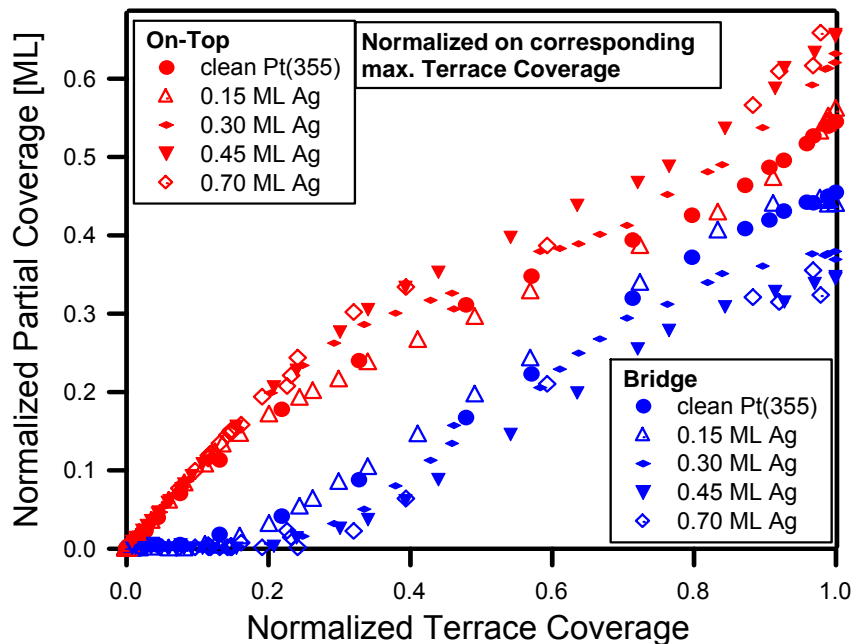


Abb. 3.2.4.2: Auftragung der On-Top- und Bridge-Bedeckungen gegen die, auf den jeweiligen maximalen Wert, normierte Terrassenbedeckung.

3.3 Desorption von CO von Pt(355)

Terrasse

Neben der Adsorption von CO auf der Pt(355)-Oberfläche wurde auch dessen Desorption untersucht. Gemessen wurden die Experimente mit XPS, also auf dieselbe Weise wie für die Adsorption. Es wurden bei den Experimenten unterschiedlich viele Datenpunkte gesammelt, da das Experiment mit 0.3 ML Silber sowie das mit sauberer Pt(355)-Oberfläche mit einer Heizrampe von 0.5 K/s, die Experimente mit 0.1 und 0.15 ML Silber aber durch schrittweises Heizen, gemessen wurden. Die Temperaturskala ist zwischen den unterschiedlichen Heizmethoden nicht unbedingt vergleichbar, da bei manueller Heizung keine konstante Änderung der Temperatur erfolgte.

In Abb. 3.3.1 ist die CO-Bedeckung der Bridge Terrassenposition gegen die Temperatur aufgetragen.

Für die Bridge-Position endet die Desorption bei den Experimenten mit verschiedener Silberbedeckung zwischen 450 und 480 K, wobei das Desorptionsmaximum (Bereich des größten Gefälles der CO-Bedeckungskurve) je nach Silberbedeckung bei 360 – 430 K liegt.

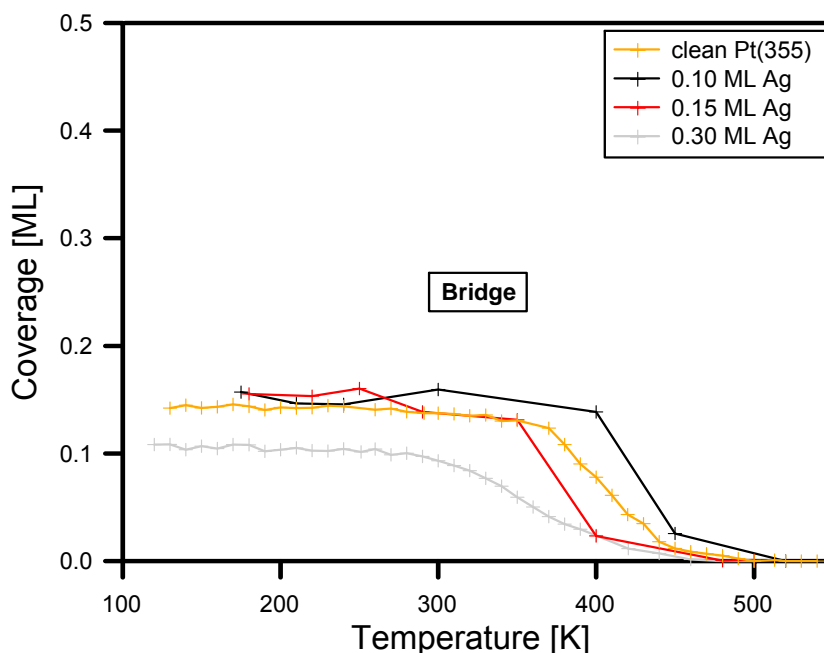


Abb. 3.3.1: CO-Bedeckung der Bridge Position der Terrasse bei einer Heizrampe von $\beta = 0.5 \text{ K/s}$ (Experimente mit clean Pt(355) und 0.3 ML Ag) bzw. bei manueller Heizung (Experimente mit 0.1 und 0.15 ML Ag).

Des weiteren fällt auf, dass die CO-Menge in Bridge-Position bei 0.3 ML Ag auf einem viel niedrigeren Niveau liegt, was am Platzbedarf des Silbers liegt.

Die On-Top Position, deren CO-Bedeckung in Abb. 3.3.2 gegen die Temperatur aufgetragen ist, ist durchschnittlich etwas stabiler. Das CO desorbiert zwar schon ab 200 K, doch das Desorptionsmaximum ist hier erst bei 400 – 450 K. Beendet ist die Desorption ebenso später als die von der Bridge-Position, im Bereich von 480 – 490 K, wenn man vom Wert des 0.1 ML Ag Experimentes absieht. Wahrscheinlich ist, dass bereits vor dem letzten Messwert des Experimentes mit 0.1 ML Silber schon sämtliches Adsorbat desorbiert ist. Eine lineare Abnahme oberhalb von 400 K scheint wahrscheinlicher zu sein, nachdem bei den Experimenten mit mehr Messpunkten ein solcher Abfall zu finden ist. In diesem Fall würde sich ebenso ein Endpunkt von ca. 490 K für die Desorption von der On-Top Position ergeben.

Hier ist die Kurve des Experiments mit 0.3 ML Silber nicht niedriger gelegen verglichen mit den Kurven der Experimente niedrigerer Bedeckung. Der Verlust von Adsorptionsplätzen an das Silber spielt sich folglich ausschließlich an Bridge-Adsorptionsplätzen ab. Dies wurde bereits in den Abbildungen 3.2.3.2 und 3.2.3.3 beobachtet. Dieser Effekt wird mit größeren Silberbedeckungen als 0.3 ML sicherlich nicht mehr in dieser Weise auftreten, da das Silber dann mehr Platz benötigt als die Reihe unterhalb der Stufe und die Bridge-Adsorptionsplätze bieten können.

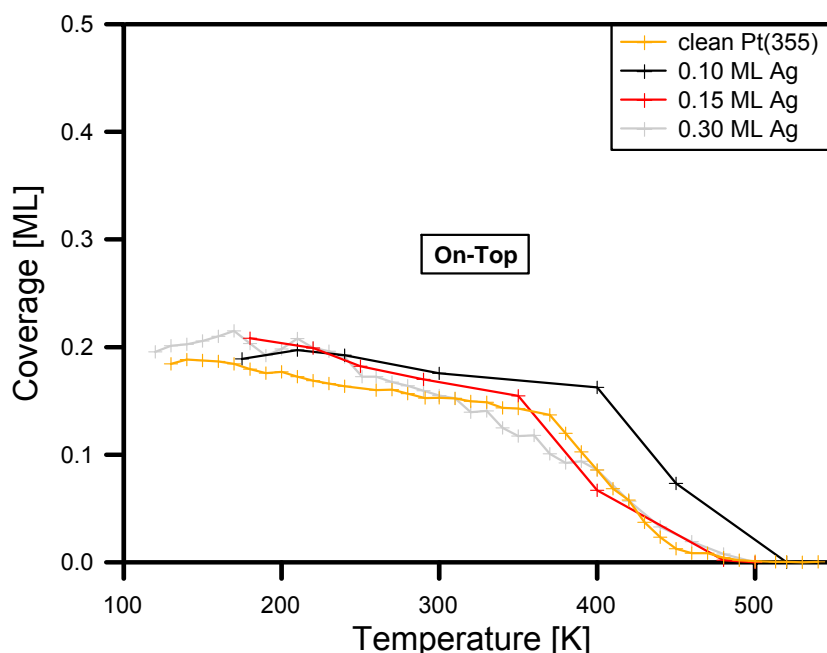


Abb. 3.3.2: CO-Bedeckung der On-Top Position der Terrasse bei einer Heizrampe von $\beta = 0.5 \text{ K/s}$ (Experimente mit clean Pt(355) und 0.3 ML Ag) bzw. bei manueller Heizung (Experimente mit 0.1 und 0.15 ML Ag).

Die Abweichungen der Kurve des Experiments mit 0.1 ML Silberbedeckung bei der On-Top Position (bei 400 – 500 K) lassen sich mit einer so geringen Zahl an Messpunkten nicht genau erklären. Sehr wahrscheinlich wäre jedoch, betrachtet man insgesamt den Verlauf der Experimente mit Silberbedeckung, dass, wie auch schon bei der Beschreibung der Adsorption erwähnt, durch die Passivierung der Stufe mit Silber weniger Adsorptionsplätze wegfallen als eine vollständige Terrassenreihe besitzt. So steigt das Terrassen On-Top Signal an, da die nun passivierte Stufenreihe auch alle Adsorbatmoleküle in On-Top Position gebunden hat, energetisch gleichwertig dem Terrassen On-Top Adsorptionsplatz. Dieser Effekt ist jedoch kleiner als die Desorption, sonst würde die Kurve eine positive Steigung besitzen. Auch ist es ein Hinweis auf eine höhere Stabilität der CO-Moleküle auf der Stufe gegenüber Temperatursteigerungen, darauf wird im folgenden Abschnitt über die Stufenposition näher eingegangen.

Stufe

Betrachtet man den Verlauf der Desorption des CO von den Stufenplätzen, zeigt sich ein interessantes Bild (Abb. 3.3.3).

Offensichtlich korreliert die anfangs auf der Stufe vorhandene CO-Menge abnehmend mit der aufgedampften Silbermenge, da dieses die Stufe passiviert, was bereits in Abb. 3.2.2.1 zu erkennen war. Bei 0.3 ML Silberschichtdicke lässt sich gut erkennen, dass praktisch kein Stufenbeitrag mehr vorhanden ist, wie es auch in der Auftragung von Stufenbedeckung gegen die Silbermenge in Abbildung 3.1.6 zu sehen ist.

Die CO-Bedeckung steigt auf der Stufenposition beim Experiment mit 0.3 ML Silber zwischen 250 und 400 K an. Jedoch sinkt sie dann wie bei allen anderen Experimenten ab Temperaturen um 380 K, ohne vorher angestiegen zu sein. Da kein neues CO in die Kammer gelangen kann und die Probe mit dem Hintergrunddruck schon gesättigt war, zeigt dies eindeutig, dass das CO, um die Desorption zu vermeiden, auf Plätzen adsorbiert oder zu Plätzen hin diffundiert ist, die elektronisch den ursprünglichen Stufenadsorptionsplätzen entsprechen. Dass die Stufenposition gegenüber der Desorption von der Terrasse resistenter ist, zeigt der Vergleich der Endpunkte der CO-Desorption. Auf der Stufe ist bei etwa 530 K sämtliches CO

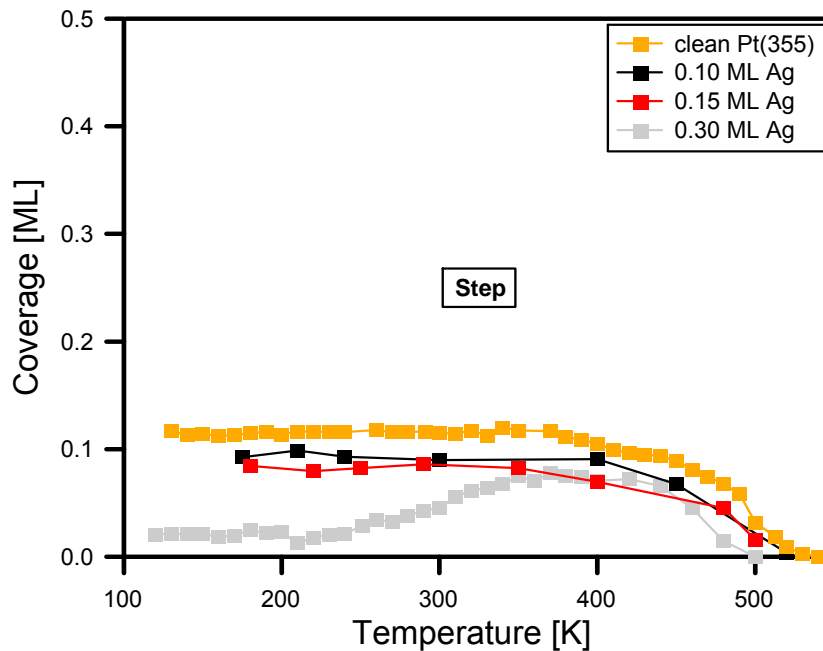


Abb. 3.3.3: CO-Bedeckung der Stufe bei einer Heizrampe von $\beta = 0.5 \text{ K/s}$ (Experimente mit clean Pt(355) und 0.3 ML Ag) bzw. bei manueller Heizung (Experimente mit 0.1 und 0.15 ML Ag).

desorbiert, was in Einklang mit TPD-Messungen von N. Fritsche [11] (in Fritsches Arbeit wurde allerdings ausschließlich silberfreies Platin untersucht) steht.

Für die Terrassenpositionen ergeben sich die bereits erwähnten Endpunkte von 450 – 480 K für Bridge, und 480 – 490 K für On-Top, je nach Silberbedeckung (Vergleiche Abschnitte über Bridge und On-Top in diesem Kapitel).

CO-Gesamtbedeckung

Die Auftragung der CO-Gesamtbedeckung und die Bedeckung der Terrasse gegen die Temperatur ist in Abb. 3.3.4 gezeigt. Dadurch wird die (eventuell virtuelle) Diffusion der Adsorbatmoleküle von der Terrasse auf die Stufe nochmals verdeutlicht. Während das Verhältnis der Gesamtmenge zur Terrassenmenge bei noch nicht passivierter Stufe, also unter 0.3 ML Ag, im gesamten gemessenen Temperaturbereich (ausgenommen ist natürlich der Bereich kurz vor Desorptionsende) konstant bleibt, ist dies bei passivierter Stufe (0.3 ML Ag) keineswegs der Fall. Der Beitrag, den das CO an der Stufe zur Gesamtbedeckung beisteuert, steigt von nahezu 0 ML auf fast 0.08 ML. Bei 350 K etwa liegt auf der Terrasse eine 0.18 ML Adsorbatschicht vor und auf der Stufe immerhin 0.075 ML, obwohl sie ja zu Beginn nahezu vollständig passiviert war. Das veränderte Verhältnis von Gesamtbedeckung zu Terrassenbedeckung bei 0.3 ML Ag bleibt ab ca. 300 K

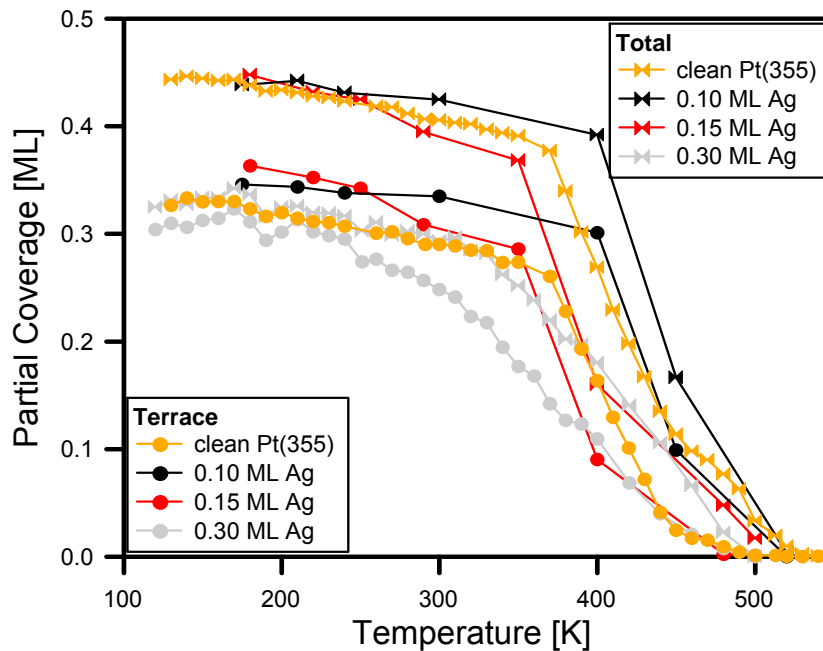


Abb. 3.3.4: CO-Bedeckung der Terrasse sowie die CO-Gesamtbedeckung bei einer Heizrampe von $\beta = 0.5 \text{ K/s}$ (Experimente mit clean Pt(355) und 0.3 ML Ag) bzw. bei manueller Heizung (Experimente mit 0.1 und 0.15 ML Ag).

bis kurz vor Desorptionsende (490 K für Terrasse und 505 K für Stufe) relativ konstant, wie das auch bei den anderen Kurven der Fall ist.

Das Silber könnte durch Legierungsbildung in die Stufe hinein, Diffusion auf die Terrasse oder eine andere Weise von der Stufenreihe weggewandert sein. Dies stünde allerdings im Widerspruch zu den schon erwähnten, bisherigen Ergebnissen von Gambardella [8]. Eine nähere Erklärung dieses bemerkenswerten Phänomens gelingt mit den vorliegenden Daten allerdings nicht. Hier lassen sich bei weiteren Messungen sicherlich noch genauere Ergebnisse erzielen.

Vergleich durch thermische Desorption

Unterstützend zu den aufgeführten TPXPS-Messungen wurden TPD-Experimente mit Massendetektion (QMS) durchgeführt. In Abb.3.3.5 ist die Signalintensität bei eingestellter CO-Masse (28.01 amu) gegen die Temperatur aufgetragen. Diese Spektren wurden teilweise parallel zu den entsprechenden TPXPS-Messungen aufgenommen. Dadurch könnten eventuell Messungenauigkeiten aufgetreten sein.

Desorptionsmaxima findet man, abhängig von der aufgedampften Silberschicht, um 400 K und bei 505 K. Diese entsprechen laut TPD-Messungen von N. Fritsche

[11] den Terrassen-Adsorptionsplätzen bzw. der Stufenposition. Während bei 0.08 ML Ag auch im XPS nach der Adsorption noch Stufen-adsorbiertes CO zu sehen war, liegt für 0.5 ML Ag nach der Adsorption CO nur auf Terrassenplätzen vor (siehe Abbildung 3.1.6). Interessanterweise desorbiert aber ein sehr großer Teil bei Temperaturen, die der Stufendesorption zugeordnet werden. Dieses Verhalten verlangt nach einer weiteren Klärung. Die in dieser Arbeit vorgeschlagene Diffusion der Silberatome, von der Reihe unterhalb der Stufe auf die Terrasse, könnte dadurch gestärkt werden.

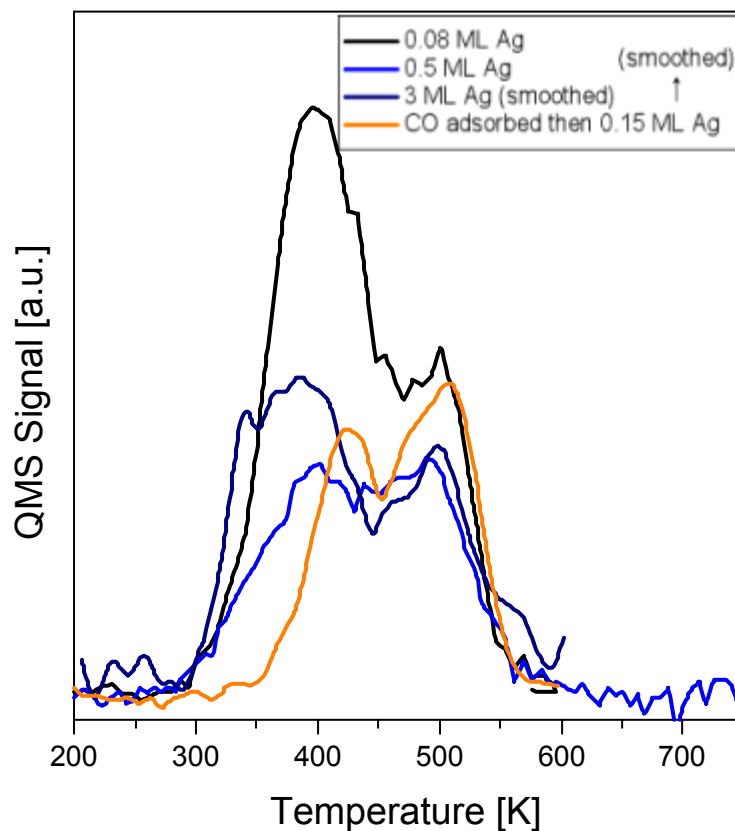


Abb. 3.3.5: TPD-Messung der CO-Desorption von Pt(355). Die Desorptionsmaxima um 400 K entsprechen den Terrassen Adsorptionsplätzen, das bei 505 K der Stufenposition.

4 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde das Adsorptions- und Desorptionsverhalten von CO auf der gestuften Pt(355)-Oberfläche mittels Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS und TPXPS) untersucht. Das Aufdampfen des Silbers und die anschließende Charakterisierung der Silberschicht wurde anhand von Ag 3d_{5/2}- und Pt 4f_{7/2}-Spektren untersucht. Danach wurden die verschiedenen Adsorptionsplätze des CO auf der gestuften Oberfläche besprochen und zunächst die Sättigungsbedeckungen, dann der Verlauf der Bedeckung der Plätze durch Analysieren der Spektren diskutiert.

Die Messungen bestätigten die vorgestellten bisherigen Ergebnisse, dass das Silber bei Temperaturen von 300 K in monoatomaren Reihen unterhalb der Stufen aufwächst. Ein Aufwachsen des Silbers übereinander konnte bis zu einer Bedeckung von einer Monolage ausgeschlossen werden. Weiterhin wurden Ergebnisse erhalten, die bestätigten, dass Silber bei niedrigerer Aufdampftemperatur (120 K) zunächst Inseln ausbildet. Bei Erwärmen auf 300 K ordnete sich das Silber aber zu den Reihen um.

Das CO adsorbierte bei einer Temperatur von 120 K bis zu Silberbedeckungen von etwa 0.2 ML zuerst an den Stufen. Erst bei Sättigung dieses Adsorptionsplatzes wurden die Terrassenadsorptionsplätze besetzt. Bei größerer Bedeckung mit Silber wurde die Stufe komplett passiviert und sämtliches adsorbiertes CO lagerte sich auf den Terrassen an.

Bei der Untersuchung des Desorptionsverhaltens wurde gefunden, dass das CO bei durch Silber passivierten Stufen einer Desorption durch Temperaturerhöhung ausweicht und auf Adsorptionsplätze wandert, die energetisch silberfreien Stufen entsprechen. Ergänzende TPD-Messungen bestätigten die größere thermische Stabilität des Stufenadsorptionsplatzes gegenüber den Terrassenadsorptionsplätzen.

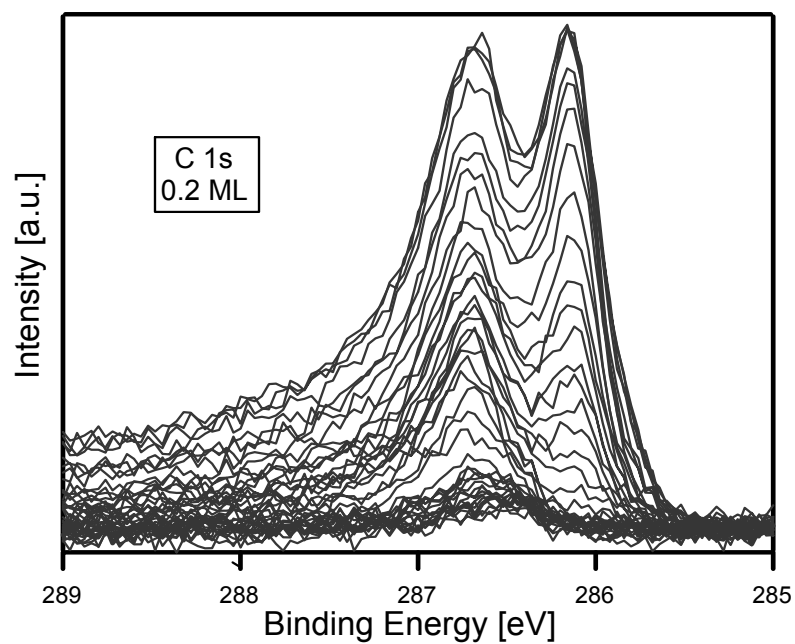
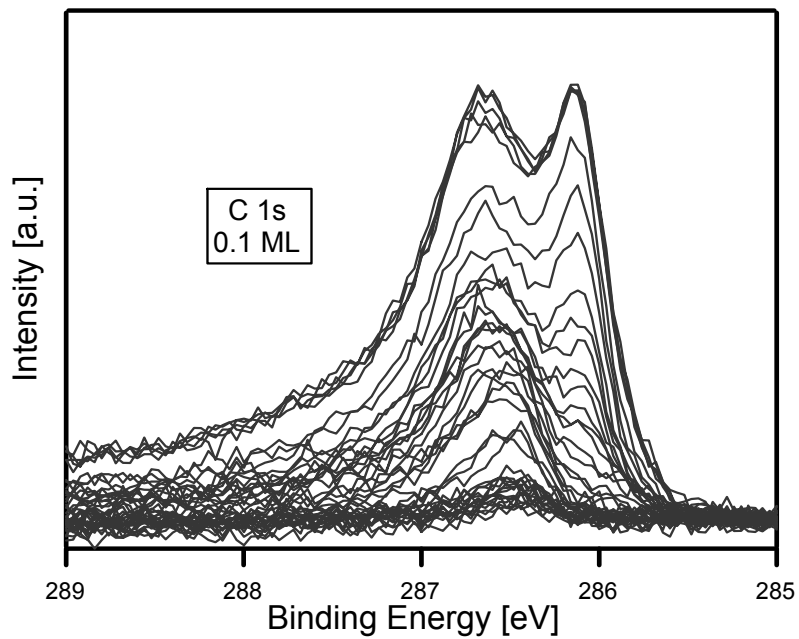
Abschließend kann gesagt werden, dass die spektroskopische Untersuchung von silberbeschichteten, gestuften Platinoberflächen interessante Ergebnisse lieferte. Die Bestimmung des Besetzungsverhaltens der Adsorptionsplätze stellt mit Sicherheit einen wichtigen Schritt in Richtung vollständigen Verständnisses der Gasadsorption auf Oberflächen dar. Bei der Entwicklung neuer Verfahren die auf heterogener Katalyse durch Metalloberflächen beruhen, könnten die erhaltenen Informationen nützlich sein.

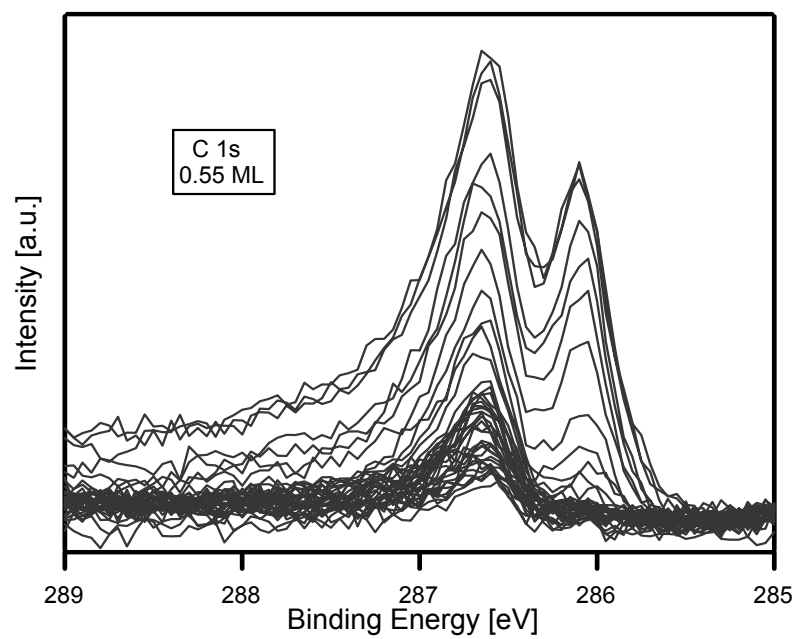
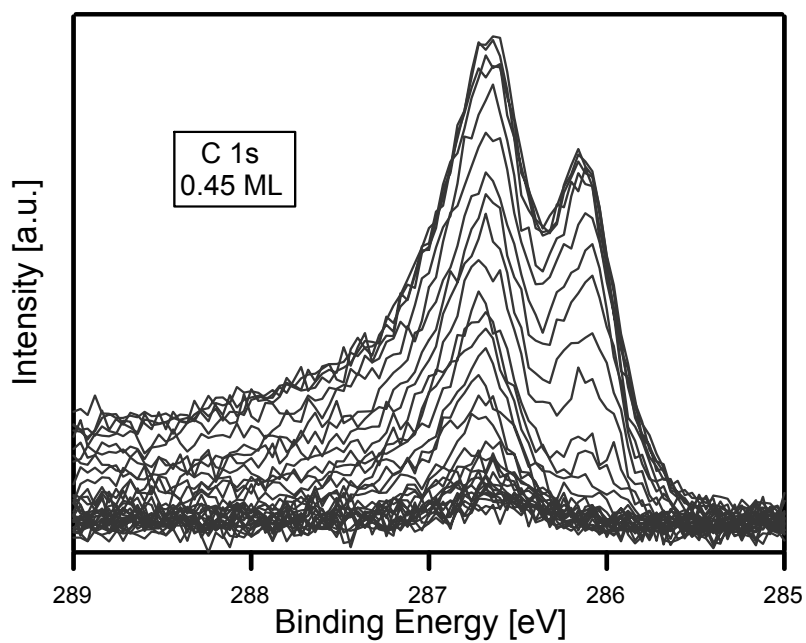
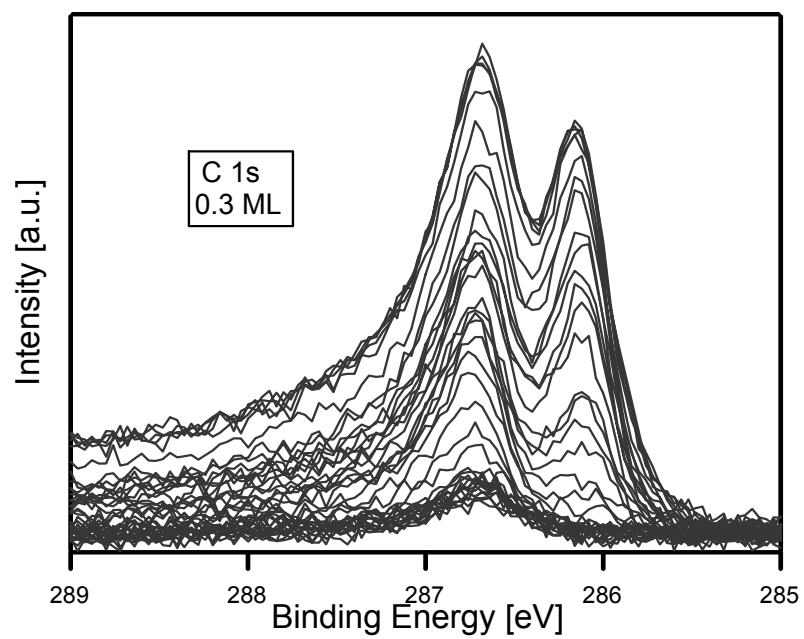
In Zukunft kann durch weitere XPS-Messungen des untersuchten Systems eine noch genauere Charakterisierung der CO-Adsorption aufgestellt werden. Auf Grund zu weniger Messpunkte war dies im Rahmen dieser Arbeit leider nicht möglich, da sich der Bedarf nach mehr Daten, vor allem im kritischen Bereich nahe der Stufenpassivierung bei Silberbedeckungen um 0.2 ML, erst bei der Auswertung der Ergebnisse feststellen ließ.

Anhang

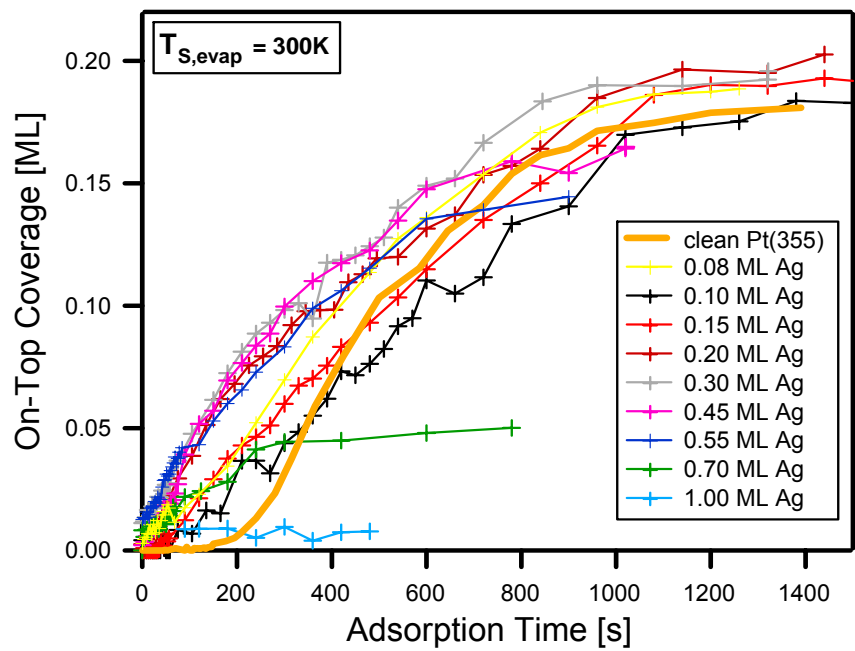
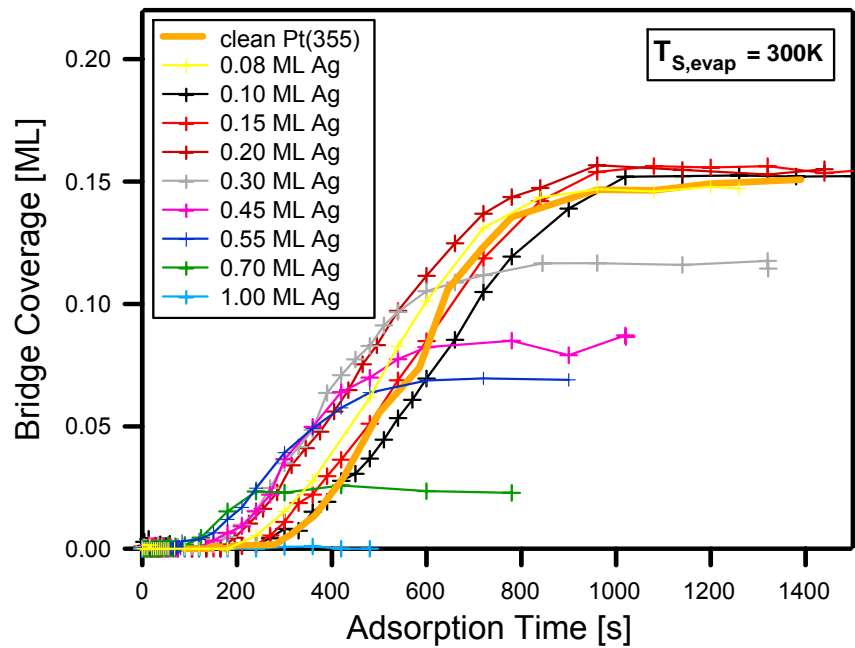
1. Rohdaten der C 1s XPS-Messungen

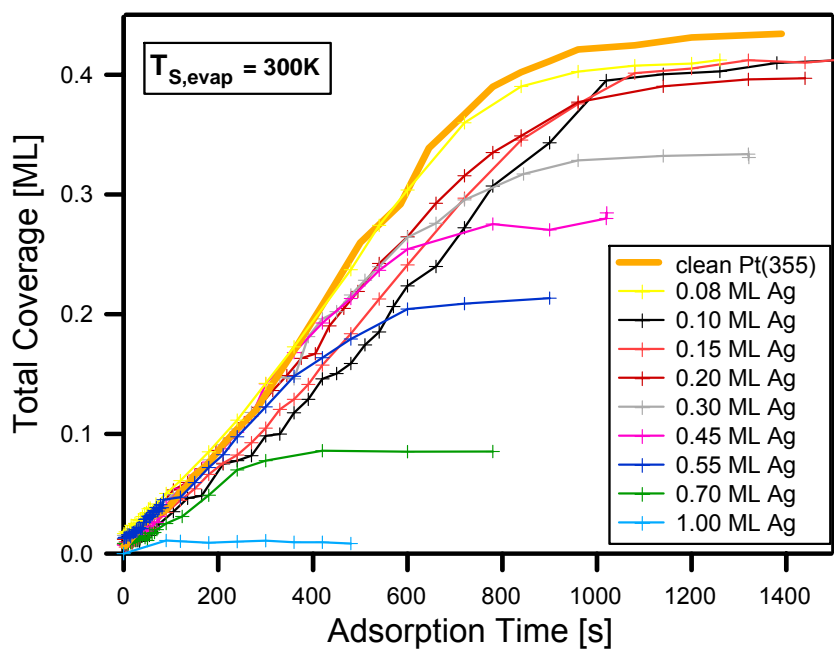
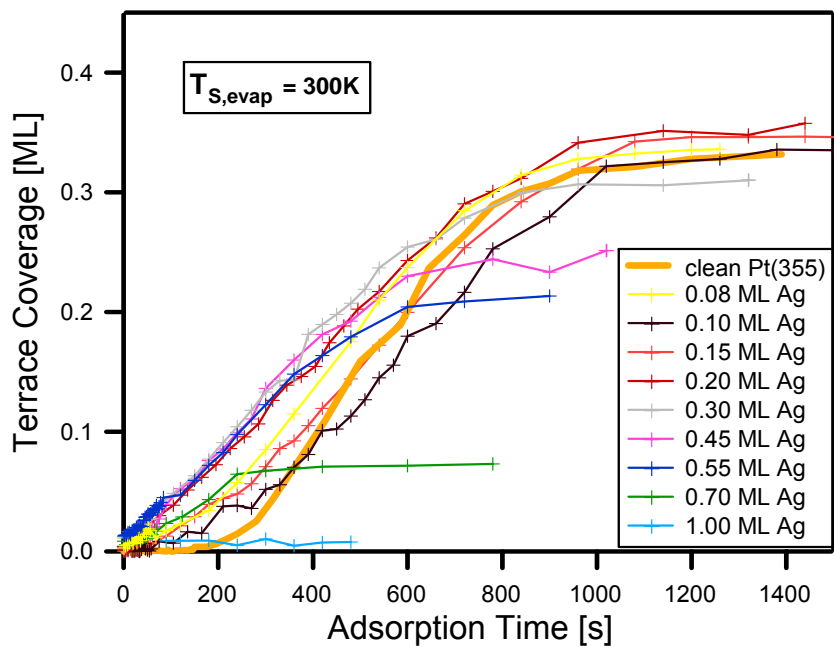
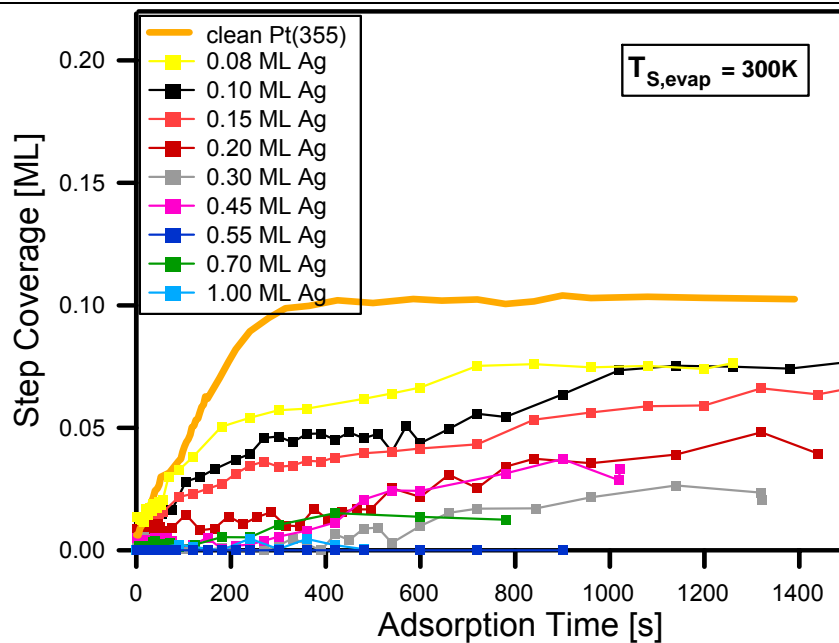
Die Spektren bei 0.7 und 1.0 ML Silberschichtdicke wurden auf Grund der äußerst geringen Signalgrößen weggelassen.





2. Auftragungen der CO-Bedeckung gegen die Adsorptionszeit





Literaturverzeichnis

- [1] Y. O.Park, R. I. Masel, K. Stolt, Surface Science **131** (1983) L385.
- [2] M. Kinne, Dissertation, Friedrich-Alexander-Universität, 2004.
- [3] S. Kneitz, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität, 1998.
- [4] S. Vollmer, G. Witte, Ch. Wöll, Catal. Lett. **77** (1-3), (2001) 97.
- [5] D. Geschke, Dissertation, Universität Gesamthochschule Kassel, 1999.
- [6] A. Schlapka, Dissertation, Technische Universität München, 2002.
- [7] Zhang, L., M. Kuhn, et al., Surface Science **371** (2-3): 223-34, 1997.
- [8] P. Gambardella, Dissertation, École polytechnique fédérale de Lausanne, 2000.
- [9] P.W. Davies, M.A. Quinlan, G.A. Somorjai, Surface Science **121** (1982) 290.
- [10] H. Röder, R. Schuster, H. Brune, K. Kern, Phys. Rev. Lett. **71**, 2086 (1993)
- [11] N. Fritsche, Diplomarbeit, Friedrich Alexander Universität, 2004.
- [12] G. Wedler, Lehrbuch der Physikalischen Chemie, Wiley-VCH GmbH, Weinheim, 1997.
- [13] S. Hüfner, Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications, 1996.
- [14] C.S. Fadley, Surface Science Reports **19** (1993) 231.
- [15] P. Atkins, Atkins' Physical Chemistry, Oxford University Press, Oxford, 2002.
- [16] B. Tränkenschuh, personal communication, 2005.
- [17] M. Kinne, T. Fuhrmann, C.M. Whelan, J.F. Zhu, J. Pantförder, M. Probst, G. Held, R. Denecke, H.-P. Steinrück, Journal of Chemical Physics **117** (2002) 10852.
- [18] M.A. Henderson, A. Szabo, J.T. Yates, Jr., Journal of Chemical Physics **91** (1989) 7255.
- [19] B.E. Hayden, K. Kretzschmar, A.M. Bradshaw, R.G. Greenler, Surface Science **149** (1985) 394.
- [20] H. Hopster, H. Ibach, Surface Science **77** (1978) 109.
- [21] M.A. Henderson, A. Szabo, J.T. Yates, Jr., Journal of Chemical Physics **91** (1989) 7245.
- [22] S. Doniach, M. Sunjic, J. Phys. **3** (1970) 285.
- [23] J. Humlicek, J. Quant. Spectrosc. Radial. Transfer **27** (1981) 437.
- [24] B. Tränkenschuh, N. Fritsche, T. Fuhrmann, C. Papp, J.F. Zhu, R. Denecke, H.P. Steinrück, (in preparation).

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt habe.

Fürth, den 01.07.2005

(Johannes Manuel Schöck)