

Schwingungsspektroskopische Untersuchungen an einem Übergangsmetalloxid/Metall-Modell-Katalysatorsystem

vorgelegt von
Diplomchemiker
Kai Wolter
aus Bergisch-Gladbach

von der Fakultät II - Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. -
genehmigte Dissertation

Promotionsausschuß:

Vorsitzender: Prof. Dr. H. Schumann
1. Bericht: Prof. Dr. H.-J. Freund
2. Bericht: Prof. Dr. G. H. Findenegg

Tag der mündlichen Prüfung: 16.08.2001

Berlin (2001)

D 83

Diese Arbeit wurde von Juli 1997 bis Juli 2001 am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in der Abteilung Chemische Physik unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. H.-J. Freund angefertigt.

Danksagung

Herrn Prof. Dr. H.-J. Freund danke ich für die interessante Themenstellung und die Möglichkeit, diese unter hervorragenden Bedingungen am Fritz-Haber-Institut eigenständig bearbeiten zu können.

Herrn Prof. Dr. D. H. Findenegg danke ich für seine Bereitschaft sich als zweiter Berichter zur Verfügung zu stellen.

Herrn Priv.-Doz. Dr. H. Kühlenbeck danke ich für seine stete Diskussionsbereitschaft, nicht nur bei physikalisch-chemischen, sondern auch bei experimentellen Problemen. Desweiteren danke ich Frau Erika Popovic für ihre Hilfe bei der Durchführung der Experimente. Besonderer Dank für ihre tatkräftige Mithilfe bei apparativen Problemen gilt Herrn Dipl.-Phys. Uwe Härtel, Dr. Thomas Risse, Herrn Dipl.-Chem. Jörg Schmidt, Frau Dr. Bettina Tepper und Herrn Dr. Ralph Wichtendahl. Ferner möchte ich Herrn Dr. Martin Frank für die anregenden Diskussionen danken.

Schließlich möchte ich auch allen Mitarbeitern der Abteilung Chemische Physik danken für das gute Arbeitsklima und die ständige Bereitschaft, mir mit Rat und Tat zur Seite zu stehen.

Kurzzusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Cr_2O_3 (0001)-Oberfläche schwingungsspektroskopisch untersucht. Mit Hilfe der Elektronenenergieverlustspektroskopie konnte ein neuartiges stark an der Oberfläche lokalisiertes „mikroskopisches“ Oberflächenphonon identifiziert werden.

Das Wachstum von Palladium auf der Cr_2O_3 (0001)-Oberfläche wurde mit Hilfe der Infrarotspektroskopie des Sondenmoleküls CO betrachtet. Durch die Wahl der Präparationsbedingungen konnte das Wachstumsverhalten beeinflusst werden. Bei einer Substrattemperatur von 90 K wächst das Palladium nahezu schichtweise auf und es bilden sich flache Inseln aus. Bei 300 K entstehen größere dreidimensionale Aggregate. Die bei 90 K erzeugten Aggregate weisen eine geringere Kristallinität auf und ordnen sich beim Aufheizen bis auf 400 K. Zwischen 600 und 700 K beginnt dann eine Diffusion der Palladiumatome in den Oxidfilm hinein, bis diese schließlich bei 1000 K nicht mehr an der Oberfläche zu finden sind.

CO_2 wird nur sehr schwach auf den Partikeln gebunden. Die Molekülachse ist dabei nahezu parallel zur Oberfläche ausgerichtet. Eine Dissoziation auf den Palladiumpartikeln kann ausgeschlossen werden.

Methan und Ethan wechselwirken nur sehr schwach mit den Palladium-Partikeln. Lediglich unter einem wesentlich größeren Ethan-Partialdruck lassen sich jedoch nach einer Reaktion bei 300 K Kohlenwasserstofffragmente auf der Oberfläche identifizieren. Vermutlich handelt es sich dabei um Ethylidin-Gruppen, die beim Erwärmen zu Kohlenstoff dehydrogeniert werden.

Auf der reinen Cr_2O_3 (0001)-Oberfläche konnte nach der Pyrolyse des Azomethans in der Gasphase im Thermodesorptionsspektrum die Entwicklung von Methan bei höheren Temperaturen festgestellt werden. Leider war es nicht möglich, diese Spezies schwingungsspektroskopisch eindeutig zu identifizieren, da bei der Pyrolyse des Azomethans immer ein nicht zu vernachlässigender Anteil unzersetzt zur Oberfläche gelangte und Zuordnung der Schwingungsbanden schwierig machte. Molekular adsorbiertes Azomethan zersetzt sich auf dem Palladium unter Spaltung der N-N-Bindung. Die dabei gebildeten $-\text{NCH}_3$ -Gruppen werden dehydrogeniert. Nach der Desorption von H_2 und HCN bleibt schließlich Kohlenstoff zurück.

Bei der Spaltung des auf den Palladiumpartikeln adsorbierten Methyljodids entstehen Methylgruppen, die zum Teil unter Disproportionierung als Methan desorbieren. Neben diesen bei Temperaturen bis 200 K stabilen Spezies, konnten noch weitere Methylgruppen identifiziert werden, die bis 550 K auf der Oberfläche verbleiben. Eventuell handelt es sich dabei um Methoxy-Gruppen, die durch einen „spill-over“ der Methylgruppen von den Palladiumpartikeln auf die Oxidoberfläche gebildet wurden.

Abstract

A single crystalline Cr_2O_3 (0001)-surface was examined by vibrational spectroscopic methods. Using electron energy loss spectroscopy a new “microscopic“ surface phonon could be identified which is strongly localized at the surface. The growth of palladium on the Cr_2O_3 (0001)-surface was investigated applying infrared spectroscopy of the probe molecule CO. The growth behaviour could be influenced by the preparation conditions. At a substrate temperature of 90 K the palladium almost grows in a layer-by-layer mode and develops flat islands. At 300 K larger three-dimensional aggregates are formed. The particles prepared at 90 K are less crystalline. Annealing them up to 400 K they rearrange and become ordered. Between 600 and 700 K the palladium atoms start to diffuse into the oxide film until at 1000 K no more palladium can be found at the surface.

CO_2 is bound very weakly on the particles. The axis of the molecule is aligned almost parallel to the surface. A dissociation of CO_2 on the palladium particles can be excluded. The interaction of methane and ethane with the palladium particles is very weak. Only at higher partial pressures of ethane hydrogen fragments can be identified on the surface after a reaction at 300 K. Probably ethylidene groups have developed which are dehydrogenated when the sample is annealed. Finally, only carbon remains on the surface.

In the thermal desorption spectrum of pyrolyzed azomethane adsorbed on the clean Cr_2O_3 (0001)-surface the production of methane can be observed at higher temperatures. Unfortunately, it was not possible to identify this species clearly by vibrational spectroscopy since during the pyrolysis of azomethane a non-negligible fraction reached the surface without being decomposed. This complicates an assignment of the absorption bands. Molecularly adsorbed azomethane decomposes on the palladium particles by first cleaving the N-N-bond. The $-\text{NCH}_3$ -groups which are formed in this process are dehydrogenated. After the desorption of H_2 and HCN finally carbon remains.

The reaction of methyl iodide adsorbed on the palladium particles leads to the formation of methyl groups, which partially desorb as methane, undergoing disproportionation. Apart from these species, stable at temperatures below 200 K, further methyl groups could be identified, which remain on the surface up to 550 K. Perhaps these are methoxy groups which are formed by a “spill-over“ of methyl groups from the palladium particles to the oxide surface.

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
1 Die Meßmethoden und ihre Grundlagen	4
1.1 Beugung niederenergetischer Elektronen - LEED	4
1.2 Auger-Elektronenspektroskopie - AES	5
1.3 Thermodesorptionsspektroskopie - TDS	6
1.3.1 Bestimmung der Bindungsenergie	6
1.4 Schwingungen an Oberflächen	8
1.5 IRAS	8
1.5.1 Dreischichten-Modell	13
1.5.2 Einfluß des Oxidfilms auf die Reflektivität	14
1.6 Elektronenenergieverlustspektroskopie	15
1.6.1 Streumechanismen	15
1.6.1.1 Dipolstreuung	16
1.6.1.2 Stoßstreuung	17
1.6.1.3 Negative Ionenresonanz	17
2 Experimenteller Aufbau	19
2.1 Das Ultrahochvakuumssystem	19
2.2 Probenaufbau	21
2.3 Metallverdampfer	22
2.4 Gasdoser	22

2.5	Azomethan-Pyrolyse-Quelle	23
2.6	Der TDS-Aufbau	23
2.7	Die LEED-Optik	24
2.8	Das Elektronenenergieverlustspektrometer	25
2.9	Das Infrarotspektrometer	27
3	Das Substrat: Cr₂O₃ (0001)/Cr(110)	29
3.1	Präparation des Oxidfilms	29
3.2	Struktur der Oberfläche	29
3.3	Hydroxylierung des Films	32
3.3.1	Dissoziation an regulären oder Defektplätzen?	37
4	Phononenstruktur des Oxidfilms	43
4.1	HREELS-Untersuchungen an Cr ₂ O ₃ (0001)/Cr(110)	43
4.1.1	Berechnung der Oberflächenmoden	49
5	Charakterisierung der Palladium-Deponate	51
5.1	Deposition des Palladiums	52
5.1.1	Deposition bei 90K	54
5.1.2	Deposition bei 300 K	66
5.2	Thermisches Verhalten der Deponate	72
5.3	Wechselwirkung mit OH-Gruppen	80
6	Adsorption und Reaktion an den Pd-Deponaten	85
6.1	Voruntersuchungen	85
6.1.1	Adsorption von CO ₂	85
6.1.2	Adsorption von Methan und Ethan	88
6.2	Methylradikale	99
6.2.1	Azomethan	99
6.2.1.1	Adsorption auf Cr ₂ O ₃ (0001)	100

6.2.1.2	Adsorption auf Pd/Cr ₂ O ₃ (0001)	106
6.2.2	Methyliodid	115
6.2.2.1	Adsorption auf Cr ₂ O ₃ (0001)	115
6.2.2.2	Adsorption auf Pd/Cr ₂ O ₃ (0001)	121
6.3	Koadsorptionsexperimente	131
7	Zusammenfassung	134
	Literaturverzeichnis	136

Einleitung

In vielen physikalischen, chemischen aber auch biologischen Prozessen sind die Eigenschaften der dabei beteiligten Grenzflächen von entscheidender Bedeutung. Die Bandbreite der Phänomene reicht dabei von der Brechung eines Lichtstrahls über die katalytische Aktivität bis hin zu biologischen Membranen, die den Stoffwechsel von Körperzellen steuern. Ein grundlegendes Verständnis ist in allen Fällen wichtig, um gezielt neue Katalysatoren oder auch Arzneimittel zu entwickeln.

Zur Erforschung der bei der heterogenen Katalyse ablaufenden Reaktionen werden auf der einen Seite in der Oberflächenphysik und -chemie einkristalline Oberflächen untersucht [1, 2]. In einigen Fällen ließen sich dabei die elementaren Schritte der Reaktion von bereits großtechnisch genutzten, aber bis dahin nicht verstandenen Katalysatoren erklären. Ein prominentes Beispiel ist das Haber-Bosch-Verfahren zur Ammoniaksynthese [3]. Auf der anderen Seite werden die industriell eingesetzten, meist in Pulverform vorliegenden Katalysatoren in ihrer Zusammensetzung variiert und unter realen Bedingungen hinsichtlich ihrer Reaktivität getestet. Diese Vorgehensweise liefert zwar unter Umständen bei einer Kosten-Nutzen-Abwägung für eine Firma den größten finanziellen Gewinn, jedoch ist das Verständnis der elementaren Schritte der katalytischen Reaktion meist nicht gegeben. Die Proben haben keine klar definierten Oberflächen. Es ist dabei auch nicht klar, ob nicht die Defekte der Oberflächen für die Reaktion von entscheidender Bedeutung sind.

Oftmals bestehen diese Katalysatoren aus verschiedenen Komponenten [4]. Kleine Metallpartikel, aufgebracht auf oxidischen Trägermaterialien, weisen eine chemische Aktivität auf, die die einzelnen Bestandteile für sich betrachtet nicht haben. Dabei sind neben der Art des Metalls auch die Größe und Form der gebildeten Partikel für die Reaktivität von entscheidender Bedeutung. Auch die Wechselwirkung mit dem oxidischen Trägermaterial ist oft nicht unerheblich.

Um einen detaillierten Einblick in die ablaufenden Vorgänge zu erhalten, ist es erforderlich möglichst wohldefinierte Systeme zu erzeugen, die dann gut charakterisiert werden. Um die große Vielfalt der Untersuchungsmethoden der Oberflächenphysik und -chemie für solche Proben nutzbar zu machen, ist es notwendig, diese Modellkatalysatorsysteme auf Einkristalloberflächen zu präparieren [5, 6] und im Ultrahochvakuum zu untersuchen. Dieses geschieht zumeist durch Verdampfen der

Metalle auf Oxidoberflächen. Eine andere Möglichkeit solche Systeme zu erzeugen ist die Deposition von Metallkomplexen, die dann auf der Oberfläche unter Zurückbleiben des Metalls zersetzt werden.

Der Einsatz vieler elektronenspektroskopischer Methoden führt bei der Untersuchung der Oberflächen von Isolatoreinkristallen zu Aufladungseffekten, die eine Untersuchung schwierig oder sogar unmöglich machen [7]. Umgangen werden kann dieses Problem durch die Präparation von dünnen Oxidfilmen auf metallischen Substraten, da die Leitfähigkeit des Metalls unterhalb des Oxidfilms für den Ladungsausgleich sorgt.

Auf den Oxidfilmen können Metalle deponiert werden und somit Modellsysteme für Katalysatoren hergestellt werden. Die Form und Größe der dabei gebildeten Partikel läßt sich in einem gewissen Rahmen durch die Präparationsparameter beeinflussen. Dadurch können beispielsweise auch gezielt Partikel einer bestimmten mittleren Größe und einer relativ schmalen Größenverteilung erzeugt werden [5,6].

Das in der vorliegenden Arbeit als Substrat verwendete Chromoxid wird als dünner Film durch die Oxidation einer Chromeinkristalloberfläche hergestellt. Chromoxid findet in der technischen Katalyse als Katalysator in einer Vielzahl von chemischen Prozessen Verwendung. Neben Hydrierungen und Cyclisierungen von Kohlenwasserstoffen [8] oder der Methanolsynthese [9] wird es auch zur Ethen-Polymerisation im sogenannten Clark Prozeß mit dem Phillips-Katalysator eingesetzt [10]. Diese Reaktion konnte auch auf dem Chromoxid-Film nachgewiesen werden [11].

Bei der Betrachtung der Oxidoberflächen im Vakuum ist auch der Einfluß von Hydroxylgruppen auf die Reaktivität der Oberfläche zu beachten. Bei realen Oxidkatalysatoren ist die Oberfläche in der Regel mit Hydroxylgruppen besetzt [12]. Dieses ist bei der Präparation im Ultrahochvakuum nicht der Fall, und es stellt sich natürlich die Frage, inwieweit ein solches System mit einem realen Katalysator übereinstimmt. Obwohl die Präparation von Hydroxylgruppen auf dünnen Oxidfilmen im Ultrahochvakuum nicht immer trivial ist [13], lassen sich oftmals durch die dissoziative Adsorption von Wasser Hydroxylgruppen auf der Oberfläche erzeugen [14].

Bei der Untersuchung der Adsorption von CO_2 auf dem Chromoxidfilm konnte eine angeregte gewinkelte $\text{CO}_2^{\delta-}$ -Spezies identifiziert werden [15]. Die Aktivierung von CO_2 ist wirtschaftlich, aber auch ökologisch ein interessanter Vorgang. CO_2 entsteht vor allem bei der Verbrennung fossiler Energieträger und trägt in erheblichem Maße zum Treibhauseffekt bei, der eine Erwärmung des Erdklimas zur Folge hat. Die Nutzung von CO_2 als Edukt für chemische Prozesse erfolgt erst in einigen wenigen Fällen. Dieses sind mit der Harnstoffgewinnung aus CO_2 und NH_3 , dem „Kolbe-Schmitt“-Prozeß zur Darstellung von Salicylsäure aus Natriumphenolat, der Synthese zyklischer organischer Karbonate durch Umsetzung mit Epoxiden und der Methanolgewinnung über das Wassergasgleichgewicht insgesamt nur vier Prozesse, bei denen CO_2 genutzt wird [8]. Daher ist es von erheblichem Interesse,

neue Wege zur Verwendung von CO₂ zu finden.

Ein denkbarer Reaktionsweg wäre der Einsatz als C₁-Fragment bei der Synthese von Carbonsäuren durch eine Reaktion mit einfachen Kohlenwasserstoffen, insbesondere Alkanen. Diese müssen allerdings ebenfalls aktiviert werden. In der vorliegenden Arbeit wurde hierzu auf die Cr₂O₃ (0001)-Oberfläche das Metall Palladium aufgedampft. Palladium wird in der technischen Katalyse bei einer Vielzahl von Reaktionen als Katalysator eingesetzt. Die Eigenschaft des Palladiums Wasserstoff unter Ausbildung eines Hydrids zu spalten wird vor allem bei der Hydrierung von C-C-, C-O- oder C-N-Bindungen von Kohlenwasserstoffen genutzt. Beispielsweise wird das Palladium zusammen mit Blei geträgert auf CaCO₃ im „Lindlar“-Katalysator zur selektiven *syn*-Addition von Wasserstoff an Alkine eingesetzt [16]. Das Blei dient dabei als Katalysatorgift und verhindert eine weitere Addition von Wasserstoff. Ebenso wird Palladium zur Darstellung von Methylisobutylketon (MIBK) aus Aceton genutzt [8]. Eine weitere Anwendung findet Palladium bei der Hydrogenolyse, zum Beispiel zur Darstellung von Wasserstoffperoxid im Anthrachinon-Prozeß [17], zur katalytischen Nitratreduktion zu N₂ [18] oder der Darstellung von Hydroxylamin durch die Reduktion von NO [17].

Zur Untersuchung wurden in der vorliegenden Arbeit neben der thermischen Desorptionsspektroskopie hauptsächlich schwingungsspektroskopische Methoden eingesetzt. Dabei fand zum einen die Infrarotspektroskopie in Reflexion und zum anderen die hochauflösende Elektronenenergieverlustspektroskopie Verwendung. Die Anregung von Adsorbatschwingungen erfolgt dabei mit Infrarotlicht oder mit niederenergetischen Elektronen. Während die erreichbare spektrale Auflösung bei der Infrarotspektroskopie sehr hoch ist, ist bei der Elektronenenergieverlustspektroskopie der zugängliche Meßbereich größer. Vor allem der Bereich der Gitterschwingungen der Oxidoberfläche konnte mit Hilfe der Elektronenenergieverlustspektroskopie genau untersucht werden.

Kapitel 1 beschreibt die theoretischen Grundlagen der eingesetzten Meßmethoden. In Kapitel 2 werden der experimentelle Aufbau der Ultrahochvakuumapparatur und die Meßinstrumente dargestellt. Neben der Beschreibung der Struktur der Chromoxid-Oberfläche soll in Kapitel 3 auch auf die Hydroxylierung der Oberfläche eingegangen werden. Kapitel 4 befaßt sich mit den Oberflächenphononen des Oxidfilms. In Kapitel 5 werden die Palladiumdeponate hauptsächlich mit Hilfe der Infrarotspektroskopie von adsorbiertem CO charakterisiert. Anschließend soll in Kapitel 6 auf die Adsorption und Reaktion von CO₂, den Kohlenwasserstoffen Methan und Ethan und des zur Erzeugung von Methylgruppen eingesetzten Azomethans (CH₃N₂CH₃) und Methyljodids (CH₃I) eingegangen werden.

Kapitel 1

Die Meßmethoden und ihre Grundlagen

1.1 Beugung niederenergetischer Elektronen - LEED

Die Beugung niederenergetischer Elektronen (Low Energy Electron Diffraction) liefert Informationen über die geometrische Struktur der Oberfläche. Elektronen werden mit einer kinetischen Energie im Bereich von zehn bis zu einigen hundert eV senkrecht auf die Probenoberfläche hin beschleunigt. Die de-Broglie-Wellenlänge der Elektronen $\lambda = h/(m \cdot v)$ liegt dabei im Größenbereich der Gitterabstände auf der Oberfläche. Die Eindringtiefe der Elektronen in den Festkörper beträgt nur wenige Monolagen [2], worauf die Oberflächensensitivität dieser Methode beruht. Die elastisch zurückgestreuten Elektronen interferieren miteinander und bilden ein Beugungsmuster, das auf einem Leuchtschirm sichtbar gemacht werden kann. Dieses Beugungsmuster stellt das reale Gitter der Probenoberfläche im reziproken Raum dar [1]. Die Schärfe der Interferenzmaxima liefert dabei Informationen über die Ordnung der Oberfläche: Eine lateral perfekt geordnete Oberfläche liefert theoretisch unendlich scharfe Beugungsreflexe, die nur durch das Spektrometer verbreitert sind. Unscharfe Reflexe und ein diffuser Untergrund lassen hingegen auf eine nicht perfekt geordnete Oberfläche schließen. In der vorliegenden Arbeit wurde LEED vor allem genutzt, um die Qualität der Probenpräparation anhand dieser Merkmale zu überprüfen.

Bei der Untersuchung geordneter Adsorbatschichten treten im Beugungsbild oftmals zusätzliche Intensitätsmaxima auf, durch deren Auswertung die Einheitszelle der Adsorbatschicht bestimmt werden kann. Allerdings ist dies nur bei geordneten Strukturen möglich. Ungeordnete Adsorbate ohne periodisch auftretende Gitterabstände ergeben nur einen diffusen Untergrund.

Durch Untersuchungen einzelner Maxima mit Hilfe von SPA-LEED (Spot-Profile-Analysis-LEED) lassen sich Aussagen über Dichte, Größe und Anordnung der Defekte machen. Soll eine komplette strukturelle Analyse durchgeführt werden, müssen inelastische Effekte, Temperatureffekte

und Mehrfachstreuungseffekte berücksichtigt werden, die in die Berechnungen der dynamischen Streutheorie mit einbezogen werden. In der Praxis werden dazu die Intensitätsverläufe der Beugungsmaxima als Funktion der Elektronenenergie betrachtet, die sogenannten $I(V)$ -Kurven. Anschließend wird ein Strukturmodell der Oberfläche aufgestellt, für das die $I(V)$ -Kurven berechnet werden. Das Modell wird dann solange variiert, bis die berechneten Kurven eine möglichst genaue Übereinstimmung mit den experimentellen Resultaten aufweisen.

1.2 Auger-Elektronenspektroskopie - AES

Die Auger-Elektronenspektroskopie dient zur Untersuchung der elementaren Zusammensetzung der Probenoberfläche [1, 2]. Dabei wird ein Elektron aus einem Rumpfniveau entfernt. Diese Ionisation kann sowohl durch Röntgen-Photonen als auch durch Elektronen erfolgen, deren Energie im Regelfall 3-10 keV beträgt. Das ionisierte Atom befindet sich in einem hochangeregten Zustand und wird schnell in einen energieärmeren Zustand relaxieren. Dieses geschieht entweder über einen Röntgenfluoreszenz-Prozeß oder über die Emission eines Auger-Elektrons, wie in Abbildung 1.1 dargestellt. Ein Elektron aus einem höheren Niveau füllt das entstandene Loch auf. Die dabei freiwerdende

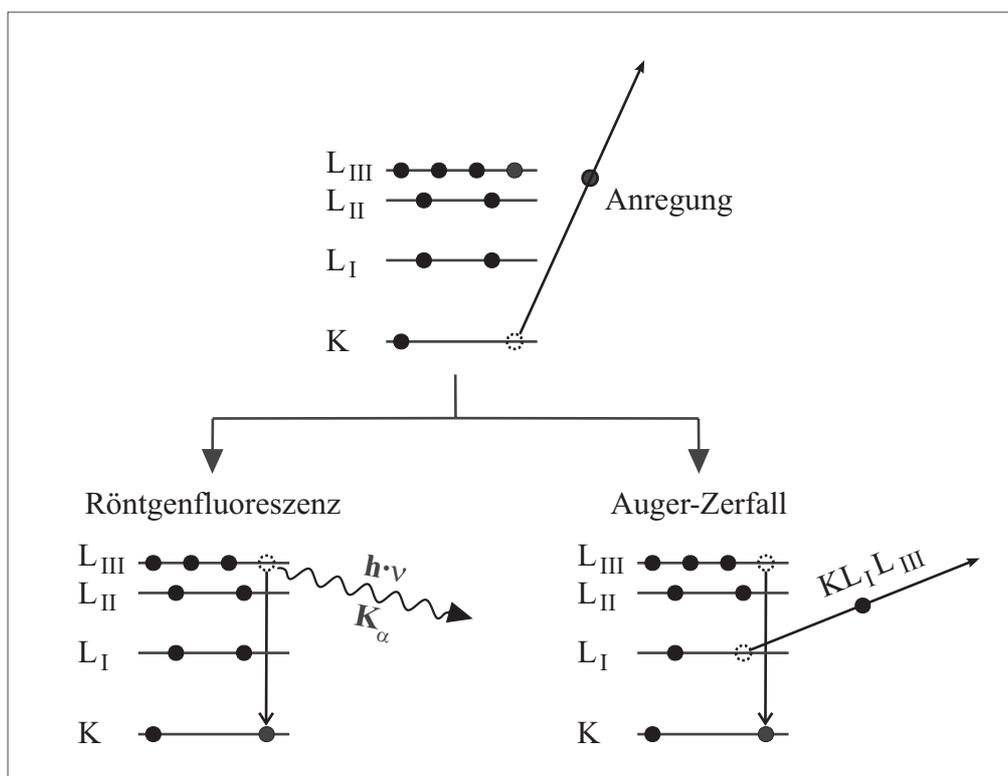


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung des Auger-Prozesses mit Röntgenfluoreszenz als Parallelprozess

de Energie wird auf ein anderes Elektron übertragen, das dann aus dem Atom herausgelöst wird. Der überschüssige Energiebetrag bleibt dem Elektron als kinetische Energie erhalten, die dann experimentell detektiert werden kann. Der Endzustand des Atoms ist dabei zweifach ionisiert. Die kinetische Energie des Auger-Elektrons wird daher vor allem durch die Position des Rumpf-Loches und durch die Position der beiden entstehenden Löcher bestimmt. Im Experiment werden zumeist verschiedene Rumpfelektronen angeregt und auch die Relaxation erfolgt über verschiedene Niveaus. Jedes Element in einer untersuchten Probe erzeugt daher ein charakteristisches Spektrum mit Signalen bei verschiedenen kinetischen Energien.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Auger-Elektronenspektroskopie zur Überprüfung der Reinheit des Chromkristalls eingesetzt, da dieser zu Beginn der Arbeit im Ultrahochvakuum starke Verunreinigungen durch Stickstoff enthielt.

1.3 Thermodesorptionsspektroskopie - TDS

Die Thermodesorptionsspektroskopie dient zur Untersuchung der Bindungsenergie von Adsorbaten auf einer Oberfläche. Dabei wird die adsorbatbedeckte Oberfläche kontrolliert (am besten mit einer linearen Temperaturreihe) hochgeheizt und die Gasphase vor der Oberfläche auf desorbierende Teilchen hin untersucht. Die Korrelation der Menge an desorbierenden Teilchen mit der Temperatur liefert Informationen über die Bindungsenergie. Die Desorptionskinetik gibt Hinweise auf den Zustand der adsorbierten Moleküle, ob beispielsweise eine dissoziative Adsorption vorliegt. Eine quantitative Auswertung der Signalfächen liefert Informationen zum Bedeckungsgrad der Oberfläche. Auf der Oberfläche können entweder während der Adsorption oder auch beim Heizen der Probe Reaktionen stattfinden. Anhand der im Quadrupolmassenspektrometer entstehenden Fragmente der desorbierenden Moleküle können Informationen über deren chemische Zusammensetzung gewonnen werden.

1.3.1 Bestimmung der Bindungsenergie

Zur allgemeinen Betrachtung der Desorptionskinetik wird zunächst die Polanyi-Wigner Gleichung herangezogen. Für die Desorptionsrate $r(\Theta_i)$, also die Abnahme des Bedeckungsgrads Θ_i des Moleküls i mit der Zeit t gilt:

$$r(\Theta_i) = -\frac{d\Theta_i}{dt} = \nu_n(\Theta_i) \cdot \Theta_i^n \cdot \exp\left(\frac{-E_{des}}{R \cdot T}\right) \quad (1.1)$$

Dabei bezeichnet E_{des} die Aktivierungsenergie, n die Reaktionsordnung, ν den präexponentiellen Faktor, R die Gaskonstante und T die Temperatur. Logarithmieren von Gleichung 1.1 ergibt im einfachsten Fall, wenn ν bekannt ist und angenommen wird, E_{des} und ν seien unabhängig vom Be-

deckungsgrad Θ , bei der Auftragung von $(\ln r(\Theta) - n \ln \Theta)$ gegen $(1/T)$ eine Gerade mit der Steigung $(-E_{des}/R)$ und dem Achsenabschnitt $\ln \nu$:

$$\ln r(\Theta) - n \ln \Theta = \ln \nu(\Theta) - \left(\frac{E_{des}(\Theta)}{RT} \right) \quad (1.2)$$

Erfolgt das Heizen der Probe mit einer linearen Rampe β , so liefert die Auswertung nach Redhead [19] eine sehr gute Abschätzung der Bindungsenergie. Für die Temperatur T ergibt sich dann $T = T_0 + \beta t$, mit der Anfangstemperatur T_0 . Weiterhin wird angenommen, daß die Abpumpgeschwindigkeit der Moleküle im Verhältnis zur Desorptionsgeschwindigkeit sehr groß ist, die Substrattemperatur einheitlich und E_{des} unabhängig vom Bedeckungsgrad ist. Damit läßt sich $T_0 + \beta t$ in die Polanyi-Wigner Gleichung 1.1 einsetzen. Wird nun die Gleichung nach t differenziert und gleich Null gesetzt, so ergibt sich für eine Desorption erster Ordnung, also $n = 1$ und der Temperatur der maximalen Desorptionsrate T_{max} :

$$\frac{E_{des}}{R \cdot T_{max}^2} = \left(\frac{\nu_1}{\beta} \right) \exp \left(\frac{-E_{des}}{R \cdot T_{max}} \right) \quad (1.3)$$

Eine Näherung liefert die Darstellung von E_{des} in Abhängigkeit von T_{max} [19]:

$$E_{des} = RT_{max} \left[\ln \left(\frac{\nu_1 T_{max}}{\beta} \right) - 3.64 \right] \quad (1.4)$$

Der präexponentielle Faktor ν_1 wird mit der Frequenz der Adsorbat-Substrat-Schwingung zumeist auf 10^{13}s^{-1} abgeschätzt. Zu beachten ist allerdings, daß Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen vollkommen vernachlässigt werden, was eine starke Beeinträchtigung der Zuverlässigkeit der Ergebnisse bedeuten kann. Für eine detailliertere Analyse, bei der auch die Reaktionsordnung und der präexponentielle Faktor bestimmt werden können, ist die Anwendung komplizierterer Auswertungsmethoden notwendig. Zudem müssen Experimente mit verschiedenen Heizraten durchgeführt werden [20].

Neben der Desorption 1. Ordnung, die charakteristisch für molekulare Adsorbate ist, kann die Reaktionsordnung auch andere Werte annehmen. Eine Desorption 0. Ordnung tritt bei einer Multilagensorption auf. Die Desorptionsrate ist dabei unabhängig vom Bedeckungsgrad. Desorptionen 2. Ordnung werden zum Beispiel beobachtet, wenn die Rekombination zweier oder mehrerer Teilchen bei der Desorption eine entscheidende Rolle spielt. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist dabei nicht mehr die Desorption sondern die Rekombination.

1.4 Schwingungen an Oberflächen

Die Infrarotspektroskopie von Schwingungen in der Gasphase ist eine Standardmethode zur Analyse der Struktur chemischer Verbindungen. Sie beruht auf der Wechselwirkung der elektromagnetischen Strahlung mit dem dynamischen Dipolmoment eines Moleküls. Dabei sind nur solche Schwingungen anregbar, bei denen sich während der Schwingung das Dipolmoment ändert. Anhand der Symmetrie des Moleküls und den damit möglichen Schwingungsmoden ist eine Zuordnung der Banden im Infrarotspektrum möglich. Ein Molekül mit N Atomen in der Gasphase hat $3N - 6$ ($3N - 5$ bei linearen Molekülen) Schwingungsfreiheitsgrade die auf die Normalschwingungen verteilt werden. Wird dieses Molekül adsorbiert, so ändert sich das Schwingungsverhalten drastisch. Die Symmetrie wird gegenüber der Gasphase erniedrigt. Neben der Wechselwirkung mit dem Substrat ist dabei auch die Wechselwirkung der einzelnen Adsorbatmoleküle untereinander zu beachten. Die Translations- und Rotationsfreiheitsgrade, die das Molekül in der Gasphase besitzt, werden bei der Adsorption in Vibrationen umgewandelt („frustrierte“ Translation und Rotation), so daß das Molekül dann $3N$ Schwingungsfreiheitsgrade besitzt. In der Gasphase wird die Anregungswahrscheinlichkeit einer Schwingung nach „Fermi’s Goldener Regel“ über

$$I \sim \left(\langle \Psi_f | \vec{\mu} \cdot \vec{E} | \Psi_i \rangle \right)^2 \quad (1.5)$$

bestimmt, wobei Ψ_f bzw. Ψ_i die Eigenfunktionen des Grund- bzw. angeregten Schwingungszustands sind. $\vec{\mu}$ ist das Dipolmoment und \vec{E} der elektrische Feldvektor [21]. Infrarot-aktiv sind dabei nur Schwingungen, bei denen sich das dynamische Dipolmoment beim Schwingungsübergang ändert. Diese Auswahlregel bleibt auch bei einem adsorbierten Molekül erhalten. Zusätzlich ergeben sich aus der Wechselwirkung des metallischen Substrats mit der elektromagnetischen Strahlung weitere Auswahlregeln. Im folgenden soll dargestellt werden, welche Schwingungsanregungen mit Infrarotlicht bzw. mit Elektronen an Oberflächen möglich sind.

1.5 Reflexions-Absorptions-Infrarotspektroskopie (IRAS)

Die Infrarotspektroskopie an Oberflächen wird zur Untersuchung von Adsorbatschwingungen eingesetzt. Die Untersuchung von einkristallinen Metalloberflächen oder darauf aufgebrachtten Filmen erfolgt dabei in Reflexion. Die Anregung von Schwingungen in der Gasphase mit infrarotem Licht basiert auf der Wechselwirkung des Dipolmoments des Moleküls mit dem elektrischen Feld des Lichts [22]. Bei der Betrachtung eines Adsorbats auf einer Metalloberfläche bestimmen die optischen Eigenschaften des Metalls weitestgehend die Wechselwirkung mit dem elektrischen Feld [23]. Basierend auf der klassischen Elektrodynamik läßt sich die Wechselwirkung des Lichts mit einer Oberfläche

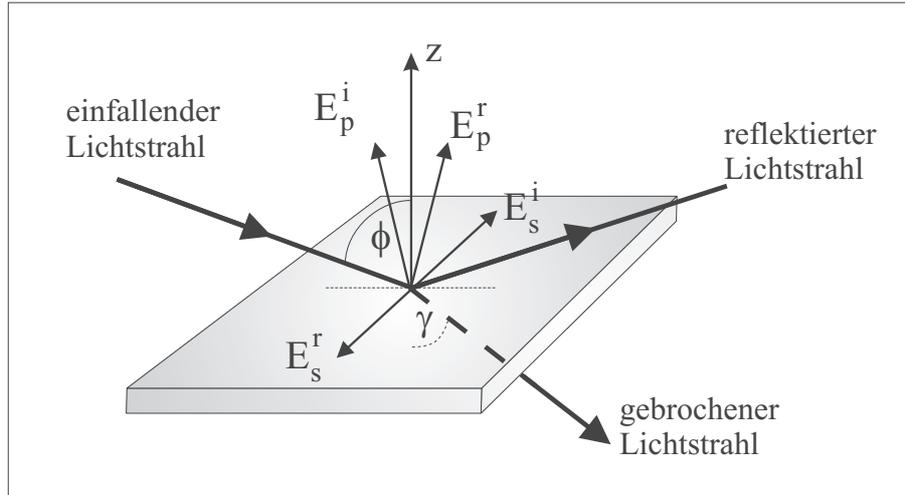


Abbildung 1.2: Die Komponenten der elektromagnetischen Welle bei der Reflexion eines Lichtstrahls an einer Metalloberfläche

aus den „Fresnel’schen Gleichungen“ ableiten [24]. Diese geben die Abhängigkeit der Reflexions- und Transmissionskoeffizienten als Funktion des Einfallswinkels ϕ , des Brechungswinkels γ und der komplexen Brechzahlen \bar{n} der beteiligten Medien an. Bei der Betrachtung wird das Licht in die beiden Polarisationsrichtungen zerlegt (siehe Abbildung 1.2). Die beiden Reflexionskoeffizienten für die parallele und die senkrechte Polarisationssebene des Lichts r_p und r_s errechnen sich aus dem Quotient der elektrischen Feldvektoren vor und nach der Reflexion (oder Brechung) des Lichts an der Oberfläche. Für die beiden Polarisationssebenen des Lichtes ergeben sich dann unter der Annahme, dass die komplexe Brechzahl des Vakuums $n_{vac} = 1$ ist, folgende Ausdrücke:

$$r_p = \frac{E_p^r}{E_p^i} = \frac{\tan(\phi - \gamma)}{\tan(\phi + \gamma)} = \frac{\bar{n} \cos \phi - \bar{n}_{vac} \cos \gamma}{\bar{n} \cos \phi + \bar{n}_{vac} \cos \gamma} = \frac{\bar{n} \cos \phi - \cos \gamma}{\bar{n} \cos \phi + \cos \gamma} \quad (1.6)$$

$$r_s = \frac{E_s^r}{E_s^i} = \frac{\sin(\phi - \gamma)}{\sin(\phi + \gamma)} = -\frac{\bar{n}_{vac} \cos \phi - \bar{n} \cos \gamma}{\bar{n}_{vac} \cos \phi + \bar{n} \cos \gamma} = -\frac{\cos \phi - \bar{n} \cos \gamma}{\cos \phi + \bar{n} \cos \gamma} \quad (1.7)$$

mit

E_p^i, E_s^i : p- bzw. s-Komponente des elektrischen Feldvektors
des einfallenden Lichtstrahls

E_p^r, E_s^r : p- bzw. s-Komponente des elektrischen Feldvektors
des reflektierten Lichtstrahls

γ : Beugungswinkel

ϕ : Einfallswinkel

$n_{vac} = 1$: komplexe Brechzahl des Vakuums

$\bar{n} = n - i \cdot k$: komplexe Brechzahl der Oberfläche mit
 n : Brechungsindex und k : Absorptionskoeffizient

Bei der Betrachtung von infrarotem Licht kann angenommen werden, daß $\bar{n} \gg 1$ gilt. Für die Reflektivitäten R_p und R_s , die sich aus dem Quadrat der Reflektivitätskoeffizienten errechnen lassen, gilt damit:

$$R_p = r_p r_p^* = \frac{(n - \cos^{-1} \phi)^2 + k^2}{(n + \cos^{-1} \phi)^2 + k^2} \quad R_s = r_s r_s^* = \frac{(n - \cos \phi)^2 + k^2}{(n + \cos \phi)^2 + k^2} \quad (1.8)$$

Dabei ergeben sich für die Phasenverschiebungen bei der Reflexion δ_p und δ_s folgende Ausdrücke:

$$\delta_p = \arctan \left(\frac{2 \cdot k \cdot \cos \phi}{(n^2 + k^2) \cdot \cos^2 \phi - 1} \right) \quad \delta_s = \arctan \left(\frac{2 \cdot k \cdot \cos \phi}{(n^2 + k^2) - \cos^2 \phi} \right) \quad (1.9)$$

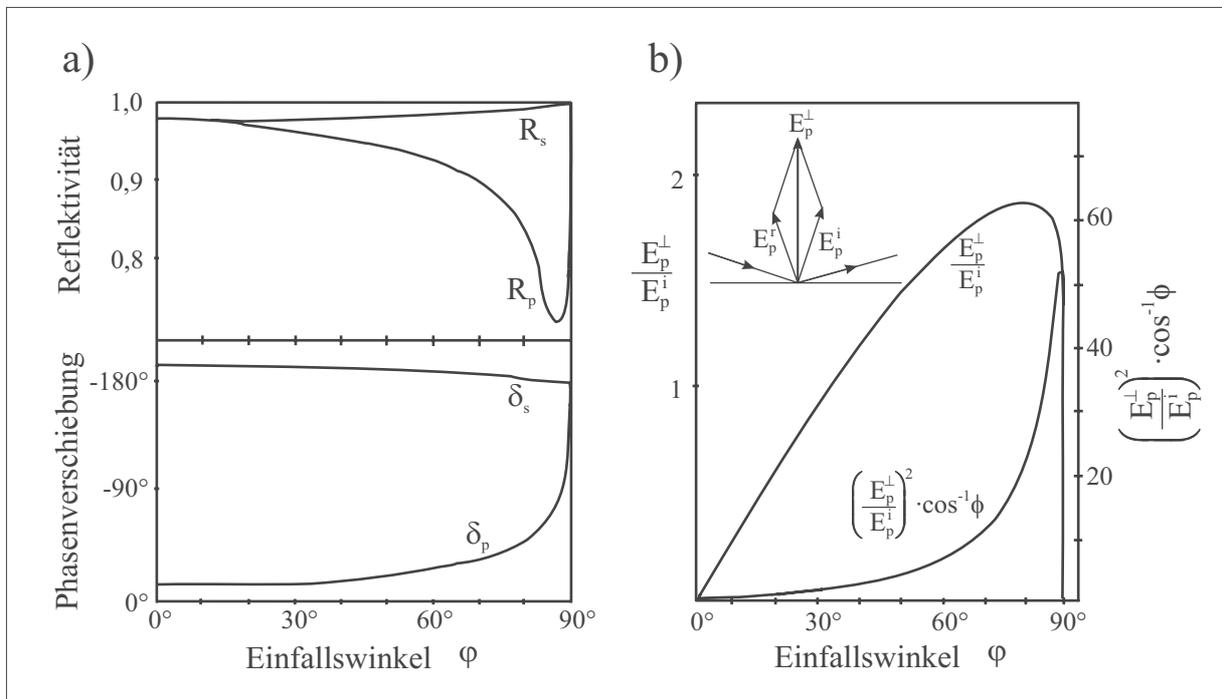


Abbildung 1.3: a) Die reflektierten Intensitäten R und Phasenverschiebungen δ der s und p Komponenten des Wellenvektors bei der Reflexion an einem Metall ($n = 3, k = 30$) (nach [25]) b) Die relative Amplitude der elektrischen Feldstärke an der Oberfläche für parallel zur Einfallsebene polarisiertes Licht als Funktion des Einfallswinkels zusammen mit der totalen Absorptionsintensität für ein stark reflektierendes Metall ($n = 3, k = 30$) (nach [25])

In Abbildung 1.3a sind für die Reflexion von infrarotem Licht an einem Metall die Abhängigkeit der Reflektivitätskoeffizienten und der Phasenverschiebungen vom Einfallswinkel dargestellt [25]. Das elektrische Feld an der Oberfläche ist gleich der Vektorsumme der elektrischen Feldkomponenten des einfallenden und des reflektierten Lichts. Wenn die Amplitude des einfallenden Lichts $E^i \sin \theta$ ist, wobei θ eine beliebige Phase darstellt, und das Feld, das durch das reflektierte Licht erzeugt wird

$E^i r \sin(\theta + \delta)$ ist, so ergibt sich für das resultierende Feld:

$$E = E^i(\sin \theta + r \sin(\theta + \delta)) \quad (1.10)$$

Betrachtet man die beiden Polarisationsrichtungen des Lichts separat, so zeigt sich, daß die s-Komponente des elektrischen Feldes über den gesamten Winkelbereich eine Phasenverschiebung von nahezu -180° erfährt. Die Reflektivität ist nahezu gleich 1 über den gesamten Winkelbereich ($r_s \approx 1$). Dadurch kommt es zur destruktiven Interferenz mit dem einfallenden Licht, wie aus Gleichung 1.10 hervorgeht. Es kann keine Wechselwirkung zwischen E_s und einem adsorbierten Molekül stattfinden. Das einfallende und das reflektierte p-polarisierte Licht haben elektrische Feldkomponenten parallel und senkrecht zur Oberfläche, deren Summe jeweils das resultierende elektrische Feld ergeben (siehe Abbildung 1.3):

$$E_p^{\parallel} = E_p^i \cos \phi (\sin \theta - r_p \sin(\theta + \delta_p)) \quad (1.11)$$

$$E_p^{\perp} = E_p^i \sin \phi (\sin \theta + r_p \sin(\theta + \delta_p)) \quad (1.12)$$

Die Reflektivität des p-polarisierten Lichts R_p durchläuft bei großem Einfallswinkel ein Minimum. Bei kleinen Winkeln ist die Phasenverschiebung betragsmäßig gering, steigt aber mit wachsendem Einfallswinkel schnell bis auf -180° an. Bei kleinen Winkeln ergeben die zur Oberfläche parallelen Komponenten von E_p^i und E_p^r nur ein schwaches Feld, da sie ähnlich groß ($r_p \approx 1$) und genau entgegengesetzt gerichtet sind. Die konstruktive Interferenz der senkrechten Komponenten ergibt für kleine Winkel kein großes elektrisches Feld, da sie zu klein sind. Erst bei Einfallswinkeln nahe 90° ergibt sich ein elektrisches Feld in der Größe von $\sim 2E_p^i$ kurz bevor die Phase sich dreht und das resultierende Feld wieder gegen Null geht. Die parallele Komponente des elektrischen Felds fällt im gleichen Maße ab, wie die senkrechte Komponente ansteigt. Bei der Infrarotspektroskopie an Metalloberflächen kann also nur durch p-polarisiertes Licht ein genügend großes elektrisches Feld an der Oberfläche erzeugt werden, und das auch nur senkrecht zur Oberfläche bei nahezu streifendem Einfall des Lichts.

Die Anzahl der Moleküle an der Oberfläche, die mit dem einfallenden Licht in Wechselwirkung treten können ist proportional zu $\cos^{-1} \phi$. Mit der Verstärkung des elektrischen Felds an der Oberfläche E_p^{\perp} / E_p^i ergibt sich damit für die Absorptionsintensität ΔR :

$$\Delta R \propto \left(\frac{E_p^{\perp}}{E_p^i} \right)^2 \cos^{-1} \phi \quad (1.13)$$

Die wesentlichen Konsequenzen für die Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie lassen sich in folgenden Punkten zusammenfassen:

1. Nur die zur Einfallsebene parallele Komponente der elektromagnetischen Strahlung kann bei nahezu streifendem Einfall ein merkliches elektrisches Feld senkrecht zur Oberfläche erzeugen.
2. Die zur Einfallsebene senkrechte Komponente des Lichts (parallel zur Oberfläche) hat aufgrund von destruktiver Interferenz nur wenig Einfluß auf das elektrische Feld an der Oberfläche.
3. Da das elektrische Feld an der Oberfläche nur in senkrechter Richtung eine signifikante Komponente aufweist, können nur solche infrarot-aktiven Schwingungen in adsorbierten Molekülen angeregt werden, die ein dynamisches Dipolmoment senkrecht zur Oberfläche besitzen.

Punkt 3 wird als „Oberflächenauswahlregel“ bezeichnet. Dabei ist anzumerken, daß dies nur aus den dielektrischen Eigenschaften des Metalls resultiert. Dieses Ergebnis läßt sich äquivalent auch durch die Betrachtung des Abschirmungseffektes des Metalls beschreiben [26, 27]. Der adsorbierte Dipol erzeugt durch die freie Bewegungsmöglichkeit der Leitungselektronen im Metall einen Bildipol (siehe Abbildung 1.4). Das langreichweitige elektromagnetische Feld der Infrarotstrahlung kann nicht zwischen dem Dipol und dessen Bild im Metall unterscheiden, sondern wechselwirkt nur mit dem Gesamtdipolmoment, das sich im Falle eines zur Oberfläche senkrechten Dipols (a) durch die konstruktive Addition der Felder von Dipol und Bildipol verstärkt. Im Falle eines zur Oberfläche parallelen Dipols (b) wird dieser durch den Bildipol vollständig abgeschirmt. Einige Autoren berichten auch

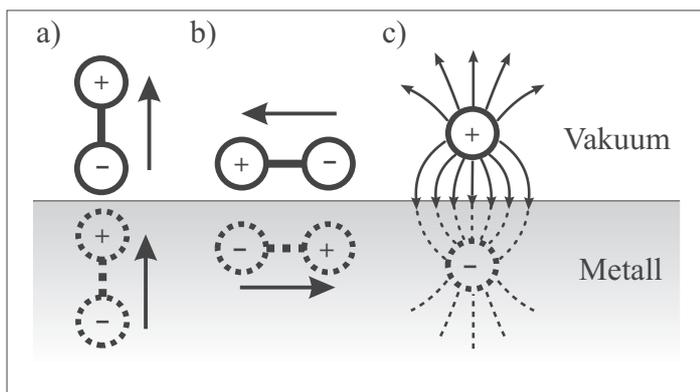


Abbildung 1.4: Darstellung des Abschirmungseffektes des Metallsubstrats

über die Beobachtung sogenannter dipol-verbotener Schwingungen [28, 29]. Diese sind jedoch auf einen indirekten Anregungsmechanismus zurückzuführen [28]. Durch die Ladungsfluktuationen im Metall werden auch parallel zur Oberfläche elektrische Felder erzeugt, die dann Schwingungen mit einem Dipolmoment parallel zur Oberfläche anregen können.

1.5.1 Dreischichten-Modell

Bei der Betrachtung von Adsorbaten auf einem Metall müssen auch die optischen Eigenschaften der Adsorbatschicht auch in die Betrachtungen mit einbezogen werden. Im sogenannten „Dreischichten-Modell“ von Greenler [30] wird der einfachen makroskopischen Beschreibung einer 2-Phasengrenzfläche (Metall/Vakuum) eine zusätzliche Schicht, die isotrope Adsorbatschicht, hinzugefügt. Die optischen Eigenschaften der drei verschiedenen Schichten werden durch die komplexe Dielektrizitätszahl $\bar{\epsilon} = (n + ik)^2$ für die verschiedenen Phasen beschrieben: das Metallsubstrat, den Adsorbatfilm (Dicke d) und das Vakuum über dem Film. Grundlage für die theoretische Behandlung dieses Problems sind dabei wieder die Fresnelschen Gleichungen. Unter der Annahme, daß die Adsorbatschichtdicke kleiner als die Wellenlänge des eingestrahlichten Lichts ist ($\lambda = 1 - 10 \text{ nm}$, $d = 100 - 1000 \text{ \AA}$), wird ein Absorptionsfaktor A definiert [30]:

$$A = \frac{R^\circ - R}{R^\circ} \quad (1.14)$$

Dabei werden die Reflektivitätswerte der absorbierenden Schicht auf dem Metall R mit der Reflektivität des gleichen Systems ohne Adsorptionsbande in der Adsorbatschicht R° verglichen.

Die Berechnungen für ein im infraroten stark reflektierendes Metall und eine schwach absorbierende Adsorbatschicht ergeben folgende Ergebnisse [31–34]:

1. Der Absorptionsfaktor für senkrecht zur Einfallsebene polarisiertes Licht ist klein.
2. Für parallel polarisiertes Licht ist nur bei hohen Einfallswinkeln ein genügend großer Reflektivitätsunterschied zu erwarten.
3. In Spektralbereichen außerhalb der Absorptionsbanden finden nur sehr kleine Reflektivitätsänderungen statt.

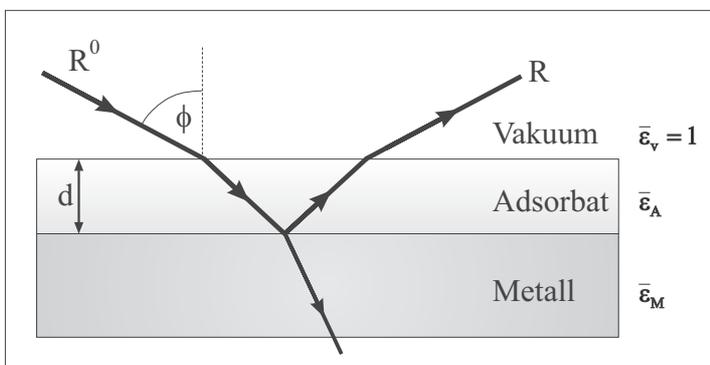


Abbildung 1.5: Reflexion an einer Metalloberfläche die mit einer Adsorbatschicht bedeckt ist

1.5.2 Einfluß des Oxidfilms auf die Reflektivität

Die theoretische Betrachtung nach Greenler im „3-Schichten-Modell“ liefert für einen dünnen Oxidfilm ähnliche Resultate, da im Modell die Adsorbatschicht nicht weiter eingegrenzt ist. Ionenkristalle sind für infrarote Strahlung über große Wellenlängenbereiche transparent, weshalb Untersuchungen in Reflexion an reinen Isolatoreinkristallobersflächen sehr schwierig sind. Wird jedoch ein dünner Oxidfilm auf einer Metalloberfläche untersucht, so erlaubt die hohe Reflektivität des Metalls Infrarotspektroskopie in Reflexion zu betreiben.

Fraglich ist allerdings, ob die Oberflächenauswahlregel ihre Gültigkeit behält, da Ionenkristalle sowohl senkrecht zur Oberfläche als auch parallel dazu ausreichende elektrische Oberflächenfeldstärken besitzen. In einer theoretischen Betrachtung [35] zeigt sich, daß Filme bis zu einer Dicke von einigen hundert Å noch zu vernachlässigen sind. Anschaulich kann dieses mit dem Abschirmungseffekt des Metallsubstrats erklärt werden. Da die Dipolfelder von Molekülen weitreichend sind, kann bei einem genügend dünnen Oxidfilm der adsorbierte Dipol immer noch einen Bilddipol im Metall induzieren. Die Anregung von parallel zur Oberfläche orientierten Dipolen und damit auch die Infrarotintensität der Schwingungen sollte gering sein.

Unklar ist jedoch, wie sich kleine Metallaggregate auf die Reflektivität und die Oberflächenauswahlregel auswirken. Bei sehr kleinen Partikeln wird das elektrische Feld des Substrats wahrscheinlich die Eigenschaften bestimmen. Werden die Partikel jedoch größer und damit auch metallischer, schirmen sie auch selber den adsorbierten Dipol ab. Bei einer theoretischen Überprüfung zur Gültigkeit der Oberflächenauswahlregel auf Metallpartikeln in der Gasphase stellte sich heraus, daß ein Mindestdurchmesser von etwa 20 Å notwendig ist, um Schwingungen senkrecht zur Oberflächennormale vollständig abzuschirmen [36]. Inwieweit die Effekte auf dem Oxidfilm und den Metallpartikeln sich beeinflussen ist also wahrscheinlich stark von der Größe, aber auch von der Form der Partikel abhängig. Insbesondere bei großen 3-dimensionalen Partikeln ist die Grenzfläche Metall/Vakuum des Modells nicht mehr notwendigerweise parallel zur Probenoberfläche. Das Infrarotlicht trifft diese Flächen dann allerdings nicht mehr in streifendem Einfall. Dieses führt zu einer Verringerung der Intensität der Banden der an den seitlichen Flächen der Partikel adsorbierter Moleküle. Zur genaueren Klärung dieser Frage wäre jedoch sicherlich eine Erweiterung der theoretischen Modelle notwendig.

1.6 Hochoflösende Elektronenenergieverlustspektroskopie (HREELS)

Treffen niederenergetische Elektronen auf eine Oberfläche, so treten neben elastischen Streuprozessen, wie sie zum Beispiel beim LEED genutzt werden, auch inelastische Prozesse auf. Bei der Elektronenenergieverlustspektroskopie werden die Energieverluste der inelastisch gestreuten Elektronen analysiert [1, 2, 37].

Werden zur Anregung Primärenergien im Bereich von 10-100 eV eingesetzt, so lassen sich die elektronischen Zustände, wie Intradband- oder Charge-Transfer-Übergänge und Plasmonenanregungen der Oberfläche erfassen. Die Spektrenaufnahme in Abhängigkeit des Ausfallswinkels der Elektronen kann zur Messung der Dispersion von Oberflächenphononen eingesetzt werden.

Die hochoflösende Elektronenenergieverlustspektroskopie dient der Detektion von Adsorbatschwingungen und Oberflächenphononen. Die Anregungsenergien sind im allgemeinen kleiner (2-10 eV). Da der Energiebereich dieser Anregungen relativ klein ist (ca. 0-500 meV), sind die Anforderungen an die Auflösung des Spektrometers sehr hoch. Insbesondere bei der Betrachtung von Adsorbatschwingungen ist die Auflösung entscheidend, da diese teilweise eine Halbwertsbreite von weniger als 1 meV (8 cm^{-1}) besitzen.

1.6.1 Streumechanismen

Bei der Wechselwirkung von Elektronen mit Oberflächen wird zwischen drei verschiedenen Streumechanismen unterschieden, der Dipolstreuung, der Stoßstreuung und der negativen Ionenresonanz. Für die Reflexion der Elektronen an der Probenoberfläche gelten in allen Fällen gelten die Energie- und Impulserhaltung des zur Oberfläche parallelen Impulses:

$$E_{aus} = E_{ein} - \hbar\omega \quad (1.15)$$

$$\vec{Q}_{\parallel} = \vec{k}_{\parallel}^{ein} - \vec{k}_{\parallel}^{aus} - \vec{G}_{\parallel} \quad (1.16)$$

mit

E_{ein}, E_{aus}	:	Energie des einfallenden bzw. reflektierten Elektrons
$\hbar\omega$:	Energie der angeregten Schwingung
\vec{Q}_{\parallel}	:	Parallelkomponente des Wellenvektorübertrags
$\vec{k}_{\parallel}^{ein}, \vec{k}_{\parallel}^{aus}$:	Parallelkomponente des Wellenvektors des ein- bzw. ausfallenden Elektrons
\vec{G}_{\parallel}	:	Parallelkomponente des reziproken Gittervektors

Die Wechselwirkung des Elektrons mit der Oberfläche kann im Sinne der dielektrischen Theorie beschrieben werden. Dabei wird der Streuwirkungsquerschnitt durch die dielektrische Funktion der Oberfläche $\epsilon(\vec{k}, \omega)$ bestimmt: $\epsilon(\vec{k}, \omega) = \epsilon_1(\vec{k}, \omega) + i\epsilon_2(\vec{k}, \omega)$. Diese ist charakteristisch für jedes Material und eine Funktion der Frequenz ω und des Wellenvektors \vec{k} [38]. Das Coulombfeld des Elektrons erzeugt bei seiner Annäherung an die Oberfläche im Metall ein Polarisationsfeld, das die Bewegung des Elektrons dämpft. Dieses Polarisationsfeld läßt sich durch eine Fouriertransformation in ebene Wellen zerlegen, die im Festkörper proportional zu $\epsilon_2(\vec{k}, \omega)$ gedämpft werden. Dadurch wird die Energie des Elektrons in das dielektrische Medium übertragen. Für den Fall der Reflexion an einer Oberfläche wird das sich bewegende Elektron durch die Polarisation um einen Faktor $1/(\epsilon + 1)$ abgeschirmt und der Energieverlust, den das Elektron erleidet, ist proportional zu:

$$W(k, \omega) \propto \frac{\epsilon_2}{|\epsilon + 1|^2} = -Im\left(\frac{1}{\epsilon + 1}\right) = \frac{\epsilon_2}{(\epsilon_1 + 1)^2 + \epsilon_2^2} \quad (1.17)$$

Die fundamentale Struktur der Verlustspektren wird fast vollständig durch die sogenannte Oberflächenverlustfunktion $-Im(1/(\epsilon + 1))$ beschrieben, da sie die gesamte Information über die dielektrischen Eigenschaften beinhaltet.

1.6.1.1 Dipolstreuung

Bei der Dipolstreuung handelt es sich um die langreichweitige Wechselwirkung des adsorbierten Dipols mit dem Dipolfeld des einfallenden Elektrons. Die Anregung erfolgt dabei ca. 60 Å vor der Probenoberfläche [37]. Das Dipolmoment des adsorbierten Moleküls induziert in der Oberfläche einen Bilddipol (Abbildung 1.6). Analog der Betrachtung der IR-Spektroskopie löschen sich die Dipolmo-

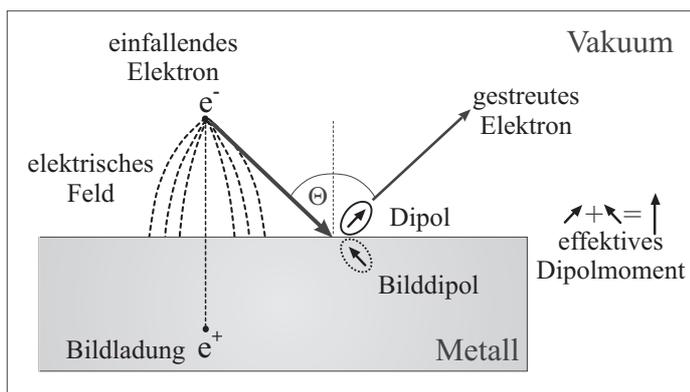


Abbildung 1.6: Wechselwirkung eines adsorbierten Dipols mit einem einfallenden Elektron

mente parallel zur Oberfläche in der Summe aus, während die senkrechte Komponente verstärkt wird. Dieser resultierende Dipol $\vec{\mu}$ wechselwirkt mit dem elektrischen Feld \vec{E} , das durch das einfallende Elektron und seine Bildladung erzeugt wird, so daß sich für den Hamiltonoperator, der diesen Prozeß störungstheoretisch beschreibt, $\hat{H} = \vec{E} \cdot \hat{\mu}$ ergibt. Der differentielle Streuwirkungsquerschnitt der

Anregung ist dabei gegeben durch [39]:

$$\frac{d\sigma_{i \rightarrow f}}{d\Omega} = \left(\frac{me}{\pi\epsilon_0\hbar^2} \right)^2 \mu_{z,i \rightarrow f}^2 \left| \frac{\vec{k}^{aus}}{\vec{k}^{ein}} \right|^2 \cdot \frac{1}{\cos \Theta} \cdot \frac{|\vec{k}_{\parallel}^{ein} - \vec{k}_{\parallel}^{aus}|^2}{|\vec{k}^{ein} - \vec{k}^{aus}|^4} \quad (1.18)$$

mit

$\vec{k}^{ein}, \vec{k}^{aus}$: Wellenvektor des einfallenden bzw. gestreuten Elektrons

$\vec{k}_{\parallel}^{ein}, \vec{k}_{\parallel}^{aus}$: Parallelkomponente des Wellenvektors des ein- bzw. ausfallenden Elektrons

$d\sigma_{i \rightarrow f}$: Übergangswahrscheinlichkeit

Ω : Raumwinkel

$\mu_{z,i \rightarrow f}$: Übergangsdipolmatrixelement in Richtung der Oberflächennormalen

Θ : Einfallswinkel

Der Wellenvektorübertrag bei der Dipolstreuung ist sehr gering. Daher werden die Elektronen „vorwärts“ gestreut und befinden sich in unmittelbarer Nähe zur spekularen Streurichtung [37, 39].

1.6.1.2 Stoßstreuung

Im Gegensatz zur Dipolstreuung handelt es sich bei der Stoßstreuung um eine kurzreichweitige Wechselwirkung, bei der sich das Elektron bis auf 1 Å an die Elektronenhülle oder das Rumpfpotential des Adsorbat-Substrat-Komplexes annähert und dort durch Impulsübertrag Schwingungen anregt. Der Streuwinkel ist stark von der Korrugation der Oberfläche abhängig. Da der Wellenvektorübertrag bei der Stoßstreuung groß ist, ist die Winkelverteilung der Elektronen breit. Verglichen mit der Dipolstreuung ist der Streuquerschnitt in spekulärer Geometrie für das betrachtete Raumwinkelsegment klein. Es können jedoch auch Moden beobachtet werden, die dipolverboden sind.

1.6.1.3 Negative Ionenresonanz

Bei der negativen Ionenresonanz handelt es ebenfalls um eine kurzreichweitige Wechselwirkung. Liegt die Primärenergie der Elektronen im Bereich eines der unbesetzten elektronischen Zustände des Adsorbat-Substrat-Komplexes, so kann ein Elektron diesen Zustand kurzzeitig besetzen (10^{-10} - 10^{-15} s). Auf diese Weise bildet sich ein negativ geladenes Ion, dessen Gleichgewichts-Kernabstand von dem des neutralen Adsorbats abweicht. Daher kommt es zu einer Schwingungsanregung. Wird dieses mit dem Energieverlust der Schwingungsanregung behaftete Elektron wieder freigesetzt, so ist die Richtung der Emission nicht mehr vom Einfallswinkel abhängig. Entscheidend für die Richtung ist die Symmetrie des Orbitals, aus dem das Elektron emittiert wird.

Die unterschiedlichen Streumechanismen können in der Praxis dazu genutzt werden, Auskünfte über die Symmetrie von Adsorbaten zu gewinnen. Dazu werden die relativen Intensitäten der einzelnen Maxima der Spektren unter verschiedenen Detektionswinkeln gemessen. Da die Dipolstreuung stark vorwärts gerichtet ist, haben Schwingungen mit einem Dipolmoment senkrecht zur Oberfläche eine starke Abhängigkeit vom Detektionswinkel, wohingegen solche mit einem Dipolmoment parallel zur Oberfläche nur über kurzreichweitige Mechanismen angeregt werden können. Die Änderung mit dem Detektionswinkel ist dann nicht so stark. Zur Erhöhung des Wirkungsquerschnitts der Stoßstreuung kann die Primärenergie der Elektronen erhöht werden [1]. Gleichzeitig verringert sich dabei die Anregungswahrscheinlichkeit über Dipolstreuung.

Kapitel 2

Experimenteller Aufbau

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurde ein neues hochauflösendes Elektronenenergieverlustspektrometer in ein bereits vorhandenes Ultrahochvakuumssystem integriert. Um den Anforderungen des neuen Spektrometers gerecht zu werden, war es notwendig wesentliche Teile der bereits vorhandenen Apparatur neu zu konstruieren. Im wesentlichen mußten die Präparationskammer und die damit verbundene Infrarotzelle erneuert werden. Ebenso war es notwendig ein neues Gestell für die Apparatur zu entwerfen. Das Infrarotspektrometer, bestehend aus der Interferometerkammer und der Detektor-kammer, konnte ohne Umbauten verwendet werden.

2.1 Das Ultrahochvakuumssystem

Alle im Rahmen dieser Doktorarbeit durchgeführten Messungen wurden in einer Ultrahochvakuum-apparatur durchgeführt, die in Abbildung 2.1 in einer Seitenansicht dargestellt ist. Die Edelstahlap-paratur ist in drei Ebenen gegliedert, die Präparationskammer, die Infrarotzelle und die HREELS-Kammer. Die Apparatur wird über ein System aus Vorpumpen, Turbomolekularpumpen, Ionengetter-pumpe und Titanverdampfer auf einen Enddruck bis zu $1,4 \cdot 10^{-10}$ mbar abgepumpt.

Die obere Kammer, die Präparationskammer, enthält eine Ionenkanone (oder Sputter-Kanone) zur Reinigung der Probenoberfläche durch Beschuß mit Edelgasionen, eine LEED-Optik, ein Massenspektrometer (VSW Mass Analyst 200), einen Gasdoser und einen Elektronenstrahlverdampfer (Omicron EFM 3T). Zur Druckmessung dient ein Ionisationsmanometer. Die Infrarotzelle ist über zwei vitongedichtete Kaliumbromid-Fenster mit dem Infrarotsystem verbunden. Mit Hilfe eines zusätzlichen Gasdosers ist es auch möglich, in der Infrarotmeßposition die zu untersuchenden Gase direkt auf die Probe zu dosieren. Die HREELS-Kammer ist durch ein Schiebeventil von der Präparations-kammer getrennt, um das empfindliche HREELS-Spektrometer vor Verschmutzungen zu schützen,

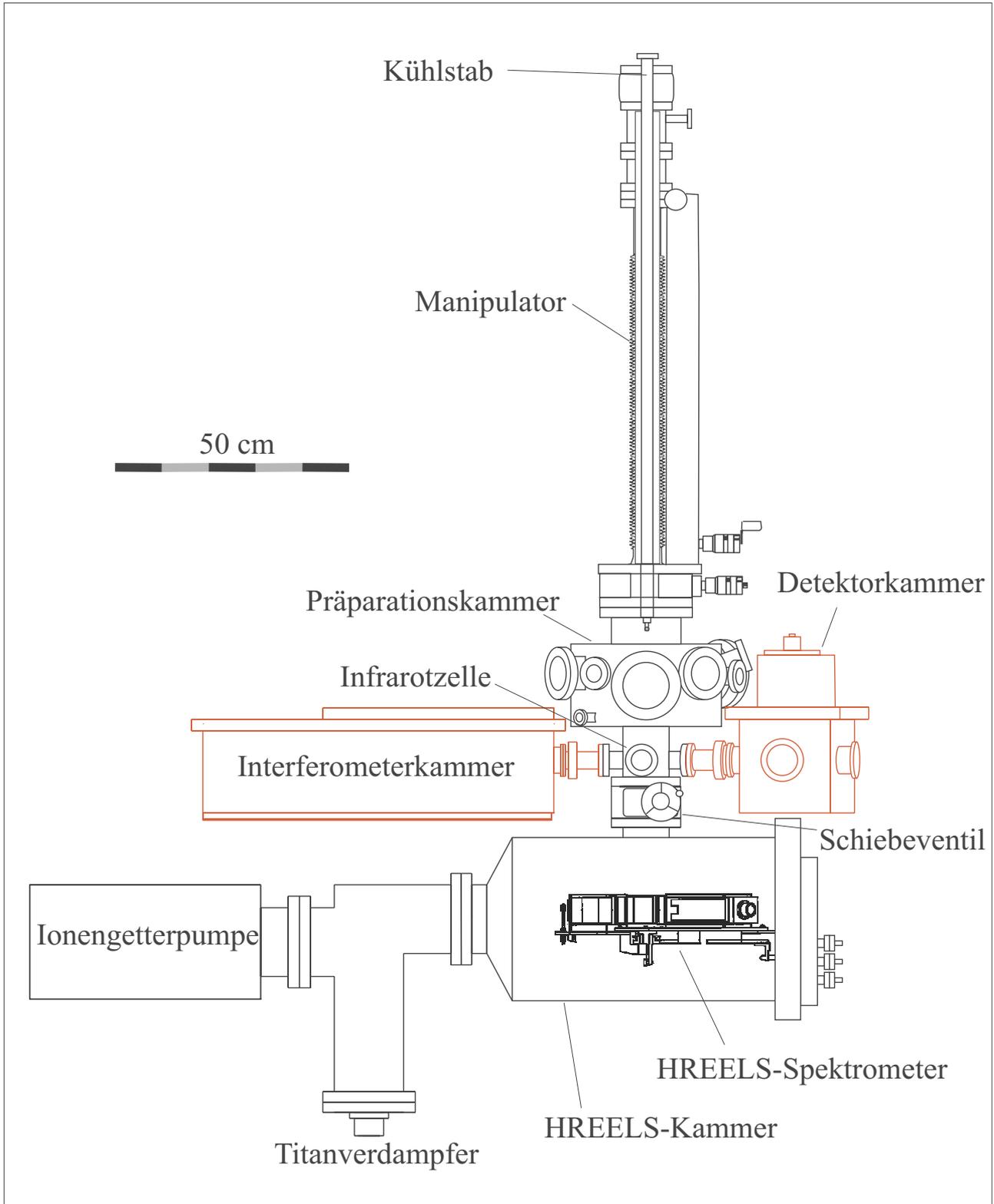


Abbildung 2.1: Vorderansicht der Meßapparatur.

die beim Präparieren der Probe entstehen können. Innen ist die Kammer mit einer doppelten μ -Metallabschirmung versehen, um die Elektronen vor äußeren Magnetfeldern abzuschirmen.

2.2 Probenaufbau

Die Probe, ein runder Chromkristall mit einem Durchmesser von 10 mm und einer Dicke von 2 mm, wurde senkrecht aufgehängt am unteren Ende des Manipulators befestigt. Dazu ist er an zwei Tantaldrähte punktgeschweißt, die wiederum an zwei senkrechten Wolframstehern angepunktet sind. Die

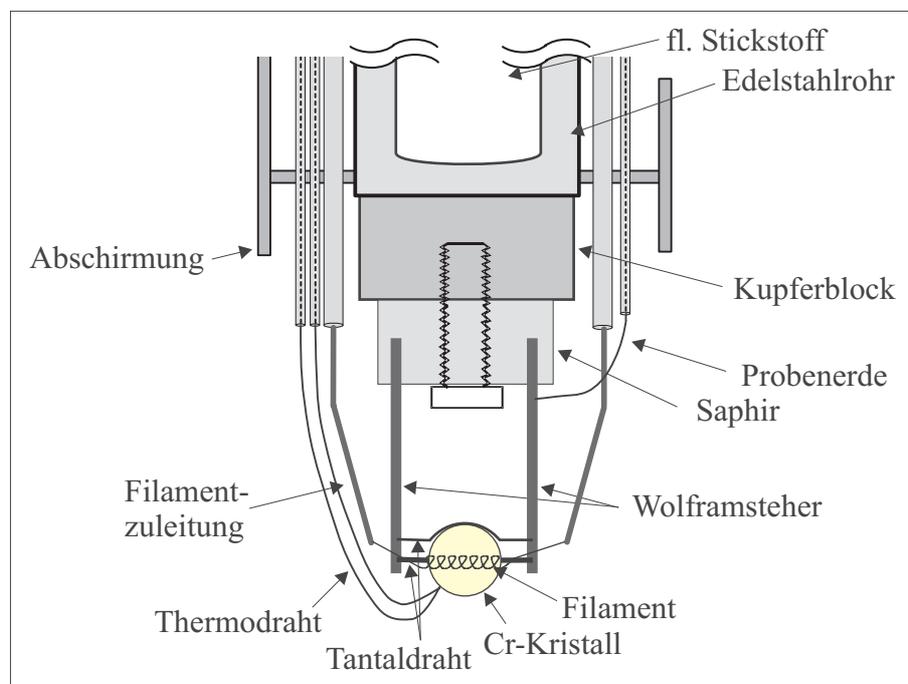


Abbildung 2.2: Probenaufbau

Heizung der Probe erfolgt durch ein Wolframfilament, das sich hinter der Probe befindet. Zusätzlich zur Strahlungsheizung kann durch Anlegen einer positiven Spannung zwischen Probe und Filament Heizung durch austretende Elektronen erfolgen (Elektronenstoßheizung). Zur elektrischen Isolierung der Probe dient dabei ein Saphir, der sich zwischen den Wolframstehern und dem Kühlstab befindet.

2.3 Metallverdampfer

Zur Präparation der Palladiumdeponate wurde ein kommerzieller Verdampfer der Firma Focus (EFM 3T) eingesetzt. Das zu verdampfende Metall, ein 1 mm dicker Draht, befindet sich in einem Rohr und kann durch ein ringförmiges Filament und ein angelegtes Potential von ca. 800 V durch Elektronenbeschuß geheizt werden. Durch eine runde Austrittsöffnung und einer Verschußklappe kann das Metall dann gezielt auf das Substrat aufgebracht werden. Die Bestimmung der Menge des verdampften Materials erfolgt über die Messung des Ionenflusses am Ende des Verdampfungsrohrs und der Verdampfungsdauer, die vorher *ex situ* mit einer Schwingquarzwaage kalibriert wurden. Um zu verhindern, daß diese Ionen auf der Probe Defekte induzieren, wird die Probe während der Bedampfung durch eine geeignete Bremsspannung auf das gleiche Potential gelegt (800 V). Typische Aufdampfzeiten liegen im Bereich von 0,2 bis 2 Å pro Minute.

2.4 Gasdoser

Die beiden in die Apparatur eingebauten Gasdoser dienen der gezielten Belegung der Oberfläche mit Gasmolekülen, ohne das dabei der Hintergrunddruck in der Kammer stark ansteigt. Dies ist vor allem bei den TDS-Messungen von Bedeutung, da die Intensität der gemessenen Desorption teilweise sehr gering ist und ein eventuell noch vorhandener Restdruck des Gases diese überdecken könnte. Besonders bei der Dosierung der Kohlenwasserstoffe hat sich gezeigt, daß es sehr lange dauert, bis der Kammerdruck wieder auf das Ausgangsniveau absinkt. Der Doser in der Präparationskammer besteht aus einer Blende von 20 µm Durchmesser und einem daran angesetzten innen vergoldeten Rohr mit 1 cm Durchmesser. Vor dessen Öffnung kann die Probe bis auf weniger als 1 mm vor dem Rohr positioniert werden, wobei die gesamte Probenoberfläche von dem Rohr abgedeckt wird. Zur Bestimmung der Dosierung liefert die kinetische Gastheorie vereinfacht, daß das Verhältnis des Druckes vor der Blende und des Druckes im Rohrstück gleich dem Verhältnis der Flächen der Blende und des Rohres ist. Für den Gasdoser in der Infrarotmeßzelle konnte diese Art von Doser nicht benutzt werden, da die Meßzelle schlecht einzusehen ist und während der Infrarotmessungen die Probe nicht verdeckt sein sollte. Daher wurde eine andere Konstruktion gewählt, ein sogenannter Cosinus-Emitter, bei der am Ende einer 6 mm Stahlkapillare eine Blende mit 20 µm Durchmesser eingesetzt ist. Diese wird in ca. 10-15 mm Abstand vor der Probe positioniert. Bezeichnet Θ den Winkel zwischen einer beliebigen Raumrichtung zur Flächennormale der Blende, so ist die Menge des austretenden Gases proportional zu $\cos \Theta$ [40]. Im Abstand d von der Blende gilt für den Druck auf der Oberfläche p_0 bei $\Theta = 0$: $p_0/p_v = A_B/(\pi d^2)$, wobei A_B die Fläche der Lochblende ist und p_v der Druck vor der Blende. Wenn die Probe sich nicht zu nahe vor der Blende befindet, ist der Raumwinkel Θ klein und

damit auch die Abweichung vom errechneten Wert.

2.5 Azomethan-Pyrolyse-Quelle

Das im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Azomethan ($\text{CH}_3\text{N}_2\text{CH}_3$) wurde zum einen molekular adsorbiert, wobei die beiden Gasdoser eingesetzt werden konnten. Zum anderen sollte es jedoch auch möglich sein, durch die thermische Zersetzung des Azomethans freie Methylgruppen in der Gasphase zu erzeugen. Zu diesem Zweck wurde ein Quarzrohr ($\varnothing = 5 \text{ mm}$) mit einem Innendurchmesser von 1 mm benutzt, das zum Heizen auf bis 1200 K am vorderen Ende mit einem Wolframfilament umwickelt ist [41]. Die Temperaturmessung erfolgt dabei mit Hilfe eines Ni/CrNi-Thermoelementdrahts, der mit einem Keramikklebstoff auf dem Quarzrohr befestigt ist. Dieses ist am hinteren Ende in eine vitongedichtete Swagelock-Verschraubung eingesetzt, die direkt mit einem Dosierventil verbunden ist. Die elektrischen Durchführungen für Thermoelement und Heizung sind zusammen mit der Pyrolyse-Quelle selber auf einer Linearverschiebung angebracht. Zur Dosierung wird die Probe bis auf ca. 2 cm vor dem beheizbaren Ende des Quarzrohrs positioniert. Durch die Wärmestrahlung des Filaments kommt es zu einer leichten Erwärmung der Probe. Das Azomethan wird an den ca. 850°C heißen Wänden des Quarzrohrs zersetzt. Neben Methylradikalen entstehen dabei auch CH_4 , C_2H_6 und N_2 [41], was bei der späteren Betrachtung der Ergebnisse berücksichtigt werden muß. Ein geringer Teil des Azomethans gelangt dabei auch unzersetzt zur Probenoberfläche.

2.6 Der TDS-Aufbau

Neben dem bereits beschriebenen Gasdoser ist in der Präparationskammer ein Quadrupolmassenspektrometer eingebaut. In diesem werden eintretende Gasmoleküle ionisiert und die entstehenden geladenen Fragmente durch das geeignete Ausrichten eines Quadrupolfeldes nach Massenzahlen selektiert und dann mit einem Channeltron detektiert. Das Spektrometer läßt sich mit Hilfe einer z-Verschiebung vor und zurück bewegen. Zur Messung von Thermodesorptionsspektren ist es erforderlich, nur die Gasmoleküle, die von der Vorderseite des Kristalls desorbieren, zu detektieren. Desorptionen vom Filament, den Stehern oder der Rückseite des Kristalls würden die erhaltenen Spektren verfälschen. Daher befindet sich um das Quadrupolmassenspektrometer herum ein Stahlrohr mit einer Trichteröffnung am Ende. Diese kann zur Messung bis auf weniger als 1 mm vor der Probenoberfläche positioniert werden, so daß nur Gasmoleküle von dort in das Stahlrohr hineingelangen können. Über eine differentielle Pumpleitung zur unteren HREELS-Kammer werden die Gasmoleküle dann abgepumpt.

Die Spektrenaufnahme erfolgt über ein Pascal-Programm, das es erlaubt bis zu 8 verschiedene

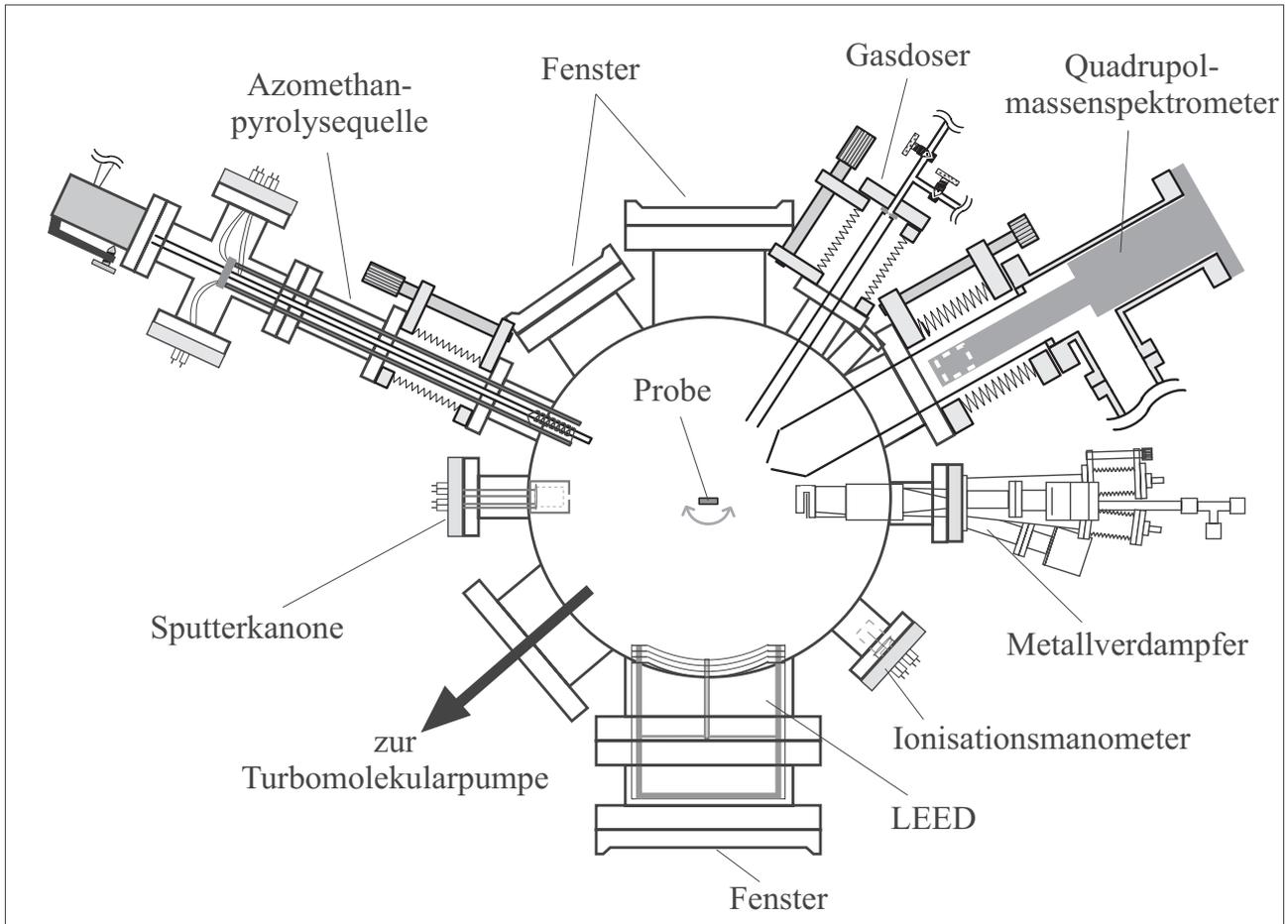


Abbildung 2.3: Aufsicht der Präparationskammer mit Gasdoser und Quadrupolmassenspektrometer zur TDS-Messung

Massen gleichzeitig zu detektieren. Die Heizrate wird durch geeignete Parameter für das Filament und einige Probeläufe ermittelt und abgespeichert. Dabei ist anzumerken, daß keine echte Regelung erfolgt und vor allem zu Beginn des Heizvorgangs die Heizrate von dem ermittelten Mittelwert stark abweichen kann.

2.7 Die LEED-Optik

Die LEED-Optik zur Beugung niederenergetischer Elektronen in der Präparationskammer kann mit Hilfe einer z-Verschiebung in Richtung des Kammerzentrums verschoben werden. Die von einer LaB_6 -Glühkathode erzeugten Elektronen werden mit Hilfe von elektromagnetischen Linsenelementen fokussiert und durch eine Beschleunigungsspannung auf die Probenoberfläche hin beschleunigt. Die von der Probe reflektierten Elektronen werden durch eine Anordnung von 4 halbkugelförmigen

Metallgittern auf einen Fluoreszenzschirm beschleunigt und dort sichtbar gemacht. Das erste Metallgitter liegt auf dem gleichen Potential wie die Probe, so daß die Elektronen zwischen Probe und Gitter im feldfreien Raum fliegen können. Das zweite Gitter dient dazu, unelastisch gestreute Elektronen aufzuhalten. Dies erfolgt durch Anlegen eines Bremspotentials, das knapp unter der Primärelektronenenergie liegt. Das dritte Gitter auf dem gleichen Potential dient zusammen mit einem vierten Gitter, das auf Erdpotential liegt, der Abschirmung der Beschleunigungsspannung des Leuchtschirms, die zwischen 5 und 6 kV liegt. Der Leuchtschirm wird durch ein Sichtfenster von hinten beobachtet, und die Beugungsbilder können mit einem Fotoapparat aufgenommen werden.

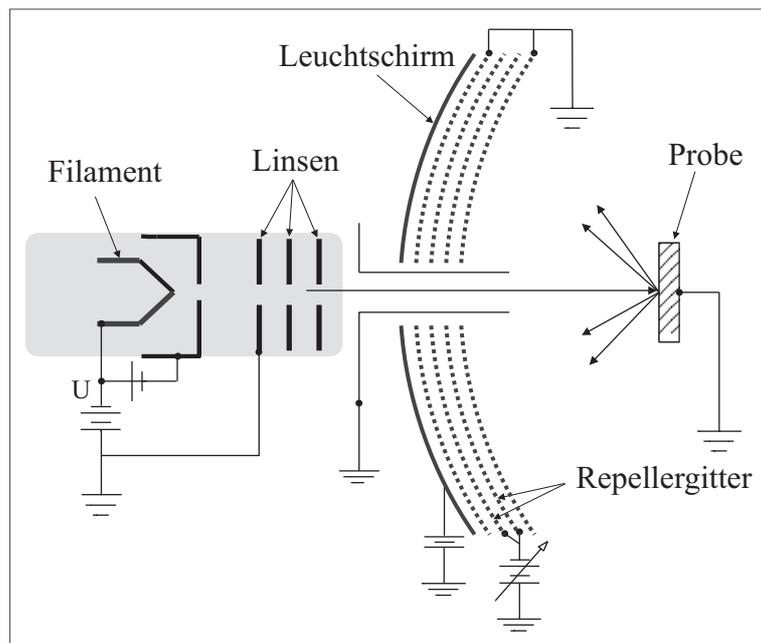


Abbildung 2.4: Schematische Ansicht des Aufbaus der LEED-Optik

Neben der Anwendung als LEED kann die Optik auch für die Auger-Elektronenspektroskopie benutzt werden. Die Elektronenkanone liefert dabei die anregenden Elektronen und die Gitteroptik wird als elektrostatischer Abbremsfeld-Gittersystemanalysator (Retarding Field Analyzer, RFA) zur Detektion der mit 3 kV sehr energiereichen Elektronen eingesetzt. Mit Hilfe einer speziellen Elektronik wird das Augersignal dann in zweiter Ableitung der Signalintensität nach der Energie mit einem Lock-In Verstärker gemessen [1].

2.8 Das Elektronenenergieverlustspektrometer

Bei dem Elektronenenergieverlustspektrometer handelt es sich um ein kommerzielles Gerät der Firma Specs Delta 0.5. Es basiert auf einer Entwicklung der Arbeitsgruppe von Ibach [42, 43]. Die

Elektronen werden nachdem sie aus einer LaB_6 -Kathode emittiert wurden über ein System aus drei Linsen auf den Eintrittsspalt des Vormonochromators fokussiert. Die Halbwertsbreite beträgt dabei ~ 100 meV. Nach dem Verlassen des zylindrischen Vormonochromators liegt die Halbwertsbreite bei einigen 10 meV und wird im ebenfalls zylindrischen Hauptmonochromator auf 0,5 bis 10 meV minimiert. Dieser Wert ist abhängig von den Spreizspannungen, die zwischen den Innen- und Außenwänden von Vor- und Hauptmonochromator anliegen. Anschließend wird der Elektronenstrahl mit Hilfe von zwei elektrostatischen Linsen auf die sich in der Streukammer befindenden Probe fokussiert. Die Probe, sowie die gesamte Streukammer liegen auf einem definierten Potential, so daß die Elektronen auf eine bestimmte Energie E_0 beschleunigt werden. Damit die Elektronen auf ihrer Bahn nicht durch Inhomogenitäten des elektrischen Feldes beeinflusst werden, was Auflösung und Fluß stark stören würde, ist die gesamte Oberfläche der Streukammer, sowie auch des restlichen Spektrometers graphitisiert. Die an der Probe anliegende Spannung muß im Regelfall noch um die Austrittsarbeit zum Graphit angepaßt werden um die Streukammer möglichst feldfrei zu halten. Nach der Reflexion an der Probenoberfläche werden die Elektronen durch zwei elektrostatische Linsen auf den Eintrittsspalt des zylindrischen Analysators fokussiert. Danach wird der Elektronenstrahl mit drei

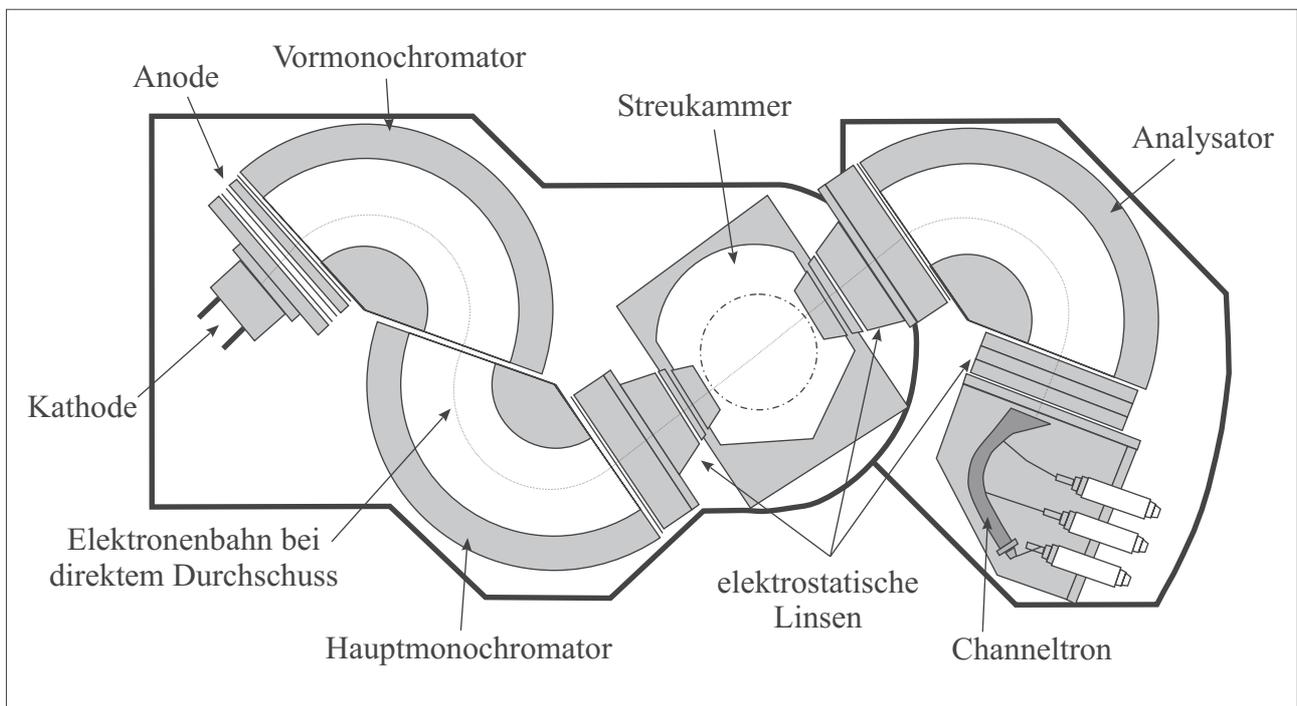


Abbildung 2.5: Aufbau des HREELS-Spektrometers. Die dargestellte Anordnung zeigt den Aufbau des Spektrometers für den direkten Durchschuß der Elektronen. Wird die Probe in die Streukammer gebracht, muß der Analysator, der auf einer drehbaren Platte befestigt ist, um 50° gedreht werden. Der Ein- und Ausfallswinkel der Elektronen auf der Probe beträgt dann 65° .

weiteren Linsen auf das Channeltron gebündelt, wo das Signal kaskadenförmig verstärkt wird und über eine Elektronik mit angeschlossenem Computer dargestellt werden kann.

Die von Ibach [43] berechnete theoretische Auflösung des Spektrometers liegt bei 0,3 meV. In der Praxis konnten im direkten Durchschuß 0,5 meV erreicht werden. Für die Messungen an realen Proben jedoch liegen die Auflösungen bestenfalls bei ~ 1 meV. Neben den elektrostatischen Eigenschaften des Probenaufbaus und den damit verbundenen eventuellen Inhomogenitäten des elektrischen Feldes in der Streukammer hat auch die Probenoberfläche selber einen starken Einfluß auf die Auflösung: Ist die Oberfläche nicht glatt, so leidet die Homogenität des reflektierten Elektronenstrahls. Große Probleme können bei Isolatoroberflächen auch Aufladungseffekte verursachen, die im schlimmsten Fall zu einer kompletten Auslöschung der Intensität führen können. Da die Zählrate der Elektronen genügend hoch sein muß, um in einem sinnvollen Zeitrahmen die Spektren aufnehmen zu können, muß also ein Kompromiß zwischen Auflösung und Zählrate gefunden werden. Im Falle der Messungen an der reinen Cr_2O_3 (0001)-Oberfläche betrug die Auflösung meistens zwischen 2 und 3 meV ($16\text{-}25\text{ cm}^{-1}$) bei einer Zählrate von $2\text{--}4 \cdot 10^5$ counts/s. Bei den Untersuchungen von Adsorbaten verschlechterte sich die Zählrate mehr oder weniger stark, abhängig von der Art des Adsorbats. Die Deposition von Palladium hingegen führte zu erheblichen Einbußen an Auflösung und Intensität.

2.9 Das Infrarotspektrometer

Für die Ankopplung des FTIR-Spektrometers (Mattson,RS 1) an die UHV-Apparatur wurden das Michelson-Interferometer und der Detektor getrennt in zwei Edelstahlkammern eingebaut. Die Elektronik des Spektrometers wurde außerhalb in einem separaten Gehäuse untergebracht. Die Interferometerkammer und die Detektorkammer sind an die UHV-Kammer über vitongedichtete KBr-Fenster angekoppelt. Um störende Absorptionsbanden von atmosphärischem Kohlendioxid und Wasser zu vermeiden, wird die Interferometerkammer mit einer Drehschieberpumpe auf etwa $7 \cdot 10^{-3}$ mbar abgepumpt. Die Detektorkammer wird nicht gepumpt, da beim Einkühlen des MCT-Detektors mit flüssigem Stickstoff Eisbildung auf dem Fenster vor dem Detektorkristall nicht vollständig vermieden werden kann. Stattdessen wird die Detektorkammer mit einem konstanten Stickstoffstrom gespült. Als Strahlungsquelle für das infrarote Licht dient ein Globar, ein Silicium-Carbid-Stift, der elektrisch auf etwa 1400 K geheizt wird. Die von dem Globar emittierte Infrarotstrahlung wird mit zwei Spiegeln (S1,S2) gebündelt und auf die Iris fokussiert. Die Strahlung, die aus der Iris austritt, wird mit Hilfe eines Parabolspiegels parallelisiert und in das Interferometer eingekoppelt.

Nach Verlassen des Interferometers wird der Infrarotstrahl mit einem Parabolspiegel (S4) durch ein IR-durchlässiges Kaliumbromidfenster auf die im UHV befindliche Probe fokussiert. Der mittlere Einfallswinkel beträgt dabei ca. 85° zur Oberflächennormale des Probenkristalls. Nach Reflexion an

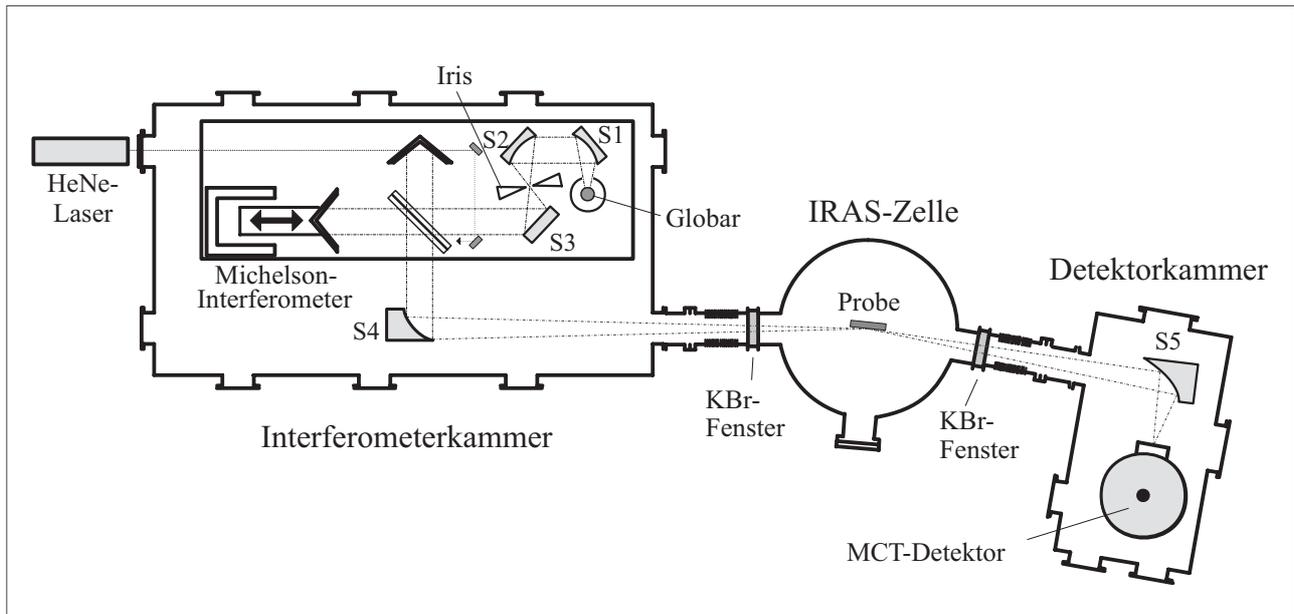


Abbildung 2.6: Aufbau des Infrarot-Spektrometers mit optischem Strahlengang

der Probe tritt der Strahl wieder durch ein Kaliumbromidfenster aus dem UHV heraus und wird durch einen Ellipsoidspiegel auf das Detektorelement des MCT-Detektors fokussiert.

Bei dem Detektor handelt es sich um einen MCT-Quantendetektor. Die Detektion der Infrarotstrahlung erfolgt dabei durch einen Quecksilber(Mercury)-Cadmium-Tellurid-Kristall. Durch auftreffende Photonen werden Elektronen aus dem Valenzband des Halbleiterkristalls in das Leitungsband angehoben. Daraus resultiert eine veränderte elektrische Leitfähigkeit, die dann gemessen werden kann.

Das aufgenommene Interferogramm wird dann durch eine Fouriertransformation in ein Spektrum umgewandelt. Bei der Messung der Infrarotstrahlung wird immer die gesamte Charakteristik der Strahlungsquelle und der optischen Komponenten detektiert. Um die vergleichsweise intensitätsschwachen Schwingungen von Adsorbaten auf der Probenoberfläche darunter erkennen zu können, ist es immer notwendig, zwei Messungen durchzuführen. Zunächst wird ein „Hintergrundspektrum“ der reinen Oberfläche benötigt. Nach der Adsorption des zu untersuchenden Gases wird ein zweites Spektrum aufgenommen. Durch Division des erhaltenen Spektrums durch das Hintergrundspektrum erhält man als Quotient die Änderung der Reflektivität der Oberfläche, die sich in den Absorptionsbanden der Adsorbate widerspiegelt.

Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Spektren wurden mit einer spektralen Auflösung von 2 cm^{-1} aufgenommen. Für jedes Spektrum und auch Hintergrundspektrum wurden 500 einzelne Interferogramme vor der Fouriertransformation aufaddiert.

Kapitel 3

Das Substrat: Cr_2O_3 (0001)/Cr(110)

3.1 Präparation des Oxidfilms

Die Präparation des dünnen Oxidfilms erfolgte auf einem Chromeinkristall. Dieser wurde in (110)-Orientierung auf $< 0.5^\circ$ von einem Stab geschnitten und anschließend mechanisch poliert. Nach dem Einbau in die UHV-Kammer muß der Kristall zunächst mehrere Wochen kontinuierlich durch Argon-Ionen-Beschuß (Sputtern) gereinigt werden ($E_0 = 500 \text{ V}$, $I = 4 \mu\text{A}$), da er zu Beginn eine hohe Kontamination durch Stickstoff enthält. Während dieses Vorgangs wird der Kristall nach einigen Tagen auf ca. 800 K geheizt. Diese Prozedur ist erforderlich, da der Stickstoff im Kristall gelöst ist und an die Oberfläche nachdiffundiert. Ist die Stickstoffkonzentration erst einmal genügend gesunken, so muß der Kristall zur Neupräparation der Oberfläche nur etwa 4-6 Stunden mit Argon-Ionen beschossen werden. Anschließend wird die Oberfläche oxidiert. Dazu wird der Kristall bei einem Sauerstoffpartialdruck von $6 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$ stufenweise in 8 Minuten von Raumtemperatur auf 800 K hochgeheizt. Nach Abpumpen des Sauerstoffs wird der Kristall kurz auf 1000 K geheizt, um den Oxidfilm zu ordnen.

3.2 Struktur der Oberfläche

Chromoxid besitzt rhomboedrische Korundstruktur (Raumgruppe $R\bar{3}c$), mit hexagonal dichtgepackten Lagen von Sauerstoffionen. Zwei Drittel der Oktaederlücken dazwischen sind mit Chromionen besetzt [44]. In Richtung der (0001)-Fläche wechseln sich die Sauerstofflagen und Chromlagen einander ab. Das hexagonale Gitter der Sauerstoffionen ist dabei leicht verzerrt. Die Chromionen haben daher unterschiedliche Oktaederlücken zur Verfügung und ihre hexagonale Anordnung ist sesselförmig, ähnlich der des Cyclohexans. Die Schichtfolge im Chromoxid würde bei einem hy-

pothetischen Schnitt entlang der (0001)-Achse zwischen den Chrom- und Sauerstoffionen zu einer Terminierung führen, die elektrostatisch instabil ist (siehe Abbildung 3.1a). In Abhängigkeit der Zahl der Doppelschichten und der dadurch entstehenden Dipolmomente entlang der Oberflächennormale würde das Oberflächenpotential divergieren; der Kristall wäre wie ein Kondensator aufgeladen [45]. Die erforderliche Stabilisierung einer solchen Oberfläche kann über verschiedene Wege erfolgen. Neben Rekonstruktionsprozessen, den Ladungsausgleich durch ionische Adsorbate oder die partielle Reduktion/Oxidation von Oberflächenionen, kann die Reduktion der Zahl der terminierenden Ionen eine solche Oberfläche stabilisieren.

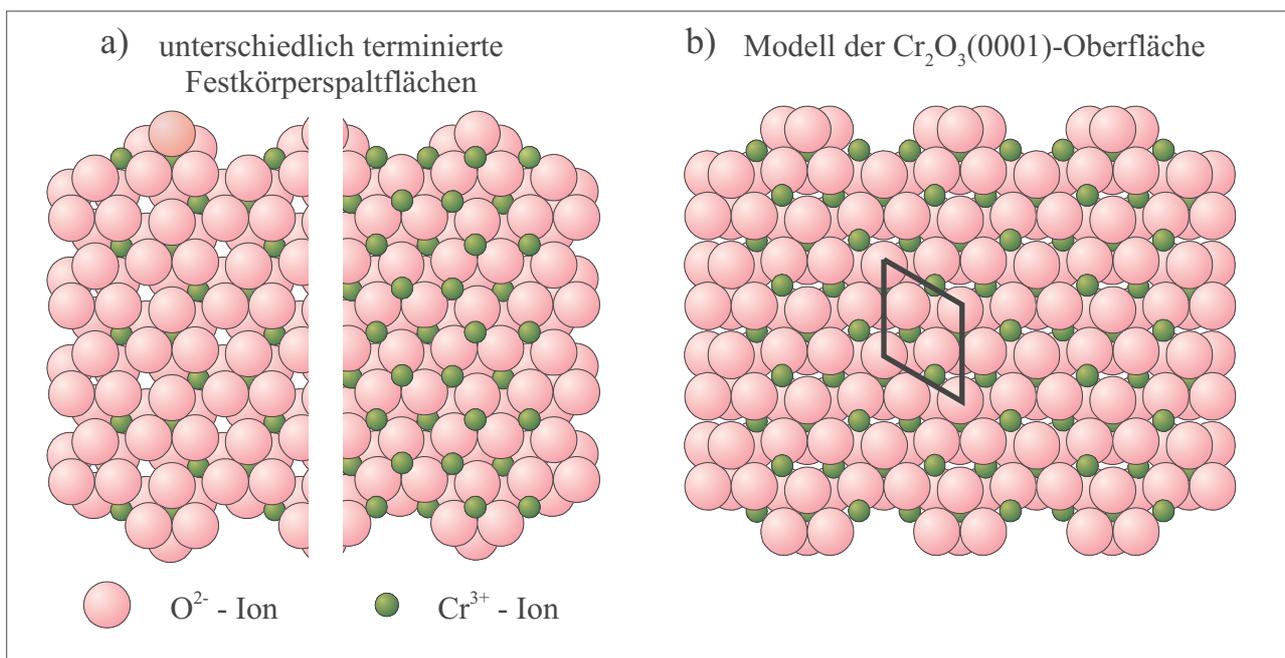


Abbildung 3.1: a) Chrom- bzw. Sauerstoff-terminierte $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche, wie man sie beim hypothetischen Spalten zwischen den Schichten erhalten würde. b) Modell der $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)/\text{Cr}(110)$ -Oberfläche. Die Hälfte der Cr^{3+} -Ionen der obersten Lage fehlt.

Im Falle des $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)/\text{Cr}(110)$ -Films läßt sich eine stabile Oberfläche durch einen hypothetischen Schnitt durch das Inversionszentrum der Anordnung der Chromionen erzeugen. Die entstehende Oberfläche ist nur mit der Hälfte der Chromionen terminiert, was zu einem Ausgleich der Ladung führt [45]. Das in Abbildung 3.1b dargestellte Modell konnte durch verschiedene spektroskopische Methoden und Modellrechnungen bestätigt werden. Die Gitterkonstanten des Oxidfilms entsprechen dabei bis auf 1% denen des Volumenkristalls [44, 46, 47]. Eine LEED I(V)-Analyse und eine anschließende molekulardynamische Simulation ergab, daß die Oberfläche neben der Halbterminierung mit Chromionen zusätzlich noch durch eine Relaxation der Lagenabstände stabilisiert wird, wie in Abbildung 3.2 dargestellt ist [48, 49].

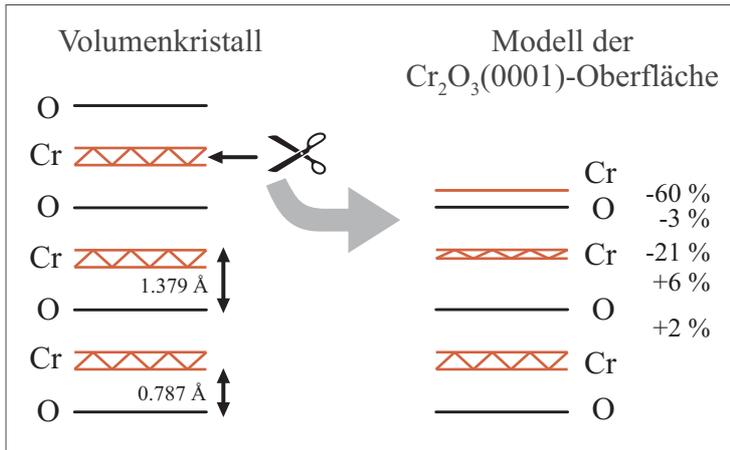


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des Schnittes durch den Volumenkristall mit Angabe der Änderung der Lagenabstände [48, 49]

Die Untersuchungen der elektronischen Struktur ergaben, daß die Chromionen an der Oberfläche nur zweifach positiv geladen sind [50]. Die Ladung der Sauerstoffionen ist auf -1,7 reduziert. Die Dicke des Films konnte durch XPS-Messungen zu 30-50 Å abgeschätzt werden [51].

Angesichts der starken Relaxation der Oberfläche ist die Abhängigkeit der Struktur vom Sauerstoffpartialdruck zu beachten. Bereits beim Erwärmen der Oberfläche mit molekular adsorbiertem Sauerstoff auf 500 K werden die Oberflächen-Chromionen durch dessen Dissoziation mit Sauerstoff abgesättigt (Bildung von Chromylgruppen) [52]. Im Gegensatz zur Chrom-terminierten Oberfläche zeichnet sich diese durch wesentlich schwächere Wechselwirkung mit Adsorbaten aus [15, 52].

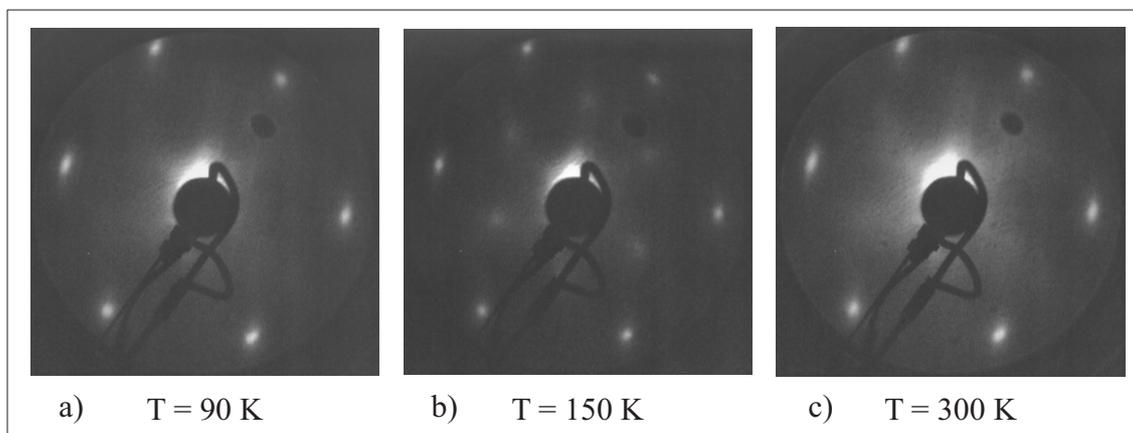


Abbildung 3.3: LEED-Aufnahmen der $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche aufgenommen mit einer Primärenergie von 25 eV bei a) 90 K b) 150 K und c) 300 K

Noch ungeklärt ist das temperaturabhängige Auftreten einer Überstruktur im Beugungsbild. Abbildung 3.3 zeigt LEED-Aufnahmen der Oberfläche bei drei verschiedenen Temperaturen. Bei 150 K ist eine schwache $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$ Überstruktur zu erkennen, die bei Raumtemperatur in eine diffuse hexagonal um den $(0,0)$ -Reflex verteilte Struktur übergeht. Die Intensität der Überstruktur-Reflexe

stammt aus den (1×1) -Reflexen der Hauptstruktur. Jedoch besitzen sie nur etwa 1 % von deren Intensität [48,49,53]. Adsorbate, wie CO , NO oder O_2 unterdrücken diese Überstruktur. Eine Erklärung sind zwei verschiedene Phasenübergänge an der Oberfläche, ein Ordnungs-Ordnungs-Übergang bei 150 K und ein Ordnungs-Unordnungs-Übergang bei 300 K. Als Ursache wird eine Umverteilung der Chromionen an der Oberfläche angenommen, die zu einer Vergrößerung der Elementarzelle führt [53]. Nicht auszuschließen ist auch ein magnetischer Phasenübergang der Oberflächenchromionen [54].

3.3 Hydroxylierung des Films

Eine fundamentale Frage bei der Untersuchung der katalytischen Aktivität von Oxidoberflächen ist der Einfluß von Hydroxylgruppen. Im Gegensatz zu den im Ultrahochvakuum untersuchten Proben, zeichnen sich reale Katalysatoren produktionsbedingt durch die Anwesenheit von mehr oder weniger vielen Hydroxylgruppen aus [55]. Da der untersuchte Cr_2O_3 (0001)-Film nur ein Modellsystem repräsentiert, stellt sich die Frage, inwieweit es möglich ist, Hydroxylgruppen zu erzeugen, und welcher Natur diese sind. In früheren Untersuchungen wurde festgestellt, daß sich der Film durch die Reaktion mit H_2O hydroxylieren läßt, jedoch war unklar, ob für diese Reaktion eventuell die zur Untersuchung verwendeten Photonen verantwortlich sind [56]. Daher wurde auch im Rahmen dieser Arbeit die Adsorption von Wasser untersucht.

Anzumerken ist hier, daß diese Experimente zum Abschluß der Arbeit durchgeführt wurden. Die wiederholte Deposition von Palladium und die anschließende Neupräparation der Oberfläche hat im Laufe der Zyklen dazu geführt, daß die Oberfläche nicht mehr so perfekt wird, wie zu Beginn. Dies zeigt sich in der verminderten erreichbaren Auflösung bei der HREEL-Spektroskopie, die von 16 auf 25 cm^{-1} sank.

Die Handhabung von Wasser im Ultrahochvakuum erwies sich als etwas problematisch. Da sich Wasser nur sehr schlecht abpumpen läßt, wurde für die Experimente der in Kapitel 2.4 beschriebene Gasdoser eingesetzt. Dabei stellte sich heraus, daß bei der Dosierung eine Totzeit auftrat. Scheinbar wurden zuerst die Wände des Dosers gesättigt, obwohl diese vergoldet und damit inert sein sollten. Eventuell setzte sich aber auch die Lochblende zu, daher wurden im weiteren Verlauf geringere Vordrücke aber dafür längere Dosierungszeiten verwendet. Die absoluten Gasdosen sind aber wahrscheinlich fehlerbehaftet.

Abbildung 3.4 zeigt die Thermodesorptionsspektren der Masse 18 unterschiedlicher Mengen H_2O adsorbiert auf der Cr_2O_3 (0001)-Oberfläche. Im Bereich oberhalb 300 K sind zwei Desorptionssignale bei 320 und 370 K zu erkennen, die ab etwa 7 L abgesättigt sind. Die Desorptionsenergien lassen sich

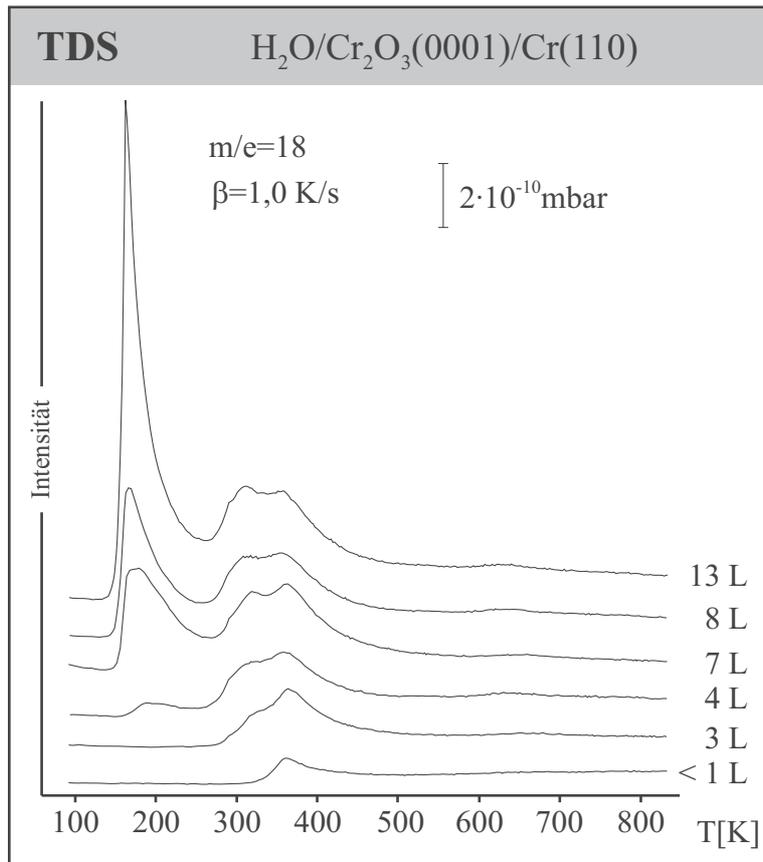


Abbildung 3.4: Thermodesorptionspektren von verschiedenen Mengen H₂O adsorbiert bei 90 K auf einer Cr₂O₃ (0001)/Cr(110)-Oberfläche.

für diese beiden Spezies nach Redhead zu 85 bzw. 99 kJ/mol abschätzen [19]. Zusätzlich erscheint bei ca. 170 K ein Signal, das der Desorption aus einer Eis-Multilage zugeordnet und daher nicht abgesättigt werden kann. In dessen Schulter ist noch eine weitere Desorption bei etwa 220 K zu sehen. Bei ca. 630 K ist noch ein weiteres sehr schwaches Signal zu erkennen ($E_{\text{des}}=171$ kJ/mol).

Aus der Detektion von Wasser im Massenspektrometer läßt sich noch keine Aussage darüber machen, ob die Spezies auf der Oberfläche molekulares Wasser oder OH-Gruppen sind, da diese bei der Desorption zu H₂O rekombinieren. In der kalorimetrischen Untersuchung der Wasseradsorption auf Cr₂O₃-Pulver wurde die anfänglich hohe Adsorptionsenergie von 160 kJ/mol der dissoziativen Adsorption von Wasser, also der Bildung von Hydroxylgruppen zugeschrieben [57]. Die Verringerung der Adsorptionsenergie mit steigender Wasser-Bedeckung auf etwa 60 kJ/mol wird dann durch die molekulare Adsorption von Wasser auf der hydroxylierten Oberfläche erklärt. Inwieweit sich diese Ergebnisse und Interpretation jedoch auf die Messungen am Cr₂O₃ (0001)-Film übertragen lassen ist aufgrund der unbekanntenen Struktur des Pulvers fraglich. In einer theoretischen Untersuchung zur Wechselwirkung von Wasser mit der Cr₂O₃ (0001)-Oberfläche ergab sich kein entscheidender energetischer Unterschied zwischen molekularer und dissoziativer Adsorption [58]. Die intermolekulare Wechselwirkung zwischen den adsorbierten Wassermolekülen bewirkt jedoch eine Absenkung der Adsorptionsenergie, da die Oberfläche durch einen Ladungstransfer vom H₂O zur Oberfläche dest-

bilisiert wird [58]. Dieser Effekt ist stärker, wenn das Wasser in dissoziierter Form vorliegt. Allerdings ist die Dissoziation von Wasser an Sauerstofffehlstellen nur dann energetisch bevorzugt, wenn die experimentell ermittelte Geometrie der Oberfläche zugrunde gelegt wird [56,58].

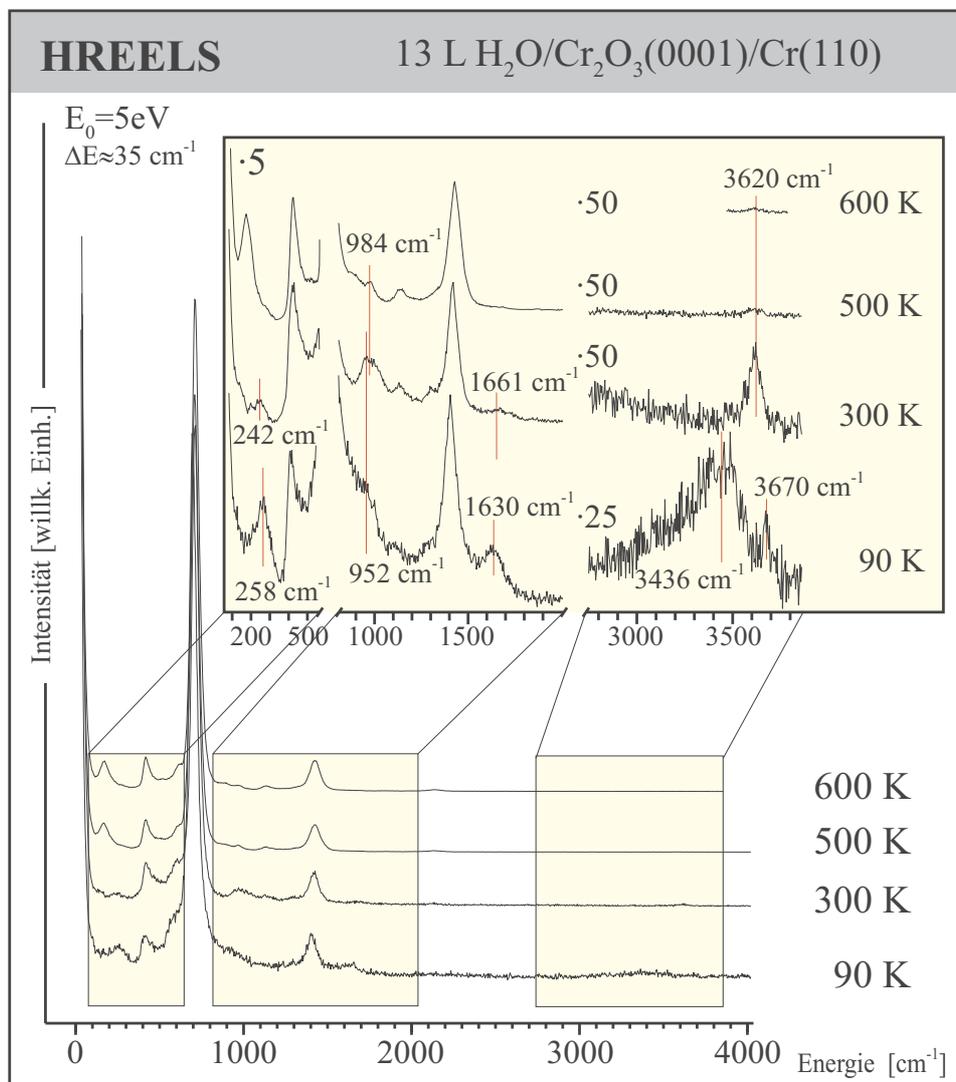


Abbildung 3.5: HREEL-Spektren von 13 L H_2O adsorbiert bei 90 K auf $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)/\text{Cr}(110)$, die auf die angegebenen Temperaturen geheizt wurde. Die einzelnen Spektren wurden auf die Intensität des elastischen Signals normiert.

ARUPS-Messungen der Wasser-Adsorption auf der $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche zeigten, daß das Wasser bei 300 K nur in dissoziierter Form vorliegt [56]. Da sich die Intensität der Bande durch Bestrahlung mit Licht vergrößern ließ, wurde vermutet, daß die Dissoziation nur an Defekten stattfindet. Nur wenn die wasserbedeckte Oberfläche bei 90 K mit UV-Licht bestrahlt wird, dissoziiert das Wasser auch auf regulären Adsorptionsplätzen. Die molekulare Wasserspezies desorbiert bei 220 K. Dieses Ergebnis korreliert mit dem Desorptionssignal bei etwa 220 K, das somit molekular adsorbier-

tem Wasser zugeordnet werden kann. Eventuell handelt es sich aber auch um die Desorption aus der zweiten Lage. Die Wassermoleküle, die in Wechselwirkung mit OH-Gruppen treten, könnten über Wasserstoffbrückenbindungen eine etwas stärkere Bindung an die Oberfläche aufweisen [59, 60].

In einer Untersuchung an einer mit Molekularstrahlepitaxie erzeugten α - Cr_2O_3 (0001)-Oberfläche wurden die TDS-Signale bei 295 K molekular adsorbiertem Wasser und bei 345 K der rekombinativen Desorption von OH-Gruppen zugeordnet [59]. Diese Interpretation stützt sich dabei auf zusätzliche XPS- und HREELS-Untersuchungen. Danach bilden sich nach Wasseradsorption gepaarte OH-Gruppen aus einer terminalen und einer verbrückten Spezies. Letztere ist über eine Wasserstoffbrückenbindung an die andere OH-Gruppe gebunden, woraus eine ungewöhnlich niedrige OH-Streckschwingungsfrequenz von 2885 cm^{-1} resultiert [59].

Daher wurde auch die Adsorption von Wasser auf der Cr_2O_3 (0001)-Oberfläche schwingungsspektroskopisch untersucht. Anhand der Frequenz der OH-Schwingung, sowie der unterschiedlichen Biegeschwingungen von molekularem Wasser und adsorbierten OH-Gruppen kann Aufschluß über die Art der vorliegenden Spezies gewonnen werden [61]. Abbildung 3.5 zeigt die HREEL-Spektren einer Multilage Wasser auf Cr_2O_3 (0001). Im untersten Spektrum sind neben den sehr intensiven Phononen (siehe Kapitel 4) die typischen Absorptionsbanden von Eis zu erkennen.

Schwingung	Symbol	H_2O_g [cm^{-1}]	H_2O_s [cm^{-1}]	$\text{H}_2\text{O}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ (0001) [cm^{-1}]
Streckschwingung asymmetrisch	$\nu_a(\text{OH})$	3756	3400	3436
	$\nu_s(\text{OH})$	3657	3220	breit
Deformation	$\delta(\text{HOH})$	1595	1620	1630
frustrierte Rotation	$\text{R}_{x,y,z}$	-	400-1050	*
frustrierte Translation	T_z	-	0-300	258

Tabelle 3.1: Vergleich der beobachteten Schwingungsfrequenzen von adsorbiertem Wasser mit denen von gasförmigem und festem H_2O [62]. * Das intensivste Phonon überdeckt den in Frage kommenden Bereich.

Die Absorptionsbande bei 3670 cm^{-1} entstammt „freien“ OH-Gruppen, die nicht über Wasserstoffbrückenbindungen mit anderen Wassermolekülen wechselwirken. Sie ragen an der Oberfläche aus der Eisschicht heraus [63]. Wird nun die Probe auf 300 K geheizt, so desorbiert die Wasser-Multilage. Im Spektrum ist dann im Bereich der OH-Streckschwingung nur noch eine Bande bei 3620 cm^{-1} zu sehen, die relativ schmal ist. Dieses spricht für die Dissoziation des Wassers. Die Frequenz liegt im Bereich, der für Hydroxylgruppen auf Oxidoberflächen zu erwarten ist [64]. Zusätzlich sind bei 242 und 952 cm^{-1} zwei Energieverluste zu erkennen, die vom Wasser induziert werden. Der Verlust bei

1661 cm^{-1} im Bereich einer $\delta(\text{HOH})$ -Schwingung kann nicht eindeutig einer solchen zugeordnet werden, da der Verlust auch eine Kombination des intensivsten Phonons und der Verluste bei ca. 952 oder 984 cm^{-1} sein könnte. Die Bande bei 952 cm^{-1} kann der $\delta(\text{CrOH})$ -Schwingung einer Hydroxylgruppe zugeordnet werden [65]. Allerdings liegt die Frequenz nahe der Schwingung der Chromylgruppen, die sich im Laufe der Zeit oder durch leichtes Heizen der Probe ausbilden [52]. Dieses ist durch das Signal bei 984 cm^{-1} gekennzeichnet, das sich beim Heizen entwickelt. Die Bande bei 258 cm^{-1} bei der Multilage wird im Falle von reinem Eis einer frustrierten Translation zugeordnet und ist ebenfalls bei der Wasseradsorption auf Einkristalloberflächen zu beobachten [66,67]. Nach der Desorption der Multilage ist in diesem Bereich ebenfalls ein Signal bei 242 cm^{-1} zu beobachten. Die Zuordnung ist aber nicht mehr eindeutig. In einigen Studien wird weiterhin von einer frustrierten Translation gesprochen, in anderen eine Substrat- H_2O -Schwingung diskutiert [66, 67]. Eventuell handelt es sich also auch um eine Cr-OH- oder Cr- H_2O -Streckschwingung. Allerdings könnte es sich auch um ein Oberflächenphonon handeln, wie es auch auf der reinen Oberfläche bei 172 cm^{-1} beobachtet wurde (siehe Kapitel 4). Wird D_2O anstatt H_2O auf der Oberfläche adsorbiert, so wird die Frequenz der OH-Streckschwingung auf 2670 cm^{-1} verschoben (Abbildung 3.6). Die Änderung der Frequenz liegt mit $\nu(\text{OH})/\nu(\text{OD})=1,36$ im erwarteten Bereich für einen H/D-Austausch, wenn eine Kopplung mit anderen Moden vernachlässigt wird und die Kraftkonstanten der beiden Schwingungen als gleich angenommen werden. Aus dem Modell des harmonischen Oszillators ergibt sich dann, daß die Frequenzverschiebung $\sqrt{\mu_{\text{OD}}/\mu_{\text{OH}}}=1,37$ ist. Der Energieverlust bei 234 cm^{-1} weist nur eine sehr geringe Verschiebung von 8 cm^{-1} auf. Anhand dessen kann nicht eindeutig geklärt werden, ob es sich um eine Substrat-OH-Schwingung oder um eine Substrat- H_2O -Schwingung handelt, da hier der Isotopeneffekt aufgrund der größeren reduzierten Massen nur sehr gering ist und der gemessene Unterschied mit $3,3\%$ zwischen den zu erwartenden Werten von $2,9$ und $5,4\%$ liegt.

Im Bereich um 2900 cm^{-1} , in dem bei Henderson et al. verbrückte OH-Gruppen identifiziert wer-

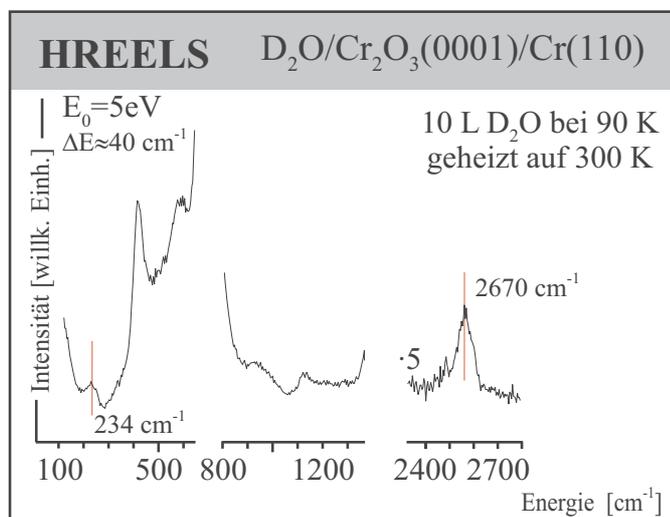


Abbildung 3.6: Teilbereich-HREEL-Spektrum von $10\text{ L D}_2\text{O}$ adsorbiert auf einer $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)/\text{Cr}(110)$ -Oberfläche und geheizt auf 300 K .

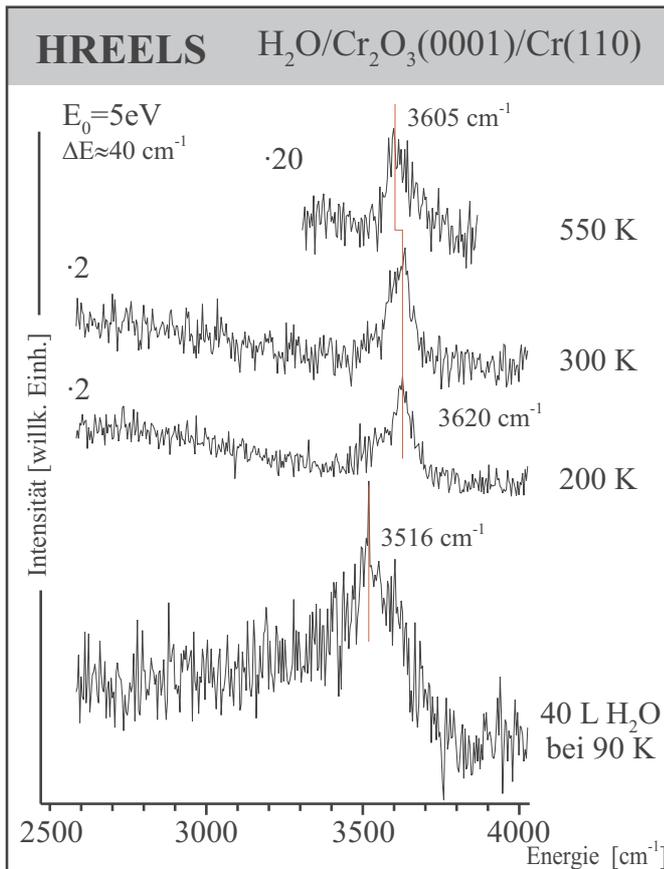


Abbildung 3.7: Teilbereich-HREEL-Spektren von 40 L H_2O adsorbiert auf einer $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)/\text{Cr}(110)$ -Oberfläche und geheizt auf die angegebenen Temperaturen.

den [59], kann keine Bande festgestellt werden (siehe Abbildung 3.7). Dieses mag zum einen daran liegen, daß die Sensitivität der Messung nicht ausreichend ist, oder aber diese Spezies ist nicht vorhanden. Letzteres scheint aber wahrscheinlicher, da die Intensität der beiden verschiedenen OH-Spezies bei Henderson et al. ähnlich groß ist [59].

Nach dem Aufheizen der wasserbedeckten Oberfläche auf 550 K ist im HREEL-Spektrum in Abbildung 3.7 noch eine kleine Bande zu erkennen, die leicht zu geringerer Energie verschoben ist. Diese Bande läßt sich mit der Wasserdesorption in den TD-Spektren bei ca. 630 K korrelieren. Eventuell handelt es sich dabei um OH-Gruppen, die an Defektplätzen adsorbiert sind.

3.3.1 Dissoziation an regulären oder Defektplätzen?

Es bleibt jedoch noch die Frage zu klären, ob die komplette Oberfläche mit OH-Gruppen bedeckt ist, oder ob nur Defektplätze für die Dissoziation verantwortlich sind. Die geringe Intensität der OH-Streckschwingung, sowie die im Vergleich mit CO sehr kleinen Signalfächen in den Thermo-desorptionsspektren bedürfen weiterer Klärung. Die für die Hydroxylbildung charakteristische OH-Streckschwingung konnte infrarotspektroskopisch nur in Ausnahmefällen detektiert werden. Es war dabei nicht klar, welches die entscheidenden Parameter bei der Präparation waren, die diese Unter-

schiede hervorriefen. Eventuell ist nur die Dichte der Defekte für die Dissoziation ausschlaggebend. Auch könnte es sein, daß die Elektronen bei der HREEL-Spektroskopie die Dissoziation auslösen, obwohl deren Energie sehr gering ist. Schon bei ARUPS-Messungen ist vermutet worden, daß das Wasser nur an Defekten dissoziiert [56]. Mit Hilfe der Koadsorption von Wasser sowie der genau untersuchten Adsorbate Sauerstoff und CO soll im folgenden versucht werden, darüber Aufschluß zu geben.

Wird auf der Oberfläche Sauerstoff adsorbiert und dann auf 550 K aufgeheizt, so dissoziiert der Sauerstoff, und es bilden sich charakteristische Chromylgruppen, bei denen jeweils ein Sauerstoffatom an ein Oberflächenchromion doppelt gebunden ist [52]. Abbildung 3.8 zeigt die Thermodesorptionsspektren von H_2O einer Sauerstoff-terminierten Oberfläche. Der Vergleich mit der H_2O -Adsorption auf der reinen Cr_2O_3 (0001)-Oberfläche zeigt, daß beide Desorptionssignale auf weniger als 20 % der ursprünglichen Intensität reduziert werden. Der Sauerstoff scheint eine Chemisorption und Dissoziation des Wassers zu verhindern. Dabei sieht es so aus, als ob das Signal bei höherer Temperatur stärker beeinflusst wird. Dieses steht in Übereinstimmung mit den Untersuchungen von Henderson et al. [59]. Das HREEL-Spektrum der so vorbehandelten Probe ist in Abbildung 3.9 b zu sehen. Hier ist im Bereich der OH-Streckschwingung ein Unterschied zur Adsorption auf der reinen Cr_2O_3 -Oberfläche zu erkennen. Die Intensität der OH-Streckschwingung ist um etwa 30 % geschwächt. Dies ist weniger als anhand der TDS-Messungen zu erwarten war. Das zusätzliche Signal bei 984 cm^{-1} wird durch die Chromylschwingung hervorgerufen [52].

Desweiteren wurde auch noch die Adsorption auf einer kurzzeitig mit Argon-Ionen beschosse-

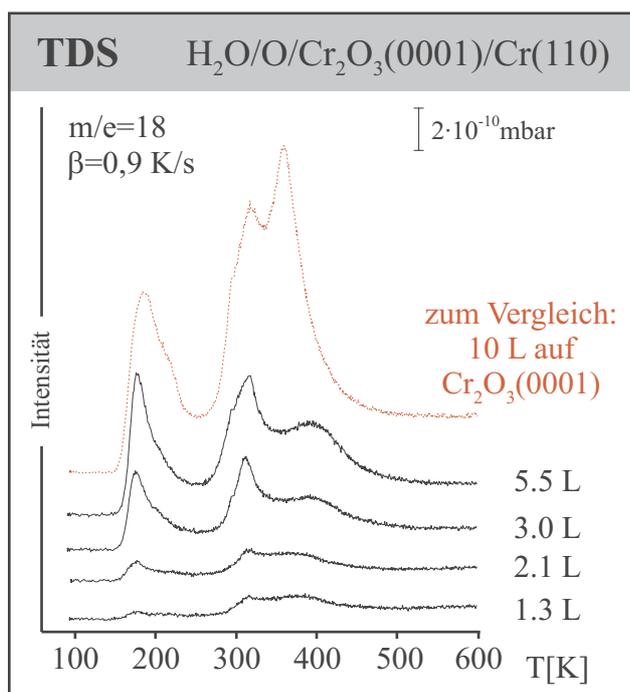


Abbildung 3.8: Thermodesorptions-Spektren von verschiedenen Mengen H_2O adsorbiert bei 90 K auf einer Sauerstoff-terminierten Cr_2O_3 (0001)/Cr(110)-Oberfläche.

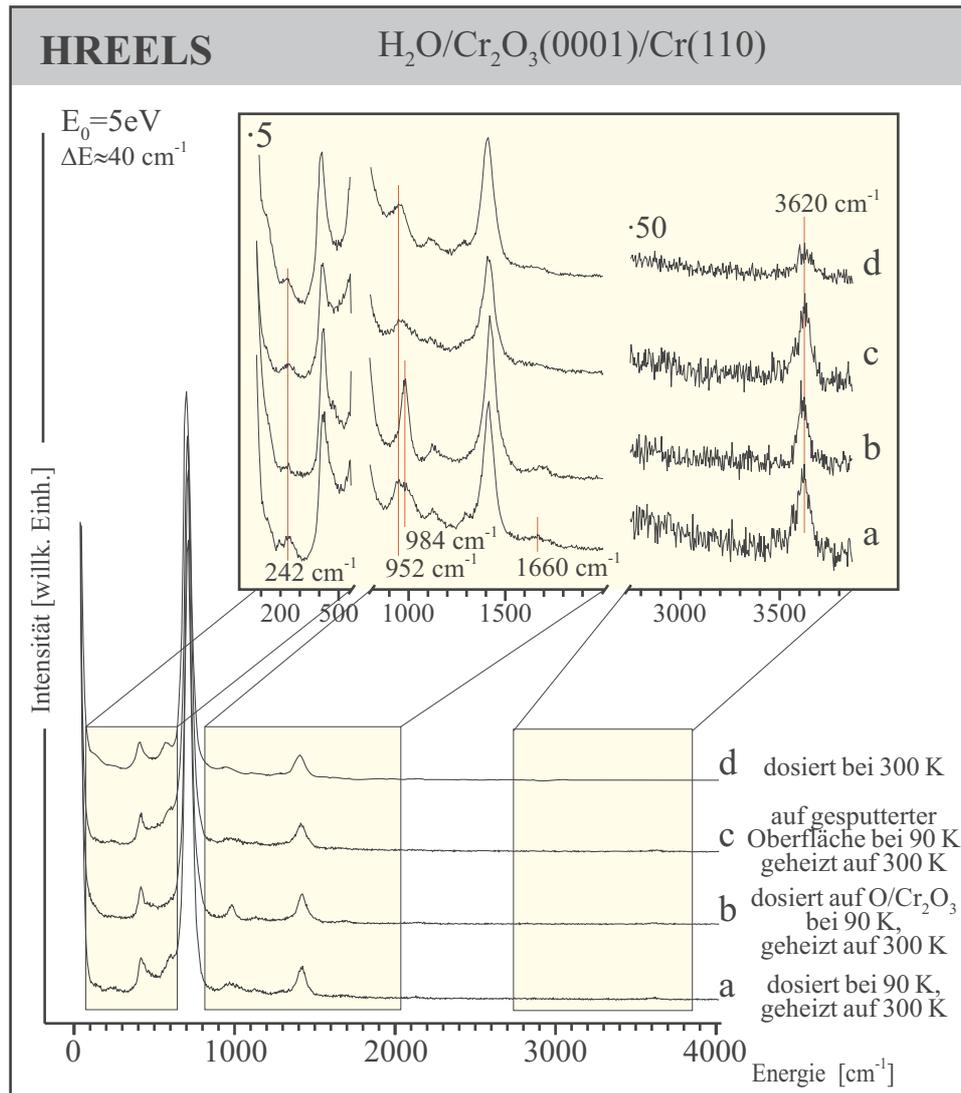


Abbildung 3.9: HREEL-Spektren von 13 L H_2O adsorbiert auf verschiedenen behandelten $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)/\text{Cr}(110)$ -Oberflächen. Die einzelnen Spektren wurden auf das elastische Signal normiert.

a) dosiert bei 90 K und geheizt auf 300 K b) dosiert bei 90 K auf die sauerstoffterminierte Oberfläche und dann geheizt auf 300 K c) dosiert bei 90 K auf eine kurz mit Argon-Ionen beschossene Oberfläche und geheizt auf 300 K d) dosiert und gemessen bei 300 K

nen Oberfläche (500 V, 0,2 μA , 1 min) mit HREELS untersucht, um den Einfluß von Defekten zu überprüfen. Da über die Struktur der Oberfläche nach dem Ionenbeschuß keine Informationen vorhanden sind, kann jedoch nur spekuliert werden. Neben der Aufräuhung der Oberfläche sollten sich auf Übergangsmetalloxiden dabei auch Sauerstofffehlstellen bilden [14]. In den HREEL-Spektren zeigen sich aber keine Unterschiede zu reinem $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$. Defekte scheinen keinen Einfluß auf die Aktivität bezüglich der Dissoziation von Wasser zu haben. Lediglich die Phononen des Oxidfilms sind schwächer, was dafür spricht, daß er insgesamt dünner geworden ist [68]. Finden sowohl die

Adsorption des Wassers als auch die Messung bei 300 K statt, so ist die stärkste Änderung in der Intensität der OH-Streckschwingung zu beobachten. Die Ursache hierfür könnte zum einen sein, daß Wasser bei dieser Temperatur wahrscheinlich schon eine geringe Desorptionswahrscheinlichkeit besitzt [59]. Zum anderen ist der Haftkoeffizient bei 300 K wahrscheinlich zu klein, und 13 L Wasser reichen nicht aus, die Oberfläche zu sättigen.

Die Adsorption von CO kann durch Hydroxylgruppen auf der Chromoxidoberfläche unterdrückt werden [69]. Daher wurde in einem Koadsorptionsexperiment CO auf einer mit verschiedenen Mengen H_2O vorbelegten Oberfläche adsorbiert. Die Bedeckung mit H_2O wurde dabei über ein kurzes Aufheizen auf steigende Temperaturen variiert. Die Desorptionsspektren von CO sind in Abbildung 3.10 dargestellt. Es ist zu erkennen, daß die Adsorption von CO durch die Vorbelegung mit Wasser komplett unterdrückt wird. Erst wenn das Wasser aus diesen Zuständen desorbiert, werden wieder Adsorptionsplätze für CO zugänglich. Zunächst ist dabei das schwächer gebundene CO-Physisorbat zeitgleich mit der Desorption des schwächer gebundenen H_2O zu erkennen. Ist das Wasser komplett desorbiert, so ist kein signifikanter Unterschied zur reinen Oberfläche mehr zu erkennen [70]. Dieses zeigt, daß die gesamte Oberfläche und nicht nur die Defektplätze für die Dissoziation des Wassers verantwortlich sind.

Ausgehend davon kann nun wieder versucht werden die ARUPS-Daten in das Gesamtbild einzufügen. Messungen in unterschiedlichen Geometrien zeigten, daß die Bindungsachse der OH-

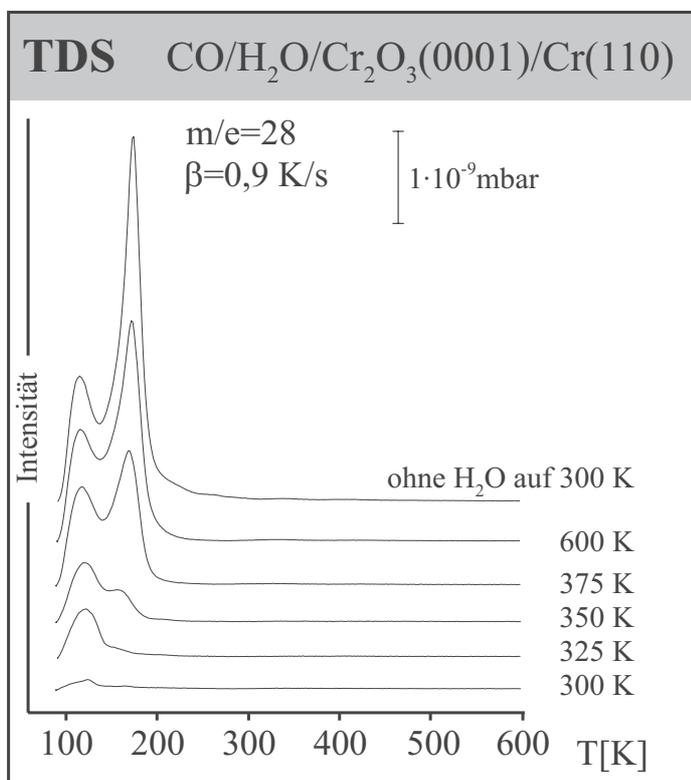


Abbildung 3.10: Thermodesorptionsspektren von 20 L CO (Sättigung) adsorbiert bei 90 K auf einer mit 10 L Wasser vorbelegten $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)/\text{Cr}(110)$ -Oberfläche. Die Probe wurde nach der Wasser-Dosierung auf die angegebenen Temperaturen hochgeheizt, so daß die Wasser-Multilage desorbiert.

Gruppen nahezu senkrecht zur Oberfläche angeordnet ist [56]. Dieses steht jedoch im Widerspruch zu der geringen Intensität der OH-Streckschwingung, die eher für eine gekippte Anordnung der OH-Gruppen spricht. Nach der Oberflächenauswahlregel können nur Dipolmomente senkrecht zur Oberfläche dipolangeregt werden. Die wesentlich intensivere $\delta(\text{CrOH})$ -Schwingung ist ein weiterer Hinweis auf eine Anordnung parallel zur Oberfläche, da diese Schwingung senkrecht zur OH-Streckschwingung verläuft. Diese Interpretation wird durch Berechnungen zur Dissoziation unterstützt, die für die an den Oberflächenchromionen gebundenen OH-Gruppen ebenfalls eine starke Verkippung zur Oberflächennormale ergab [58]. Es bleibt die Frage offen, warum nur eine OH-Spezies zu sehen ist. Bei der Dissoziation des Wassers entsteht zum einen eine OH-Gruppe und zum anderen bleibt aber ein H-Atom übrig. Dieses sollte, wenn es nicht zu molekularem Wasserstoff recombiniert, mit einem Sauerstoffion der Oberfläche eine Hydroxylgruppe bilden. Eventuell lassen sich dadurch die beiden Signale in den Thermodesorptionsspektren erklären. Jedoch sollte, wie in der Untersuchung von Henderson et al. [59], diese Spezies auch schwingungsspektroskopisch nachzuweisen sein. Um den störenden Einfluß der Mehrfachanregungen der Phononen auf die HREEL-Spektren zu beseitigen, wurden diese nach einer speziellen mathematischen Methode entfaltet. Diese Entfaltung beruht im wesentlichen auf einer Fouriertransformation und macht sich den Intensitätsverlauf der Mehrfachanregungen zunutze, der nach einer Poissonverteilung folgt. Eine entsprechende Entfaltung der auf dem Cr_2O_3 (0001)-Film gemessenen HREEL-Spektren ergibt tatsächlich eine Struktur im entsprechenden Wellenzahlenbereich [71]. Allerdings ist für diese Methode ein wesentlich besseres Signal-Rausch-Verhältnis notwendig. Daher ist das Rauschen nach der Entfaltung noch stärker, und das Spektrum mußte geglättet werden. Aufgrund der geringen Intensität der „Bande“ bei 2800 cm^{-1} ist es jedoch fraglich, ob nicht die Entfaltung für dieses Signal verantwortlich ist.

Unter der Annahme, daß wirklich nur eine Spezies vorhanden ist, könnte die Diffusion von Sauerstoff aus dem Volumen wieder eine Rolle spielen und die Reaktion an der Oberfläche ermöglichen, so daß schließlich die OH-Gruppen nur an die Oberflächenchromionen gebunden sind. Die zusätzliche Erhöhung der Zahl an OH-Gruppen auf der Oberfläche durch die Einwirkung von Strahlung könnte dann durch die Bildung zusätzlicher OH-Gruppen auf den Sauerstoffionen der Oberfläche erklärt werden. Nicht auszuschließen ist auch eine Hydroxylierung bis in tiefere Schichten hinein, wie sie beispielsweise auf den (111)- und (100)- Flächen von Fe_3O_4 gefunden wurde [72]. Chrom bildet neben dem reinen Hydroxid $\text{Cr}(\text{OH})_3$ auch noch ein Oxyhydroxid der Form $\text{CrO}(\text{OH})$. Bei der Untersuchung der anodischen Oxidation einer Cr(110)-Oberfläche wurde abhängig vom Potential ein Cr_2O_3 (0001)-Film erzeugt, der entweder durch nur eine Schicht OH-Gruppen terminiert ist oder eine komplette Schicht von $\text{Cr}(\text{OH})_3$, die in (1×1) Epitaxie aufwächst [73]. Dadurch existieren auf der Oberfläche zwei Schichten mit OH-Gruppen. In einer STM-Untersuchung zur Wasseradsorption auf der Cr_2O_3 (0001)/Cr(110)-Oberfläche konnte eine starke Umstrukturierung der Oberfläche bei

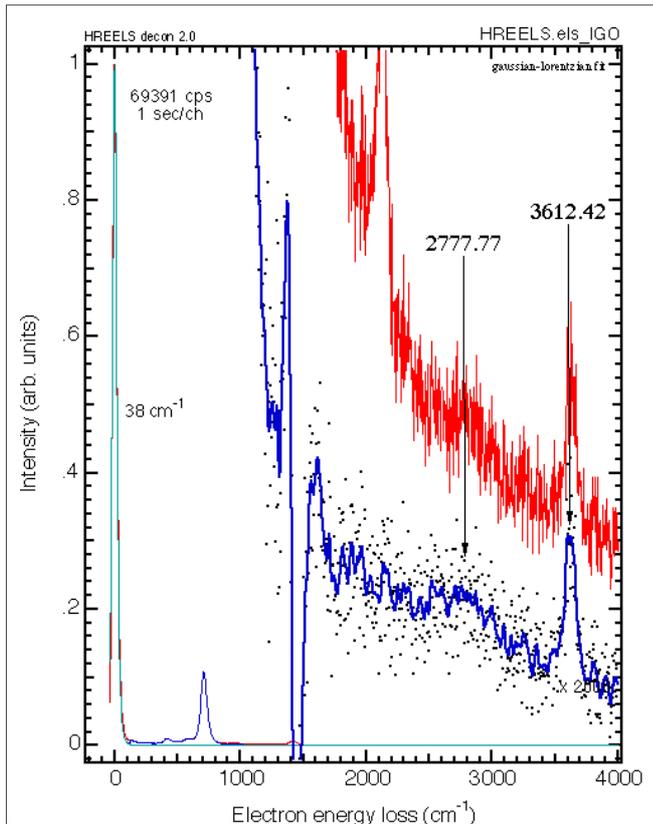


Abbildung 3.11: Entfaltetes HREEL-Spektrum von 13 L H_2O adsorbiert bei 300 K auf der Cr_2O_3 (0001)/Cr(110)-Oberfläche. Das oberste Spektrum ist das gemessene Spektrum, die Punkte geben das entfaltete Spektrum wieder und die Linie dessen Glättung (nach [71]).

der Hydroxylierung festgestellt werden [74]. Die kristalline Struktur der obersten Ionenlagen geht durch Diffusionsprozesse an der Oberfläche verloren. Hingegen zeigt sich im Beugungsbild keine Veränderung der Gitterparameter. Die Struktur des Oxidfilms ist im Inneren also noch genauso wie vorher. Es wird vermutet, daß sich die obersten Schichten der Ionen umordnen, so daß im STM eine starke Korrugation der einzelnen Terrassen zu sehen ist. Die Hydroxylierung ließ sich bis über die Bedeckung einer Monolage hinaus fortsetzen, jedoch war damit eine weitere Oxidation des unterliegenden Chrommetalls verbunden. Die Dicke des Oxidfilms betrug nicht, wie bei den hier vorgestellten Messungen 40-50 Å, sondern nur etwa 10-15 Å, so daß der Einfluß des Metalls sicher noch stärker ist. Die Umstrukturierung der Oberfläche läßt sich auch aus den Intensitätsänderungen im elastischen Signal der HREELS-Messungen schließen. Verglichen mit der reinen Oxidoberfläche wird dieses auf etwa 20-40 % der ursprünglichen Intensität reduziert. Diese spricht für eine „Aufrauhung“ der Oberfläche, wie sie bereits anhand der STM-Untersuchungen beobachtet wurde [74].

Abschließend muß also gesagt werden, daß sich die Struktur der Oberfläche bei der Hydroxylierung stark verändert. Durch die Adsorption und Reaktion von Wasser läßt sich die Oberfläche komplett hydroxylieren. Eventuell kommt es nicht nur zur Ausbildung von Hydroxylgruppen an der Oberfläche, sondern auch in der unterliegenden Schicht.

Kapitel 4

Phononenstruktur des Oxidfilms

Oberflächenphononen

Ganz allgemein versteht man unter Phononen die Gitterschwingungen innerhalb von Festkörpern. Diese werden durch die Kristallstruktur und die beteiligten Ionen bestimmt. Im Idealfall setzen sie sich im Festkörper unendlich weit kontinuierlich fort. An einer Oberfläche wird die Symmetrie des Kristalls jedoch gebrochen und die dielektrischen Eigenschaften stark verändert. Erste mathematische Betrachtungen über die Auswirkungen auf die oberflächennahen Phononen wurden von Fuchs und Kliewer durchgeführt [75].

Die nach ihnen benannten Fuchs-Kliewer-Phononen beziehen sich auf Festkörpereigenschaften und beschreiben keine Prozesse, die sich direkt an der Oberfläche ereignen. Es handelt sich dabei sozusagen um „makroskopische“ Oberflächenphononen. Im folgenden soll nun gezeigt werden, daß auch oberflächennahe Phononen auftreten können, die sich nicht durch dielektrische Betrachtungen erklären lassen, sondern nur durch die mikroskopischen Eigenschaften der obersten atomaren Lagen bestimmt werden und dort stark lokalisiert sind.

4.1 HREELS-Untersuchungen an Cr_2O_3 (0001)/Cr(110)

Die in diesem Kapitel gezeigten HREEL-Spektren wurden alle mit einer Auflösung von $\sim 18 \text{ cm}^{-1}$ und einer Primärenergie von 7,45 eV in spekularer Geometrie aufgenommen.

Abbildung 4.1 zeigt das HREEL-Spektrum der reinen Cr_2O_3 (0001)/Cr(110)-Oberfläche aufgenommen bei 90 K und die Spektren nach der Adsorption verschiedener Mengen Sauerstoff. Das Spektrum der reinen Oberfläche zeigt Energieverluste bei 714, 634 und 417 cm^{-1} . Diese Verluste sind charakteristisch für diese Oberfläche und können Fuchs-Kliewer Phononen zugeordnet werden [76, 77].

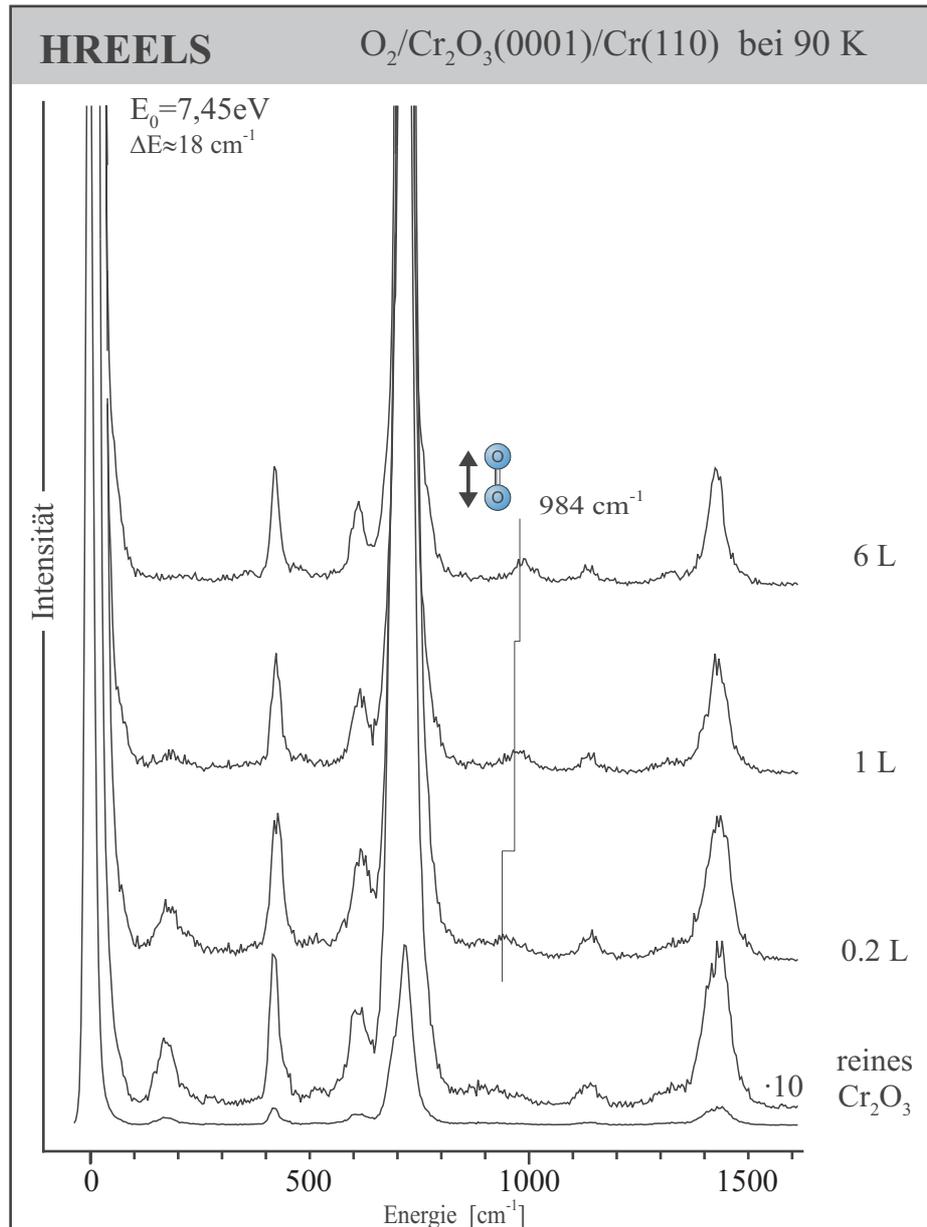


Abbildung 4.1: HREEL-Spektren der reinen und der mit O_2 bedeckten $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)/\text{Cr}(110)$ -Oberfläche aufgenommen bei 90 K. Bei einer Dosierung von 6 L O_2 ist die Sättigungsbedeckung erreicht.

In der niederenergetischen Schulter des intensivsten Phonons läßt sich noch ein weiterer Verlust bei etwa 685 cm^{-1} erkennen. Betrachtet man die akustischen Schwingungen eines Cr_2O_3 -Einkristalls, so zeigt sich, daß nur sechs Schwingungen IR-aktiv sind: zwei A_{2u} -Moden, die mit z-polarisiertem Licht angeregt werden können, und vier E_u -Moden, die mit x,y-polarisiertem Licht angeregt werden können [78, 79]. Die sich bei einer Berechnung der Schwingungsmoden mit Hilfe einfacher dielektrischer Theorie für einen sehr dicken Kristallfilm ohne metallisches Substrat ergebenden Moden sind in Tabelle 4.1 dargestellt [80].

Die Frequenzen der beiden berechneten parallelen Moden stimmen sehr gut mit den gemessenen Frequenzen überein. Die gemessene Mode bei 634 cm⁻¹ könnte der zu 593 cm⁻¹ berechneten Frequenz zugeordnet werden, wobei die geringe Intensität ein Hinweis darauf sein könnte, daß es sich um eine von den E_u Moden abgeleitete Senkrecht-Mode handelt. Bei dem Energieverlust bei 685 cm⁻¹, der in der Schulter des intensivsten Phonons zu sehen ist, könnte es sich somit ebenfalls um ein Fuchs-Kliewer Phonon handeln. Anschaulich läßt sich das intensivste Phonon bei 714 cm⁻¹ einer Schwingung zuordnen, bei der das Chrom-Untergitter gegen das Sauerstoff-Untergitter entlang der Oberflächennormalen schwingt. Eine genaue Zuordnung durch einen Vergleich mit den Schwingungen des Volumenkristalls ist jedoch schwierig, da die Terminierung durch das Metallsubstrat auf der einen und durch das Vakuum auf der anderen Seite einen 1 zu 1 Vergleich unmöglich macht [75,78]. Zudem muß die Filmdicke in die Betrachtungen mit einbezogen werden [68, 81, 82]. Die Adsorption von Sauerstoff und anderer Adsorbate, wie Kohlenmonoxid (vgl. Abbildung 4.2), beeinflußt die Intensität und Lage dieser Phononen nicht, da sie tief in das Kristallgitter hineinreichen [75]. Eine Dämpfung kann durch das Aufdampfen eines Metalls erfolgen (siehe Kapitel 5). Dieses führt zu einer Abschirmung der einfallenden Elektronen, die dann nicht mehr mit den Phononen des Oxids in Wechselwirkung treten können.

	parallel		senkrecht			
Messung	714	417	685	634		
Rechnung [80]	712	417	702	593	442	306

Tabelle 4.1: Experimentell ermittelte Schwingungsfrequenzen der Fuchs-Kliewer-Phononen und mittels dielektrischer Theorie für einen sehr dicken Film (unter Vernachlässigung des metallischen Substrats) berechnete Moden [80].

Neben diesen für Ionenkristalle typischen Fuchs-Kliewer Phononen sind auch deren Kombinations- und Mehrfachanregungen im Energiebereich über dem intensivsten Fuchs-Kliewer Phonon zu sehen. Die Intensität der Mehrfachanregungen ist wesentlich geringer. Sie folgt einer Poissonverteilung und ist abhängig von der Substrattemperatur [37]. Zusätzlich ist im Spektrum ein weiterer Energieverlust bei 172 cm⁻¹ zu erkennen. Dieser wurde in vorangegangenen Untersuchungen am Cr₂O₃-Film nicht beobachtet, da er durch die schlechte Auflösung des damals eingesetzten Spektrometers in der Flanke des Signals der elastisch gestreuten Elektronen verschwand [76, 77, 83]. Die niedrige Frequenz dieser Bande ist nicht typisch für Fuchs-Kliewer Phononen [75,78]. Der auffälligste Unterschied zeigt sich jedoch bei der Adsorption von kleinen Molekülen. In den Abbildungen 4.1 und 4.2 ist zu erkennen, daß diese Bande mit zunehmender Adsorbatbedeckung gedämpft wird, bis sie schließlich nicht mehr zu sehen ist. Dieses Verhalten zeigt, daß dieser Energieverlust nicht von einem Fuchs-Kliewer Phonon stammen kann, sondern von einem Phonon, das in den obersten atomaren

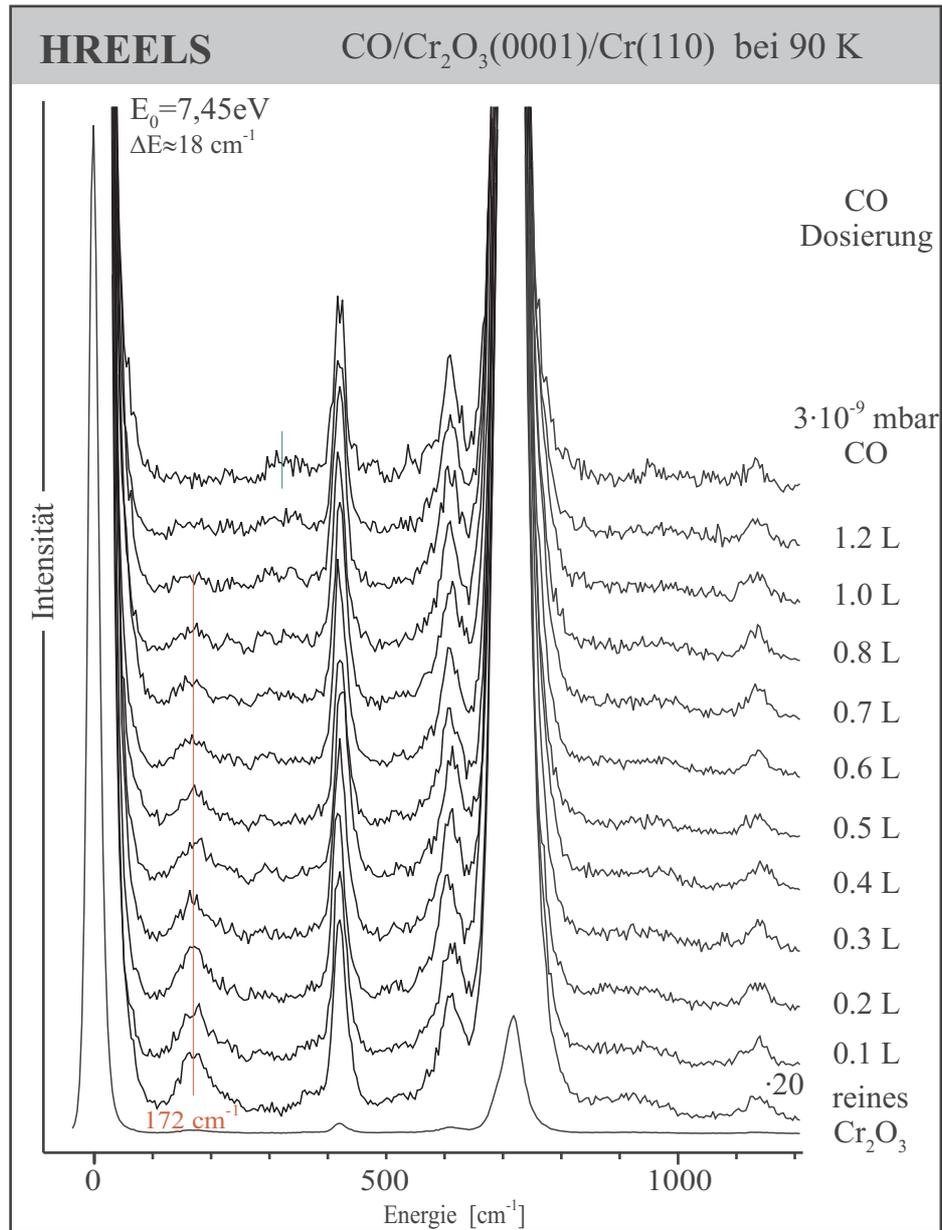


Abbildung 4.2: HREEL-Spektren der reinen und CO bedeckten Cr₂O₃ (0001)/Cr(110)-Oberfläche, aufgenommen bei 90 K.

Schichten lokalisiert sein muß. Die Adsorption eines Gases bewirkt sowohl eine chemische als auch eine geometrische Veränderung an der Oberfläche, durch die das Oberflächenphonon stark beeinflusst wird. Dabei ist es schwierig vorauszusagen, ob es vollkommen verschwindet, zu einer anderen Frequenz hin verschoben wird oder sich ein neues Phonon bildet. Das schwache Signal bei $\sim 320 \text{ cm}^{-1}$ in dem HREEL-Spektrum, das bei höchster CO Bedeckung aufgenommen wurde (siehe Abbildung 4.2), könnte von einer Schwingung der CO Moleküle gegen die Unterlage stammen. Auf einer ZnO(10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche konnte die Substrat-CO-Schwingung bei 250 cm^{-1} identifiziert werden [84]. Auf Metal-

oberflächen ist eine Substrat-CO-Schwingung jedoch auch bei wesentlich höheren Frequenzen zu beobachten, so zum Beispiel auf Pt(111) bei 484 cm^{-1} [85]. Es ist jedoch nicht auszuschließen, daß dieser Energieverlust das „Gegenstück“ zum Phonon der reinen adsorbatfreien Oberfläche darstellt. Ein solches auch als „weich“ bezeichnetes Phonon ist auf Oxidoberflächen bislang kaum beobachtet worden. In einer theoretischen Berechnung für eine TiO_2 (110)-Oberfläche wurde die Existenz einer solchen Schwingung vorhergesagt [86]. Dabei ergab sich eine Schwingung der die Oberfläche terminierenden Sauerstoffionen von $0,15\text{ \AA}$ um ihre Gleichgewichtsposition. Diese Schwingung wird als Ursache für die Diskrepanz zwischen den Ergebnissen verschiedener Strukturbestimmungsmethoden vermutet. Ein direkter experimenteller Nachweis eines stark an der Oberfläche lokalisierten Phonons gelang bis jetzt jedoch nur auf einer KTaO_3 (001)-Oberfläche [87].

Im Bereich oberhalb des intensivsten Fuchs-Kliewer Phonons sind in den Spektren neben den Kombinationsbanden der bei 714 und 417 cm^{-1} beobachteten Moden, die bei 1128 und 1424 cm^{-1} zu sehen sind, noch weitere Energieverluste zu erkennen. Nach der Adsorption von Sauerstoff zeigt sich eine weitere Bande bei 984 cm^{-1} , die der O-O-Streckschwingung einer negativ geladenen O_2^- -Spezies zugeordnet werden kann [52]. Das schwache Signal bei $\sim 950\text{ cm}^{-1}$, das unabhängig vom Adsorbat zu erkennen ist, kann der Streckschwingung von Chromylgruppen zugeordnet werden. Sauerstoff diffundiert aus dem Chrom heraus durch das Oxid zur Oberfläche und wird dann an die obersten Chromionen gebunden [52]. Ebenso könnte es aber auch von der $\delta(\text{OH})$ -Schwingung von Hydroxylgruppen her stammen (siehe Kapitel 3.3), die sich durch die Adsorption von Wasser aus dem Restgas bilden können. Bei 887 cm^{-1} ist im Spektrum der adsorbatfreien Oberfläche eine Bande zu beobachten, die einer Kombination des intensivsten Phonons bei 714 cm^{-1} und des Oberflächenphonons bei 172 cm^{-1} zugeordnet werden kann. Diese Bande wird bei der Adsorption von Sauerstoff oder Kohlenmonoxid ebenfalls gedämpft. In den Infrarotspektren von mikrokristallinen $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ -Pulverproben konnte eine Absorption bei 882 cm^{-1} beobachtet werden, die ebenfalls durch CO-Adsorption gedämpft wurde [88]. Diese Bande wurde einer an der Oberfläche lokalisierten Schwingung zugeordnet, konnte jedoch nicht näher untersucht werden. Allerdings bleibt zu bemerken, daß die untersuchten Mikrokristallite wahrscheinlich keine (0001)-Facetten aufweisen. Es wird angenommen, daß sie hauptsächlich $(01\bar{1}2)$ und $(\bar{2}116)$ orientiert sind [89]. Das Oberflächenphonon ist jedoch vermutlich sehr eng mit der relaxierten Struktur der (0001)-Oberfläche verknüpft, was sich nicht so ganz mit den Beobachtungen an den Pulverproben in Einklang bringen läßt.

Zum Ursprung der Bande bei 172 cm^{-1} sollten allerdings noch weitere alternative Erklärungsmöglichkeiten überprüft werden. Ein elektronischer Übergang an der Oberfläche ist als Ursache für diesen Energieverlust auszuschließen, da diese erst bei höheren Energien zu erwarten sind [90]. Der untersuchte Cr_2O_3 (0001)-Film zeigt sehr charakteristische elektronische Übergänge der Oberflächenchromionen, die sich ebenfalls sehr stark durch Adsorbate verändern [91].

Eine weitere mögliche Erklärung dieser Bande bei 172 cm^{-1} wäre eine magnetische Anregung, wie sie beispielsweise bei Raman-Spektroskopie-Messungen an Cu_2O beobachtet wurde [92]. Diese Anregung liegt mit 240 cm^{-1} im gleichen Energiebereich, ist aber nur bei Temperaturen unterhalb der Néel-Temperatur zu beobachten, bei der sich das Cu_2O in einen antiferromagnetischen Zustand umordnet. Da auch für die $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche ein solcher Übergang diskutiert wird [91], ist dieses im Zusammenhang mit der Temperaturabhängigkeit des LEED-Bildes, obwohl unwahrscheinlich, nicht ganz auszuschließen und muß noch überprüft werden.

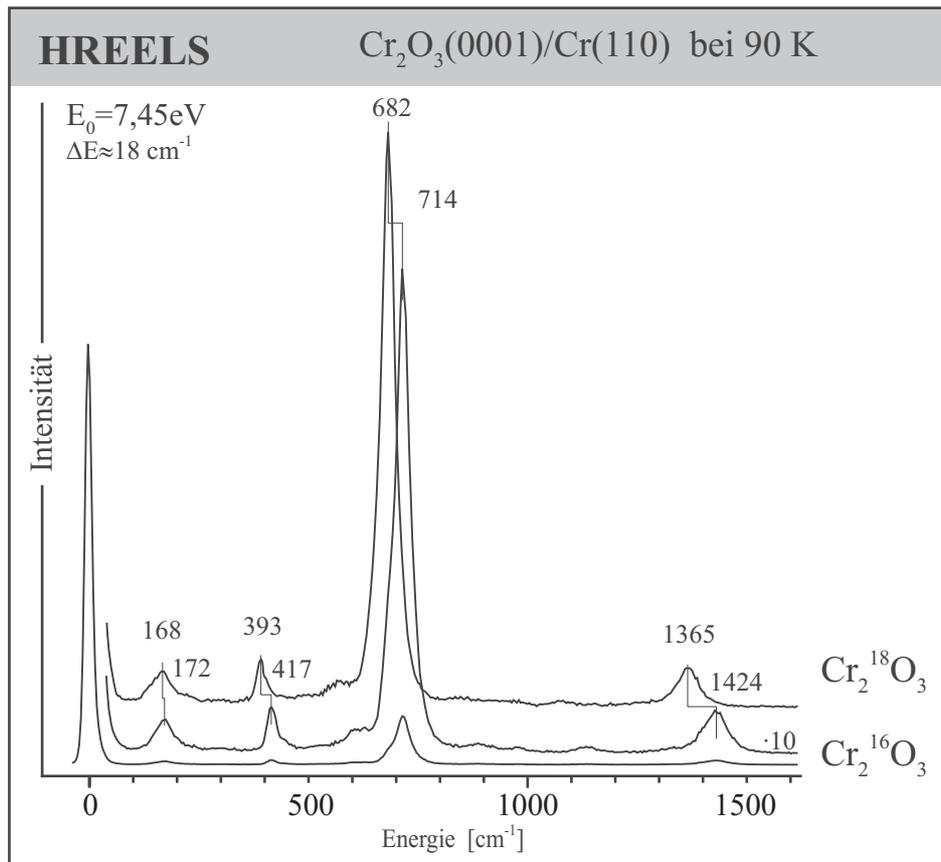


Abbildung 4.3: Vergleich der HREEL-Spektren der mit unterschiedlichen Sauerstoffisotopen präparierten $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)/\text{Cr}(110)$ -Oberfläche, aufgenommen bei 90 K .

Zur Klärung dieser Frage wurde ein Isotopenexperiment durchgeführt und die Präparation des Oxids mit $^{18}\text{O}_2$ durchgeführt. Mit der Änderung der Masse des Sauerstoffs ist auch eine Änderung der Kraftkonstanten der Schwingungen zu erwarten. Im Falle eines magnetischen Übergangs wäre das nicht der Fall [93]. Abbildung 4.3 zeigt die HREEL-Spektren zweier mit unterschiedlichen Sauerstoffisotopen präparierten $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)/\text{Cr}(110)$ -Oberflächen, die bei 90 K aufgenommen wurden. Es ist klar zu erkennen, daß die Frequenzen der Phononen alle zu niedrigeren Energien verschoben sind. In Tabelle 4.2 sind die einzelnen Werte zusammen mit der prozentualen Änderung dargestellt. Legt

man vereinfacht zugrunde, daß die Frequenzen sich wie der Quotient aus der Wurzel der reduzierten Massen verhält, so würde man $\sqrt{16/18} = 0,943$, also eine Änderung um 5,7 % erwarten. Die Änderung der beiden Fuchs-Kliewer Phononen liegen relativ nahe bei diesem Wert. Dieses ist zu erwarten, da ihr Ursprung in den optischen Phononen des Festkörpers liegt, bei denen die Auslenkungen der Sauerstoffionen gegenüber denen der Chromionen überwiegen [79]. Für das Oberflächenphonon ist die Änderung relativ klein, so daß die Vermutung nahe liegt, die Schwingung werde hauptsächlich durch die Chromionen an der Oberfläche bestimmt. Ein magnetischer Übergang kann nun ausgeschlossen werden, da die Energie im Falle eines magnetischen Übergangs nicht durch die Masse der Sauerstoffionen beeinflusst wird [93].

Cr ₂ ¹⁶ O ₃	714	417	172
Cr ₂ ¹⁸ O ₃	682	393	168
Änderung in %	4,4	5,8	2,3

Tabelle 4.2: Vergleich der ermittelten Schwingungsfrequenzen für die beiden Sauerstoffisotope.

4.1.1 Berechnung der Oberflächenmoden

Zur Überprüfung der experimentellen Beobachtungen wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Schröder in Regensburg quantenmechanische Rechnungen nach der FP-LAPW-Methode (Full Potential Augmented Plane-Wave) zur Phononenstruktur des Oxids durchgeführt [94, 95]. Die Cr₂O₃ (0001)-Oberfläche wurde dabei durch eine Anordnung von vier Sauerstofflagen und drei „kompletten“ Chromdoppellagen, die von zwei „halben“ Chromeinzellagen eingeschlossen sind, modelliert. Die Wechselwirkung zwischen den beiden Oberflächen oben und unten ist dabei klein genug, so daß die Aufspaltung der elektronischen Energieniveaus der Chromionen an den Oberflächen nicht zu groß ist (<0,2 eV). Die berechneten Gitterparameter des Cr₂O₃-Festkörpers konnten unter Annahme einer ferromagnetischen Ordnung in guter Übereinstimmung mit experimentellen Daten bestimmt werden. Der Unterschied zur real im Kristall vorliegenden antiferromagnetischen Ordnung beträgt weniger als 2 %. Daher wurden die Berechnungen nur für die rechnerisch wesentlich weniger aufwendige ferromagnetische Struktur durchgeführt. Für die Cr₂O₃ (0001)-Oberfläche ergab sich dabei eine starke Relaxation der obersten Atomlagen, wie sie auch aus der LEED I(V)-Analyse hervorging [48,49]. Die Lagenabstände änderten sich dabei von oben nach unten um -59 %, +1 %, -38 %, +10 % und -4 % verglichen mit den Werten eines idealen Festkörpers.

Bei den Berechnungen der Phononen wurde den Chromionen nur eine Bewegung entlang der Oberflächennormale erlaubt, während sich die Sauerstoffionen zusätzlich auch parallel bewegen konnten.

Es wurden drei Schwingungsmoden gefunden, die hauptsächlich ein Dipolmoment parallel zur Oberflächennormale aufweisen und sich besonders auf die ersten beiden Atomlagen konzentrieren. Diese liegen bei $109,0$, $194,6$ und $461,8 \text{ cm}^{-1}$. Die Mode mit der niedrigsten Energie wird durch die Vibration der äußeren Chromionen bestimmt. Die beiden anderen werden hauptsächlich durch die Vibration der Sauerstoffatome in der zweiten Lage mit kleineren Anteilen der anderen Lagen bestimmt. Da die Moden alle relativ tief in den Festkörper hineinreichen und die Rechnung auf 12 Lagen beschränkt ist, sind die berechneten Energien um $\sim 10 \%$ überschätzt.

Die in den Messungen beobachtete Schwingung läßt sich der berechneten Mode bei $194,6 \text{ cm}^{-1}$ zuordnen, die durch eine vertikale in-Phase Schwingung der äußeren Sauerstofflagen mit der darunterliegenden Chromdoppelschicht charakterisiert ist. Die obersten Chromionen bewegen sich mit einer geringeren Amplitude in die entgegengesetzte Richtung. In Abbildung 4.4 sind die beiden berechneten niederenergetischen Moden modellhaft dargestellt. Bestätigt wird die Zuordnung durch einen Isotopenaustausch: Wird die Masse 16 des Sauerstoffs in den Rechnungen durch 18 a.u. ersetzt, so verringert sich die Frequenz der Mode um $2,4 \%$ zu $190,0 \text{ cm}^{-1}$. Dieses entspricht der experimentell ermittelten Änderung. Für die Mode bei $109,0 \text{ cm}^{-1}$ ergibt sich nur eine Änderung von $0,4 \%$, während sie für die höherfrequenten Moden inklusive der Fuchs-Kliewer Phononen $\sim 5\text{-}6 \%$ beträgt.

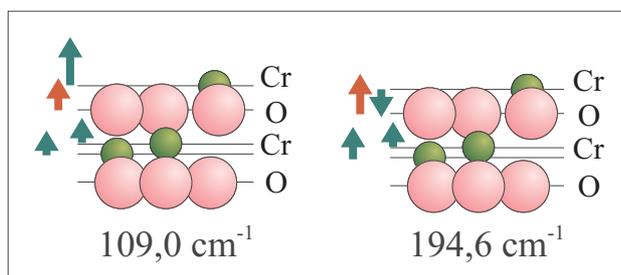


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung der beiden berechneten niederenergetischen Schwingungsmoden.

Für die zu $109,0 \text{ cm}^{-1}$ berechnete Mode konnte experimentell keine Entsprechung gefunden werden. Die Erklärung hierfür könnte das geringere dynamische Dipolmoment liefern, daß mit der Mode verknüpft ist. Nimmt man vereinfacht an, daß die Ladungen der Chromionen $+3$ und die der Sauerstoffionen -2 sind, so ergibt sich für die Dipolmomente der beiden Schwingungsmoden ein relatives Verhältnis von $\sim 3:1$. Die berechnete Mode bei $461,8 \text{ cm}^{-1}$ könnte in den gemessenen Spektren unter dem Fuchs-Kliewer Phonon bei 417 cm^{-1} verborgen sein. Daher ist es nicht möglich eine Aussage darüber zu machen, ob sie in den gemessenen Spektren vorhanden ist oder nicht.

Kapitel 5

Charakterisierung der Palladium-Deponate

Die Nukleation und das Wachstum von Metallen, die auf eine Oxidoberfläche aufgedampft werden, wird durch die Wechselwirkung des Metalls mit dem Oxid und die kinetischen Parameter bestimmt. Die Nukleation ist dabei stark von der Art und Anzahl von Defekten auf der Oxidoberfläche abhängig. Diese Defekte können von unterschiedlichster Natur sein. Zu nennen sind dabei Punktdefekte, Stufenkanten oder Domänengrenzen. An derartigen Stellen ist die Wechselwirkung zwischen Metallatom und Substrat in der Regel stärker und das Metallatom wird an diesen Stellen gebunden und bildet den Keim für das Wachstum eines Partikels [5, 6]. Je nach Stärke der Wechselwirkung zwischen Oxid und Metall kann es auch zur Nukleation auf defektfreien Flächen kommen. Betrachtet man das Wachstum aus thermodynamischer Sicht, so lassen sich zunächst zwei Wachstumsmodi unterscheiden. In der Energiebilanz der Oberflächenenergien des Metalls γ_M , des Oxids γ_O und der Metall/Oxid-Grenzfläche $\gamma_{M/O}$ ergeben sich zwei Fälle [6, 96]. Wird die Oberfläche vom Metall benetzt, so liegt Lagenwachstum, auch Frank-van der Merwe-Wachstum (FM) genannt, vor. Es gilt dabei: $\gamma_{M/O} \approx \gamma_O - \gamma_M$. Im Fall, daß $\gamma_{M/O} > \gamma_O - \gamma_M$, bilden sich dreidimensionale Inseln aus, und die Oberfläche wird nur teilweise benetzt. Dieser Wachstumsmodus wird auch als Volmer-Weber Wachstum (VW) bezeichnet. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, daß das Metall zuerst eine Schicht ausbildet und darauf dann dreidimensionale Inseln entstehen. In diesem Fall spricht man von einem Stranski-Krastanov Wachstum (SK). Dieses tritt vor allem dann auf, wenn es in der ersten Schicht aufgrund unterschiedlicher Gitterkonstanten des Metalls und des Substrats zu Verzerrungen kommt [97]. Da die meisten Untersuchungen jedoch bei Raumtemperatur oder tieferen Temperaturen durchgeführt werden, können kinetische Faktoren das Ausbilden der thermodynamisch stabilsten Anordnung verhindern [6].

Die Deposition von Palladium ist auf unterschiedlichen geordneten oxidischen Trägermaterialien untersucht worden [5, 6]. Zum Wachstum von Palladium auf Chromoxid ist bis jetzt noch nicht in der Literatur berichtet worden.

5.1 Deposition des Palladiums

Die Untersuchung der Palladiumdeponate erfolgte hauptsächlich mit der Infrarotspektroskopie des Sondenmoleküls CO. Bei Untersuchungen an Palladium-Deponaten auf einem geordneten $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ -Film konnte ein direkter Zusammenhang zwischen den vorhandenen Adsorptionsplätzen des CO's auf dem Palladium und den damit verbundenen Absorptionsbanden und der Morphologie der Partikel festgestellt werden [98, 99]. Die Struktur und Morphologie der Palladiumdeponate auf dem $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ -Film wurde eingehend mit Rastertunnelmikroskopie und SPA-LEED untersucht [100, 101]. Leider waren im Rahmen der vorliegenden Arbeit keine direkten Untersuchungen zur Struktur der Deponate möglich. Anhand der Untersuchung der CO-Adsorption und einem Vergleich mit bekannten Daten läßt sich jedoch Aufschluß über die Morphologie erhalten. Zusätzliche Hinweise über das Wachstumsverhalten des Palladiums auf dem $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$ -Film lassen sich auch aus der Dämpfung der Oberflächenphononen gewinnen. Im Falle eines Lagenwachstums werden die Phononen schon bei einer Schichtdicke von einer Monolage Metall vollständig abgeschirmt [77, 102–104]. Bilden sich jedoch dreidimensionale Aggregate aus, so ist diese Intensitätsabnahme weniger dramatisch [102, 104, 105].

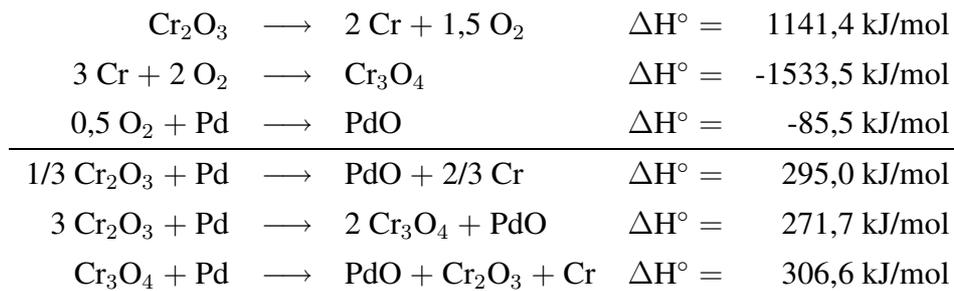
Der Vergleich der Oberflächenenergien des $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$ -Films und der verschiedenen Palladiumflächen ist in Tabelle 5.1 dargestellt. Die Differenz der Oberflächenenergien des Chromoxids und der Palladiumflächen ist in allen Fällen leicht negativ. Dieses würde bedeuten, daß die Grenzflächenenergie $\gamma_{M/O}$ ebenfalls einen negativen Wert annehmen müßte, um zu einem Schichtwachstum zu führen. Dieses ist aber physikalisch nicht möglich.

Oberfläche	$\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$	Pd(111)	Pd(100)	Pd(110)
Energie γ [Jm^{-2}]	1,6	1,71	1,90	2,02

Tabelle 5.1: Vergleich der berechneten Oberflächenenergien von Palladium [106] und der relaxierten $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche [48]

Für eine eventuelle Oxidation der Palladiumpartikel durch das Oxid wäre eine Reduktion des Chroms nötig. Das stabilste Palladiumoxid stellt PdO dar [107]. Die Reduktion des Chroms von +III direkt auf 0 ist relativ unwahrscheinlich. Eine Reduktion zur Zwischenstufe Chrom +II wäre als erster Schritt plausibler und würde chemisch betrachtet durch die Bildung von Cr_3O_4 erklärt werden können. Die Energiebilanzen für diese beiden Reaktionen ergäben sich dann wie folgt (bei 298 K) [107]¹:

¹Die Unterschiede der Bildungsentropien von Oxiden sind sehr klein und können vernachlässigt werden [6]. Daher wird nicht die freie Energie ΔG° sondern die Enthalpie ΔH° der Reaktionen betrachtet.



Diese stark endothermen Reaktionen würden erst bei sehr hohen Temperaturen ablaufen. Aus thermodynamischer Sicht ist eine Oxidation des Palladiums also nicht so leicht möglich, da das Chrom dabei reduziert werden müßte. Auszuschließen ist daher wahrscheinlich auch eine Inkorporation von Chrom in die Palladiumpartikel. In der Literatur sind zwar stabile Palladium-Chrom-Legierungen bekannt [108], jedoch spricht die notwendige Reduktion des Chroms gegen die Bildung einer solchen. Theoretische Berechnungen ergaben für die Oberflächenchromionen der reinen Oberfläche bereits eine Reduktion der Ladung auf +II [50]. Die Energiebilanz für die Reduktion des Chroms von +II auf 0 ist energetisch noch ungünstiger. Verdeutlicht wird dieses durch die Energiebilanz der Umsetzung mit Cr_3O_4 . Thermodynamisch betrachtet ist die Oxidation des Palladiums unwahrscheinlich, jedoch wurde auf verschiedenen Palladium-Einkristalloberflächen und -Partikeln bei der Reaktion mit Sauerstoff die Bildung eines Oxids an der Oberfläche festgestellt [109–111]. Dieses steht im Einklang mit der negativen Bildungsenthalpie von PdO. Daher ist bei der Anwesenheit von freiem Sauerstoff eine teilweise Oxidation der Partikel sicherlich nicht auszuschließen. So wurde bei der Reaktion von Sauerstoff mit Palladium, das auf einen kommerziellen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Pulverkatalysator deponiert wurde, festgestellt, daß die Oxidation der Palladiumpartikel schrittweise in Abhängigkeit von der Temperatur verläuft [112]. Bis 300 K adsorbiert der Sauerstoff nur auf der Oberfläche und diffundiert dann zwischen 300 und 800 K auch in die Bereiche unterhalb der Oberfläche. Ab 800 K werden die Partikel dann vollständig durchoxidiert.

Bei der Untersuchung der Deposition von Kupfer auf einer polykristallinen Cr_2O_3 -Oberfläche wurde keine Oxidation des Kupfers festgestellt. Dieses spricht dafür, daß auch das edlere Palladium vom Chromoxid nicht oxidiert wird [113]. Die Reaktion von CO und O_2 auf einer polykristallinen Pd/ Mn_2O_3 -Pulverprobe führte zur Bildung einer oxidierten Palladiumspezies [114], die durch eine charakteristische CO-Streckschwingung bei 2145 cm^{-1} identifiziert wurde. Auf einer mit Sauerstoff vorbelegten Pd(110)-Oberfläche konnte eine CO-Absorptionsbande bei 2140 cm^{-1} beobachtet werden, die einer CO-Bindung an mit Sauerstoff wechselwirkendem Palladium zugeordnet wurde [115]. Wie aus den Infrarotspektren, die in den folgenden Abschnitten dargestellt sind, ersichtlich wird, ist im Falle der CO-Adsorption auf den Palladium-Deponaten keine solche Bande zu beobachten. Eine Oxidation des Palladiums ist damit wahrscheinlich auszuschließen.

5.1.1 Deposition bei 90K

Abbildung 5.1 zeigt die Infrarotspektren des Streckschwingungsbereichs von CO, das auf Cr_2O_3 (0001) adsorbiert wurde, worauf zuvor verschiedene Palladiummengen aufgedampft wurden. Die Dosierung wurde dabei so hoch gewählt, daß eine CO Absättigung der Oberfläche gewährleistet ist (10 L). Das Spektrum nach der Adsorption auf der reinen Cr_2O_3 -Oberfläche zeigt zwei CO-Absorptionsbanden. Diese wurden bereits eingehend untersucht und konnten im Falle der Bande bei 2136 cm^{-1} einem schwach gebundenen physisorbiertem CO ($E_a=28\text{ kJ/mol}$) und im Falle der Bande bei 2172 cm^{-1} einem stärker gebundenen chemisorbiertem CO zugeordnet werden ($E_a=45\text{ kJ/mol}$) [70]. Die aus ARUPS- und NEXAFS-Messungen gewonnene Adsorptionsgeometrie deutet auf ein flach liegendes CO hin, mit einem Neigungswinkel zur Oberflächennormale von $\Theta\sim 70^\circ$ [76, 83]. Neuere quantenmechanische Berechnungen (SCF) [70] ergaben, daß das CO-Molekül im chemisorbierten Zustand mit einem Winkel von ca. 55° zur Oberflächennormale gebunden ist. Die CO-Achse befindet sich dabei zwischen zwei Oberflächenchromionen und ist parallel zu deren Verbindungslinie ausgerichtet. Die Bindung beruht dabei auf der Wechselwirkung zwischen dem Quadrupolmoment des CO-Moleküls mit dem elektrostatischen Feld der Oberfläche. Das schwächer gebundene physisorbierte CO liegt flacher auf der Oberfläche ($\Theta\sim 70^\circ$), was nach der Oberflächenauswahlregel zu einem geringeren dynamischen Dipolmoment und damit einer geringeren Infrarotaktivität führt [23].

Verglichen mit der Gasphasenfrequenz (2143 cm^{-1} [116]) ist die Schwingungsfrequenz des chemisorbierten CO-Moleküls zu höheren Wellenlängen hin verschoben. Die theoretischen Betrachtungen zur Adsorption von CO auf verschiedenen Oxidoberflächen, wie NiO(100), MgO(100) oder TiO_2 (110) haben ergeben, daß sich die Verschiebung der Frequenz im Vergleich zur Gasphase aus zwei Anteilen zusammensetzt [117–119]. Einerseits trägt die Wechselwirkung des dynamischen Dipolmoments des CO-Moleküls mit dem elektrostatischen Feld der Oberfläche dazu bei (Stark-Effekt). Andererseits kommt es bei der Schwingung zu einer Abstoßung des 5σ -Orbitals des C-Atoms und der diffusen Orbitale der O^{2-} -Ionen der Oberfläche (Pauli-Repulsion). Dadurch schwingt das CO-Molekül quasi gegen eine Wand („wall effect“) und die Frequenz der Streckschwingung wird weiter nach oben verschoben.

Die Bindung von CO an Metalloberflächen verläuft nach einem anderen Mechanismus und wird im allgemeinen durch das sogenannte Blyholder-Modell beschrieben [120]. Das CO ist mit dem Kohlenstoffatom an das Metall gebunden. Während das 5σ -Orbital des CO-Moleküls Ladung an das Leitungsband des Metalls (d-Band) abgibt, erfolgt eine Rückdonation von d-Elektronen des Metalls in das antibindende $2\pi^*$ -Orbital des CO-Moleküls. Daher kommt es zu einer Schwächung der C-O-Bindung und die Schwingungsfrequenz ist im Vergleich zur Gasphase zu geringeren Energien hin verschoben. Im Falle des Palladiums sind auf den verschiedenen Einkristallen unterschiedliche Ad-

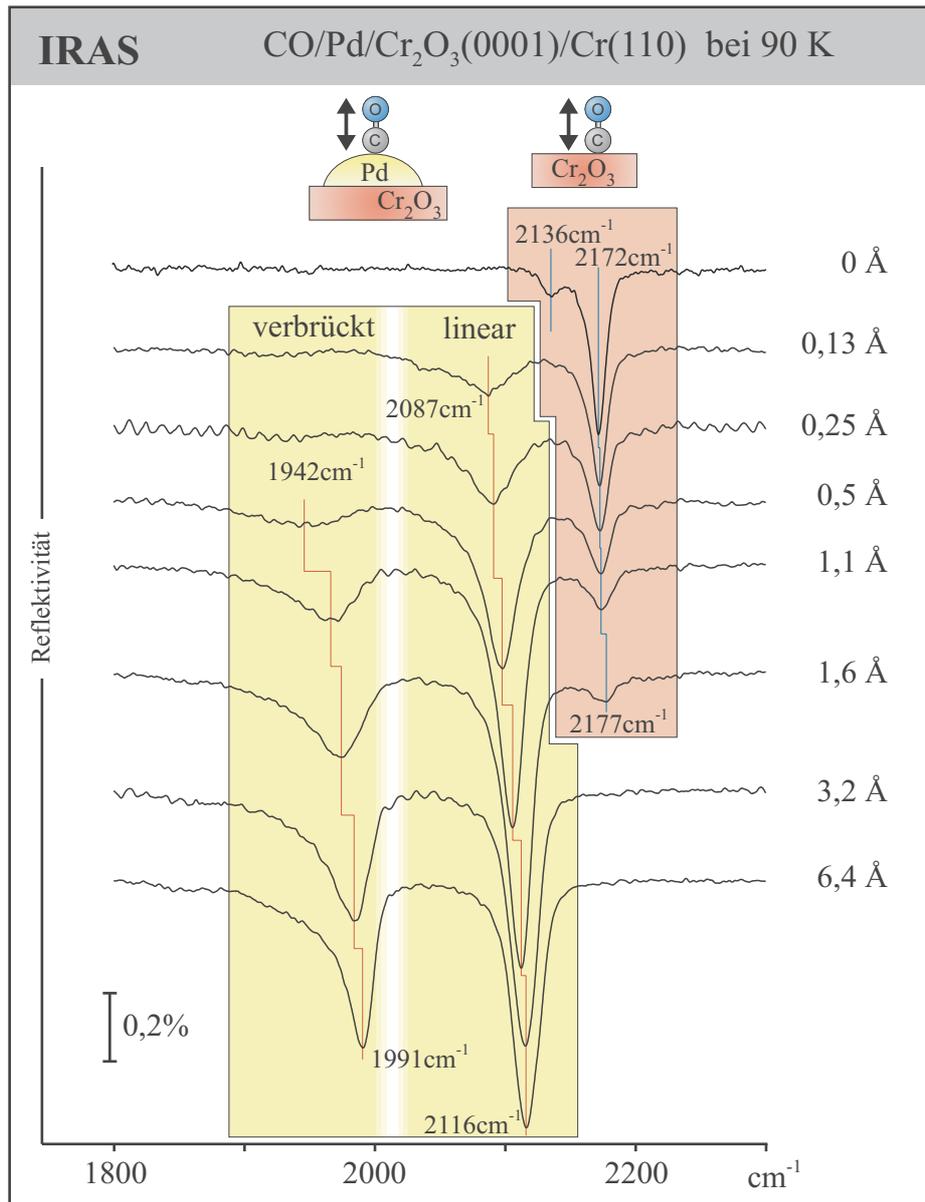


Abbildung 5.1: IR-Spektren einer Sättigungsbelegung von CO (10 L), adsorbiert bei 90 K auf einer $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)/\text{Cr}(110)$ -Oberfläche, auf die zuvor unterschiedliche Mengen Palladium bei 90 K deponiert wurden.

sorptionsplätze beobachtet worden. Neben linear gebundenem CO kann das CO sowohl zweifach-verbrückt als auch auf einer (111)-Fläche in einer dreifach-verbrückten Position (also einem Muldenplatz) vorliegen. Die Schwingungsfrequenzen sinken dabei mit Erhöhung der Koordination ab. Man kann folgende Bereiche angeben: 1800-1900 cm^{-1} dreifach verbrückt, 1900-2000 cm^{-1} zweifach verbrückt und 2050-2150 cm^{-1} linear gebunden (siehe Tabelle 5.2). Die Verschiebung ist dabei umso stärker je mehr d-Elektronen zur Verfügung stehen und die $d-2\pi^*$ -Rückbindung verstärken.

Wird eine geringe Menge Palladium auf die Oberfläche aufgedampft, so ist eine neue CO-Absorptionsbande bei 2087 cm^{-1} zu beobachten. Diese Bande kann CO Molekülen zugeordnet werden, die linear auf dem Palladium gebundenen sind. Dieses ist in Übereinstimmung mit Messungen an Einkristallen, an Palladiumdeponaten auf verschiedenen Substraten und matrixisolierten PdCO-Molekülen [121–123]. Gleichzeitig ist eine Abnahme der Intensität der Bande des auf dem Chromoxid chemisorbierten CO's zu erkennen, während die Bande des physisorbierten CO's nicht mehr zu sehen ist. Diese komplette Auslöschung kann nicht durch die Besetzung der entsprechenden Adsorptionsplätze durch Palladiumatome alleine erklärt werden, da die Palladiummenge zu gering ist. Scheinbar beeinflußt das Palladium auch umgebende Bereiche, so daß die Wechselwirkung des CO's mit der Chromoxidoberfläche insgesamt geändert wird. Die theoretische Untersuchung am System CO/Cr₂O₃(0001) konnte eine Abhängigkeit der Bindungsenergie von der Relaxation der obersten Lagen des Oxids feststellen [70]. Eventuell verändert das aufgedampfte Palladium grundlegend diese Parameter in seiner Umgebung und damit auch die CO-Bindung. Gegen diese Vermutung sprechen jedoch die TDS-Messungen (siehe Kapitel 5.2). Hier ist keine so starke Reduzierung des entsprechenden Desorptionssignals erkennen. Allerdings muß dabei der Einfluß der Temperatur auf die Struktur der Deponate berücksichtigt werden.

Substrat	T[K]	geringe Gasbelegung			Sättigungsbelegung		
		[cm ⁻¹]	Platz	Literatur	[cm ⁻¹]	Platz	Literatur
Pd(111)	100	1807	Mulde	[124]	1894	Mulde	[121]
					2110	linear	
	300	1823	Brücke	[125]	1946	Brücke	[125]
Pd(100)	90	1895,1921	Brücke	[126]	1988	Brücke	[126]
	300	1895	Brücke	[125]	1983	Brücke	[125]
Pd(110)	110	1900	Brücke	[127]	2000	Brücke	[127]
					2115	linear	
	300	1883	Brücke		2000	Brücke	
Pd(210)	300	1878	Brücke	[125]	1949	Brücke	[125]
Pd(311)	100	1895	Brücke	[128]	2008	Brücke	[128]
		(1815)	Mulde		2121	linear	

Tabelle 5.2: CO-Schwingungsfrequenzen und Adsorptionsplätze auf verschiedenen Palladiumeinkristalloberflächen.

Wird die Menge des aufgedampften Palladiums vergrößert, so verschwindet bei $3,2\text{ \AA}$ Palladium auch die Bande des auf dem Chromoxid chemisorbierten CO's. Die Bande des linear gebun-

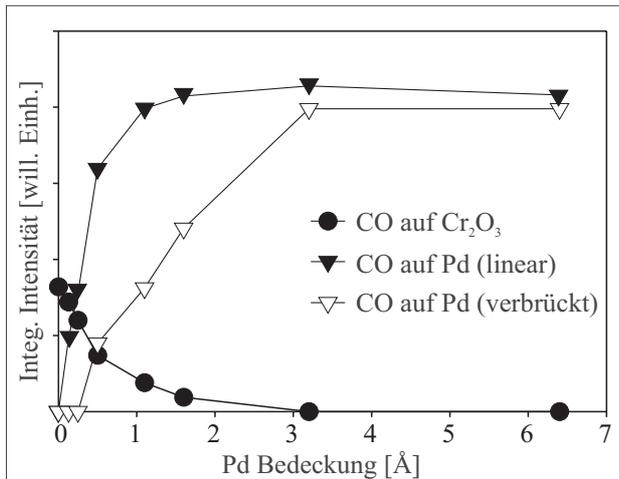


Abbildung 5.2: Verlauf der integrierten Intensitäten der einzelnen CO-Absorptionsbanden mit der Palladium-Bedeckung.

denen CO's auf dem Palladium wird größer und verschiebt hin zu höheren Wellenzahlen bis zu 2116 cm^{-1} . Zusätzlich tritt noch bei $0,5 \text{ Å}$ eine Bande bei 1940 cm^{-1} auf, die verbrückt gebundenen CO-Molekülen auf dem Palladium zugeordnet werden kann. Diese verschiebt mit größerer Palladiumbedeckung der Oberfläche bis zu 1991 cm^{-1} .

Die Untersuchung an kleinen deponierten Partikeln auf einem geordneten Al_2O_3 -Film ergab ein ähnliches Verhalten bei der Struktur der Spektren in Abhängigkeit von der Größe der Palladiumpartikel [98, 99]. Bei sehr geringen Mengen Palladium sind die Partikel zu klein, um genügend Brückenplätze bereitzustellen, während diese bei den größeren Partikeln bevorzugt eingenommen werden. Die mit steigender Palladiummenge zu beobachtende Blauverschiebung der Frequenzen der beiden CO-Schwingungen auf dem Palladium könnte in dem zunehmenden Anteil an brückengebundenem

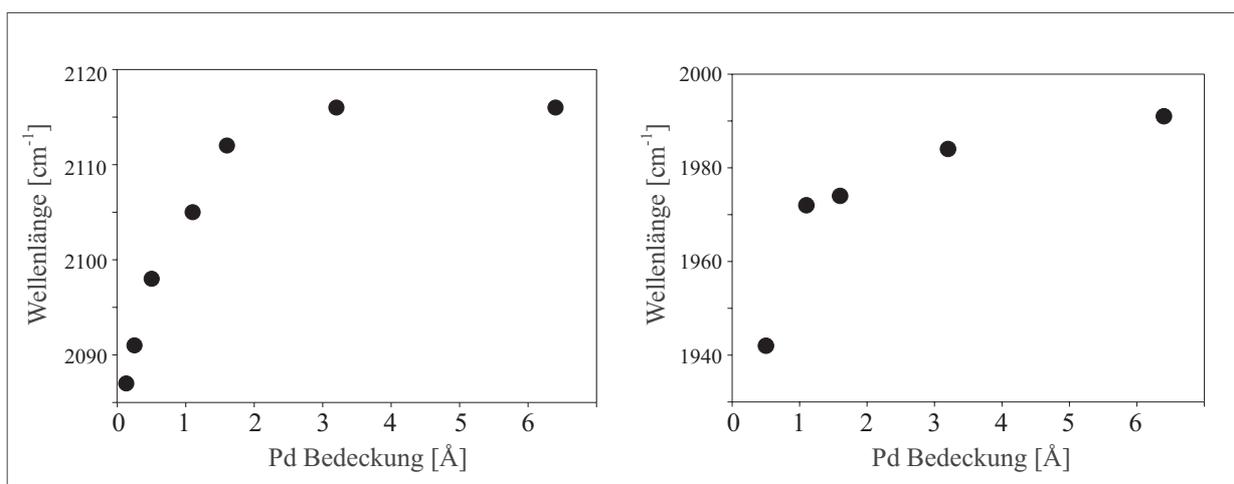


Abbildung 5.3: Abhängigkeit der Frequenz der einzelnen CO-Absorptionsbanden auf den Palladiumpartikeln von der Menge aufgedampften Palladiums.

CO begründet sein. Diese CO-Moleküle beeinflussen die elektronische Struktur der Metallatome in ihrer Umgebung [129]. Die Rückdonation der d-Elektronen in die $2\pi^*$ -Orbitale der brückengebundenen CO-Moleküle ist stärker. Dadurch wird die zur Verfügung stehende Ladungsdichte insgesamt verringert und die Rückbindung der verschiedenen Spezies schwächer. Ein weiterer Grund für die Verschiebung könnte die Zahl der untereinander wechselwirkenden CO-Moleküle sein. Bei größeren Partikeln können mehr Dipole miteinander koppeln und so für die Verschiebung der Frequenz verantwortlich sein [23, 129]. Die erzeugten Partikel scheinen also mit der Menge an aufgedampften Material größer zu werden. Dieses spricht zumindest für die Ausbildung von kleinen Inseln auf der Oberfläche. Bereits bei 0,5 Å Palladium ist brückengebundenes CO zu erkennen. Das bedeutet, daß bereits bei dieser Menge Palladium kleine Inseln mit mehr als zehn Atomen vorliegen müssen [98]. Zur Frage, ob die Inseln nur aus einer einzelnen Schicht bestehen oder dreidimensional aufwachsen, kann die Unterdrückung der CO-Adsorption auf dem Chromoxid betrachtet werden. Etwa zwischen 1,6 und 3,2 Å Palladium verschwindet die entsprechende CO-Absorptionsbande. 2,2 Å Palladium würden einer geschlossenen Schicht entsprechen, so daß ein Schichtwachstum angenommen werden kann.

Die Halbwertsbreiten der Absorptionsbanden des auf dem Palladium gebundenen CO's sind verglichen mit den Einkristalldaten relativ breit. Dieses zeigt, daß eine Vielzahl energetisch leicht unterschiedlicher Adsorptionsplätze vorhanden ist. Grund dafür ist zum einen die Größenverteilung der Partikel bei den einzelnen Präparationen, zum anderen sind aber die Adsorptionsplätze auf den einzelnen Partikeln nicht äquivalent.

Abbildung 5.4 zeigt eine Serie von Infrarotspektren für verschiedene CO-Belegungen der Cr_2O_3 (0001)-Oberfläche, auf die 1,6 Å Palladium deponiert wurden. Bei geringen CO-Belegungen sind zwei Absorptionsbanden bei 1788 und 1890 cm^{-1} zu erkennen. Ein Vergleich der Schwingungsfrequenzen mit Einkristalldaten legt die Vermutung nahe, daß auf den gebildeten Inseln (111)- und (100)- oder (110)-Facetten vorliegen [124, 126, 127]. Auf der (100)- und der (110)-Fläche liegt das CO bei kleinen Bedeckungen in einer zweifach verbrückten Geometrie vor, während es auf der (111)-Fläche in Muldenplätzen zu finden ist. Wie aus Abbildung 5.4 deutlich wird, erhöhen sich die Schwingungsfrequenzen der CO-Moleküle mit steigender CO Bedeckung, analog zu den Untersuchungen an Palladium-einkristalloberflächen. Dieses kann durch die Schwingungskopplung der CO-Moleküle erklärt werden [129].

In Tabelle 5.2 sind die infrarotspektroskopischen Daten zur CO-Adsorption auf Palladium-einkristalloberflächen dargestellt, jedoch nur zur Sättigungsbedeckung und bei geringster nachweisbarer Bedeckung. Für den dazwischen liegenden Bereich ist für die niedrig indizierten Oberflächen folgendes festzustellen:

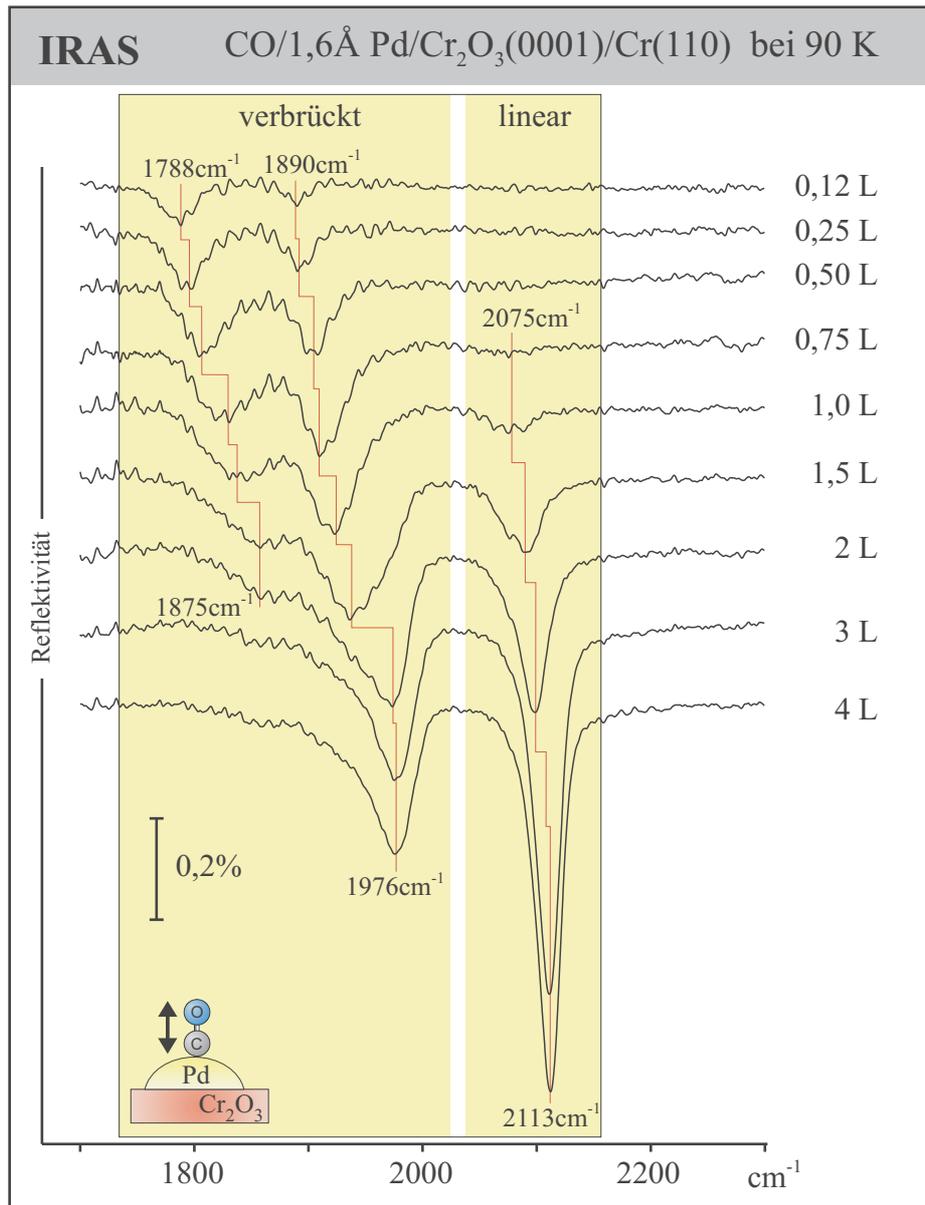


Abbildung 5.4: IR-Spektren von verschiedenen Mengen CO adsorbiert auf einer Cr₂O₃ (0001)/Cr(110)-Oberfläche, auf die 1,6 Å Palladium bei 90K deponiert wurden.

Pd(111): Bei den Daten zu Untersuchungen an Pd(111) ist zu beachten, daß CO eine Vielzahl von Überstrukturen bildet, aus denen je nach Bedeckung der Oberfläche teilweise mehrere verschiedene Absorptionsbanden im Infrarotspektrum resultieren [121, 124]. Neuere Photoelektronenbeugungsexperimente haben ergeben, daß sich das CO bei Bedeckungen von $\Theta=0,1-0,5$ in einem Muldenplatz befindet [130, 131], wobei die CO-Streckschwingungsfrequenz mit der Bedeckung von 1830 auf 1920 cm⁻¹ steigt. Ab $\Theta=0,6$ vollzieht das CO-Molekül einen Platzwechsel hin zu einem Brückenplatz mit einer Streckschwingungsfrequenz von ca. 1970 cm⁻¹ [124]. Wird die Bedeckung weiter

erhöht ($\Theta=0,75$), so wird die Anordnung erneut stark verändert und es werden die in der Tabelle 5.2 für Sättigungsbelegung angegebenen linearen und Muldenplätze besetzt.

Pd(100): Auf einer Pd(100)-Oberfläche ist mit steigender Bedeckung lediglich eine Verschiebung der Schwingungsfrequenz zu beobachten [126]. Jedoch existiert immer nur eine Absorptionsbande der über den gesamten Bedeckungsbereich brückengebundenen CO-Moleküle.

Pd(110): Auf Pd(110) entwickelt sich bei Temperaturen unterhalb 180 K bei hohen Bedeckungen eine kleine Bande im Bereich linear gebundener CO-Moleküle. Das Hauptsignal im Spektrum stammt jedoch immer von brückengebundenem CO. Abhängig von der Bedeckung verschiebt es von 1900 hin zu 2000 cm^{-1} . Bei höheren Temperaturen sind die Spektren bei höchster und niedrigster Bedeckung ähnlich. Im Zwischenbereich wird die Zuordnung aber durch die Rekonstruktion der Oberfläche stark erschwert [127, 132, 133].

Auf den untersuchten Palladium-Partikeln, deponiert auf der Cr_2O_3 (0001)-Oberfläche, ändert sich ab ca. 1 L CO das Aussehen der Spektren sehr stark. Eine zusätzliche Bande im Bereich linear gebundenen CO's erscheint und wird mit steigender Bedeckung immer stärker. Gleichzeitig scheint eine Bande im Bereich des brückengebundenen CO's zu verschwinden. Ein direkter Vergleich mit Einkristalldaten würde eine Zuordnung der Bande bei $\sim 2100 \text{ cm}^{-1}$ zu linear gebundenem CO auf (111)-Facetten und der Bande bei $\sim 1980 \text{ cm}^{-1}$ zu brückengebundenem CO auf (100)- oder (110)-Facetten plausibel machen. An dieser Stelle soll kurz auf die Untersuchungsergebnisse von Palladiumpartikeln auf einer Al_2O_3 (0001)-Oberfläche eingegangen werden [98–101]. Es zeigte sich, daß der Anteil der (100)-Facetten bei weitem geringer ist, als die Intensität der entsprechenden CO-Absorptionsbande andeutete [98, 99]. Aus detaillierten Untersuchungen zur Struktur ist bekannt, daß die gebildeten Partikel hauptsächlich (111)- und nur zu einem geringfügigen Anteil (100)-terminiert sind [100, 101]. Diese (100)-Facetten sind zur Oberflächennormale verkippt, woraus nach der Oberflächenauswahlregel der IRA-Spektroskopie ein schwächeres dynamisches Dipolmoment für dort adsorbiertes CO resultiert. (Dabei ist anzunehmen, daß die dynamischen Dipolmomente sich auf den verschiedenen terminierten Oberflächen nur geringfügig unterscheiden.) Als Erklärung für die hohe Intensität wird ein Kopplungsphänomen herangezogen, das als „intensity borrowing“ bekannt ist [134–136]. Liegen die Schwingungsfrequenzen zweier benachbarter Dipole nahe beieinander, so koppeln diese miteinander und die Intensität wird in die höherfrequente Schwingung übertragen. Mit diesem Effekt wurde auch bei der Deposition von Kupfer auf TiO_2 (110) die Intensitätsverteilung im Infrarotspektrum von CO erklärt. Die höherfrequente Bande des CO auf (110)-Facetten ist wesentlich intensiver als der Anteil der Adsorptionsplätze vermuten ließe, da die Partikel hauptsächlich (111)-orientiert sind [137]. Im Falle der Palladiumpartikel auf dem Aluminiumoxid wird eine solche Intensitätsübertragung von den brückengebundenen CO-Molekülen auf den (111)-Facetten zu den an Kantenplätzen verbrückt

gebundenen CO-Molekülen diskutiert [98]. Auf einer defektreichen Palladium-(111)-Oberfläche ist ebenfalls eine Bande in diesem Bereich beobachtet worden [124, 138]. In der Tat stellte sich bei neueren Untersuchungen an den Palladiumpartikeln auf dem Aluminiumoxid heraus, daß die Bande bei $\sim 2000\text{ cm}^{-1}$ aus zwei Anteilen besteht [139], wovon der eine Pd(100)-Facetten und der andere dem „intensity-borrowing“-Effekt zugeordnet wird. Diese Ergebnisse zusammen zeigen, daß eine Bestimmung der Anteile der einzelnen Facetten anhand der Intensitäten der Absorptionsbanden nur schwer möglich ist. Jedoch kann aus dem Verhältnis der Intensitäten im Bereich des linear und des brückengebundenen CO's eine Aussage über die Kristallinität und den Ordnungsgrad der Partikel getroffen werden [98]. Bei kleinen ungeordneten Partikeln ist das CO bei Sättigungsbelegung überwiegend linear gebunden. Bilden sich geordnete Facetten aus, so werden Brückenplätze bevorzugt. Im Bereich dieser Brückenplätze ist weiterhin beobachtet worden, daß die Bande Intensität der Bande bei $\sim 2000\text{ cm}^{-1}$ umso stärker ist, je geordneter die Partikel sind. Zusätzlich ergab sich eine Verringerung der Halbwertsbreite, und es wurde eine Verschiebung zu höheren Frequenzen beobachtet. Diese Verstärkung des Intensitätstransfers mit der Vergrößerung der Facetten wurde der Dipolkopplung zugeordnet, bei der die kollektive Wechselwirkung aller CO-Moleküle entscheidend ist. Je mehr äquivalente Dipole miteinander in Wechselwirkung treten können, umso stärker ist ihre Kopplung und damit der Intensitätstransfer.

Aufgrund dieser experimentellen Befunde ist bei dem bei 90 K auf dem Chromoxid deponierten Palladium also eher von amorphen Partikeln auszugehen, als daß diese von klar definierten Facetten terminiert werden. Dieses Verhalten ist vergleichbar mit dem der Palladiumpartikel auf dem Aluminiumoxid [98–101]. Auch dort waren die bei 90 K präparierten Deponate ungeordnet. Die niedrige Temperatur erlaubt es dem System nicht, eine thermodynamisch stabile Struktur einzunehmen. Bezüglich des Wachstumsverhaltens ist zu bemerken, daß das Palladium bei 90 K relativ flach auf dem Aluminiumoxid aufwächst [100]. Der Oxidfilm ist sauerstoffterminiert und zeichnet sich dadurch aus, daß es chemisch sehr inert ist [140]. Der Cr_2O_3 (0001)-Film hingegen zeigt wesentlich stärkere Wechselwirkungen mit Adsorbaten [52, 76]. Dieses spricht dafür, daß auch die Wechselwirkung mit dem Palladium stärker ist, eine Tatsache, die für ein Schichtwachstum spricht.

Einfluß auf die Substratphononen

Zur weiteren Klärung des Wachstums des Palladiums wurde der Einfluß auf das Phononenspektrum des Cr_2O_3 (0001)-Films untersucht. Abbildung 5.5 zeigt die auf das Signal der elastisch gestreuten Elektronen normierten HREEL-Spektren der Fuchs-Kliewer Phononen des Chromoxids. Mit steigender Palladiumbedeckung werden die Phononen gedämpft. Gleichzeitig ist eine Verbreiterung der Energieverlustsignale festzustellen. Diese läßt sich allerdings nur schwierig quantifizieren, da die Intensität des Signals der elastisch gestreuten Elektronen sich so stark verschlechterte, daß die Sprei-

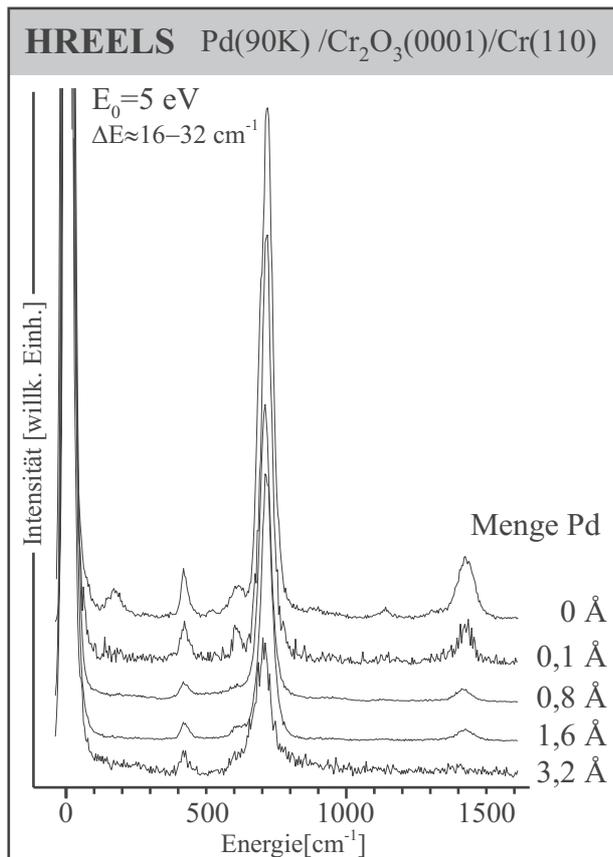


Abbildung 5.5: HREEL-Spektren aufgenommen nach dem Aufdampfen der angegebenen Mengen Palladium auf die Cr₂O₃(0001)-Oberfläche bei 90 K. Die Spektren wurden auf das Signal der elastisch gestreuten Elektronen normiert.

zung der elektrostatischen Linsen vergrößert und damit die Auflösung des Spektrometers selber verschlechtert werden mußte, um noch sinnvolle Signalintensitäten zu erhalten. Die Zählrate verringerte sich um bis zu zwei Größenordnungen. Verantwortlich für diese Effekte ist die durch die Deposition des Palladiums erhöhte Rauigkeit der Oberfläche und die damit verbundene starke Streuung der Elektronen [37]. Zusätzlich zur Verringerung der Intensität ist eine Verschiebung des intensivsten Fuchs-Kliewer Phonons hin zu niedrigeren Energien zu erkennen.

Dubois et al. [102] haben experimentell und theoretisch den Einfluß einer metallischen Schicht auf Phononen am System Ag/GaAs untersucht. Unter der Annahme, daß nur Dipolstreuung vorliegt, benutzten sie ein 2-Schichten-Modell, das aus dem Substrat und einem geschlossenen metallischen Film besteht. Die gestreuten Elektronen wechselwirken mit den Fluktuationen des elektrischen Feldes an der Oberfläche [37], die durch die kollektiven Anregungen der Leitungselektronen des Metallfilms (Plasmonen) und den optischen Substratphononen erzeugt werden. Nach der Theorie verursacht eine gleichförmige metallische Schicht eine komplette Abschirmung der Phononen. Gleichzeitig ist ein hoher Untergrund im HREEL-Spektrum auszumachen, der mit steigender Verlustenergie nur langsam absinkt. Die Ursache hierfür ist eine niederfrequente kollektive Mode der metallischen Schicht [102]. Die kritische Schichtdicke d_c wurde definiert als die Dicke, bei der die Phononen komplett

abgeschirmt werden. Es gilt [102]:

$$d_c = \frac{1}{Q_c} \left(\frac{\omega_{TO}}{\omega_p} \right)^2 (1 + \epsilon_0^B) \quad (5.1)$$

Dabei ist Q_c der maximale Wellenvektor, der vom Spektrometer akzeptiert wird, ω_{TO} die Frequenz des transversal-optischen Phonons des Substrats, ω_p die Volumenplasmafrequenz des Metalls und ϵ_0^B die statische Dielektrizitätskonstante des Substrats. Die kritische Dicke kann im Falle der Palladiumdeponate auf dem Cr_2O_3 (0001)-Film zu $d_c=0,2 \text{ \AA}$ abgeschätzt werden. (Dabei wurden folgende Parameter benutzt: $\omega_{TO}=710 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_p = 7\text{eV}$ [141], $\epsilon_0^B = 11,7$ [78], $Q_c \sim 10^6 \text{ cm}^{-1}$ [102]). Dieser Wert hat zwar nur theoretische Bedeutung, da keine mittlere Schichtdicke, sondern eine geschlossene Schicht gemeint ist, deren Dicke praktisch nicht so klein sein kann. Aber der Wert macht deutlich, daß eine komplette Lage Palladium ($\sim 2,2 \text{ \AA}$) die Phononen vollständig dämpfen würde. Läge jedoch kein reines Schichtwachstum vor und bildeten sich dreidimensionale Aggregate aus, so könnten die Phononen auf unbedeckten Flächen noch propagieren, wenn für den Durchmesser dieser Bereiche $R > 1/Q_c \sim 100 \text{ \AA}$ gilt [102]. Diese Gleichung hat allerdings noch eine andere Konsequenz: Kleinere freie Bereiche sind nicht mehr mit der HREEL-Spektroskopie zu erfassen, was eine genaue Aussage über das Wachstumsverhalten erschwert. In der Literatur existieren jedoch einige HREELS-Messungen zum Wachstum von Metallen auf oxidischen Substraten. Bei der Untersuchung der Deposition von Natrium auf dem Cr_2O_3 -Film wurde ein Schichtwachstum festgestellt und die Phononen waren bei einer Bedeckung von 2,2 ML vollständig abgeschirmt [77]. Bei anderen Autoren ist die Menge sogar noch geringer [102–104]. Liegt dreidimensionales Wachstum vor, so ist die Dämpfung wesentlich schwächer [102, 104, 105]. Bei der Deposition von Silber auf $\text{MgO}(100)/\text{Mo}(100)$ bei 300 K konnte das Phonon bis zu einer Schichtdicke von 10 ML nachgewiesen werden [105]. Der mit Silber bedeckte Anteil der Oberfläche wurde auf 35 % abgeschätzt. Die in Abbildung 5.5 dargestellten Spektren zeigen, daß bei einer Schichtdicke von $3,2 \text{ \AA}$ die Intensität des intensivsten Phonons

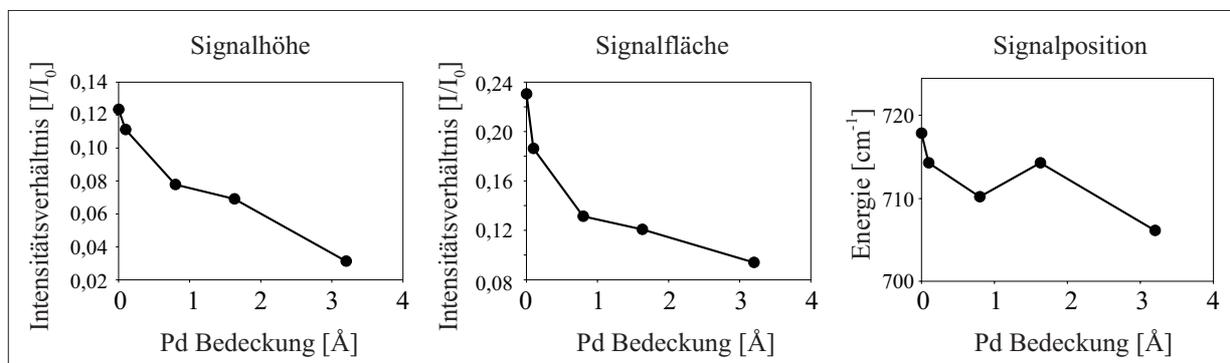


Abbildung 5.6: Abhängigkeit der Signalhöhe, -fläche und -lage des intensivsten Fuchs-Kliewer Phonons von der Menge des deponierten Palladiums.

auf ca. 1/3 der ursprünglichen Intensität abgesunken ist. Dieses zeigt, daß sich mit Sicherheit keine sehr großen, hohen Partikel ausbilden, da die Dämpfung zu stark ist. Eine geschlossene Schicht ist wahrscheinlicher, aber die Dämpfung sollte stärker erfolgen. Die Abschätzung der Mindestgröße der freien Bereiche auf der Oberfläche nach Dubois et al. [102], in denen die Phononen noch propagieren können, könnte eine mögliche Erklärung dafür liefern. Sind die Abstände der gebildeten Partikel kleiner, so könnte dieses bezogen auf den tatsächlich abgedeckten Anteil der Oberfläche zu einer verstärkten Dämpfung der Phononen führen.

Zusammenfassend läßt sich über das Wachstum bei 90 K sagen, daß das Palladium auf dem Chromoxid schon bei geringen Bedeckungen kleine, flache, amorphe Inseln bildet. Bei größeren Bedeckungen deutet die Unterdrückung der CO-Adsorption auf dem Substrat, sowie die Dämpfung der Oxidphononen darauf hin, daß die Inseln schon bei geringer mittlerer Schichtdicke das Oxid bedecken und somit sehr flach sind. Wahrscheinlich liegt also ein Schichtwachstum vor.

Elektronische Anregungen

Die reine Cr_2O_3 (0001)-Oberfläche weist charakteristische lokalisierte d-d-Anregungen der Chromionen an der Oberfläche auf, die von Adsorbaten stark beeinflußt werden [76]. Die Deposition von Palladium sollte diese Anregungen stark abschirmen. Andererseits ist eventuell aus der Lage der Plasmonen des Palladiums eine Aussage über die Größe der gebildeten Partikel möglich [90, 142].

Das oberste Spektrum in Abbildung 5.7 zeigt die Verluste der reinen Cr_2O_3 (0001)-Oberfläche. Oberhalb von 6 eV sind die „charge-transfer“-Übergänge (Ladungstransfer) vom O2p- in Cr3d-Orbitale zu erkennen, die Volumenanstörungen zugeordnet werden können [143]. Das bei 4,5 eV erscheinende Signal entsteht nach neueren Rechnungen durch einen Ladungstransfer an der Oberfläche, bei dem ein Elektron eines Sauerstoffions in der ersten Sauerstofflage an ein Oberflächenchromion übertragen wird [50]. Die beiden Anregungen bei 1,2 und 1,4 eV können lokalen d-d-Anregungen der Oberflächenchromionen zugeordnet werden [91], wohingegen sich die Signale bei ca. 1,8 und 2,8 eV wahrscheinlich jeweils aus einer Überlagerung von Oberflächen- und Volumenanstörungen ähnlicher Energie zusammensetzen [50, 91].

Wird nun Palladium auf die Oberfläche aufgebracht, so werden diese Oberflächenzustände gedämpft, bis sie ab $3,2 \text{ \AA}$ nicht mehr zu sehen sind. Dieser Wert korreliert gut mit den bei der Untersuchung der CO-Adsorption und der Phononen gefundene Palladiummenge, die zu der Unterdrückung der CO-Adsorption auf freiem Cr_2O_3 beziehungsweise zur nahezu vollständigen Abschirmung der Phononen notwendig ist. Anzumerken ist, daß die Spektren nicht normiert sind und sich der Intensitätsverlust durch die Erhöhung der Rauigkeit mit fortschreitender Palladiumdeposition auch in den Verlustspektren widerspiegelt. Im Bereich der O2p-Cr3d-charge-transfer-Übergänge wird die Zuordnung bei der Deposition von Palladium schwierig, da in diesem Bereich auch die Plasmonenan-

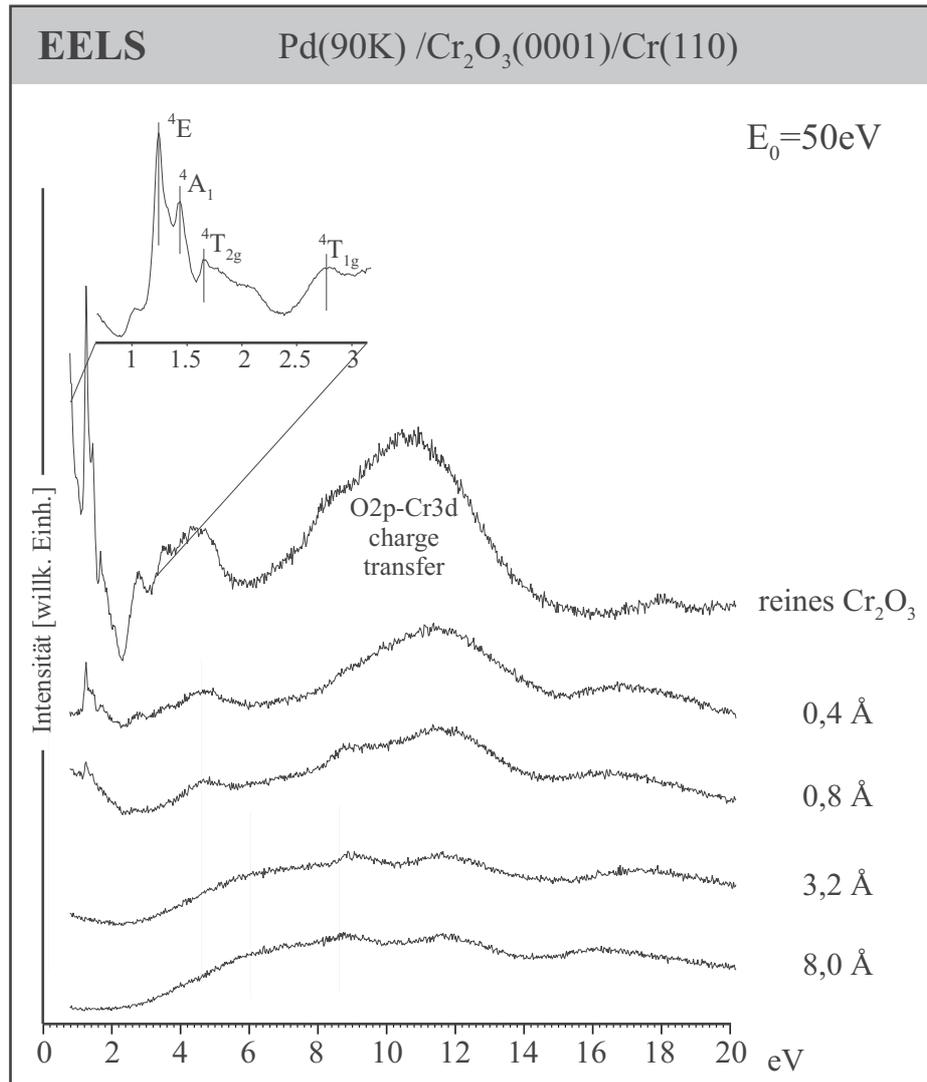


Abbildung 5.7: EEL-Spektren im Bereich der elektronischen Anregungen der reinen und der bei 90 K mit Palladium bedeckten Cr₂O₃ (0001)/Cr(110)-Oberfläche. Der Bereich der d-d-Cr³⁺-Anregungen der Oberflächenchromionen ist vergrößert dargestellt.

regungen des Palladiums zu finden sein sollten. In Tabelle 5.3 sind einige experimentelle Ergebnisse für Palladium zusammengestellt. Der Verlust bei 7 eV wird größtenteils durch ein Oberflächenplasmon hervorgerufen [141, 144]. Dieses wird wahrscheinlich vom Volumenplasmon überlagert [141]. Die höherenergetischen Signale werden Interbandübergängen zugeordnet, die Volumen- und Oberflächenanteile besitzen. Bei Untersuchungen der Deposition von Palladium auf einem MgO(111)-Film wurde eine Verschiebung des niederenergetischen Plasmons mit sinkender Partikelgröße hin zu höheren Energien festgestellt [142]. In den Spektren in Abbildung 5.7 lassen sich mit steigender Palladiumbedeckung mehrere Banden erkennen. Die Signale bei 8,8 und 11,6 eV sind über den gesamten Bedeckungsbereich vorhanden und lassen sich wahrscheinlich den charge-transfer-Banden

Probe	Signale [eV]					Literatur
Pd(100)-Einkristall	7	16	24			[145]
Pd(111)-Einkristall	7	14	24	32	44	[146]
Pd(111)-Film	7	18	24	33		[144]
Pd-Film auf MgO(100)	7,4	16,1	23,6	32,1	43,6	[142]

Tabelle 5.3: Vergleich der Elektronenverlustenergien von unterschiedlichen Palladiumoberflächen.

des Cr_2O_3 zuordnen, die zwar schwächer, aber nicht komplett abgeschirmt werden. Es erscheint daher wenig plausibel, sie dem Palladium zuzuordnen, obwohl bei den Messungen von Henry et al. [142] eine Energie von 9,2 eV für 2 nm große Palladiumpartikel auf MgO(100) gefunden wurde. Hingegen scheinen sich mit steigender Palladiummenge bei etwa 6 eV und 16-17 eV zwei Banden zu bilden, die allerdings sehr breit sind. Dabei handelt es sich wahrscheinlich um Plasmonen des Palladiums, da die Energien im Bereich der Literaturdaten liegen.

5.1.2 Deposition bei 300 K

Wird das Palladium nicht bei 90 K sondern bei Raumtemperatur aufgedampft, so ist zu erwarten, daß die Atome auf der Oberfläche eine höhere Mobilität besitzen und nicht so leicht nukleieren. Bei Untersuchungen am System Palladium/Aluminiumoxid konnte durch die Erhöhung der Substrattemperatur bei der Deposition des Metalls von 90 auf 300 K schon bei geringen Palladiummengen die Bildung von großen, kristallographisch wohl-definierten, dreidimensionalen Aggregaten nachgewiesen werden [100, 101]. Abbildung 5.8 zeigt die Infrarotspektren nach der CO-Adsorption auf der Cr_2O_3 (0001)-Oberfläche, auf die zuvor bei 300 K Palladium deponiert wurde. Es zeigen sich auf den ersten Blick deutliche Unterschiede verglichen mit den Präparationen bei 90 K. Selbst bei großen Mengen Palladium ist die Absorptionsbande des CO's, das auf dem Chromoxid chemisorbiert ist, immer noch zu erkennen. Diese Beobachtung schließt ein Schichtwachstum aus, da 6,4 Å Palladium einer mittleren Schichtdicke von etwa drei Monolagen entsprechen würden. Ebenso ist auch die Bande des physisorbierten CO, wenn auch schwach, noch zu erahnen. Beide Banden verschieben dabei nicht. Dieses zusammen spricht dafür, daß noch relativ große zusammenhängende Bereiche des Oxidfilms nicht vom Palladium bedeckt sind. Die Tatsache, daß der vom Verdampfer erfaßte Bereich kleiner ist als die Probenoberfläche, kann als Ursache ausgeschlossen werden, da sonst bei einer Substrattemperatur von 90 K ebenfalls Teile der Oberfläche hätten unbedeckt sein müssen. Die bei 300 K präparierten Palladium-Aggregate wachsen also weniger flach auf als die 90 K Deponate.

Betrachtet man die Absorptionsbanden im Bereich des auf dem Palladium adsorbierten CO's, so

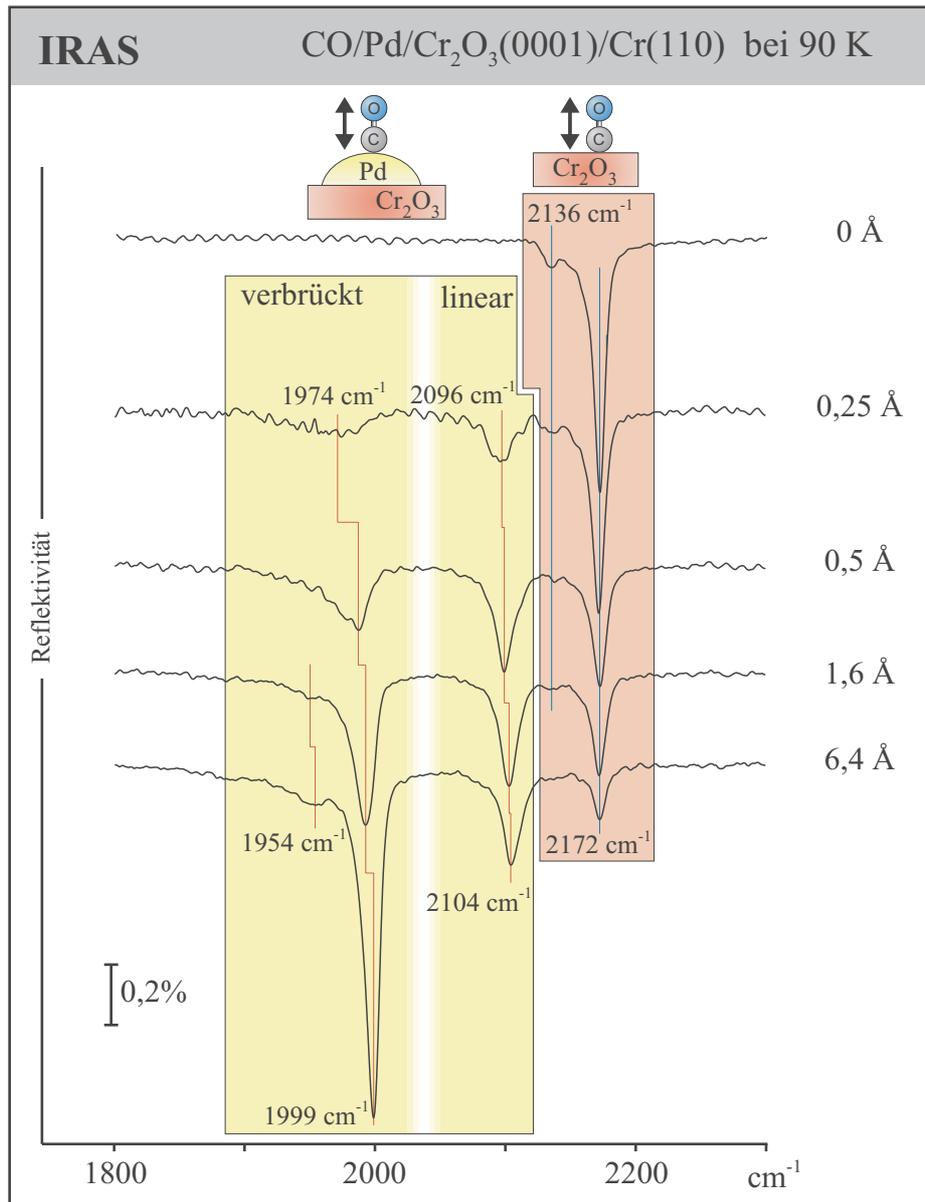


Abbildung 5.8: IR-Spektren einer CO-Sättigungsbelegung adsorbiert bei 90 K auf einer $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)/\text{Cr}(110)$ -Oberfläche, auf die zuvor bei 300 K die angegebenen Mengen Palladium deponiert wurden.

ist bereits bei der geringsten untersuchten Bedeckung von 0,25 Å eine Bande im Bereich des brücken- gebundenen CO's zu erkennen, die fast genauso intensiv ist, wie die des linear gebundenen CO's. Mit steigender Bedeckung überwiegt dann die Bande des brücken- gebundenen CO's, während die Intensität des Signals der linear gebundenen Moleküle konstant bleibt. Die Frequenz steigt dabei von 1974 auf 1999 cm^{-1} , während sich eine zweite, wesentlich schwächere Bande bei 1954 cm^{-1} ausbildet. Die Bande des linear gebundenen CO verschiebt dabei abhängig von der Palladiummenge weniger stark als bei den 90 K Deponaten von 2096 auf 2104 cm^{-1} . Wie bereits in Kapitel 5.1.1 beschrie-

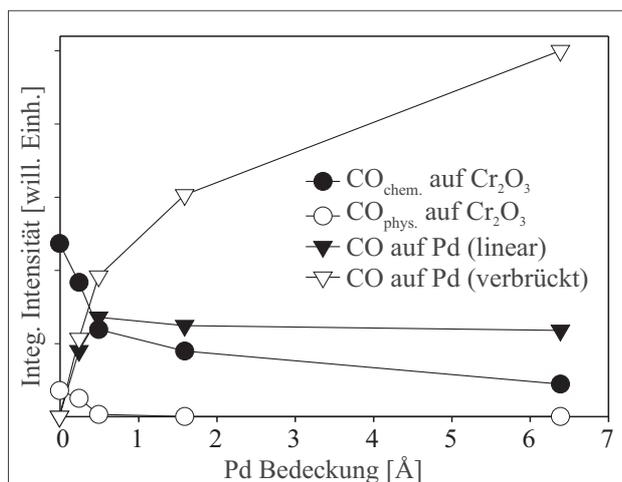


Abbildung 5.9: Verlauf der integrierten Intensitäten der einzelnen CO-Absorptionsbanden in Abhängigkeit von der Menge aufgedampften Palladiums.

ben, bevorzugt CO Brückenplätze auf größeren Palladiumaggregaten. Die hohe Intensität, aber auch die mit 14 cm^{-1} relativ geringe Halbwertsbreite der Bande um 2000 cm^{-1} zeigt, daß die Partikel gut geordnete Bereiche aufweisen. Der Vergleich mit den Spektren der Palladium-Einkristalloberflächen würde eine Zuordnung zu (100)- und (110)-Facetten plausibel machen [126, 127]. Die Bande bei 1954 cm^{-1} könnte dann CO-Molekülen auf (111)-Facetten zugeordnet werden [124]. Diese Zuordnung hielt im Falle der Palladiumaggregate auf dem Aluminiumoxid jedoch nicht stand, da der Anteil an (100)-Flächen bei den großen geordneten Partikeln im Vergleich zu den (111)-Facetten relativ gering ist. Zudem sind diese zur Oberflächennormale verkippt sind und könnten nach der Oberflächenauswahlregel keine so starke Absorption erklären [98, 99]. Die Interpretation, daß die hohe Intensität durch einen „intensity borrowing“-Effekt hervorgerufen wird, könnte auch auf die vorliegende Untersuchung zutreffen. Ist eine Pd(111)-Oberfläche nicht sehr gut geordnet, bildet sich nicht die

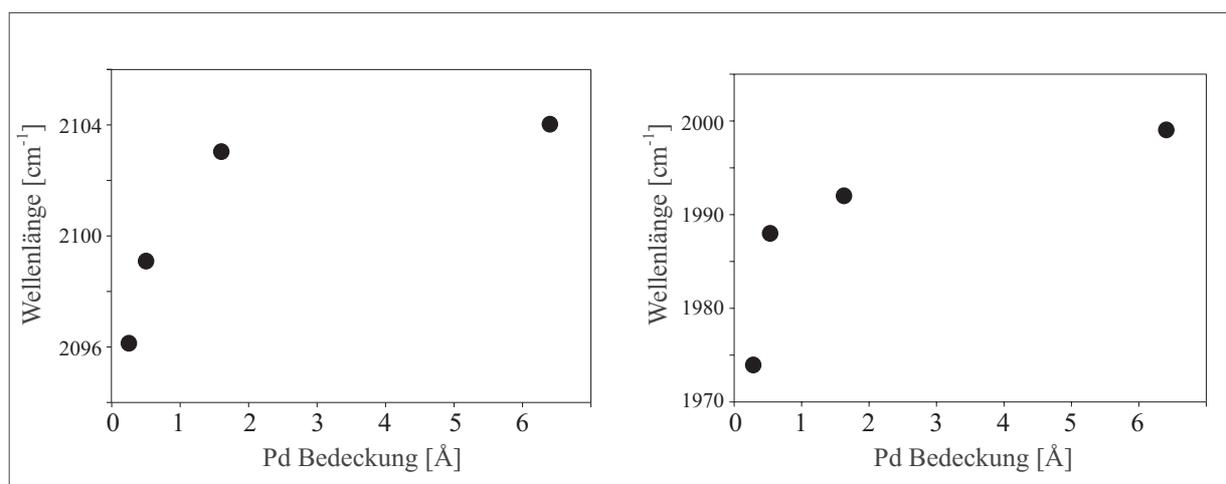


Abbildung 5.10: Abhängigkeit der Frequenz der einzelnen CO-Absorptionsbanden auf den Palladiumpartikeln von der Menge aufgedampften Palladiums.

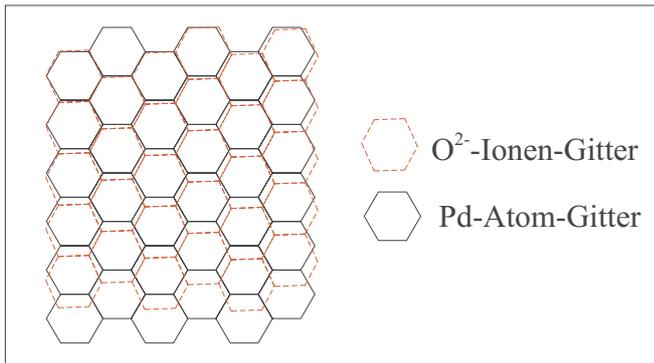


Abbildung 5.11: Schematische Darstellung der Überlagerung des Sauerstoff-Untergitters des Cr_2O_3 (0001)-Films und einer Pd(111)-Oberfläche.)

Überstruktur mit der maximalen Bedeckung $\Theta=0,75$ aus, bei der die Moleküle in linearer und in 3-fach verbrückter Position zu finden sind. Stattdessen werden nur Brückenplätze besetzt, was zu einer Absorptionsbande im Bereich um 1960 cm^{-1} führt [124].

Die Anzahl der Plätze für linear gebundene CO-Moleküle ist beschränkt. Eventuell sind diese Plätze auf kleineren ungeordneten Partikeln, auf denen die lineare Geometrie bevorzugt wird [98].

Welche kristallographische Orientierung wäre für das aufwachsende Palladium zu erwarten? Informationen zur Symmetrie der Palladiumdeponate lassen sich auch aus Überlegungen zur Substratsymmetrie erhalten. Abbildung 5.12 zeigt die quasi-hexagonale Anordnung der Sauerstoffionen der Cr_2O_3 (0001)-Oberfläche. Die Abstände der Ionen unterscheiden sich um $-4,7$ bzw. $+8,3\%$ vom Abstand der Palladiumatome einer (111)-Oberfläche. Legt man die beiden Gitter jedoch übereinander, so ist nur in einer Richtung eine starke Verzerrung zu erkennen. Es wäre also durchaus möglich, daß das Palladium in einer verzerrten (111)-Struktur auf der Cr_2O_3 (0001)-Oberfläche aufwächst. Eine (100)-oder auch (110)-Geometrie erscheint aufgrund der sechszähligen Symmetrie der Cr_2O_3 -Oberfläche eher unwahrscheinlich.

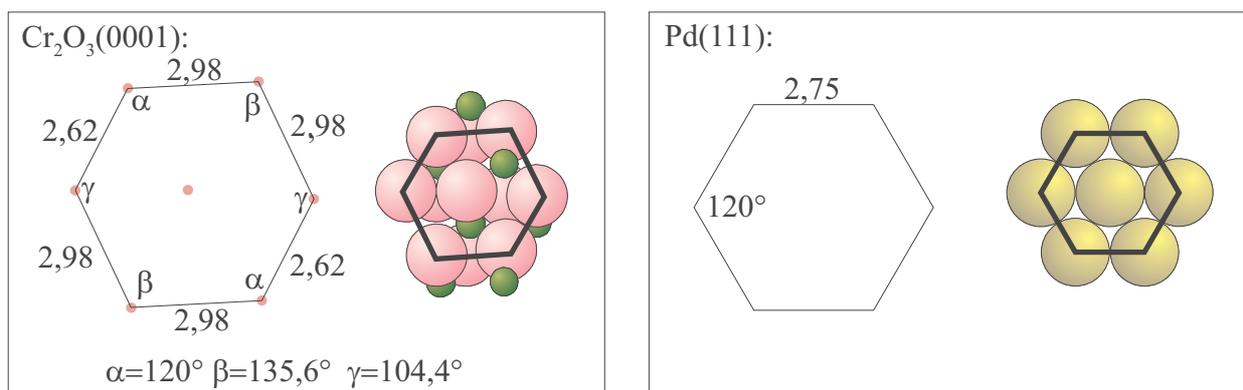


Abbildung 5.12: Vergleich der Gitterstrukturen des Sauerstoff-Untergitters des Cr_2O_3 (0001)-Films (links) und der Pd(111)-Oberfläche (rechts). (Die Längenangaben sind in Å.)

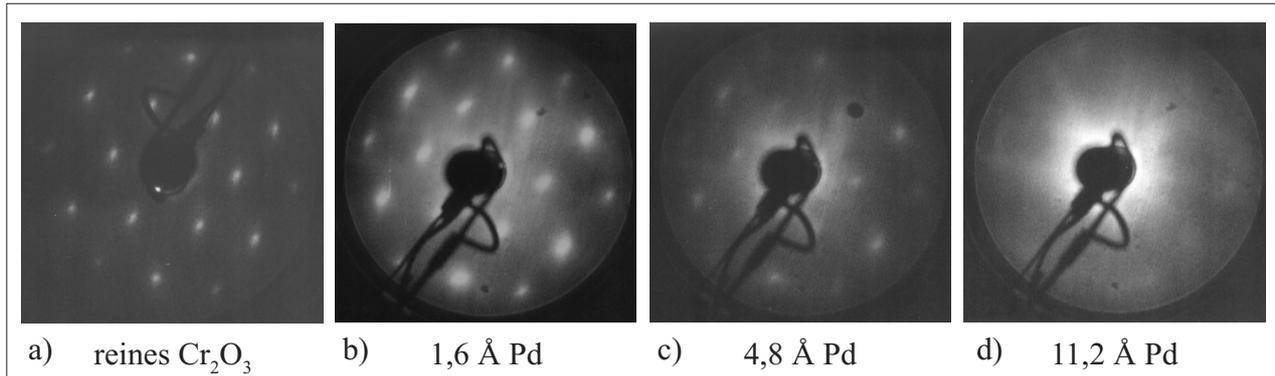


Abbildung 5.13: LEED-Bilder der Cr_2O_3 (0001)-Oberfläche auf die bei 300 K verschiedene Mengen Palladium aufgedampft wurden aufgenommen mit einer Primärenergie von 98 eV. (Die unterschiedlichen Helligkeiten der einzelnen Bilder rühren von unterschiedlichen Linseneinstellungen der LEED-Optik her.)

Zur Untersuchung der geometrischen Struktur bei der Deposition von Palladium auf die Oberfläche, wurden die Veränderungen des LEED-Bildes der Oberfläche betrachtet. Dabei wurde das Palladium bei 300 K aufgedampft. Zur Aufnahme des Beugungsbildes wurde die Deposition kurzzeitig unterbrochen. In den LEED-Aufnahmen ist mit steigender Palladiumbedeckung eine starke Abschwächung und Verbreiterung der LEED-Reflexe des Cr_2O_3 -Films zu erkennen, bis schließlich bei 11,2 Å Palladium die hexagonale Struktur nur noch zu erahnen ist. Der Untergrund ist dabei sehr stark geworden und es läßt sich kein durch das Palladium induzierter Reflex erkennen. Dieses spricht dafür, daß das Palladium nicht geordnet aufwächst. Es könnte unterschiedlich ausgerichtete Domänen mit (111)-Orientierung geben, jedoch sollte das im Beugungsbild sichtbar sein. Vermutlich sind auch die Abstände der Palladiumatome bedingt durch die unterschiedliche Gitterkonstante des Substrats nicht gleich. Eine Verkippung der Partikeloberflächen zur Cr_2O_3 (0001)-Oberfläche ist ebenfalls in Betracht zu ziehen. Anhand der LEED-Bilder läßt sich also keine Aussage über die lokale Anordnung der Palladiumatome in den Partikeln machen.

Dämpfung der Substratphononen

Das gegenüber der Präparation bei 90 K geänderte Wachstumsverhalten der Palladiumpartikel läßt sich auch anhand der Dämpfung der Phononen erkennen. In Abbildung 5.14 ist eine entsprechende Spektrenserie unterschiedlicher Palladiummengen zu sehen. Der Abfall der Intensität des intensivsten Fuchs-Kliewer Phonons in Abhängigkeit der Menge des deponierten Palladiums verläuft vor allem zu Beginn sehr viel flacher. Dieses spricht dafür, daß sich größere Aggregate bilden und dadurch weite Teile der Oberfläche nicht bedeckt werden. Erst bei höheren Bedeckungen wird das Phonon stärker durch das Metall abgeschirmt. Eine komplette Abschirmung ist bei einer deponierten Menge

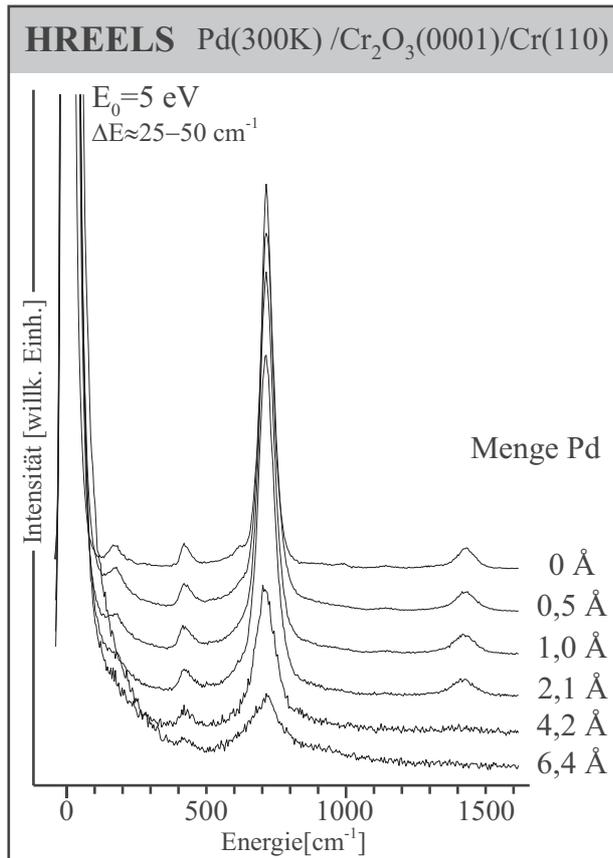


Abbildung 5.14: HREEL-Spektren nach Aufdampfen verschiedener Mengen Palladiums auf die Cr₂O₃(0001)-Oberfläche bei 300 K. Die Spektren wurden auf das Signal der elastisch gestreuten Elektronen normiert.

von 6,4 Å noch nicht erreicht. Es sind immer noch freie Oxidbereiche vorhanden, was gut mit den Infrarotmessungen korreliert.

Anzumerken ist, daß die Intensität der Phononen insgesamt schwächer ist als bei den 90 K-Deponaten, also auch die Phononen des reinen Oxids. Dies rührt wahrscheinlich daher, daß die Messungen nicht bei 90 K sondern bei 300 K durchgeführt wurden. Neben einem Energieverlust kann ein

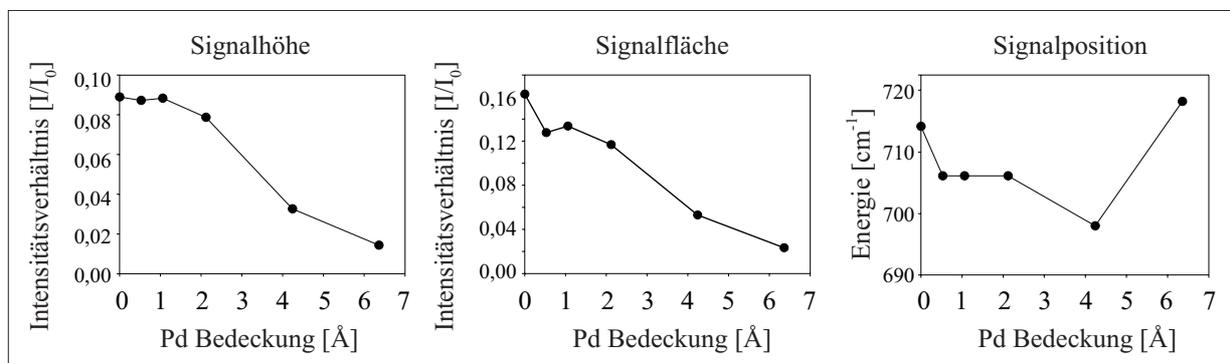


Abbildung 5.15: Abhängigkeit der Signalhöhe, -fläche und -position des intensivsten Fuchs-Kliewer-Phonons von der Menge des deponierten Palladiums.

Elektron auch Energie aus einer bereits angeregten Schwingung gewinnen. Da bei höherer Temperatur die Schwingungen stärker angeregt sind, ist die Verlustwahrscheinlichkeit geringer [37].

Im Gegensatz zur Präparation bei 90 K bilden sich bereits bei geringen Mengen deponierten Palladiums größere Metallaggregate aus, die sich durch eine bessere Kristallinität auszeichnen. Daß die Fuchs-Kliewer-Phononen des Oxids bei größeren Palladium Bedeckungen dennoch stark abgeschwächt werden, spricht dafür, daß die Aggregate immer noch relativ flach aufwachsen.

5.2 Thermisches Verhalten der Deponate

Aus den Untersuchungen verschiedener Metalldeponate auf Oxiden ist bekannt, daß die Stabilität und Form der Aggregate dabei stark von der Temperatur abhängt. Oftmals hat sich im Bereich der Depositionstemperatur noch kein thermodynamisches Gleichgewicht eingestellt [6, 147]. Die Wechselwirkung von Deponat und Substrat wird stärker und noch bevor es zur thermischen Desorption des Metalls kommt, kann eine Diffusion des Metalls in das Oxid oder bei einem Oxidfilm auch durch diesen hindurch in das Substrat erfolgen [148, 149]. Ebenso wie eine Diffusion hinein in die Oberfläche ist eine strukturelle Änderung der Metalldeponate selber möglich. Neben der Änderung der Struktur der einzelnen Aggregate kann es durch Diffusionsprozesse auf der Oberfläche zur Koaleszenz und damit zur Bildung größerer Partikel kommen [102, 104, 147].

Die thermische Stabilität der Palladiumaggregate auf dem Cr_2O_3 (0001)/Cr(110)-Substrat wurde anhand der Veränderungen im CO-Streckschwingungsbereich während des Heizens der Probe untersucht. Die Spektrenaufnahme selber erfolgte immer bei 90 K. Dabei ist ein Einfluß des Adsorbats CO auf die Veränderungen der Aggregate nicht ganz auszuschließen. Im Falle der CO-Adsorption auf 10-20 Å großen Rhodiumpartikeln auf TiO_2 (110) wurde eine Zersetzung der Partikel bis hin zu $\text{Rh}(\text{CO})_2$ -Molekülen festgestellt [150]. Allerdings war dazu ein relativ hoher CO-Partialdruck von 10^{-1} mbar notwendig. Ein solches Verhalten ist aber für Palladium nicht bekannt und ein stabiles Dicarbonyl, wie im Falle des Rhodiums, existiert ebenfalls nicht. Die CO-Moleküle, die direkt auf dem Oxid gebunden sind, sollten bei der Diffusion ebenfalls keine entscheidende Rolle spielen, da sie bereits bei 170 K von dort desorbieren [70]. Die Diffusion des Palladiums auf den Aggregaten selber und eine damit verbundene Umstrukturierung ist schon eher durch das CO beeinflussbar. Jedoch ist fraglich, ob die thermodynamische Gleichgewichtsstruktur der Aggregate signifikant gestört wird. Bei der Untersuchung der Adsorption von CO auf Pd(110) ist eine Rekonstruktion der Oberfläche in Abhängigkeit der CO-Bedeckung beobachtet worden [132, 133]. Ebenso wurden bei kleinen geträgerten Palladiumpartikeln Umstrukturierungen beobachtet [123, 151, 152]. Jedoch ist wahrscheinlich, daß die Erhöhung der Temperatur dabei einen wesentlich stärkeren Einfluß ausübt als das adsorbierte CO.

Thermodesorptionsspektren von CO

Zunächst soll bei der Untersuchung des thermischen Verhaltens auf das Desorptionsspektrum von CO eingegangen werden. Die Änderung der Struktur, der die Partikel dabei unterworfen sind, muß bei der Interpretation der Spektren berücksichtigt werden. Ein direkter Vergleich mit einer CO-Belegungsreihe, die mit Hilfe der Infrarotspektroskopie untersucht wurde, ist sicherlich nicht so leicht möglich. In Abbildung 5.16 sind die Desorptionsspektren von CO, adsorbiert auf verschiedenen Mengen deponierten Palladiums zu sehen. Bei der reinen Cr_2O_3 (0001)-Oberfläche lassen sich bei 105 bzw. 170 K die beiden Signale des Physisorbats und des Chemisorbats erkennen. Wird Palladium auf dem Oxid deponiert, so ist zunächst eine Verringerung der Desorptionssignale bei 105 und 170 K zu sehen. Außerdem erscheinen bei höheren Temperaturen neue Signale, die nur von dem auf Palladi-

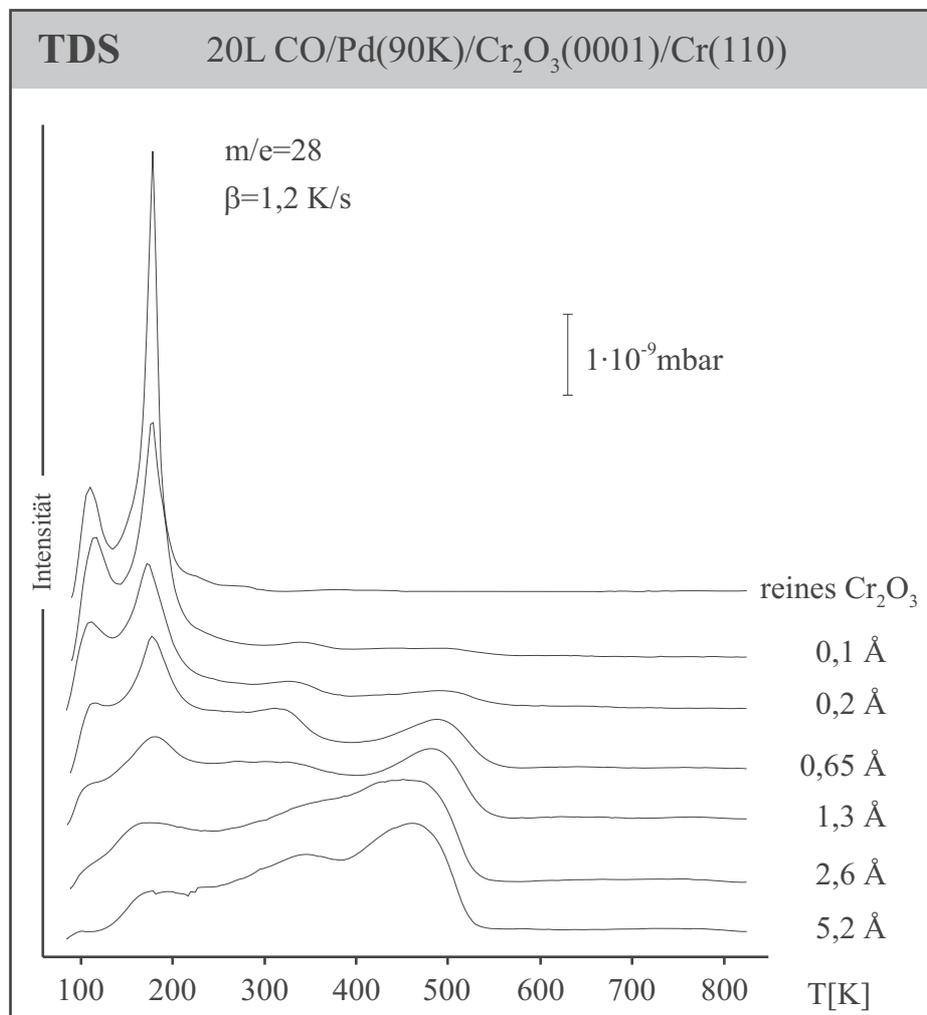


Abbildung 5.16: Thermodesorptionsspektren der Masse 28 von CO-Sättigungsbelegungen bei 90 K auf den angegebenen Mengen Palladium, deponiert bei 90 K auf einer Cr_2O_3 (0001)/Cr(110)-Oberfläche.

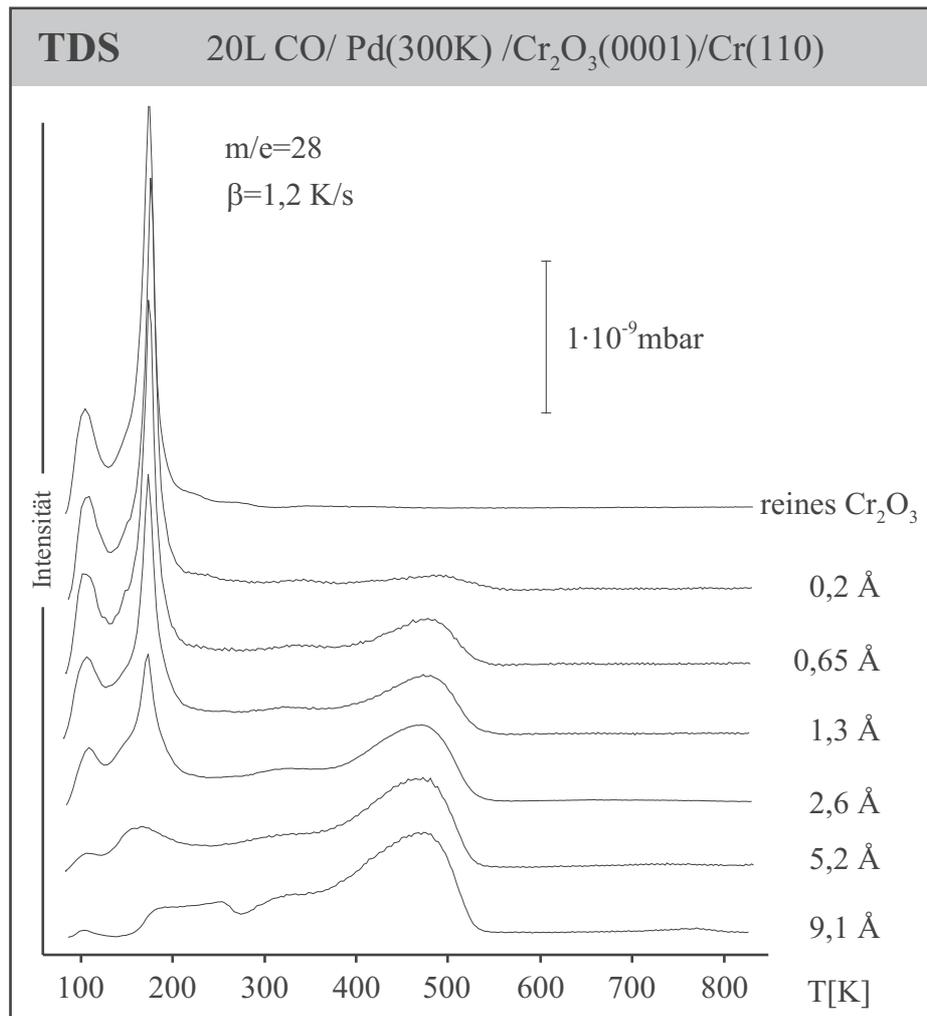


Abbildung 5.17: Thermodesorptionsspektren der Masse 28 von CO-Sättigungsbelegungen bei 90 K auf den angegebenen Mengen Palladium, deponiert bei 300 K auf einer Cr₂O₃ (0001)/Cr(110)-Oberfläche.

um adsorbiertem CO stammen können. Der Rückgang der Intensität des auf dem Cr₂O₃ gebundenen CO mit steigender Palladiumbedeckung ist vergleichbar mit dem Rückgang der Infrarotintensität in den entsprechenden IR-Spektren (Abbildung 5.1). Im Bedeckungsbereich zwischen 1,3 und 5,2 Å verschwinden die beiden TDS-Signale. Die genaue Zuordnung wird durch eine Desorption des CO's vom Palladium erschwert, die bei etwa 200 K zu sehen ist. Bei kleinen Palladiumbedeckungen erscheinen zwei neue Desorptionssignale bei ca. 340 und 500 K. Das Desorptionsmaximum bei 500 K schiebt mit einer Erhöhung der Palladiummenge hin zu niedrigeren Temperaturen auf ca. 460 K, während sich das Signal bei 340 K zuerst ein wenig nach unten auf 320 K, dann aber wieder zurück bewegt. Dabei wird es im Verhältnis schwächer. Das Spektrum bei der größten untersuchten Palladiummenge ähnelt im Desorptionsverhalten dem einer Pd(111)-Fläche [153]. Jedoch sind die Unterschiede der verschiedenen Palladium-einkristalloberflächen nicht sehr ausgeprägt [153–155]. Die Verringerung

der Desorptionstemperatur des dominierenden Signals bei 460 K zeigt eine sinkende Adsorptionsenergie des CO an. Bei Messungen an Palladiumpartikeln auf MgO(100) ist ebenfalls eine Abnahme der Adsorptionsenergie mit der Partikelgröße festgestellt worden [156]. In einer anderen Arbeit zeigte sich, daß eine Desorption um 340 K eine fundamentale Eigenschaft von kleinen Palladiumaggregaten ist [157]. Nimmt man diese Erkenntnis zusammen mit den TDS-Spektren von CO auf einer gestuften Pd(112)-Oberfläche [154], auf der dieses Signal ebenfalls relativ intensiv ist, so scheint eine Zuordnung zu Kanten- und Stufenplätzen plausibel. Bei kleinen Palladium-Bedeckungen ist die Ausbildung von regulären Facetten unwahrscheinlich. In den Spektren wurde dieses durch ein Desorptionssignal bei ~ 340 K verdeutlicht. Auch die größeren Partikel, präpariert bei höheren Bedeckungen, weisen keine große Anzahl an Adsorptionsplätzen auf regulären Facetten auf. Auch hier ist die Desorption bei ~ 340 K noch relativ intensiv, obwohl ihr Anteil geringer ist.

Betrachtet man nun die äquivalenten Spektren für die Deposition des Palladiums bei 300 K, so läßt sich zunächst feststellen, daß auch bei größeren Palladiummengen noch eine CO-Desorption vom Chromoxid sichtbar ist. Sie verschwindet scheinbar zwischen 5,2 und 9,1 Å. Diese Tatsache korreliert sehr gut mit den Ergebnissen der Infrarotspektroskopie. Die Desorption des CO's vom Palladium wird durch ein Signal dominiert, das sich von 490 K bei kleinen Bedeckungen bis auf 470 K bei hohen Bedeckungen verschiebt. Dieses Verhalten konnte bereits bei den 90 K-Deponaten beobachtet werden und kann durch eine Verringerung der Adsorptionsenergie des CO erklärt werden [156]. Der auffälligste Unterschied zeigt sich bei der Desorption im Bereich von 330 K, die bei den 300 K-Deponaten über den gesamten Verlauf schwächer ist. Damit ist die Ähnlichkeit zu einem Spektrum einer Pd(111)-Oberfläche wesentlich größer als im Falle der 90 K-Deponate [153]. Die Zahl der Stufen- und Kantenplätze ist deutlich geringer [154, 157], und es existieren vielmehr größere geordnete Bereiche. Diese Feststellung deckt sich mit den Ergebnissen aus der IR-Spektroskopie.

Im Bereich um 160 K ist in den Spektren nach der Deposition von Palladium eine Schulter im Desorptionssignal vom Chromoxid zu erkennen, die sich bei einer Bedeckung von 5,2 Å als einzelnes Signal herausstellt. Eventuell handelt es sich dabei um an den Rändern der Palladiumpartikel adsorbiertes CO. Dafür spricht die Tatsache, daß dieses Signal bei der höchsten Bedeckung von 9,1 Å scheinbar nicht mehr vorhanden ist. Wenn man annimmt, daß die Oberfläche nahezu vollständig mit Palladium abgedeckt ist, können auch keine Randplätze mehr existieren. Das stattdessen erscheinende neue Desorptionssignal im Bereich zwischen 200 und 300 K konnte sowohl bei der Untersuchung an einer Pd(111)-Oberfläche als auch bei geträgerten Palladiumpartikeln beobachtet werden [100, 153].

Thermisches Verhalten der 90 K Deponate

In Abbildung 5.18 ist eine Aufheizserie von CO auf 3,2 Å Palladium deponiert auf der Cr₂O₃ (0001)-Oberfläche dargestellt. Während der einzelnen Heizschritte desorbiert das CO, was in der Interpreta-

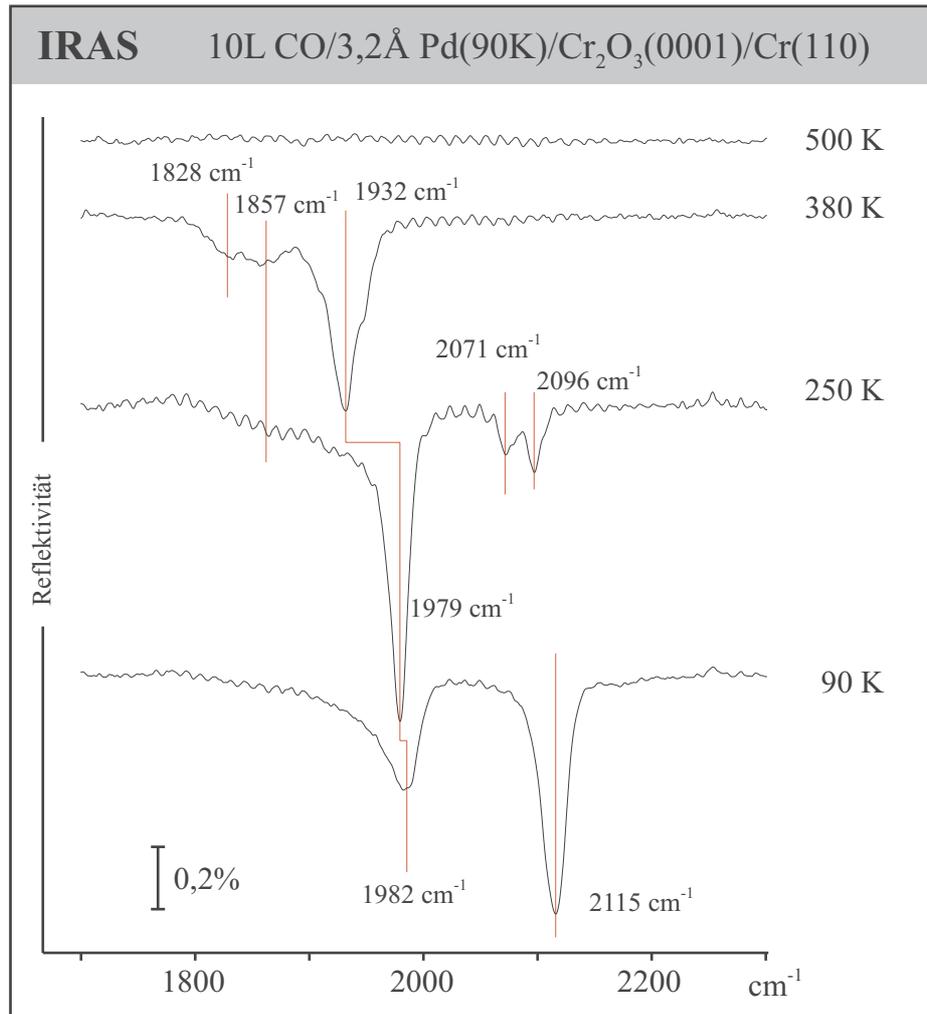


Abbildung 5.18: IR-Spektren von 10 L CO adsorbiert auf 3,2 Å Palladium deponiert bei 90 K auf einer Cr₂O₃ (0001)/Cr(110)-Oberfläche. Die Probe wurde schrittweise auf die angegebenen Temperaturen geheizt. Die Spektrenaufnahme erfolgte dann nach Abkühlen auf 90 K.

tion beachtet werden muß. Die Erwärmung auf 250 K führt zu drastischen Änderungen im Infrarotspektrum. Die Intensität im Bereich des linear adsorbierten CO nimmt stark ab und es bleiben zwei kleinere Signale bei 2071 cm⁻¹ und 2096 cm⁻¹ zurück. Das niederfrequente Signal könnte CO zugeordnet werden, das an isolierten Palladiumatomen gebunden ist [122, 158]. Andererseits können auch auf einer Pd(111)-Oberfläche bei einer Bedeckung von $\Theta=0,6-0,75$ zwei Banden in diesem Energiebereich gefunden werden [124]. Neben der Abnahme der Intensität im Bereich der linear gebundenen CO-Moleküle kommt es zu einer Zunahme der Intensität im Bereich des brückegebundenen CO's. Gleichzeitig verringert sich zudem die Halbwertsbreite der Bande. Nimmt man vereinfacht an, daß das dynamische Dipolmoment der beteiligten Spezies in etwa gleich ist, scheint also eine Umlagerung der CO-Moleküle vonstatten gegangen sein. Ein Teil des CO desorbiert, wie man durch das Signal

im TDS-Spektrum (Abbildung 5.16) bei etwa 190 K erkennen kann. Der Vergleich des Infrarotspektrums nach dem Heizen auf 250 K mit denen der bei 300 K präparierten Partikel liefert als Erklärung eine Umstrukturierung der Aggregate unter Erhöhung des Ordnungsgrads. Wird die Oberfläche weiter erwärmt und desorbiert damit noch mehr CO, so werden für die Moleküle, wie bereits in Kapitel 5.1.1 beschrieben, auch Muldenplätze zugänglich, während kein linear gebundenes CO mehr beobachtet werden kann. Die schwächere Bindung der linear gebundenen CO-Moleküle wurde bereits in anderen Arbeiten zur Adsorption an geträgerten Palladiumpartikeln diskutiert [98, 123].

Um die Veränderungen der Struktur der Partikel mit der Temperatur unabhängig von der Verringerung der CO-Bedeckung untersuchen zu können, wurde eine Readsorptionsserie durchgeführt. Nach dem schrittweisen Heizen der Probe wurde diese wieder bei 90 K mit CO abgesättigt. Die Spektren in Abbildung 5.19 unterstützen die Interpretation, daß die Partikel sich ordnen. Die Absorptionsbanden werden insgesamt schmaler und die Bande im Bereich verbrückt gebundenen CO's wird intensiver und verschiebt zu höheren Wellenzahlen. Verdeutlicht wird dieses durch die Differenzspektren in Abbildung 5.19. Bei 400 K ist die Ordnung der Partikel nahezu abgeschlossen. Zu bemerken ist auch, daß wieder eine Bande im Bereich des CO's auf dem Chromoxid zu erkennen ist. Das Palladium muß also von diesen Plätzen wegdiffundiert sein. Dieses kann entweder entlang der Oberfläche, hin zu einer bestehenden Insel oder in die Oberfläche hinein geschehen. Eventuell lagern sich auch die einzelnen Partikel selber um. Diese flachen Inseln könnten durch die Diffusion von Palladiumatomen auf sie oben herauf weitere Lagen aufbauen, so daß die Partikel höher werden [6]. Die Aktivierungsbarriere für das „Hochspringen“ in die zweite Lage der Inseln ist bei 90 K scheinbar noch nicht zu überwinden.

Die Dissoziation der CO-Moleküle muß bei den Readsorptionsexperimenten ebenfalls in die Überlegungen mit einbezogen werden. Bei den in der Literatur angegebenen Untersuchungen zur CO-Adsorption an geträgerten Palladiumpartikeln ist die Dissoziation oft beobachtet worden, obwohl es auch genügend entgegengesetzte Befunde gibt [5]. Die Dissoziation auf den auf der Cr₂O₃ (0001)-Oberfläche präparierten Partikeln kann nicht komplett ausgeschlossen werden. Jedoch sollte, wenn überhaupt, nur ein sehr geringer Teil dissoziieren. Beim Erwärmen der Probe auf 600 K ist das CO vollständig desorbiert. Das Infrarotspektrum nach der Readsorption ändert sich jedoch nur minimal, verglichen mit den Spektren von 500 und 400 K. Hätte sich Kohlenstoff gebildet, so wäre eine Verringerung der Intensität der Absorptionsbanden zu erwarten, da einige Adsorptionsplätze blockiert würden.

Anscheinend liegt also bei 90 K noch kein thermodynamisches Gleichgewicht vor. Dieses ist ein allgemein beobachtetes Phänomen bei der Betrachtung von mittleren bis späten Übergangsmetallen deponiert auf Oxidoberflächen [6]. Die thermodynamisch bevorzugte Struktur scheinen dickere Inseln zu sein, die nur einen geringen Teil der Oxidoberfläche bedecken [6]. Ein weiteres Anzeichen

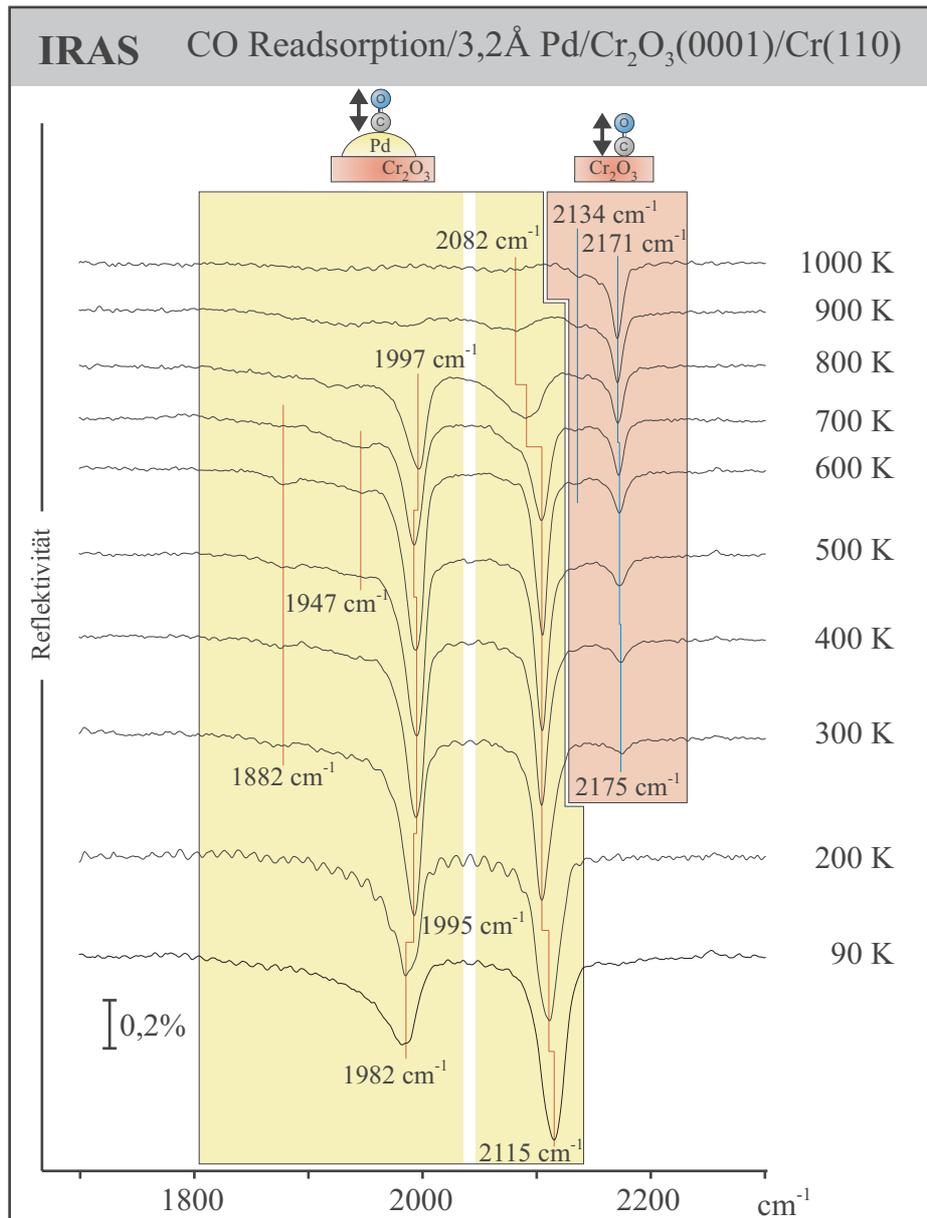


Abbildung 5.19: IR-Spektren von 10 L CO adsorbiert auf 3,2 Å Palladium deponiert bei 90 K auf einer Cr₂O₃ (0001)/Cr(110)-Oberfläche. Die Probe wurde schrittweise auf die angegebenen Temperaturen geheizt und anschließend bei 90 K wieder mit 10 L CO belegt.

für eine bessere Ordnung der Aggregate ist das Erscheinen einer Bande bei 1882 cm⁻¹. In diesem Frequenzbereich ist bei Sättigungsbelegung auf Einkristalloberflächen nur auf einer geordneten Pd(111)-Fläche ein Signal zu beobachten, das CO auf Muldenplätzen zugeordnet werden kann [121]. Zu vermuten ist also, daß sich bei den Partikeln bei leichtem Erwärmen zumindest (111)-Facetten ausbilden, die über relativ weitreichende Ordnung verfügen. Wird die Probe nun auf 700 K und mehr erwärmt, so nimmt die Intensität der CO-Absorptionsbanden auf dem Palladium stark ab, bis diese bei 1000 K

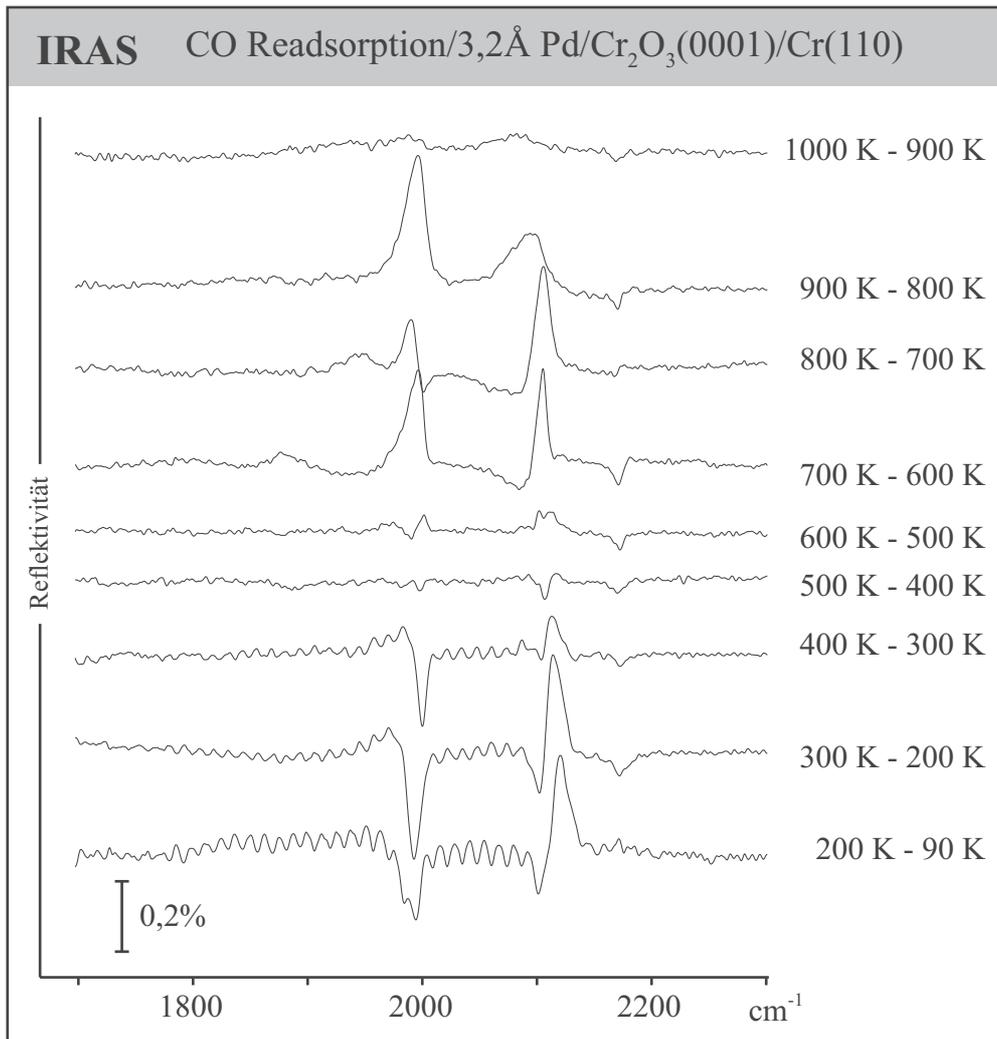


Abbildung 5.20: Differenzen zwischen den Spektren aus Abbildung 5.19 aufgenommen bei den angegebenen Temperaturen.

nahezu verschwunden sind. Gleichzeitig gewinnt das Signal des auf dem Chromoxid adsorbierten CO wieder an Intensität. 1000 K ist die Temperatur, die bei der Präparation des Oxids zum Ausheilen nötig ist. Das CO-Signal ist jedoch schwächer als auf dem frisch präparierten Oxid, was dafür spricht, daß zumindest Teile des Oxids zerstört sind. Das Palladium wird entweder in das Oxid hineinwandern oder desorbieren. Letzteres ist aber eher unwahrscheinlich, da eine Desorption des Palladiums erst bei höheren Temperaturen zu erwarten ist. Bei der Desorption von Metalloberflächen liegt sie über 1250 K [159, 160]. Die Diffusion von Deponaten in das Substrat ist schon häufig beobachtet worden [148, 149, 161]. Von Rhodium und Iridium ist durch ein Elektronenspinresonanz-Experiment bekannt, daß diese Atome durch Erwärmung in eine α -Cr₂O₃-Oberfläche hinein diffundieren können. Dabei wird vermutet, daß diese Interdiffusion durch Defekte im Cr₂O₃-Gitter begünstigt wird [162].

Die Defekte des Cr_2O_3 (0001)-Films könnten also auch eine entscheidende Rolle bei der Diffusion des Palladiums in die Oberfläche spielen. Sie sind auch verantwortlich für die umgekehrte Diffusion von Sauerstoff aus dem unterliegenden Chromkristall auf die Oxidoberfläche [52].

Thermisches Verhalten der 300 K Deponate

Wird das Palladium bei 300 K aufgedampft, so ist eine geringere Änderung in den CO-Infrarotspektren zu erwarten, da die strukturellen Veränderungen bei den Palladium-Partikeln nicht so stark sein sollten. In der Tat zeigt das Erwärmen eines $1,6 \text{ \AA}$ Deponats außer der Desorption des CO's keine so starken Veränderungen im Bereich des brückengebundenen CO. Bis 250 K desorbiert zunächst das auf dem Chromoxid adsorbierte CO, was auch im Thermodesorptionsspektrum zu erkennen ist. Bis 380 K verschwindet analog zu den 90 K Deponaten das Signal des linear auf dem Palladium gebundenen CO. Bei 250 K sind dabei ebenfalls zwei Banden in diesem Bereich zu erkennen. Die Bande im Bereich des brückengebundenen CO verändert sich bis 250 K, wie erwartet, kaum. Lediglich eine leichte Intensitätszunahme bei gleichzeitiger Verringerung der Halbwertsbreite ist zu erkennen. Diese fällt jedoch bei weitem geringer aus als bei den 90 K Deponaten.

5.3 Wechselwirkung mit OH-Gruppen

Eine interessante Fragestellung ist die Wechselwirkung der Palladiumpartikel mit OH-Gruppen auf der Oberfläche. Das Wachstum der Partikel wird auf der hydroxylierten Oberfläche durch deren dabei möglicherweise auftretende strukturelle Veränderung wahrscheinlich stark beeinflusst [74]. Beim Wachstum von Rhodiumpartikeln auf einer Al_2O_3 -Oberfläche konnte eine solche starke Abhängigkeit von der Hydroxylierung der Oberfläche beobachtet werden [13]: Auf der reinen Oxidoberfläche nukleiert das Rhodium bei 300 K fast ausschließlich an Domänengrenzen. Wird das Oxid jedoch vorher hydroxyliert, so kann eine starke Erhöhung der Inseldichte beobachtet werden. Die Inseln sind dabei über die gesamte Oberfläche nahezu gleich verteilt. Somit wäre auch für die Deposition des Palladiums auf die Cr_2O_3 (0001)-Oberfläche eine Zunahme der Inseldichte zu erwarten.

Zunächst soll überprüft werden, ob ein Austausch zwischen den OH-Gruppen auf der Cr_2O_3 -Oberfläche und Wasserstoff auf den Palladiumpartikeln möglich ist. Dissoziativ auf den Palladiumpartikeln adsorbierter Wasserstoff könnte auf das Oxid „überspringen“, einen so genannten „spill-over“-Prozeß durchführen [163]. Zur Untersuchung, ob ein solcher „spill-over“ stattfindet, wurde zunächst Palladium auf die hydroxylierte Oberfläche aufgedampft. Anschließend wurde Deuterium angeboten. Dieses adsorbiert atomar auf Palladium [164–167]. Ein Austausch dieses Deuteriums mit den Wasserstoffatomen der OH-Gruppen des Oxids müßte sich spektroskopisch anhand einer OD-

Schwingung identifizieren lassen. Eine direkte Reaktion des Deuteriums mit den OH-Gruppen des Oxids ist nicht ganz auszuschließen. So wurde für einen NiO-Film auf einer Ni(110)-Oberfläche ein Austausch des Wasserstoffs mit Deuterium festgestellt [168].

Abbildung 5.22 zeigt die HREEL-Spektren eines Experiments, bei dem zunächst 7 L Wasser bei 90 K auf der Cr_2O_3 -Oberfläche adsorbiert wurden. Anschließend wurde auf 300 K geheizt, was zur Bildung der OH-Gruppen und zur Desorption des überschüssigen Wassers führt. Direkt im Anschluß wurden 1,6 Å Palladium bei 300 K auf die Oberfläche aufgedampft. Nach dem Abkühlen auf 90 K erfolgte die Adsorption von 80 L Deuterium.

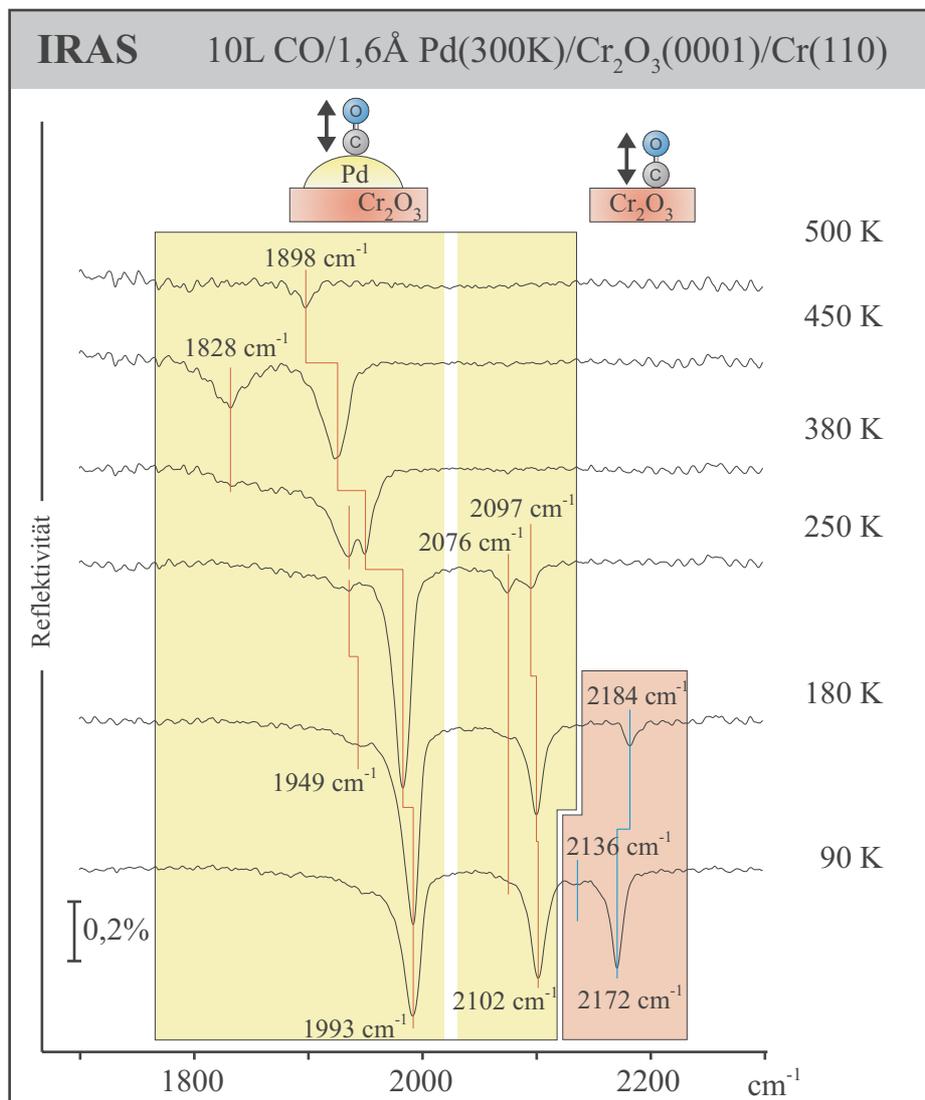


Abbildung 5.21: IR-Spektren von 10 L CO adsorbiert auf 1,6 Å Palladium deponiert bei 300 K auf einer Cr_2O_3 (0001)/Cr(110)-Oberfläche. Die Probe wurde schrittweise auf die angegebenen Temperaturen geheizt. Die Spektrenaufnahme erfolgte dann nach Abkühlen auf 90 K.

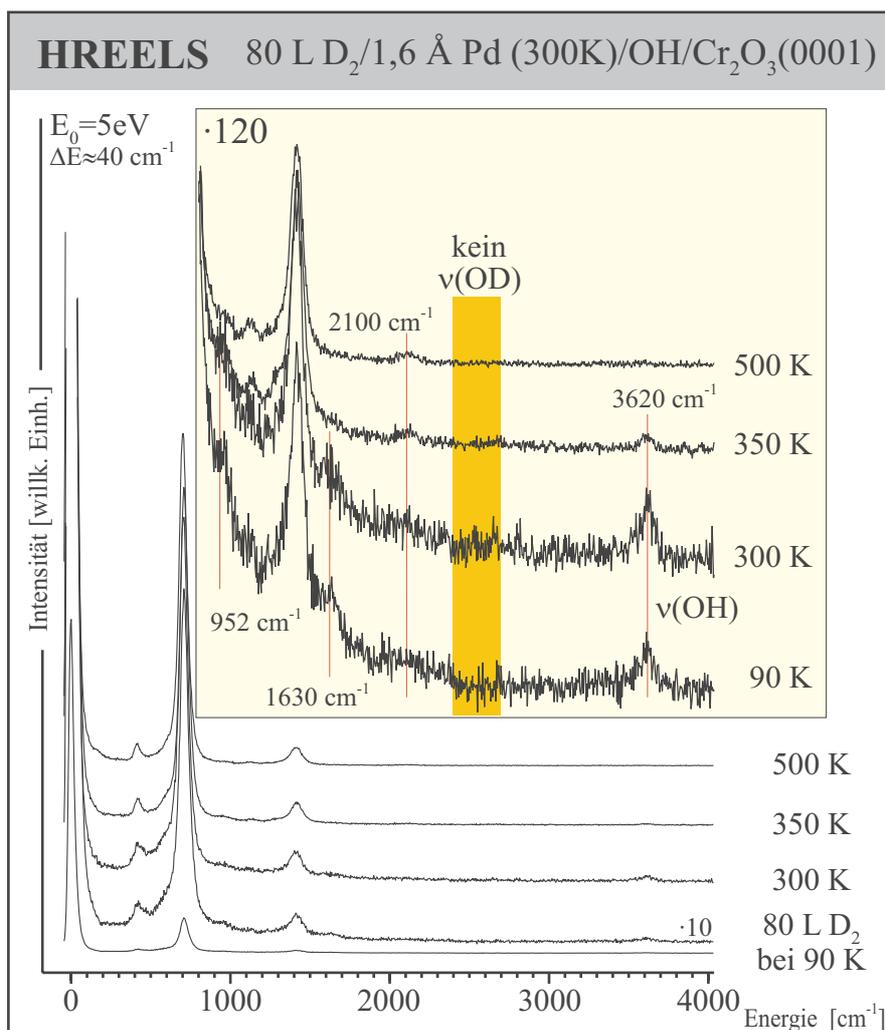


Abbildung 5.22: HREEL-Spektren von 80 L D₂ adsorbiert auf 1,6 Å Palladium deponiert bei 300 K auf einer Cr₂O₃ (0001)/Cr(110)-Oberfläche, die vorher mit Wasser hydroxyliert wurde. Die Probe wurde schrittweise auf die angegebenen Temperaturen geheizt. Die Spektrenaufnahme erfolgte dann nach Abkühlen auf 90 K.

In den Spektren erscheinen bei 952 und 3620 cm⁻¹ die durch die OH-Gruppen induzierten Energieverluste. Das Signal bei 2100 cm⁻¹ könnte durch Verunreinigungen von CO hervorgerufen werden, da die Spektrenaufnahme sehr lange dauerte. Es ist aber auch möglich, daß sie durch die Mehrfachanregung des intensivsten Phonons erzeugt wird. Im Bereich zwischen 2400 und 2700 cm⁻¹, in dem die Streckschwingung einer möglichen OD-Gruppe liegen sollte, ist auch nach Erwärmen kein Energieverlust zu erkennen. Entweder findet also kein „spill-over“ statt oder der Austausch ist zu gering, um in den Spektren detektiert zu werden. Der vergleichbare Versuch auf einer nicht hydroxylierten Oberfläche wurde mit Infrarotspektroskopie verfolgt. Es zeigte sich dabei ebenfalls in kein Hinweis auf OD-Gruppen.

In den Thermodesorptionsspektren einer auf diese Weise präparierten Oberfläche, die in Abbildung

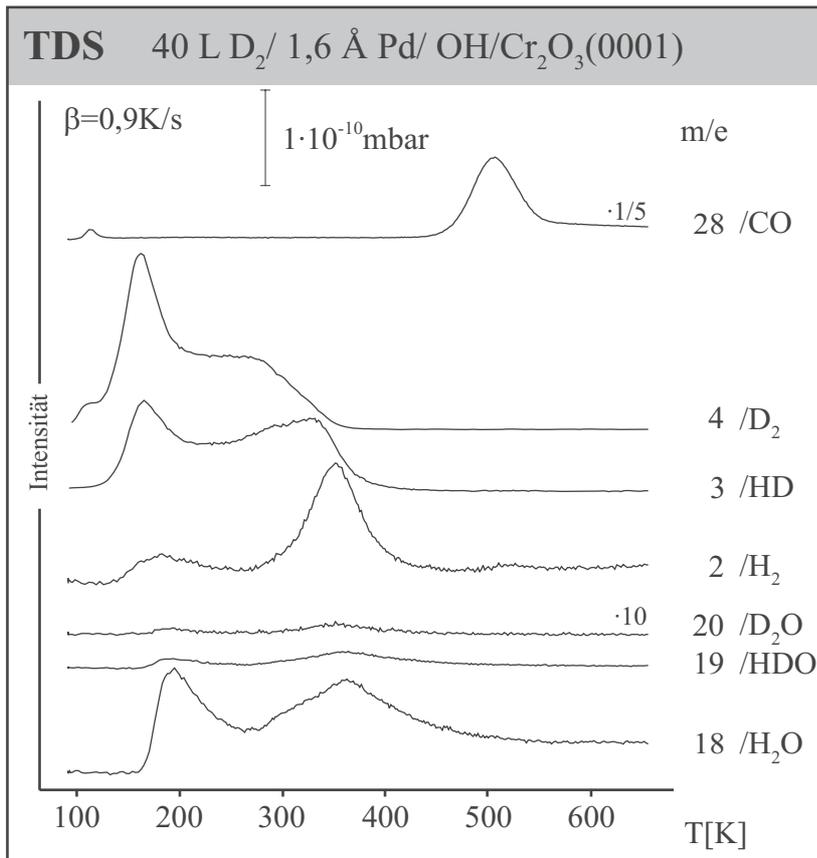


Abbildung 5.23: Thermodesorptions-Spektren von 40 L D₂ adsorbiert auf 1,6 Å Palladium deponiert bei 300 K auf einer Cr₂O₃ (0001)/Cr(110)-Oberfläche, die vorher mit Wasser hydroxyliert wurde.

5.23 dargestellt sind, ist die Vermischung der Wasserstoffisotope festzustellen. Neben H₂ ($m/e=2$) und D₂ ($m/e=4$) ist auch eine Desorption von HD ($m/e=3$) zu sehen. Zu einem wesentlich geringeren Anteil kann neben H₂O auch HDO und D₂O im Massenspektrometer nachgewiesen werden.

Die Desorption des Wasserstoffs von den Palladiumpartikeln verläuft durch Rekombination jeweils zweier Wasserstoffatome. Also ist neben dem adsorbierten Deuterium auch ein relativ großer Teil an Wasserstoff auf den Partikeln, so daß bei der Desorption alle möglichen H und D Kombinationen zu sehen sind. Da gleichzeitig nur sehr wenig HDO oder D₂O entsteht, kann der Wasserstoff nicht von einem direkten Austausch von Deuterium mit den OH-Gruppen stammen. Wahrscheinlicher scheint die Aufnahme des Wasserstoffs vom Palladium bei der Deposition der Partikel auf die hydroxylierte Oberfläche. Die durch das Palladium überdeckten OH-Gruppen könnten den Wasserstoff an das Palladium abgeben. Palladium ist für seine starke Affinität zum Wasserstoff bekannt [165–167]. Da die Partikel bei der Deposition von 1,6 Å Palladium wahrscheinlich sehr flach und klein sind, ist eine Diffusion und dann Reaktion mit adsorbiertem Deuterium bei Erhöhung der Temperatur durchaus plausibel. Bei der Untersuchung der Rhodiumdeposition auf einer hydroxylierten Al₂O₃-Oberfläche ist ebenfalls eine starke Wechselwirkung des Metalls mit den OH-Gruppen festgestellt worden [13]. Die Zahl der OH-Gruppen auf der Oxidoberfläche wurde durch das Rhodium deutlich reduziert. Dabei wurde eine teilweise Oxidation des Rhodiums festgestellt. Inwieweit dieses auch für das Palladium

auf der Cr_2O_3 -Oberfläche zutrifft, ist jedoch fraglich. Vergleichbar ist in beiden Fällen die starke Wechselwirkung des deponierten Metalls mit den OH-Gruppen. Der Wasserstoff ist dann anschließend auf den Metallpartikeln adsorbiert.

Kapitel 6

Adsorption und Reaktion an den Pd-Deponaten

6.1 Voruntersuchungen

6.1.1 Adsorption von CO₂

Die schwingungsspektroskopische Untersuchung der CO₂-Adsorption auf der reinen Cr₂O₃ (0001)-Oberfläche ergab, daß neben zwei physisorbierten Spezies chemisorbierte, negativ geladene, angewinkelte CO₂^{δ-}-Moleküle vorliegen [15, 169]. In vorangegangenen elektronen- und photoelektronenspektroskopischen Messungen (EELS, HREELS, ARUPS, XPS, NEXAFS) wurde das chemisorbierte CO₂ zu einer mit ihrer Molekülebene senkrecht zur Oberfläche stehenden Karbonat-Spezies zugeordnet [76]. Dabei ist jedoch zumindest bei den NEXAFS-Messungen zu bemerken, daß bei den Orbitalenergien von CO₃²⁻ und CO₂^{δ-} Ähnlichkeiten festzustellen sind und eine Unterscheidung daher schwierig ist [15]. Jedoch konnte bei der IR-Untersuchung der Cr₂O₃ (0001)-Oberfläche kein Karbonat entdeckt werden. Die Bildung von sogenannten Oberflächenkarbonaten ist häufig auf Oxidoberflächen zu beobachten [170] und kann auch auf α-Cr₂O₃-Pulverproben nachgewiesen werden [15]. Bei diesen Mikrokristalliten liegen keine (0001)-terminierten Facetten vor, was das unterschiedliche Adsorptionsverhalten erklären kann. Partiiell negativ geladene CO₂^{δ-}-Spezies wurden schon häufig auf Metalloberflächen detektiert, aber auch auf einigen Oxidoberflächen konnten sie beobachtet werden [170].

Abbildung 6.1 zeigt die Thermodesorptionsspektren einer Sättigungsbelegung mit CO₂ bei 90 K von der reinen Cr₂O₃ (0001)-Oberfläche und von verschiedenen Palladium-Deponaten. Das Spektrum des reinen Oxids zeigt drei Signale bei 120, 180 und 330 K. Diese können im Falle der Tieftempera-

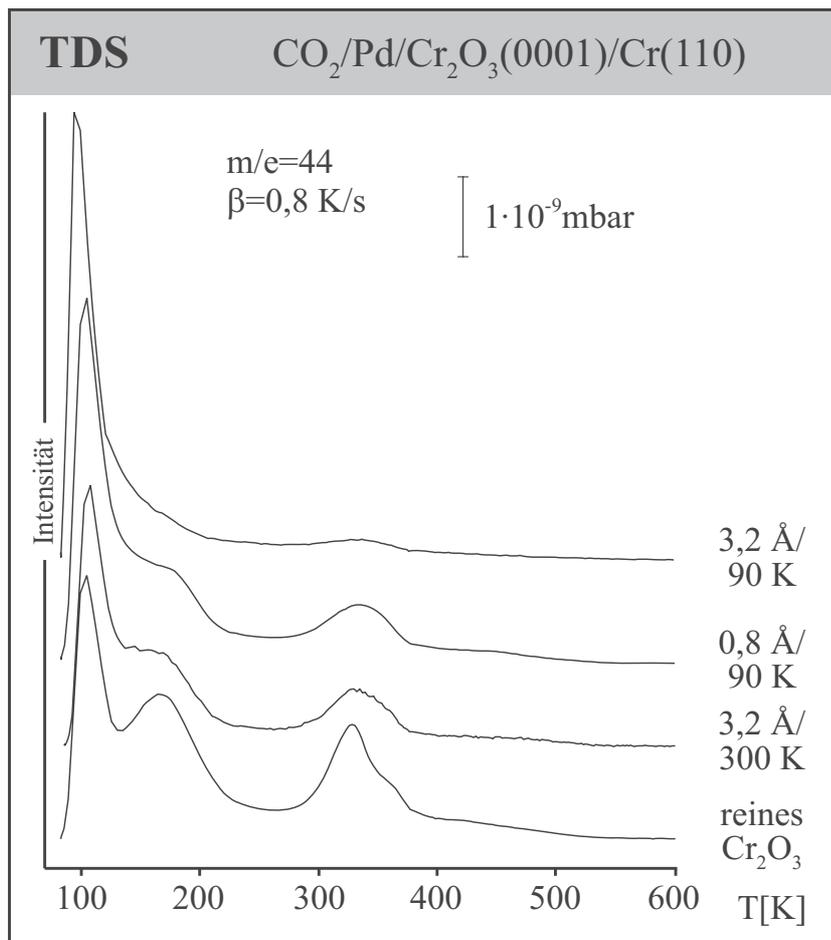


Abbildung 6.1: Thermodesorptionsspektren von 20 L CO₂ (Sättigung) adsorbiert bei 90 K auf einer Cr₂O₃ (0001)/Cr(110)-Oberfläche, auf die bei den angegebenen Temperaturen verschiedene Mengen Palladium aufgedampft wurde.

turdesorptionen zwei physisorbierten Spezies zugeordnet werden, während bei 330 K die Desorption des CO₂^{δ-} erfolgt [15, 169]. Wird Palladium auf die Oberfläche aufgebracht, so ist zu erkennen, daß die Desorptionssignale bei 180 und 330 K kleiner werden, wohingegen die Desorption bei 120 K teilweise sogar verstärkt wird. Die Reduzierung der Signale ist bei der Deposition von 3,2 Å Palladium bei 90 K am stärksten ausgeprägt. Dies ist durch das flache Wachstum und die nahezu vollständige Bedeckung der freien Oberfläche zu erklären, die eine Adsorption des CO₂ auf dem Oxid verhindert. Bei der geringeren Menge Palladium bei 90 K ist diese starke Abdeckung der Oberfläche noch nicht möglich, und bei der Deposition bei 300 K wächst das Palladium mehr dreidimensional auf. Daher ist noch CO₂ auf der Cr₂O₃ (0001)-Oberfläche zu finden und die Reduzierung der Desorptionssignale geringer. Die im Gegensatz dazu intensiver werdende Desorption bei 120 K könnte von CO₂ her stammen, das auf dem Palladium adsorbiert ist. Auf Pd(100) konnte eine Desorptionstemperatur für CO₂ von 135 K festgestellt werden [171]. Auf der reinen Pd(111)-Oberfläche ließ sich CO₂ bei 90 K jedoch nicht adsorbieren [172]. Nur wenn zuvor geringe Mengen Natrium auf die Oberfläche aufgebracht wurden, war eine Adsorption möglich.

Eventuell handelt es sich aber auch um CO₂, das auf noch freien Bereichen des Oxids gebunden ist.

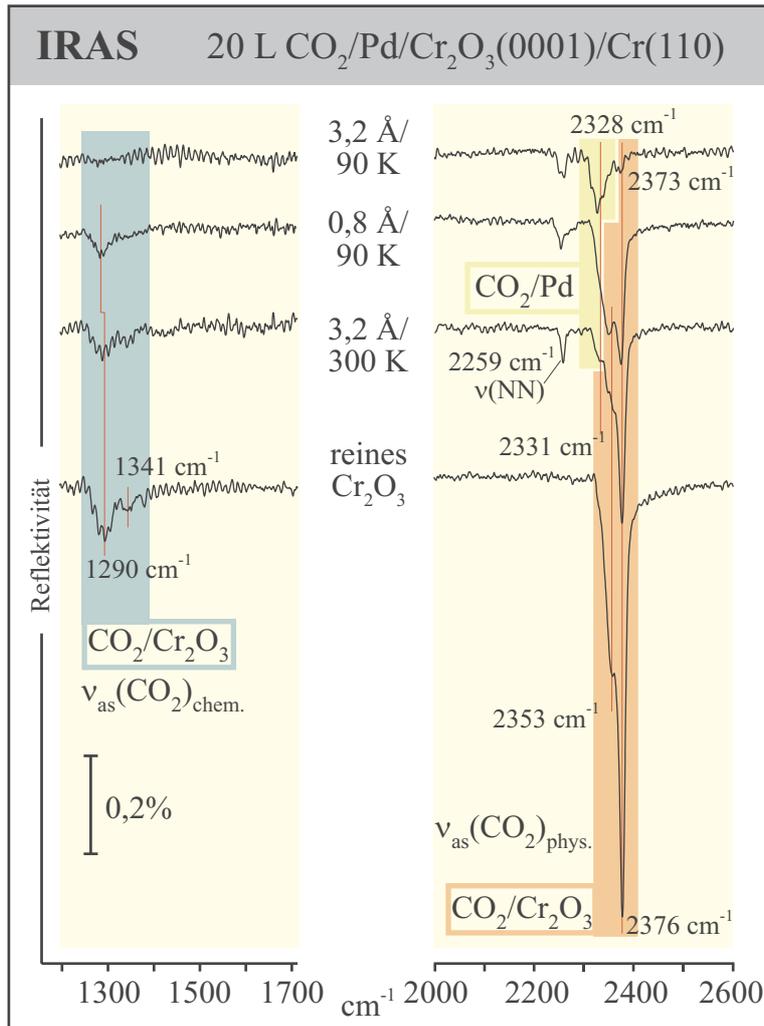


Abbildung 6.2: Infrarot-Spektren von 20 L CO₂ (Sättigung) adsorbiert bei 90 K auf einer Cr₂O₃(0001)/Cr(110)-Oberfläche, auf die bei den angegebenen Temperaturen verschiedene Mengen Palladium aufgedampft wurde.

Da diese Bereiche relativ klein sind und die Wechselwirkung mit den Rändern der Palladiumpartikel wahrscheinlich relativ stark ist, könnte dadurch die Bindung des CO₂ an das Oxid geschwächt werden. Da die Zahl dieser Plätze jedoch sehr gering ist, und die Intensität des Signals relativ hoch, ist dies aber wohl auszuschließen.

In Abbildung 6.2 sind die Infrarotspektren von CO₂ adsorbiert auf der reinen und auf der mit Palladium vorbelegten Cr₂O₃(0001)-Oberfläche dargestellt. Die Banden bei 2353 und 2376 cm⁻¹ auf der reinen Oberfläche können den asymmetrischen Streckschwingungen (ν_{as}) der beiden verschiedenen Physisorbatspezies zugeordnet werden [15, 169]. Die symmetrische Streckschwingung, deren Energie bei etwa 1300 cm⁻¹ zu erwarten wäre, ist nicht infrarot-aktiv. Dies ändert sich im Falle von gewinkeltem CO₂^{δ-}. Die Banden bei 1290 cm⁻¹ und bei 1341 cm⁻¹ entstammen den symmetrischen Streckschwingungen zweier leicht unterschiedlicher CO₂^{δ-}-Spezies [15, 169]. Das Fehlen der asymmetrischen Streckschwingung läßt sich im Rahmen der Oberflächenauswahlregel durch eine Orientierung des Moleküls erklären, bei der die C₂-Achse senkrecht zur Oberfläche steht. Die Bindung an die Oberfläche kann damit entweder über den Kohlenstoff oder aber die beiden Sauerstoffatome erfolgen.

Wird auf die Oxidoberfläche Palladium aufgedampft, so nimmt die Intensität der Absorptionsbanden der auf dem Cr_2O_3 (0001)-Film gebundenen CO_2 -Moleküle ab. Dies läßt sich analog zu den Thermodesorptionsspektren mit der Abnahme der Anzahl der freien Adsorptionsplätze korrelieren. Bei der 3,2 Å (90 K) Präparation ist kein Chemisorbat mehr zu erkennen. Im Bereich der asymmetrischen Streckschwingung des physisorbierten CO_2 sind zwei Signale bei 2328 und 2373 cm^{-1} zu sehen. Die hochfrequente Bande ist allerdings sehr schwach und stammt wahrscheinlich von den CO_2 -Molekülen, die auf noch freien Bereichen des Oxids gebundenen sind. Die Bande bei 2328 cm^{-1} könnte CO_2 zugeordnet werden, das auf dem Palladium gebunden ist. Die Frequenz liegt dabei etwas unterhalb der des freien Moleküls in der Gasphase ($\nu_{as}=2349 \text{ cm}^{-1}$ [116]). Typischerweise liegt auch die Frequenz von physisorbiertem CO_2 auf Metallen in diesem Bereich [173–175]. Die Intensität der Absorptionsbande ist verglichen mit denen auf dem Oxid sehr gering. Es könnte sein, daß nur eine geringe Anzahl an Adsorptionsplätzen zur Verfügung steht. Betrachtet man aber die relativ hohe Intensität des Desorptionssignals bei 120 K, so ist dies aber wohl auszuschließen. Die geringe IR-Intensität läßt sich daher eher durch eine nahezu planare Adsorptionsgeometrie des CO_2 erklären. Die asymmetrische Streckschwingung ist damit parallel zur Oberfläche und nach der Oberflächenauswahlregel nicht anregbar. Dieses Ergebnis ist zu erwarten, da CO_2 im physisorbierten Zustand in der Regel flach auf Metalloberflächen adsorbiert [170, 172, 174]. Eine Dissoziation zu CO und Sauerstoff erfolgt nicht bei 90 K, da sonst ein Infrarotsignal im Bereich der CO-Streckschwingungsfrequenz zu erwarten wäre, das nicht detektiert werden konnte. Die Bildung von $\text{CO}_2^{\delta-}$, wie sie auf einigen Metalloberflächen beobachtet wurde [170], ist für das Palladium nicht zu erwarten [172] und eine entsprechende indikative Absorptionsbande bei 1100-1300 cm^{-1} kann auch nicht in den Spektren gefunden werden. Aufgrund der schwachen Wechselwirkung des Palladiums mit dem CO_2 kann wohl auch eine Dissoziation bei höheren Temperaturen ausgeschlossen werden.

Die kleine Absorptionsbande bei 2259 cm^{-1} kann Stickstoff zugeordnet werden, der auf den Palladiumpartikeln gebunden ist [176]. Die Ursache für diese Verunreinigung liegt wahrscheinlich in der verwendeten CO_2 -Druckgasdose, bei deren Anschrauben an das Entnahmeventil konstruktionsbedingt immer ein wenig Luft mit in die Druckdose gelangt. (Durch die Verwendung von neueren Entnahmeventilen konnte dies nachher vermieden werden.) Der Stickstoff ließ sich selbst durch mehrfaches Einkühlen (mit flüssigem Stickstoff) und Abpumpen nicht quantitativ aus dem CO_2 entfernen.

6.1.2 Adsorption von Methan und Ethan

Theoretisch betrachtet sind die einfachsten Edukte für die Bildung von Methylgruppen Alkane. Sie sind auch für den großtechnischen Einsatz leicht zugänglich. Eine entsprechende Reaktion vorausgesetzt sind neben Wasserstoff keine Verunreinigungen durch eventuelle zusätzliche Zerfallsprodukte

zu erwarten. Von Methan ist bekannt, daß es sich sehr effektiv auf Palladium zersetzen läßt, allerdings sind dazu ein Druck im Bereich von 0,1 mbar und Temperaturen von 200-300°C notwendig [177–179]. Jedoch wird das Methan hauptsächlich zu elementarem Kohlenstoff zersetzt [180]. Neben der Entwicklung von Wasserstoff und sehr geringen Mengen Ethans wurde eine Diffusion von Teilen des Wasserstoffs in das Palladium festgestellt, der erst bei 700 K wieder herausgelöst wird. Bei Versuchen mit verschiedenen Palladium-einkristallobereflächen wurde eine erhöhte Aktivität für defektreiche Oberflächen festgestellt [179]. Dies spricht dafür, daß gerade auf kleinen Partikeln, die eine Vielzahl von Defekten aufweisen, die Aktivität besonders hoch sein müßte.

Bei der Untersuchung der Reaktivität von Palladium zur Hydrogenolyse von Ethan ist verglichen mit den anderen Metallen der achten Gruppe des Periodensystems zusammen mit Platin die geringste Aktivität festgestellt worden [181, 182]. Eine auf experimentellen Befunden basierende Modellsimulation zeigte, daß die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte zum einen die Adsorption des Ethans und zum anderen die Spaltung der C-C-Bindung sind [183]. Letztere ist dabei irreversibel. Die entstehenden CH-Fragmente werden dann mit dem bei der Hydrogenolyse ebenfalls adsorbierten Wasserstoff zu Methan umgesetzt, das dann desorbiert.

Unter UHV-Bedingungen ist die Zersetzung von Methan oder Ethan jedoch unwahrscheinlich, da zum einen die Adsorptionsenergie gering ist und zum anderen die Aktivierungsenergie für eine Reaktion sehr hoch ist und damit gerade bei niedrigen Temperaturen keine Rolle spielen dürfte. Durch die Untersuchung des Adsorptionsverhaltens sollen aber die Eigenschaften der adsorbierten Moleküle untersucht werden, da diese auch als Reaktionsprodukte im weiteren Verlauf der Untersuchungen eine Rolle spielen könnten.

Methan

Abbildung 6.3 zeigt die Desorptionsspektren der Massen 16 und 15 von Methan von der reinen und der mit Palladium bedeckten Cr_2O_3 (0001)-Oberfläche. Diese beiden Massen sind die Hauptmassenfragmente, die im Massenspektrometer nach der Ionisation detektiert werden. Für Methan ist dabei ein Verhältnis von etwa 1:1 zu erwarten [184].

Auf der reinen Cr_2O_3 (0001)-Oberfläche ist bei etwa 110 K ein Desorptionssignal zu erkennen. Dieses kann desorbierendem Methan zugeordnet werden, welches demnach nur schwach gebunden ist. Die Intensität des Signals ist dabei jedoch sehr gering. Dieses deutet darauf hin, daß nur eine relativ geringe Anzahl an Adsorptionsplätzen zur Verfügung steht. Eventuell adsorbiert das Methan nur auf Defektplätzen. Unterstützt wird diese Vermutung durch die gescheiterten Versuche, die Schwingungsspektren des Methans aufzunehmen: Die Intensität möglicher Absorptionsbanden war unterhalb der Nachweisgrenze. Es ist allerdings auch nicht auszuschließen, daß die Desorption nur von Teilen des Probenhalters stammt. Eine Untersuchung zur Methan-Adsorption auf mikrokristallinen

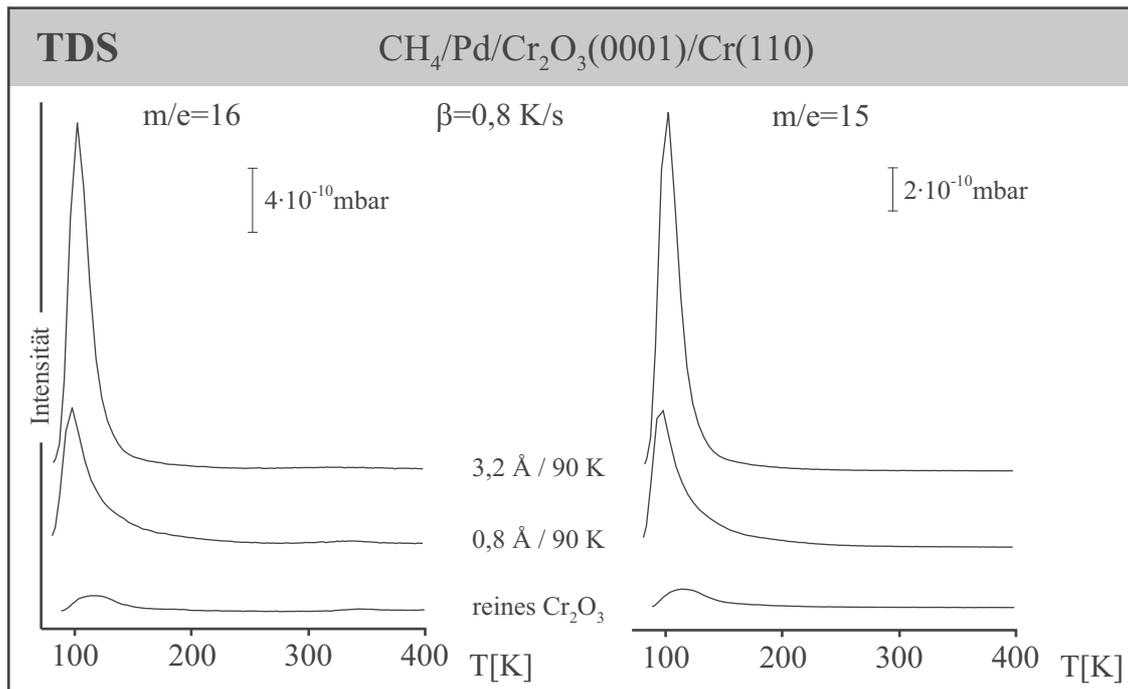


Abbildung 6.3: Thermodesorptionsspektren von 20 L CH_4 (Sättigung) adsorbiert bei 90 K auf einer $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)/\text{Cr}(110)$ -Oberfläche, auf die verschiedene Mengen Palladium aufgedampft wurden.

$\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ Proben kommt zu dem Ergebnis, daß die Wechselwirkung mit den Cr^{3+} -Ionen für die Adsorption verantwortlich ist [185]. Die C-H-Bindung wird dabei durch die positiv geladenen Cr^{3+} -Ionen polarisiert. Jedoch wurden die Experimente am $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ bei geringerer Temperatur (77 K) und höheren Drücken ($\sim 2 \text{ kPa}$) durchgeführt.

Wird Palladium auf die Oberfläche aufgedampft, so wird das Desorptionssignal intensiver. Die Position verändert sich jedoch nicht signifikant. Mit Zunahme der Palladiummenge ist auch eine Steigerung der Desorptionsintensität zu beobachten. Dies spricht dafür, daß das Methan auf den Palladiumpartikeln adsorbiert. Eine Adsorption der Methanmoleküle nur an den Rändern der Palladiumpartikel, die auch als eine Art Defekte der Oxidoberfläche angesehen werden könnten, ist auszuschließen, da die Oberfläche bei der Bedeckung von $3,2 \text{ \AA}$ komplett mit Palladium bedeckt ist und gerade dann das größte Desorptionssignal zu sehen ist. Jedoch ist ein Einfluß des Oxids auf die Adsorption sehr wahrscheinlich. Bei der Untersuchung der Methanadsorption auf Palladiumpartikeln, die auf eine Al_2O_3 -Oberfläche aufgedampft wurden, wurde eine maximale Desorptionstemperatur von 64 K festgestellt [186]. Die Wechselwirkung zwischen dem Substrat und dem Palladium ist dabei jedoch schwächer (siehe Kapitel 5). Auf einer $\text{Pd}(111)$ -Oberfläche wurde eine Desorptionstemperatur von 78 K festgestellt [187] und eine Desorptionsenergie von 20 kJ/mol. In einer quantenmechanischen DFT-Berechnung zur Methan-Dissoziation auf verschiedenen Übergangsmetallen wurde eine Bin-

dungsenergie von weniger als 4 kJ/mol bestimmt [188]. Die energetisch bevorzugte Geometrie ist dabei on-top. Dabei wurde ein leichter Ladungstransfer vom Methan zum Palladium ermittelt. Hierin könnte auch eine Erklärung für eine stärkere Bindung des Methans auf den Palladiumpartikeln liegen, die auf das Chromoxid deponiert wurden. Die Elektronendichte der Palladiumpartikel ist durch die starke Wechselwirkung mit dem Oxid im Gegensatz zu reinem Palladium eventuell leicht reduziert, obwohl eine richtige Oxidation des Palladiums nicht festgestellt werden konnte (siehe Kapitel 5). Das Methan könnte dann durch einen Ladungstransfer dieses Defizit wieder ausgleichen.

Ethan

In Abbildung 6.4 sind die Desorptionsspektren von Ethan dargestellt. Das Hauptfragment bei der Zersetzung von Ethan im Quadrupolmassenspektrometer ist 28 [184]. Da auch CO diese Masse hat, wurde das zweithäufigste Fragment, Masse 27, aufgezeichnet. Das zusätzlich dargestellte Signal 15 hat eine 10-mal geringere Intensität und dient hauptsächlich dazu, um eventuell auf der Oberfläche entstandene Methylgruppen anzuzeigen.

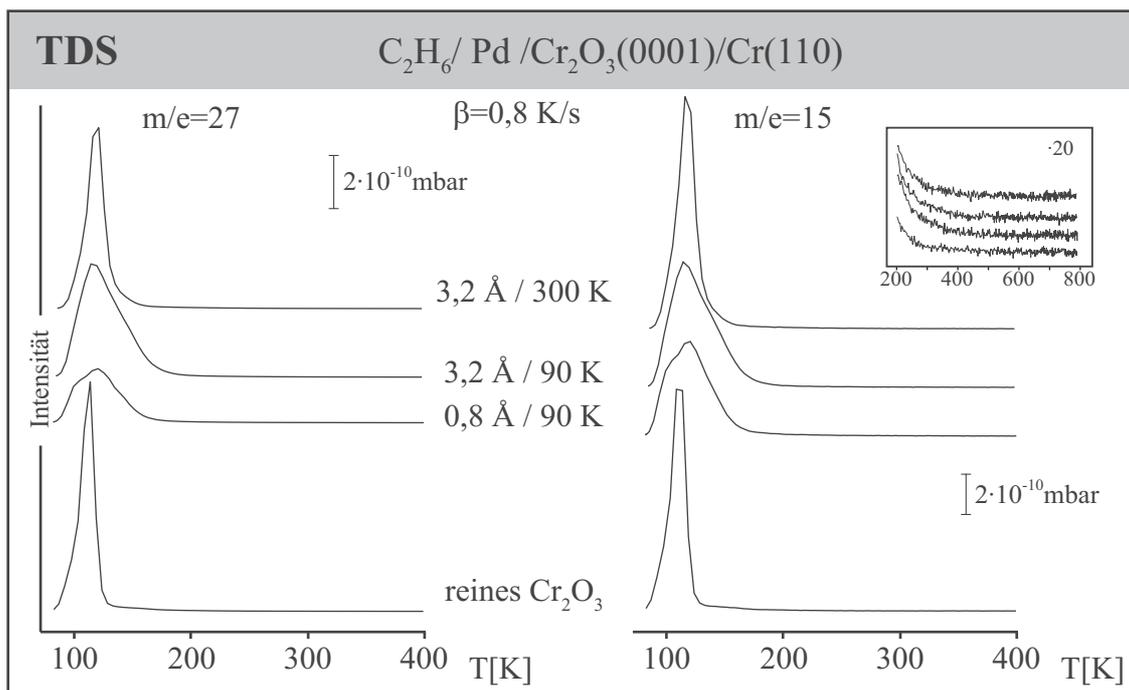


Abbildung 6.4: Thermodesorptionsspektren von 20 L C_2H_6 (Sättigung) adsorbiert bei 90 K auf einer $Cr_2O_3(0001)/Cr(110)$ -Oberfläche, auf die bei den angegebenen Temperaturen verschiedene Mengen Palladium aufgedampft wurden.

Das Ethan-Desorptionsspektrum der reinen Cr_2O_3 -Oberfläche weist ein einzelnes Desorptionsmaximum bei ca 120 K auf, für dessen Intensität nicht nur Defektplätze verantwortlich sein können. Im

Gegensatz zum Methan ist die Wechselwirkung mit der Oberfläche also größer, so daß eine schwache Bindung eintritt. Dies entspricht der Erwartung, da die Bindung an Ionenkristallen hauptsächlich auf elektrostatischen Wechselwirkungen beruht und Ethan leichter polarisierbar ist [189].

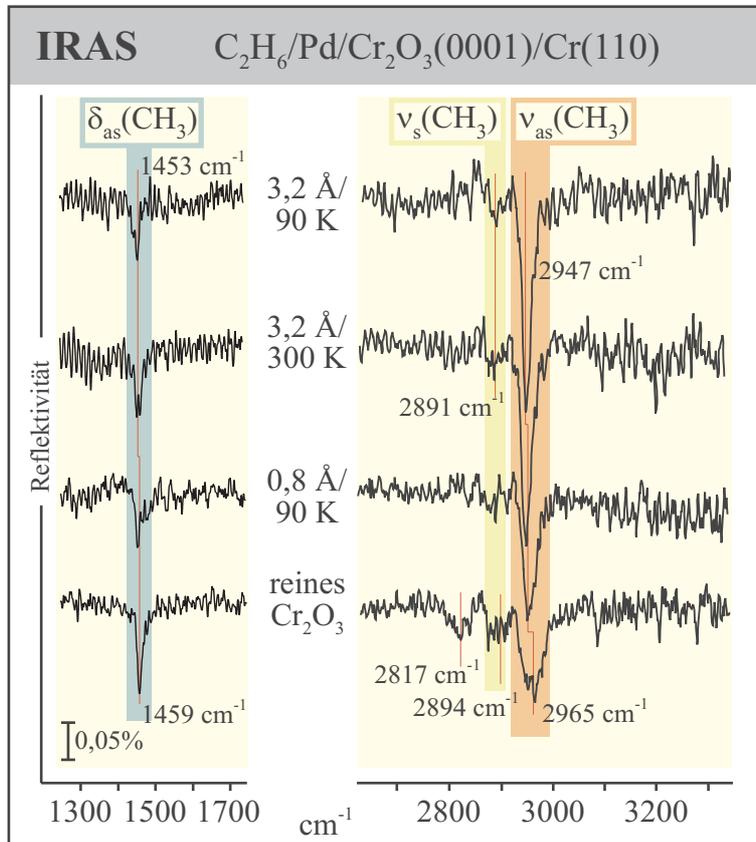


Abbildung 6.5: Infrarot-Spektren von 20 L C₂H₆ (Sättigung) adsorbiert bei 90 K auf einer Cr₂O₃(0001)/Cr(110)-Oberfläche, auf die bei den angegebenen Temperaturen verschiedene Mengen Palladium aufgedampft wurden.

Nach dem Aufdampfen von 0,8 Å Palladium ist ebenfalls ein Signal im Thermodesorptionsspektrum zu sehen, das jedoch wesentlich breiter ist und eine geringere Gesamtintensität aufweist. Die Desorptionstemperatur ist, wenn überhaupt, nur leicht verschoben. Die Verbreiterung des Signals ist wahrscheinlich auf die Inhomogenität der Partikel zurückzuführen. Auch wenn mehr Palladium aufgedampft wird, ändert sich dies nicht. Die Intensität des Desorptionssignals scheint dann aber wieder leicht zu steigen. Zum einen wird durch das Palladium die Ethan-Adsorption auf dem Cr₂O₃ stark unterdrückt, zum anderen wird das Ethan aber auf den Palladiumpartikeln gebunden. Wird das Palladium bei 300 K aufgedampft, so sind die Partikel besser geordnet (siehe Kapitel 5). Dies zeigt sich auch in der geringeren Halbwertsbreite des Ethan-Desorptionsmaximums nach der Deposition von 3,2 Å Palladium bei 300 K. Die Abschätzung der Bindungsenergie nach der Redheadmethode [19] liefert einen Wert von 29 kJ/mol. Dieser Wert stimmt gut mit dem Wert überein, der mit der semi-empirischen UBI-QEP Methode für eine Pd(111)-Fläche zu 32 kJ/mol berechnet wurde [190].

Die Schwingungen des adsorbierten Ethans für die verschiedenen Deponate und die reine Oberfläche wurden mit Infrarotspektroskopie untersucht. Abbildung 6.5 zeigt die Bereiche der CH-

Streckschwingung ($\nu(\text{CH})$) und der CH_3 -Deformationsschwingung ($\delta(\text{CH}_3)$). In den anderen Spektralbereichen konnten keine Adsorbatschwingungen beobachtet werden. Die erhaltenen Schwingungsfrequenzen und deren Zuordnung sind in Tabelle 6.1 dargestellt. Die Bande bei 2894 cm^{-1} ist bei gasförmigen Ethan nur Raman-aktiv [22]. Die Symmetrie des Moleküls ist auf der Oberfläche jedoch erniedrigt, so daß sich auch für diese eigentlich verbotene Schwingung eine Anregungswahrscheinlichkeit mit Infrarotlicht ergibt. Die Frequenzen der CH-Streckschwingungen sind verglichen mit denen in der Gasphase nur geringfügig verschoben. Der Ursprung der Bande bei 2817 cm^{-1} ist wahrscheinlich eine Kombinationsanregung [191]. Im Bereich zwischen 1300 und 1700 cm^{-1} ist bei allen Spektren nur die Bande der asymmetrischen Deformationsschwingung zu erkennen. Dies zeigt, daß keine Reaktion eingetreten ist, wie sie zum Beispiel bei der Adsorption von Ethan bei 90 K auf einem Pt/SiO_2 -Katalysator festgestellt wurde [192]. Während auf der reinen $\text{Pt}(111)$ -Oberfläche bei 90 K keine Reaktion eintritt, so ist auf den ca. $5\text{-}15\text{ nm}$ großen Platin-Partikeln die Bildung von σ -gebundenem C_2H_4 festgestellt worden. Dies konnte anhand der auf 2920 cm^{-1} reduzierten Streck-schwingungsbande geschlossen werden. Nach dem Erwärmen auf 150 K ist weder auf dem reinen

Zuordnung	$\text{C}_2\text{H}_6(g)$ [22]	$\text{C}_2\text{H}_6/$ $\text{Pt}(111)$ [191]	Cr_2O_3	$0,8\text{ \AA Pd}$ 90 K	$3,2\text{ \AA Pd}$ 90 K	$3,2\text{ \AA Pd}$ 300 K
$\delta_{as}(\text{CH}_3)$	1486	1462	1459	1456	1453	1456
$[\delta_s + \delta_{as}](\text{CH}_3)$		2817	2817			
$\nu_s(\text{CH}_3)$	2895	2884	2894		2891	2886
$\nu_s(\text{CH}_3)$	2954					
$\nu_{as}(\text{CH}_3)$	2994	2962,2973	2965	2953	2947	2948

Tabelle 6.1: C_2H_6 -Schwingungsfrequenzen (in cm^{-1}).

$\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$ -Film noch auf der Palladium-vorbelegten Oberfläche eine Absorptionsbande zu beobachten. Dies kann auch mit der HREEL-Spektroskopie bestätigt werden (siehe Abb. 6.6). Zusammen mit den Thermodesorptionsspektren, die zeigen, daß das Ethan bei dieser Temperatur bereits desorbiert ist, läßt sich damit eine Zersetzung ausschließen.

Hochdruckexperiment mit Ethan

Wie bereits angesprochen, ist eine Zersetzung von Methan, wie auch von Ethan, trotz der geringen Bindungsenergie durchaus möglich [177, 178]. Bei den bisherigen Experimenten wurden der Oberfläche jedoch nur vergleichsweise geringe Mengen Methan und Ethan angeboten. Da für eine Reaktion eine relativ große Aktivierungsenergie notwendig ist [181, 182], wurde versucht, eine Reaktion mit dem Ethan bei Raumtemperatur zu erzielen. Da die Menge des Gases dabei wesentlich größer

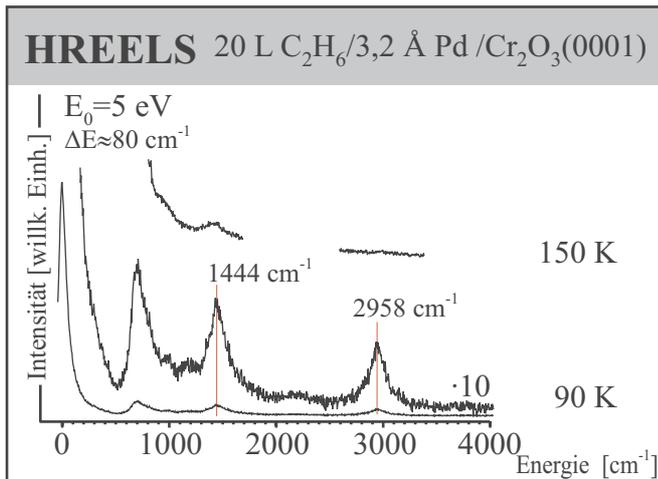


Abbildung 6.6: HREEL-Spektren von 20 L Ethan adsorbiert bei 90 K auf einer $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)/\text{Cr}(110)$ -Oberfläche, auf die zuvor 3,2 Å Palladium bei 90 K aufgedampft wurden.

sein muß, wurde die Probe mit Hilfe des Gasdosers mehrere Minuten einem effektiven Druck von ca. $2 \cdot 10^{-5}$ mbar ausgesetzt. Da sich nachher der Druck in der UHV-Kammer, der während des Experiments auf $4 \cdot 10^{-6}$ mbar anstieg, durch Abpumpen nicht wieder auf 10^{-9} mbar absenken ließ, mußte die Apparatur anschließend ausgeheizt werden.

Auf der reinen $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche ist im HREEL-Spektrum bei 300 K keine Bande im C-H-Streckschwingungsbereich zu erkennen. Es kann keine Reaktion festgestellt werden. Dies ändert sich jedoch, wenn zuvor Palladium auf die Oberfläche aufgebracht wird. Ab einer Bedeckung von 3,2 Å erscheint bei 2910 cm^{-1} eine Bande, deren Intensität mit steigender Palladiummenge zunimmt. Wie gezeigt wurde, konnte oberhalb von 150 K kein Ethan mehr auf der Oberfläche detektiert werden. Die Frequenz der Schwingung ist gegenüber der des adsorbierten Ethans um ca. 40 cm^{-1} zu geringeren Energien hin verschoben. Es stellt sich also die Frage, welche Spezies jetzt auf der Oberfläche vorliegt, da molekulares Ethan nicht in Frage kommt. Nicht vollständig ausgeschlossen werden kann die Anwesenheit anderer Kohlenwasserstoffe, wie Ethen oder Acetylen, die stark mit Palladium wechselwirken [193]. Die Reinheit des verwendeten Ethans betrug nur 99,95 % (Messer Griesheim). Von den Verunreinigungen ist der Gesamtanteil an anderen Kohlenwasserstoffen mit kleiner als 400 VPM $\cong 0,04 \%$ angegeben. Bei einer Dosierung von 10000 L Ethan könnten also auch 4 L an anderen Kohlenwasserstoffen an die Probenoberfläche gelangen. Fraglich ist aber der Anteil an ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Daher scheint eine Reaktion zwischen Ethan und Palladium plausibler, auch schon angesichts der Reaktivität des Palladiums bei der Hydrogenolyse [181–183]. Ebenso ist bei der Adsorption von Ethan auf einem auf Glas aufgedampften Palladiumfilm bei 300 K eine Reaktion festgestellt worden [194], wobei etwa 10 % zersetzt wurden.

Neben der Bande im CH-Streckschwingungsbereich ist im Bereich der Hydroxylschwingung auf der $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche ein Energieverlust zu erkennen. Aufgrund der langen Reaktionsdauer und des hohen Hintergrunddrucks ist eine Reaktion mit Wasser nicht auszuschließen. Es wäre jedoch

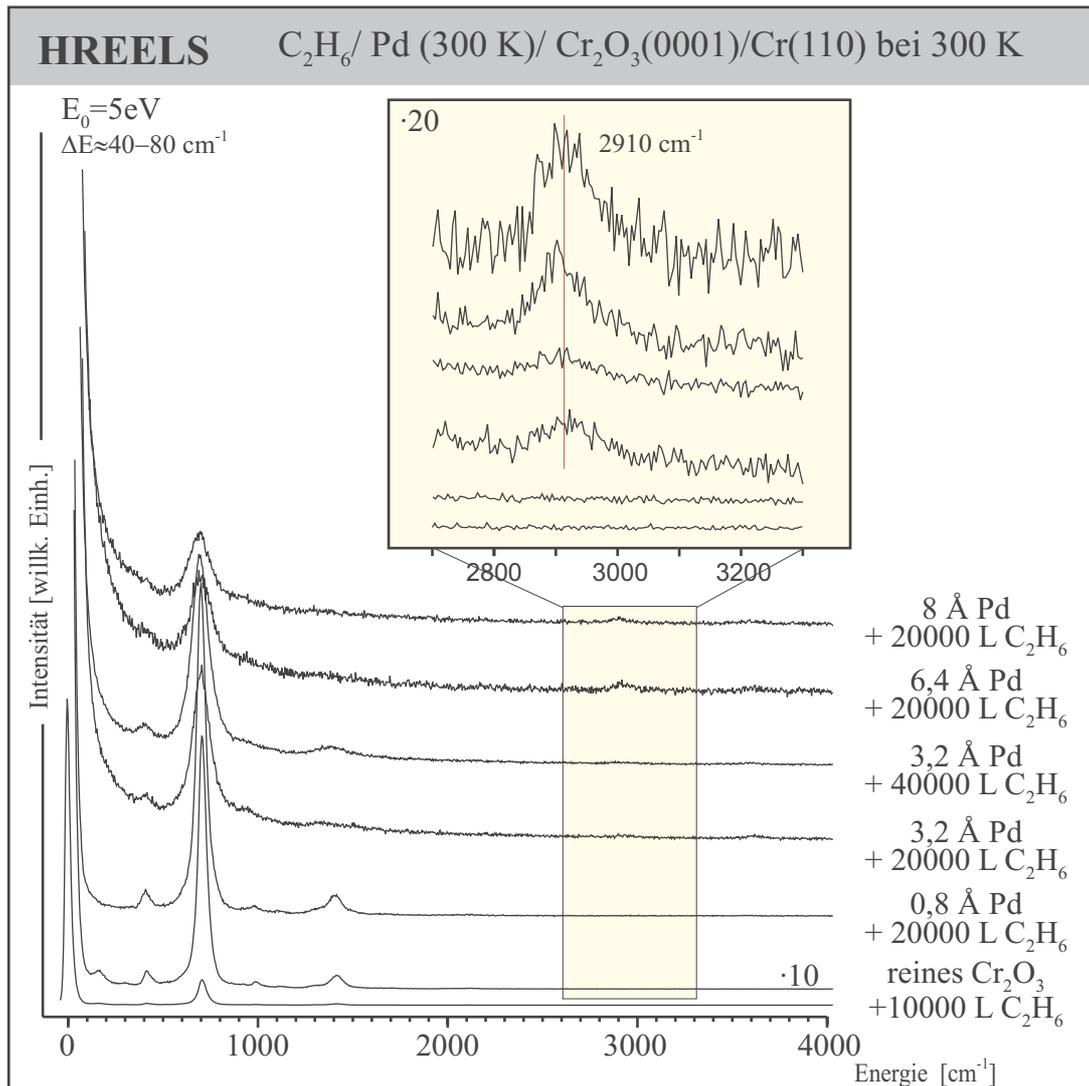


Abbildung 6.7: HREEL-Spektren von größeren Mengen Ethan adsorbiert bei 300 K auf der reinen und mit Palladium bedeckten $Cr_2O_3(0001)/Cr(110)$ -Oberfläche.

auch möglich, daß die Hydroxylgruppen durch Wasserstoff entstehen, der bei der Zersetzung des Ethans entsteht. Dazu wäre dann ein „spillover“ vom Palladium auf das Oxid notwendig [163].

Das intensivste Signal im Thermodesorptionsspektrum ist das von Kohlenmonoxid. Molekular adsorbiertes CO desorbiert bei ca. 400-500 K, so daß das Signal bei 470 K diesem zugeordnet werden könnte. Allerdings sollte auch in den HREEL-Spektren die intensive CO-Streckschwingung zu beobachten sein. Eventuell handelt es sich um CO, das erst beim Heizen entsteht. Möglich ist allerdings auch eine Verunreinigung der Oberfläche durch das Massenspektrometer: Wenn die Probe für längere Zeit vor der Schnorchelöffnung positioniert wird, so wird langsam CO auf der Probe adsorbiert. Dieses geschieht in wesentlich stärkerem Maße, als alleine aus dem Restgasdruck der UHV-Kammer.

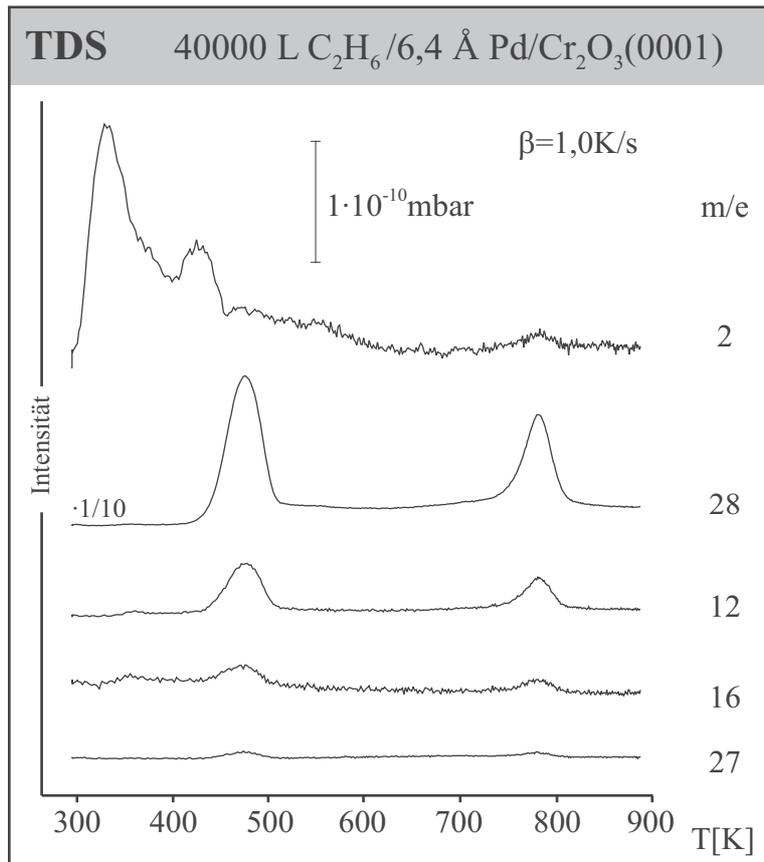


Abbildung 6.8: Thermodesorptions-Spektren von 40000 L C₂H₆, die bei 300 K einer Cr₂O₃ (0001)/Cr(110)-Oberfläche angeboten wurden, auf die 6,4 Å Palladium bei 300 K aufgedampft wurden.

Dieses CO könnte vom Filament des Massenspektrometers oder von der Desorption von den Wänden in dessen Umgebung stammen. Die zweite Desorption von CO bei ca. 780 K kann nicht molekularem Kohlenmonoxid zugeordnet werden. Dieses ist bei dieser Temperatur üblicherweise längst desorbiert. Wahrscheinlicher ist eine Rekombination von Kohlenstoff und Sauerstoff. Der Kohlenstoff entsteht sehr wahrscheinlich bei der Zersetzung des Ethans. Wenn das Palladium bei erhöhten Temperaturen in die Oxidoberfläche hineindiffundiert, können dabei der auf dem Palladium gebundene elementare Kohlenstoff und der Sauerstoff aus dem Oxidfilm zu CO reagieren. Die Spektren der Massen 12 und 16 folgen im wesentlichen dem Verlauf des Spektrums der Masse 28. Bei der Masse 16, die neben dem Sauerstoff aus dem CO die Desorption von Methan (oder auch Methylgruppen) anzeigen würde, ist jedoch bei ca. 360 K ein zusätzliches sehr schwaches Signal zu erkennen, daß mit der Wasserstoffdesorption korreliert. Diese hat ihre größte Intensität in den Maxima bei 350 und 420 K, jedoch läßt sich auch bei 780 K eine geringfügiges Signal erkennen. Diese Wasserstoffdesorption stammt höchstwahrscheinlich von der Zersetzung der Kohlenwasserstofffragmente, die nach der Reaktion des Ethans auf der Oberfläche zurückbleiben. Die Freisetzung von Wasserstoff wird in vielen Fällen bei der Zersetzung von Kohlenwasserstoffen beobachtet [179, 182]. Jedoch ist auch eine Adsorption von Wasserstoff aus dem Restgas zu beachten. Schließlich ist die Probe während und auch nach der Adsorption von Ethan relativ lange einem relativ hohen Restgasdruck ausgesetzt worden.

Auf Palladium adsorbiert Wasserstoff dissoziativ [164, 195]. Die Desorption wird durch die Rekombination dieser Wasserstoffatome bestimmt [167]. Auf Palladiumkristalloberflächen ist dabei die höchste Desorptionstemperatur des auf der Oberfläche adsorbierten Wasserstoffs ca. 350 K [165–167]. Jedoch ist Palladium in der Lage Wasserstoff im Innern zu lösen. Neben der Bildung einer Art Hydrid an der Oberfläche, aus dem der Wasserstoff bei Temperaturen unterhalb von 200 K desorbiert [165–167], kann der tiefer im Palladium gelöste Wasserstoff auch zu Desorptionen bei höheren Temperaturen führen [166]. Zur Präparation eines solchen Zustands sind in der Regel allerdings H_2 -Drücke von mehr als 10^{-6} mbar notwendig [166].

Daher kann angenommen werden, daß die H_2 -Desorption von der Cr_2O_3 (0001)-Oberfläche wirklich von der Zersetzung des Ethans stammt. Dafür würde auch das Signal der Masse 16 bei 350 K sprechen, wenn es der Desorption einer Methylgruppe oder Methans zugeordnet würde. Wahrscheinlicher ist jedoch eine Desorption von OH-Gruppen von der Cr_2O_3 (0001)-Oberfläche, die auch bei dieser Temperatur auftritt und dem dann entstehenden Fragment Sauerstoff O (16).

Die gleichzeitige H_2 -Desorption mit CO bei 780 K könnte ein Hinweis darauf sein, daß bis zu dieser Temperatur CH-Gruppen auf der Oberfläche vorliegen. Jedoch zeigt die geringe Intensität, daß es sich nur um eine Minoritätsspezies handeln kann.

Die Desorptionen der Masse 27 treten zusammen mit den sehr intensiven Signalen der Masse 28 auf. Da die Kanäle nahe beieinander liegen handelt es sich wahrscheinlich um eine Überschneidung der Signale. Die Desorption von Ethan würde ebenfalls in Signalen der Fragmente der Massen 28 und 27 resultieren. Jedoch erscheint diese Möglichkeit unwahrscheinlich, schon aufgrund des Intensitätsverhältnisses, das ein größeres Signal der Masse 27 erwarten lassen würde. Auszuschließen ist jedoch nicht, daß eine geringe Menge Ethan bei der Desorption freigesetzt wird oder im Massenspektrometer gebildet wird.

Struktur der Reaktionsprodukte

Bei der Zersetzung des Ethans auf den Palladiumpartikeln bleibt zum Schluß nur noch elementarer Kohlenstoff übrig. Eine solche vollständige Zersetzung ist auch schon bei verschiedenen Untersuchungen an Realkatalysatoren gefunden worden [196, 197]. Es stellt sich jedoch die Frage, was für ein Kohlenwasserstoff bei 300 K auf der Oberfläche vorliegt. Reines Ethan desorbiert bereits bei einer Temperatur unterhalb von 200 K. Theoretisch denkbar sind verschiedene Zerfallsprodukte mit ein oder zwei Kohlenstoffatomen und unterschiedlichen Anzahlen von Wasserstoffatomen. Die Zerfallsprodukte bei der Reaktion von C_2H_4 und C_2H_2 mit einer Pd(111)-Oberfläche können aufschlußreiche Informationen liefern [193]. Bei Raumtemperatur liegt in beiden Fällen nicht mehr das molekulare Adsorbat vor. Im Falle des Acetylens bildet sich eine $-CCH_2$ -Gruppe, die mit Wasserstoff sofort zu einer Ethylidin-Gruppe ($-CCH_3$) reagiert. Ethen lagert sich ebenfalls zu einer Ethylidin-Gruppe

um. Dieses konnte anhand der Schwingungsfrequenzen nachgewiesen werden. Beim Erwärmen auf 400 K bilden sich dann in beiden Fällen CH-Gruppen. Dieses zeigt, daß die Ethylidin-Gruppe auf Palladium sehr stabil ist. Bestätigt wird dies durch eine theoretische Betrachtung der Bindungsenergien verschiedener Kohlenwasserstofffragmente auf Palladium [190]. Neben dem mit ca. 710 kJ/mol am stärksten gebundenen atomaren Kohlenstoff haben die CH- und die Ethylidin-Gruppe mit jeweils ca. 480 kJ/mol die größte Bindungsenergie. Unabhängig davon wurde bei einer DFT-Rechnung ein äquivalentes Ergebnis erhalten [198]. Es ergab sich jedoch eine um 55 kJ/mol größere Bindungsenergie für die CH-Gruppe. Die Schwingungsfrequenz der Spezies auf den Palladiumpartikeln liegt mit 2910 cm^{-1} genau im Bereich einer solchen Ethylidinspezies. Daher ist anzunehmen, daß hier bei der Zersetzung eine solche Spezies entsteht. Bei der Untersuchung von kommerziellen Pal-

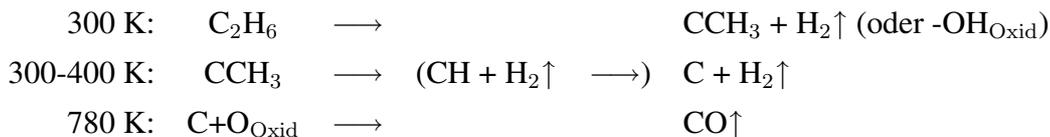
Zuordnung	C ₂ H ₂ Pd(111)	C ₂ H ₄ Pd(111)	CCH ₃ Pd(111)	CH Pd(111)	(CO) ₉ Co ₃ (CCH ₃) [199]	40000 L C ₂ H ₆ Pd / Cr ₂ O ₃
$\nu(\text{CC})$	1402	1502	1080	-	1163	
$\delta_s(\text{CH}_3)$	-	-	1334	-	1356	
$\nu(\text{CH})$	2988	2996	2900	3002	2930	2910

Tabelle 6.2: Schwingungsfrequenzen (in cm^{-1}) verschiedener CH-Spezies. (Daten zu Pd(111) aus [193])

ladiumkatalysatoren, die unter anderem zur partiellen Hydrogenierung von C=C-Gruppen benutzt werden, wurde nach der Deaktivierung durch die Reaktion die Oberfläche mittels inkohärenter Neutronenbeugungsspektroskopie (INS) untersucht [200]. Die erhaltenen Schwingungsspektren ließen sich nur durch die Entstehung von Methylgruppen erklären. Auch bei der Reaktion von Methylidid mit Silica-geträgertem Palladium konnte die Bildung von Methylgruppen festgestellt werden [201]. Diese haben eine CH-Streckschwingungsfrequenz von 2920 cm^{-1} . Jedoch könnten auch bei diesem Experiment Ethylidin-Gruppen entstanden sein. Der Aufschluß bringende Bereich der CC-Streckschwingung konnte aufgrund der Absorption des Infrarotlichts durch das Silica nicht beobachtet werden. Im Bereich der C-H-Deformations- und C-C-Streckschwingungen ist leider auch bei den gemessenen HREEL-Spektren keine Bande zu erkennen. Der Spektralbereich ist durch die aufgrund der schlechteren Auflösung sehr breiten Oxidphononen überdeckt. Gegen die Bildung von Methylgruppen spricht vor allem das thermische Verhalten dieser Spezies, wie es auf Palladiumeinkristalloberflächen untersucht wurde [186, 202, 203]. Dabei stellte sich heraus, daß die Methylgruppen unterhalb von 200 K bereits vollständig desorbieren. Daher scheint die Bildung von Ethylidin-Gruppen am wahrscheinlichsten.

Bei der thermischen Zersetzung dieser Spezies ist auch der Zwischenschritt über eine CH-Gruppe möglich, was jedoch experimentell nicht überprüft wurde. Zusammenfassend läßt sich also folgender

Reaktionsweg für die Zersetzung des Ethans angeben:



6.2 Methylradikale

Da sich Methan und Ethan auf der Oberfläche unter UHV-Bedingungen nicht zersetzen und die Reaktion bei höheren Drücken zu erheblichen experimentellen Beeinträchtigungen führte, wurden zwei andere Möglichkeiten zur Erzeugung von Methylgruppen untersucht. Zum einen wurde Methyljodid (CH_3I) auf der Oberfläche adsorbiert und zur Reaktion gebracht. Zum anderen wurde die Wechselwirkung mit Azomethan (Dimethyldiazon ($\text{CH}_3\text{N}_2\text{CH}_3$)) untersucht, das entweder molekular adsorbiert und dann zur Reaktion gebracht wurde oder durch Pyrolyse in der Gasphase bereits vor der Adsorption zersetzt wurde. Dabei entstehen als Produkte unter anderem Stickstoff und freie Methylradikale.

6.2.1 Azomethan

Synthese des Azomethans

Das Azomethan wurde synthetisiert nach der Methode von Thiele [204]. Dazu wurde zu einer Lösung von NN'-Dimethylhydrazin-hydrochlorid ($\text{CH}_3\text{NHNHCH}_3 \cdot 2\text{HCl}$) langsam eine Kaliumchromat-Lösung zugetropft. Das entstehende gasförmige Azomethan wurde durch Spülung mit Argon durch ein Trockenröhrchen mit Calciumchlorid in eine Kühlfalle überführt (-80°C) und anschließend in einen verschließbaren Edelstahlzylinder umkondensiert, der über eine Swagelock-Verschraubung an die Meßapparatur angeschlossen wurde. In diesem Behälter kann das explosive Azomethan problemlos bei Raumtemperatur über längere Zeit gelagert werden [41]. Das Azomethan ist bei Raumtemperatur gasförmig ($K_p=0^\circ\text{C}$) und zersetzt sich durch Hitze oder einen Funken explosionsartig [204].

Von den beiden vom Azomethan existierenden Isomeren ist das *trans*-Azomethan das stabilere [205, 206]. Berechnungen ergaben, daß der Energiegehalt des *cis*-Isomers um 42 kJ/mol höher ist [206]. Es wurde zwar bereits synthetisiert, jedoch tautomerisiert es in der Gasphase oberhalb von 0°C zu Formaldehyd-Methylhydrazon ($\text{CH}_3\text{NHN}=\text{CH}_2$) [207]. Bei Untersuchungen zur Adsorption von Azomethan auf verschiedenen Metalleinkristalloberflächen hat sich gezeigt, daß diese Eigenschaften des Azomethans eine entscheidende Rolle bei dem Verhalten auf der Oberfläche spielen können [208–212]. Beim Aufheizen des auf der Oberfläche adsorbierten *trans*-Azomethans wird in der Regel nach einer möglichen Umlagerung über *cis*-Azomethan zum Formaldehyd-Methylhydrazon die

Stickstoff-Stickstoff-Bindung gespalten [208, 210, 211]. Die dabei entstehenden Fragmente können sich dann weiter zersetzen. Die in der Gasphase energetisch ungünstige Isomerisierung scheint dabei durch die Wechselwirkung mit den Metalloberflächen katalysiert zu werden.

Bei der HREELS-Untersuchung ist auch die Wechselwirkung des Moleküls mit den Elektronen zu berücksichtigen. Bei der Adsorption von Azomethan auf einer Ag(111)-Oberfläche konnte eine Zersetzung des Azomethans durch die Bestrahlung mit niederenergetischen Elektronen festgestellt werden [213]. Jedoch trat eine Reaktion nur bei Elektronenenergien oberhalb von 10 eV auf. Das Ionisationspotential des Azomethans in der Gasphase von 8,65 eV legt die Vermutung nahe, daß bei der Zersetzung die Ionisation des Moleküls eine Rolle spielt [213]. Bei der hier durchgeführten HREELS-Untersuchung an der Cr₂O₃ (0001)-Oberfläche lag die Elektronenenergie bei 5 eV, so daß der Einfluß auf die Vorgänge an der Oberfläche wohl nicht entscheidend ist.

6.2.1.1 Adsorption auf Cr₂O₃ (0001)

Zunächst einmal soll die Adsorption auf der reinen Cr₂O₃ (0001)-Oberfläche betrachtet werden. Neben der Adsorption des molekularen Azomethans ist dabei auch das mit Hilfe der Pyrolysequelle in der Gasphase zersetzte Azomethan untersucht worden. In den Thermodesorptionsspektren des molekularen Azomethans können die Signale bei 320, 380 und 460 K bei den Massen 15, 28 und 43 der Desorption des chemisorbierten Moleküls zugeordnet werden. Diese entsprechen den Hauptmassenfragmenten [41]. Das Azomethan scheint sich auf der Oberfläche nicht zu zersetzen.

Das Desorptionssignal, das ab einer Belegung von 5 L bei 120 K erscheint, läßt sich nicht sättigen. Hierbei handelt es sich um die Multilage des Azomethans [211]. Die in den Spektren der Masse 28 bei ca. 170 K auftretenden Signale bei niedrigen Dosen Azomethan sind wahrscheinlich auf Kohlenmonoxid zurückzuführen. Im Spektrum der Masse 16 sind für das chemisorbierte Molekül nur sehr schwache Desorptionssignale zu erkennen, die ebenfalls Fragmente des Azomethans darstellen [41]. Lediglich bei der Desorption der Multilage kann Methan verstärkt nachgewiesen werden, jedoch wird dieses wohl erst im Massenspektrometer durch die Spaltung des Azomethans gebildet.

Wird das Azomethan pyrolysiert, so sind in den Spektren immer noch die Desorptionssignale des molekularen Azomethans zu erkennen, jedoch sind sie etwas abgeschwächt. Vermutlich gelangt ein geringer Teil unzersetzt durch die Pyrolysequelle. Allerdings erscheinen in den Spektren der Masse 16 nun bei 460 und 550 K zwei zusätzliche Signale. Auch bei der Masse 15 erscheint eine zusätzliche schwache Desorption bei 550 K. Das Verhältnis zwischen Masse 15 und 16 dieser Desorption ist in etwa 1:1. Dies spricht dafür, daß es sich hierbei um die Desorption von Methan handelt. Dieses könnte durch die Disproportionierung auf der Oberfläche adsorbierter Methylgruppen entstehen, die nach der Pyrolyse des Azomethans auf der Oberfläche adsorbiert sind. Die Desorption der Masse 16 bei 450 K

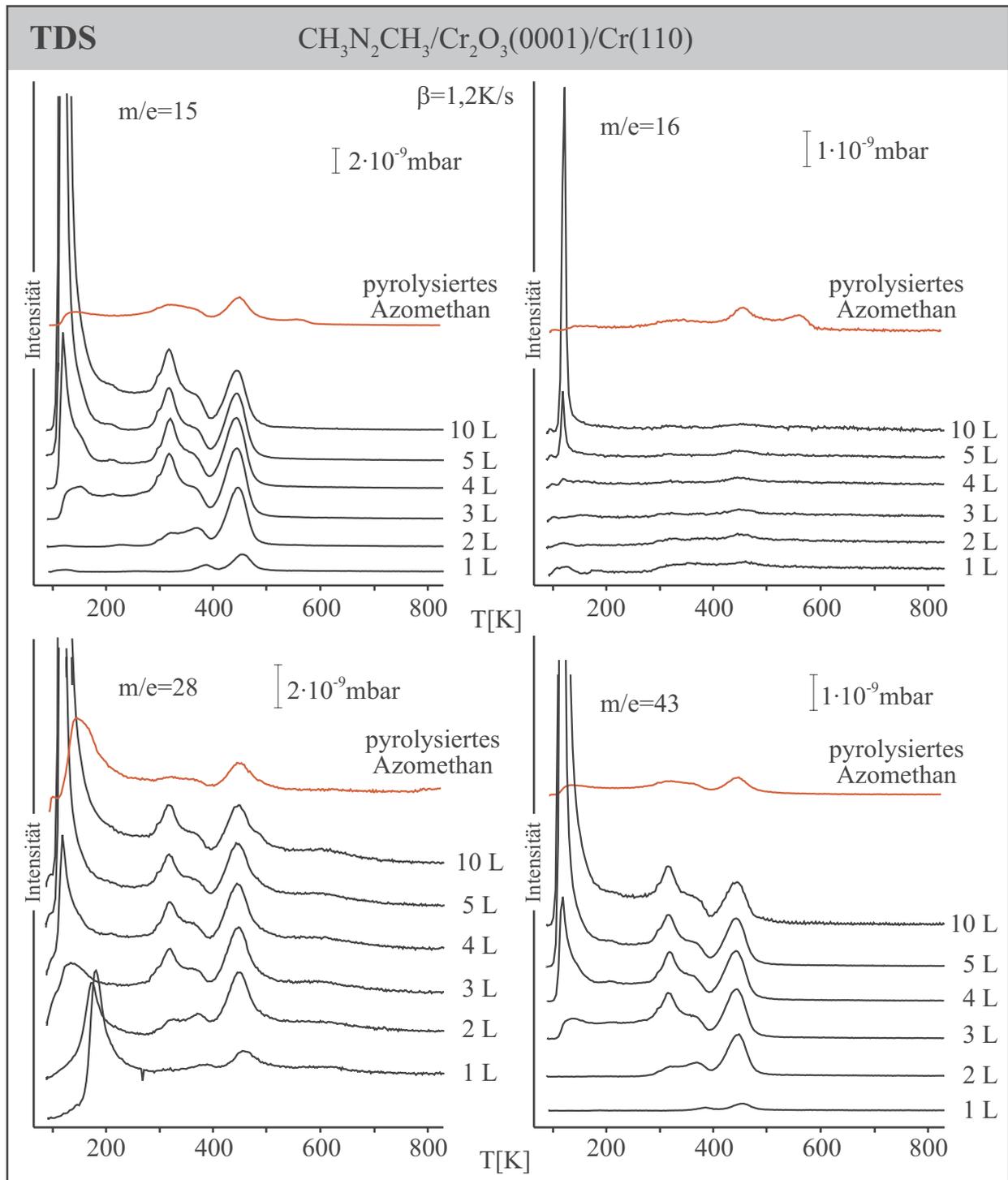


Abbildung 6.9: Thermodesorptionsspektren von verschiedenen Mengen $\text{CH}_3\text{N}_2\text{CH}_3$ adsorbiert bei 90 K auf einer $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)/\text{Cr}(110)$ -Oberfläche. Das jeweils oberste Spektrum wurde aufgenommen, nachdem etwa 20 L pyrolysiertes Azomethan adsorbiert wurden.

geschieht gleichzeitig mit der des molekularen Azomethans. Daher ist eine Zuordnung sehr schwierig. Eventuell handelt es sich hierbei zumindest teilweise ebenfalls um adsorbierte Methylgruppen.

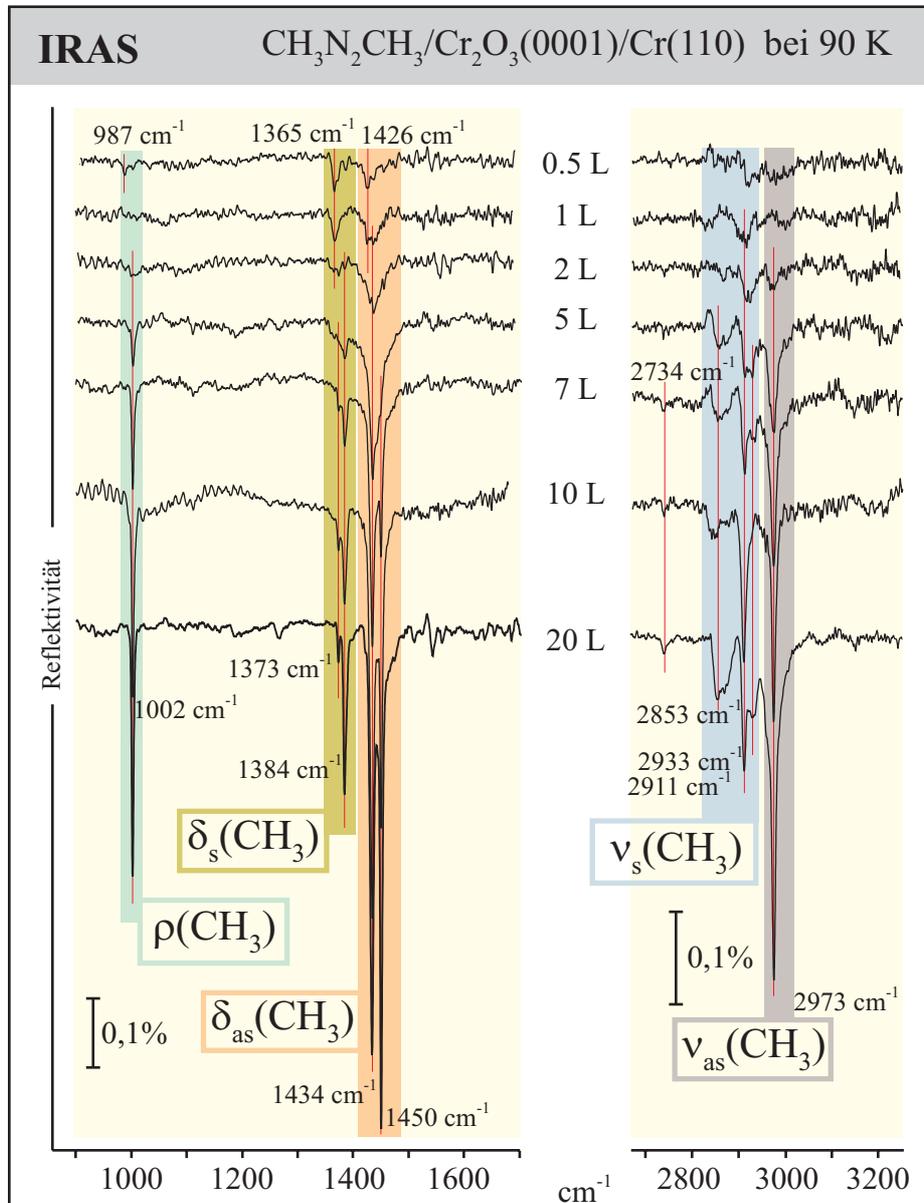


Abbildung 6.10: Infrarot-Spektren von verschiedenen Mengen $\text{CH}_3\text{N}_2\text{CH}_3$ adsorbiert bei 90 K auf einer $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)/\text{Cr}(110)$ -Oberfläche.

Die in den IR- und HREEL-Spektren des Azomethans auf der $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche auftretenden Absorptionsbanden sind in Tabelle 6.3 zusammengefasst und mit denen des reinen Azomethans verglichen.

Die Frequenzen sind gegenüber den Literaturdaten nicht wesentlich verschoben. Die Aufspaltung der Deformationsschwingungen und Streckschwingungen entsteht durch die Schwingungen, die je-

Zuordnung	<i>trans</i> -Azomethan		<i>cis</i> -Azomethan		Monolage Cr ₂ O ₃ (IR)	Multilage Cr ₂ O ₃ (IR)	HREELS Cr ₂ O ₃
	Gas	Festkörper	Gas	Festkörper			
$\nu_{as}(\text{CH}_3)$	2982	2975	3019	3008	2984	2974	2984
$\nu_s(\text{CH}_3)$	2926	2911	2900	2910	2921	2911,2933	2919
$2\delta_{as}(\text{CH}_3)$	2856	2847		2840		2853	2847
$2\delta_s(\text{CH}_3)$	2746	2744				2734	
$\delta_{as}(\text{CH}_3)$	1445	1433,1450	1460	1472	1436	1434,1450	
$\delta_s(\text{CH}_3)$	1393	1373,1386	1370	1361,1369	1366	1373,1384	
$\rho(\text{CH}_3)$	1007	1001	1110	1098	987	1002	1008
$\delta(\text{CNN})$	352	362		390			367
$\delta(\text{CNN})$	285	312					310

Tabelle 6.3: Schwingungsfrequenzen (in cm^{-1}) von Azomethan. (Daten zu festem und gasförmigem *trans*-Azomethan aus [214], zu *cis*-Azomethan aus [207])

weils verschiedenen Symmetriegruppen angehören (a_u bzw. b_u). Bemerkenswert ist hierbei vielleicht die Bande bei 1450 cm^{-1} . Sie ist in den Infrarotspektren in Abbildung 6.10 ab 7 L schwach zu erkennen und dominiert aber danach bei größerer Bedeckung das Spektrum. Dies ist ein Hinweis darauf, daß spätestens ab hier die Monolage abgesättigt ist und die Multilagenadsorption beginnt. Die Struktur der Spektren ähnelt der des festen Azomethans [214]. Die von Durig et al. untersuchte Probe war polykristallin, so daß auch die Multilage auf der Cr₂O₃ (0001)-Oberfläche wahrscheinlich polykristallin ist.

Abbildung 6.11 zeigt die HREEL-Spektren einer Azomethan-Multilage auf der Cr₂O₃ (0001)-Oberfläche, die schrittweise hochgeheizt wurde. Nach dem Erwärmen auf 300 K sollte nach den Thermodesorptionsmessungen die Multilage desorbiert sein. Die Verlustsignale werden alle insgesamt sehr viel schwächer. Im Bereich der CH-Streckschwingungen sind die Positionen der Verluste nicht verschoben. Das Signal der CH₃-Torsionsschwingung ist, wenn überhaupt, nur noch sehr schwach zu erkennen. (Der Bereich der CH₃-Deformationsschwingungen wird leider durch den Ober-ton des intensivsten Fuchs-Kliwer-Phonons überlagert.) Im Bereich der CNN-Biegeschwingung ist nur noch ein relativ breites Signal bei etwa 290 cm^{-1} zu beobachten. Die Lage dieser Bande könnte als Hinweis dafür gesehen werden, daß keine Umlagerung zu *cis*-Azomethan stattgefunden hat. Bei der Untersuchung der Azomethanadsorption auf Mo(110) wurde für das bei der Adsorption ins *cis*-Isomer umgewandelte Azomethan eine Frequenz von 380 cm^{-1} gefunden [209]. Nach dem Aufheizen auf 400 K sollte nur noch das Chemisorbat mit dem Desorptionssignal bei 460 K auf der Oberfläche vorliegen. Im HREEL-Spektrum sind nur im Bereich der CH-Streckschwingungen Verluste eindeutig

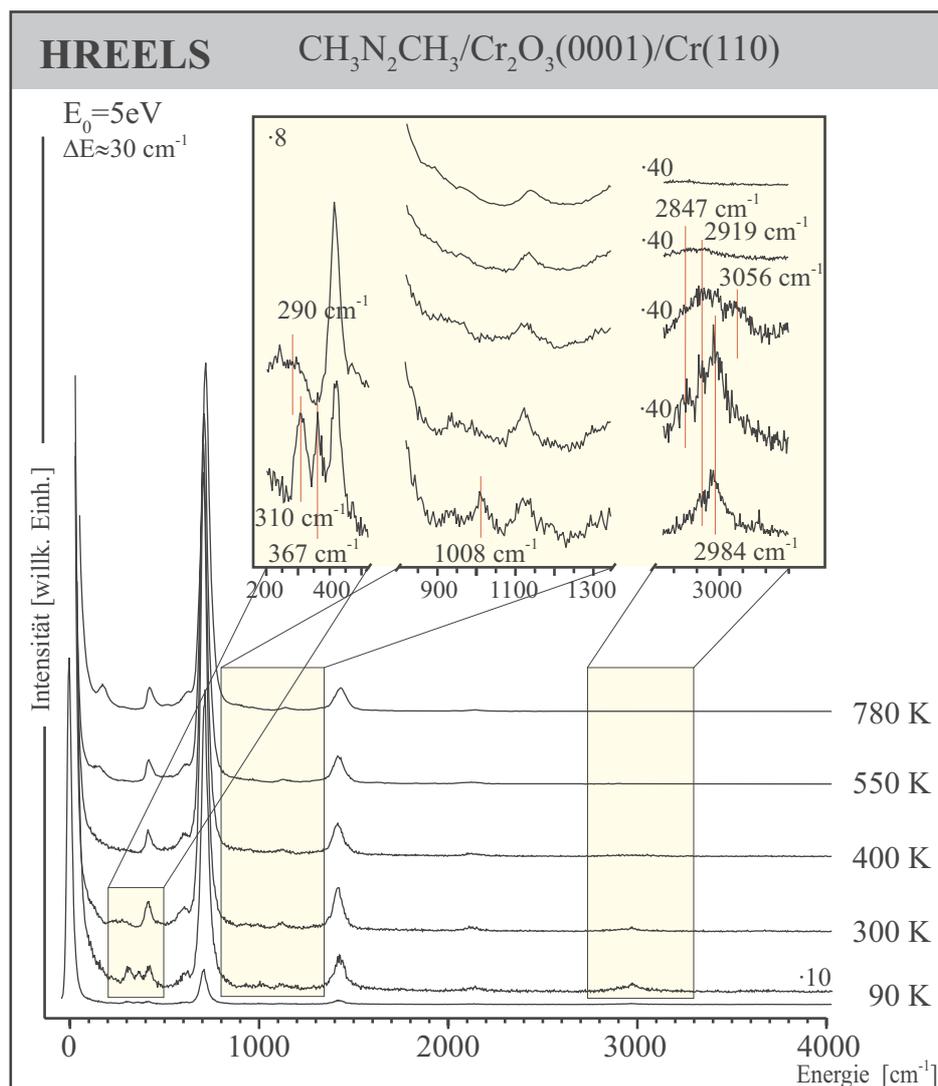


Abbildung 6.11: HREEL-Spektren von ca. 20 L $\text{CH}_3\text{N}_2\text{CH}_3$ adsorbiert bei 90 K auf einer $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)/\text{Cr}(110)$ -Oberfläche und geheizt auf die angegebenen Temperaturen.

zu identifizieren. Die sehr breite Bande mit dem Zentrum bei 2919 cm^{-1} scheint aus mehreren Einzelsignalen zusammengesetzt zu sein. Eventuell lassen sich auch bei 2847 und 3056 cm^{-1} Signale identifizieren. Der Vergleich mit den Molekülspektren zeigt, daß letzteres nicht vom *trans*-Azomethan stammen kann [214] und neben dem auch noch vorhandenen *trans*-Azomethan eine andere Spezies auf der Oberfläche vorliegen muß. Aus den Thermodesorptionsspektren konnte keine Zersetzung des Moleküls geschlossen werden. Wie bereits angesprochen kann sich das Azomethan aber in das *cis*-Isomer umwandeln, das dann auch weiter zum Formaldehyd-Methylhydrazon tautomerisieren kann. Die höchste Frequenz im CH-Streckschwingungsbereich des *cis*-Azomethans der Reinsubstanz ist 3019 cm^{-1} [207], so daß diese wohl als Erklärung auszuschließen ist. Im von den Autoren nicht näher interpretierten Infrarot-Spektrum von Formaldehyd-Methylhydrazon ist eine zusätzliche Ban-

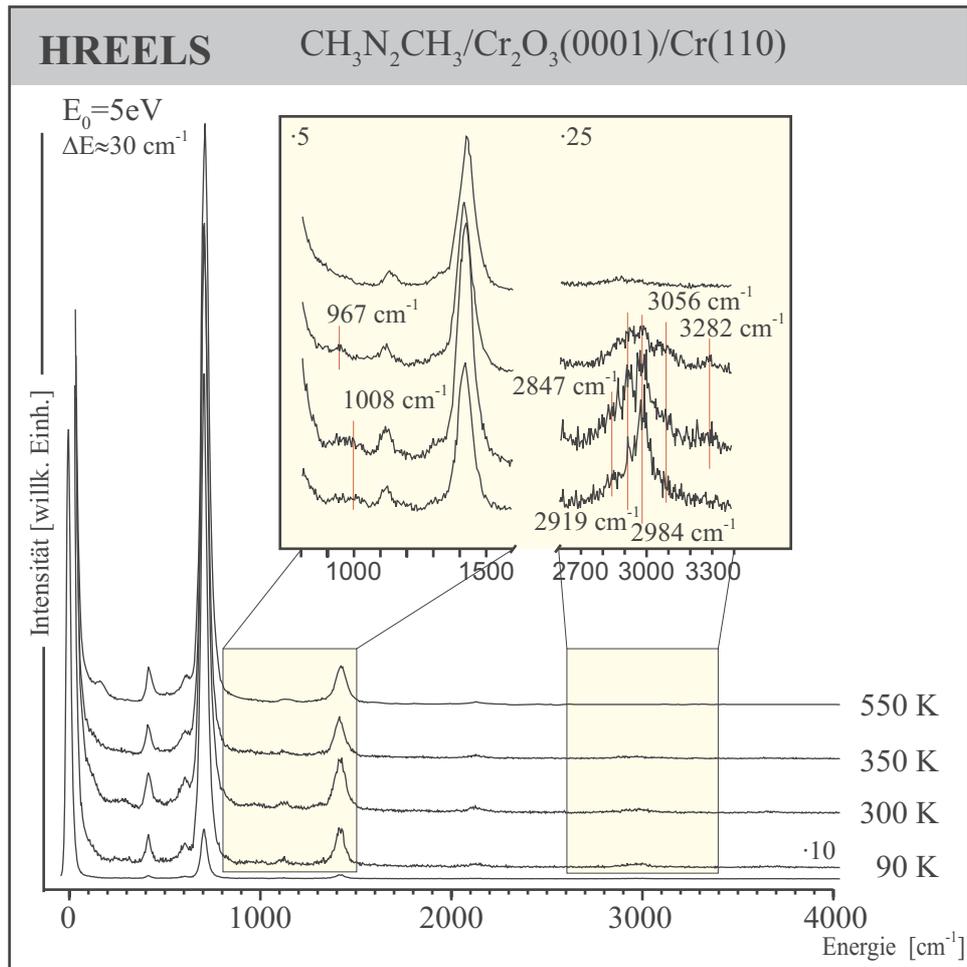


Abbildung 6.12: HREEL-Spektren von pyrolysiertem $\text{CH}_3\text{N}_2\text{CH}_3$ adsorbiert bei 90 K auf einer $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)/\text{Cr}(110)$ -Oberfläche und geheizt auf die angegebenen Temperaturen.

de bei $\sim 3100\text{ cm}^{-1}$ zu sehen [207]. Zusätzlich wäre noch eine Bande der NH-Streckschwingung um $3300\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$ zu erwarten [207,209]. Der untersuchte Spektralbereich ist leider etwas zu klein, um darüber Aufschluß zu erhalten.

Nach dem Aufheizen auf 550 K sind noch zwei sehr schwache Verluste bei 2847 und 2919 cm^{-1} zu erkennen. Eventuell handelt es sich um readsorbiertes Azomethan. Jedoch liegt auch der Mehrfachverlust des intensivsten Phonons in diesem Bereich (um 2850 cm^{-1}).

Das Spektrum des pyrolysierten Azomethans bei 90 K in Abbildung 6.12 weist die gleichen Verluste auf, wie das des molekular adsorbierten. Wie bereits die Thermodesorptionsspektren zeigt, wurde das Azomethan durch die Pyrolysequelle nicht vollständig zersetzt. Daher gleichen die Spektren nach dem Aufheizen auch denen des molekularen Adsorbats und eine Aussage über eventuell vorhandene Methylgruppen läßt sich nicht machen. Die Bande bei 3282 cm^{-1} , die sich in den Spek-

tren bei 300 und 350 K zeigt, konnte jedoch vorher nicht beobachtet werden, da der untersuchte Wellenzahlenbereich zu klein war. Die Frequenz ist typisch für eine NH-Streckschwingung, so daß die Vermutung, daß sich ein Teil des Azomethans zu Formaldehyd-Methylhydrazon umlagert, hierdurch unterstützt wird. Ein Zusammenhang mit den eventuell auf der Oberfläche adsorbierten Methylgruppen läßt sich nicht feststellen, da die CH-Streckschwingungsfrequenz von CH₃-Gruppen im Bereich unterhalb von 3000 cm⁻¹ zu finden wäre [215].

Das Azomethan adsorbiert also molekular auf der Cr₂O₃ (0001)-Oberfläche. Lediglich ein sehr geringer Teil wird beim auf Aufheizen der Probe eventuell zu Formaldehyd-Methylhydrazon umgewandelt. Eine weitere Zersetzung konnte nicht festgestellt werden. Bei der Adsorption des pyrolysierten Azomethans und damit von freien Methylgruppen konnte in den Thermodesorptionsspektren die Desorption von Methan detektiert werden, was für auf der Oberfläche adsorbierte Methylgruppen spricht. In den Schwingungsspektren war eine genaue Zuordnung jedoch nicht möglich, da die Absorptionsbanden von denen des nicht pyrolysierten Azomethans überlagert werden.

6.2.1.2 Adsorption auf Pd/Cr₂O₃ (0001)

Die Wechselwirkung von Azomethan mit einer Pd(111)-Oberfläche wurde von Hanley et al. mit Hilfe von Thermodesorptions- und Austrittsarbeitsmessungen untersucht [211,212]. Neben der Desorption des molekularen Azomethans zwischen 100 und 200 K wurde nur die Desorption von H₂ und HCN festgestellt. Bei 250 K wird zunächst die N-N-Bindung gespalten. Die entstehenden -NCH₃-Gruppen zerfallen dann bei etwa 310 K unter Desorption von H₂ und HCN. Ein Teil des HCN zersetzt sich sofort wieder auf der Oberfläche und desorbiert dann langsam unter Rekombination zwischen 400 und 700 K. Bei höheren Temperaturen konnte kein Adsorbat mehr auf der Oberfläche detektiert werden. Es wurden keine Anzeichen für Kohlenstoff als Zerfallsprodukt gefunden. Der Versuch, die C-N-Bindung des Azomethans photolytisch zu spalten, gelang nur bei in der Multilage adsorbiertem Azomethan [212].

In den Thermodesorptionsspektren des Azomethans von den Palladiumpartikeln auf der Cr₂O₃ (0001)-Oberfläche kann bei ca. 120 K anhand der Desorptionssignale der Massen 15, 28, 27 und 16 auf die Desorption der Azomethanmultilage geschlossen werden [41]. Zwischen 200 und 300 K ist ebenfalls eine relativ breite Desorption zu erkennen, die von der Azomethanmonolage stammen könnte, die teilweise desorbiert. Bei etwa 300 K kann dann eine starke Entwicklung von H₂ festgestellt werden. Dies spricht für eine Zersetzung des adsorbierten Azomethans, wie sie auch auf der Pd(111)-Oberfläche gefunden wurde [211]. Die Wasserstoffentwicklung wird jedoch nicht von einer HCN-Desorption begleitet. Diese tritt erst bei höheren Temperaturen zwischen 500 und 750 K auf, was wieder mit den Einkristalldaten vergleichbar ist [211]. Der bemerkenswerteste Un-

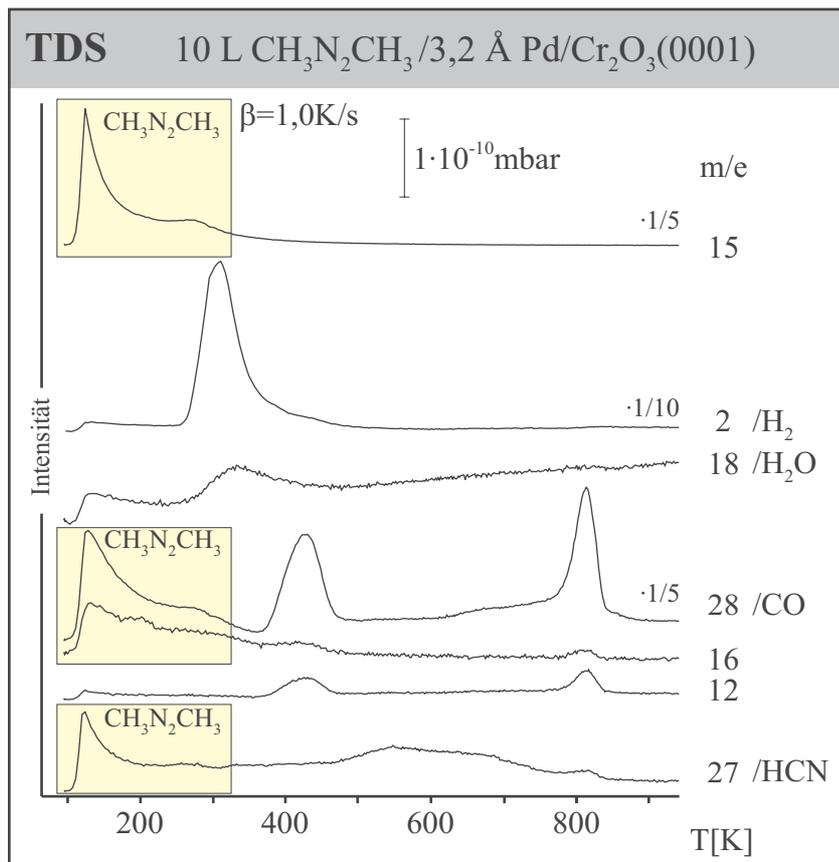


Abbildung 6.13: Thermodesorptions-Spektren von 10 L Azomethan, das bei 90 K auf einer Cr₂O₃ (0001)/Cr(110)-Oberfläche adsorbiert wurde, auf die 3,2 Å Palladium bei 90 K deponiert wurden.

terschied ist jedoch die starke Entwicklung von CO bei 420 und 800 K. Die Desorption bei 420 K ist vermutlich auf die Verunreinigung der Probe mit CO zurückzuführen. Die Temperatur liegt im Bereich der Desorption molekularen CO's. Eine mögliche Zuordnung zu desorbierenden molekularem Stickstoff erscheint wenig plausibel. Zum einen wird die Spaltung der N-N-Bindung auf Metalloberflächen gegenüber der C-N-Bindung energetisch bevorzugt [208, 209, 211]. Zum anderen deutet das gleichzeitig im Massenspektrum im Kanal der Masse 12 auftretende Signal auf Kohlenstoff als ein Fragment hin. Die Desorption bei 800 K ist wohl analog zu der bei der Zersetzung des Ethans zu interpretieren (siehe Kapitel 6.1.2): Das Azomethan zersetzt sich bis hin zu elementarem Kohlenstoff, der dann bei 800 K bei der Reaktion mit dem Oxidfilm als CO desorbiert. Bemerkt werden sollte jedoch auch das Signal der Masse 18 bei 330 K, welches nach einem Vergleich mit der Wasseradsorption auf der reinen Cr₂O₃ (0001)-Oberfläche höchstwahrscheinlich der Desorption von OH-Gruppen zugeordnet werden kann, die zu Wasser rekombinieren. Nach den Untersuchungen zur Struktur der Partikel sollten nach der Deposition von 3,2 Å Palladium bei 90 K keine Oxidflächen mehr frei sein. Jedoch wurden bei der Readsorptionsserie nach dem Erwärmen auf 300 K wieder Oxidbereiche für das CO zugänglich. Ebenso ist bei den Thermodesorptionsmessungen neben der Reaktion des Azomethans auch eine Umlagerung der Palladiumpartikel zu berücksichtigen. Freiwerdende Oxidbereiche könnten durch entstehenden Wasserstoff durch einen „spill-over“ hydroxyliert werden [163]. Jedoch ist

auch nicht auszuschließen, daß das verwendete Azomethan mit einer geringen Menge Wasser verunreinigt ist. Ebenso wäre eine Desorption von NH_3 denkbar, das ebenfalls eine Molekülmasse von 18 aufweist. Jedoch ist in der vorhandenen Literatur zur Adsorption von Azomethan nie von einer solchen berichtet worden. Die Bildung und Desorption von C_2N_2 , wie sie bei der Reaktion auf Pt(111) und Rh(111) gefunden wurde, konnte nicht festgestellt werden [208,216].

Der für die Pd(111)-Oberfläche angegebene Reaktionsmechanismus kann hier auf jeden Fall nicht gelten. Weitere Informationen soll die schwingungsspektroskopische Untersuchung geben. Zunächst soll dabei die Bindung des Azomethans nach der Adsorption bei 90 K betrachtet werden.

Das Infrarotspektrum der Azomethan-Multilage ist nahezu identisch mit dem der Multilage auf der reinen Cr_2O_3 (0001)-Oberfläche. Der bemerkenswerteste Unterschied ist die zusätzliche Absorption bei 1530 cm^{-1} , die der N-N-Schwingung zugeordnet werden kann [214]. Diese Bande stammt jedoch nicht aus der Multilage, da sie bereits bei den niedrigsten Belegungen zu sehen ist und bereits ab 5 L Belegung nicht mehr an Intensität gewinnt. Anscheinend ist die Bande aufgespalten, mit einer kleineren Komponente bei 1551 cm^{-1} . Zusätzlich ist bereits bei kleinen Belegungen eine kleine Bande bei 932 cm^{-1} zu erkennen, die auf der reinen Cr_2O_3 (0001)-Oberfläche und auch bei festem polykristallinen Azomethan nicht beobachtet wird. Was läßt sich nun über die Geometrie und Struktur des Azomethans im Submonolagenbereich aussagen?

Die N-N-Streckschwingung ist in festem *trans*-Azomethan nicht infrarot-, sondern Raman-aktiv mit einer Frequenz von 1574 cm^{-1} [214]. Hingegen ist die Schwingung beim *cis*-Azomethan (1556 cm^{-1}) mit Infrarotlicht anregbar [217]. Die Frequenz der N-N-Schwingung des Azomethans auf der Oberfläche ist niedriger als die der reinen Isomere. Eine solche Rotverschiebung wurde auch bei organometallischen Komplexen mit *cis*- und *trans*-Azomethan als Ligand gefunden [218]. Eine Frequenz von über 1500 cm^{-1} spricht dafür, daß der Stickstoff sp^2 -hybridisiert ist und die CN=NC-Gruppe planar ist [208,209]. Die Bindung des Azomethans an Metalloberflächen geschieht hauptsächlich über den Stickstoff [208,209,211]. Da dieser seine Hybridisierung nicht geändert zu haben scheint, ist anzunehmen, daß diese Bindung über ein oder auch beide freien Elektronenpaare der Stickstoffatome geschieht [209]. Im Falle einer π -Bindung würde sich auch die Hybridisierung ändern und damit zu einer deutlich verringerten Schwingungsfrequenz führen [209]. Bei der Untersuchung der Azomethanadsorption auf einer Mo(110)-Oberfläche wurde eine *trans-cis*-Isomerisierung festgestellt, wobei das gebildete *cis*-Azomethan über beide freien Elektronenpaare an die Oberfläche gebunden ist [209], so daß die N-N-Achse parallel zur Oberfläche ausgerichtet ist. Das Auftreten der nach der Oberflächenauswahlregel dipol-verbotenen N-N-Streckschwingung in den HREEL-Spektren wurde durch eine Anregung über Stoßstreuung erklärt. Bei der Infrarotspektroskopie ist jedoch nur eine Dipolanregung möglich. Daher kann für das *cis*-Isomer eine Adsorptionsgeometrie, bei der die N-N-Achse parallel zur Oberfläche ausgerichtet ist, ausgeschlossen werden. Eine parallele Anord-

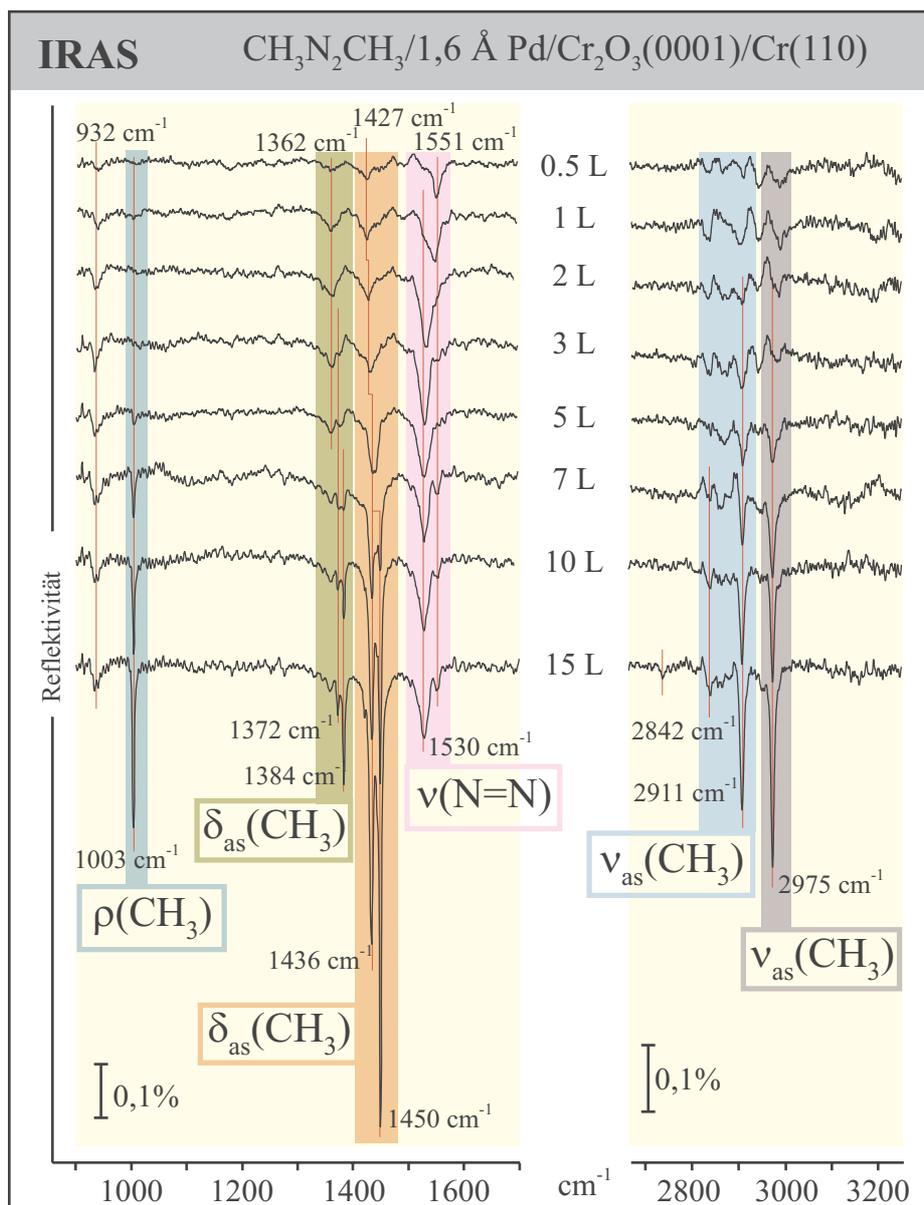


Abbildung 6.14: Infrarot-Spektren von verschiedenen Mengen $\text{CH}_3\text{N}_2\text{CH}_3$ adsorbiert bei 90 K auf einer $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)/\text{Cr}(110)$ -Oberfläche, auf die 1,6 Å Palladium bei 90 K deponiert wurden.

nung der N-N-Achse kann für das *trans*-Isomer wohl ebenfalls ausgeschlossen werden. Zum einen wäre auch hier keine Anregung der N-N-Schwingung möglich. Zum anderen wäre bei einer solchen Adsorptionsgeometrie die Bindung über die freien Elektronenpaare der beiden Stickstoffatome notwendig. Diese liegen jedoch beim *trans*-Isomer genau auf entgegengesetzten Seiten, so daß eine Bindung beider Elektronenpaare an die Oberfläche mit einer starken Deformation der anderen Bindungswinkel verbunden wäre. Wahrscheinlicher erscheint daher die Bindung über nur ein Stickstoffatom and die Oberfläche. Bei der Komplexverbindung $\text{W}(\text{CO})_5(\text{CH}_3\text{N}_2\text{CH}_3)$ ist das Azomethan

ebenfalls über ein freies Elektronenpaar eines Stickstoffatoms an das Metallatom gebunden [218].

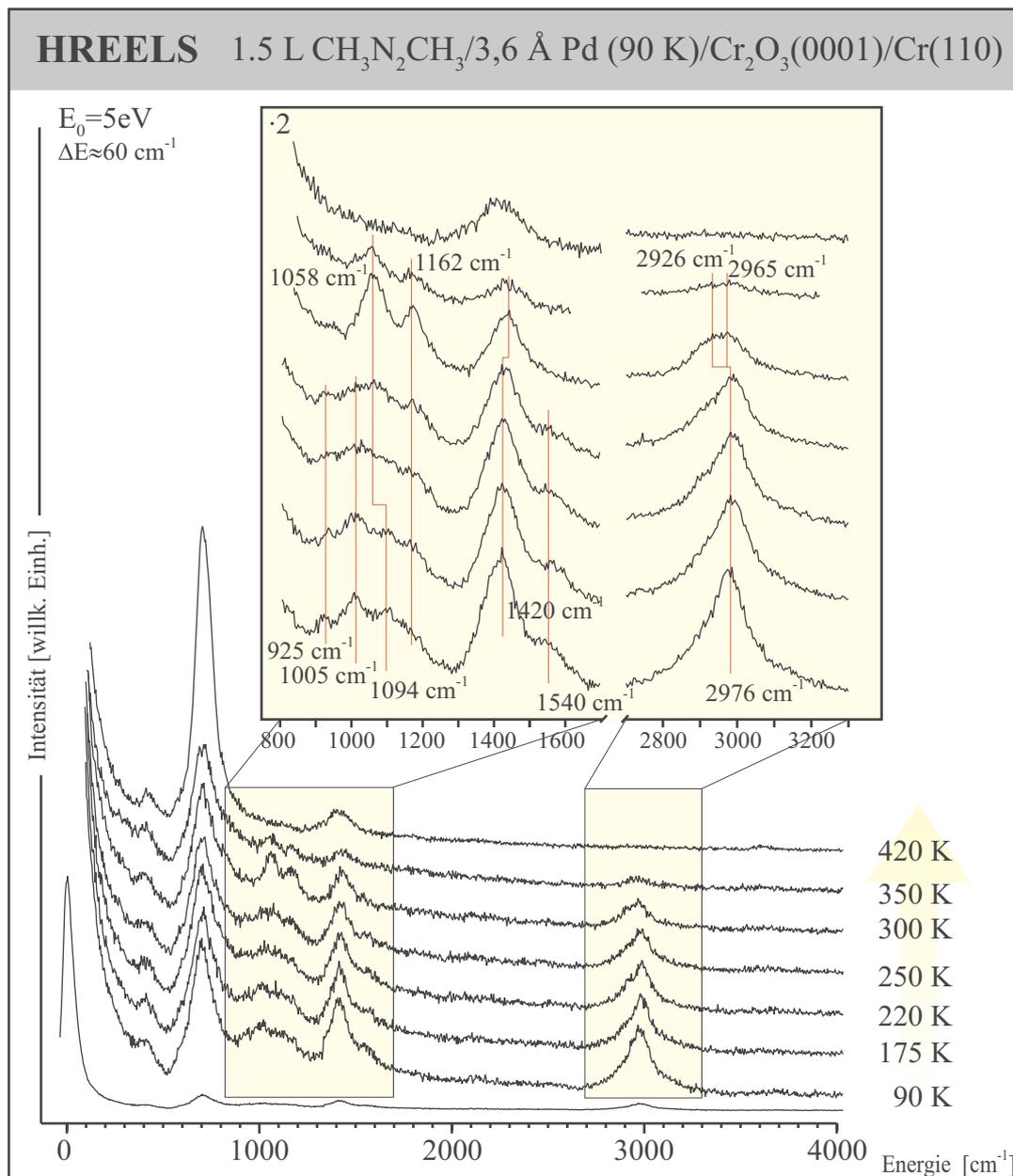


Abbildung 6.15: HREEL-Spektren von 1,5 L $\text{CH}_3\text{N}_2\text{CH}_3$ adsorbiert bei 90 K auf einer $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)/\text{Cr}(110)$ -Oberfläche, auf die $3,2 \text{ \AA}$ Palladium bei 90 K deponiert wurden, nach dem Heizen auf die angegebenen Temperaturen.

In dem HREEL-Spektrum von 1,5 L Azomethan (im Monolagenbereich) adsorbiert auf einem $3,6 \text{ \AA}$ Palladiumdeponat zeigen sich bei 90 K mehrere Energieverluste. Leider ist die Auflösung in den Spektren relativ schlecht, da die Probenoberfläche durch die aufgedampften Partikel sehr rauh wird und die Elektronen sehr stark gestreut werden. Im CH-Streckschwingungsbereich ist daher nur

ein sehr breiter Verlust mit dem Mittelpunkt bei 2976 cm^{-1} zu sehen. Es ist jedoch sehr wahrscheinlich, daß sich dieser aus mehreren Einzelsignalen zusammensetzt. Desweiteren sind Verluste bei 925, 1005, 1094, 1162, 1420 und 1540 cm^{-1} zu erkennen. Die Signale bei 925, 1420 und 1540 cm^{-1} liegen bei vergleichbaren Positionen wie in den Infrarotspektren. Die anderen Signale konnten dort jedoch nicht beobachtet werden. Die Bande bei 1005 cm^{-1} ist ein eindeutiges Indiz für das *trans*-Isomer, da bei dieser Frequenz nur das *trans*-Azomethan eine entsprechende $\rho(\text{CH}_3)$ -„Pendel“-Schwingung aufweist [207, 214]. Die Bande bei 1162 cm^{-1} kann einer CN-Streckschwingung zugeordnet werden, während die Schwingung bei 1094 cm^{-1} ebenfalls einer $\rho(\text{CH}_3)$ -Schwingung zugeordnet werden kann. Die Frequenz liegt dabei näher an der des *cis*-Azomethans (1098 cm^{-1}) als an der des *trans*-Isomers (1112 cm^{-1}).

Zuordnung	<i>trans</i> -Azomethan		Pd/Cr ₂ O ₃ (IR)		HREELS Pd/Cr ₂ O ₃		CH ₃ NH ₂
	Gas	Festkörper	Multilage	Monolage	90 K	300 K	
$\nu(\text{NH}_2)$							3357
$\nu_{as}(\text{CH}_3)$	2982	2975	2975		2976	2965	2968
$\nu_s(\text{CH}_3)$	2926	2911	2911			2936	2902
$2\delta_{as}(\text{CH}_3)$	2856	2847	2842				
$\nu(\text{NN})$		1574	(1530)	1551	1543		
$\delta_{as}(\text{CH}_3)$	1445	1433,1450	1436,1450	1427	1420		1450
$\delta_s(\text{CH}_3)$	1393	1373,1386	1372,1384	1362			
$\rho(\text{CH}_3)$	1109	1112			1094	1162	1140
$\nu(\text{CN})$		1176				1058	1051
$\rho(\text{CH}_3)$	1007	1001	1003		1005		
$\rho(\text{CH}_3)$		916	(932)	932	925		

Tabelle 6.4: Schwingungsfrequenzen (in cm^{-1}) von Azomethan adsorbiert auf den Palladiumpartikeln. Die Daten zu festem und gasförmigen *trans*-Azomethan stammen aus [214], zu Methylamin (CH₃NH₂) aus [219].

Basierend auf der Ähnlichkeit der HREEL-Spektren zwischen 90 und 250 K läßt sich schließen, daß sich das Azomethan bis 250 K auf der Oberfläche höchstens zu einem geringen Anteil zersetzt. Die dabei sinkende Intensität der Signale läßt auf eine teilweise Desorption des Azomethans schließen, wie sie auch den Thermodesorptionsspektren zu entnehmen ist. Zwischen 220 und 250 K ist jedoch schon andeutungsweise ein Verlust bei 1058 cm^{-1} zu erkennen, der bei 300 K zusammen mit dem Signal bei 1162 cm^{-1} das Spektrum in diesem Bereich dominiert. Im CH-Streckschwingungsbereich sind zwei Banden bei 2926 und 2966 cm^{-1} zu sehen. Ausgehend von den Untersuchungen an anderen Metalloberflächen ist wahrscheinlich von einer Spaltung der N=N-

Bindung auszugehen [208, 209, 211]. Im einfachsten Fall würden dabei 2 -NCH₃-Gruppen entstehen. Der Verlust bei 1058 cm⁻¹ liegt im Bereich einer $\nu(\text{CN})$ -Streckschwingung. In Methylamin (CH₃NH₂) liegt sie bei 1051 cm⁻¹ [220]. Bei 1162 cm⁻¹ könnte dann die $\rho(\text{CH}_3)$ -Schwingung der CH₃-Gruppe identifiziert werden, die beim Methylamin bei 1130 cm⁻¹ zu finden ist. Aus den CH-Streckschwingungsbanden läßt sich keine klare Aussage über die Struktur des Adsorbats treffen. Jedoch zeigt das Infrarotspektrum von Methylamin auf Pt(111) Absorptionsbanden bei 2923 und 2970 cm⁻¹, was in guter Übereinstimmung mit den Banden bei 2926 und 2966 cm⁻¹ ist [208]. Für eine NH-Schwingung ist jedoch im Bereich deren Deformation (~ 1600 cm) und Streckschwingung (~ 3300 cm⁻¹) kein Indiz zu entdecken. Dies deutet darauf hin, daß sich keine NH-Gruppen bilden. Daher ist anzunehmen, daß bei der Spaltung des Azomethans über den Stickstoff an die Oberfläche gebundene -NCH₃-Gruppen entstehen.

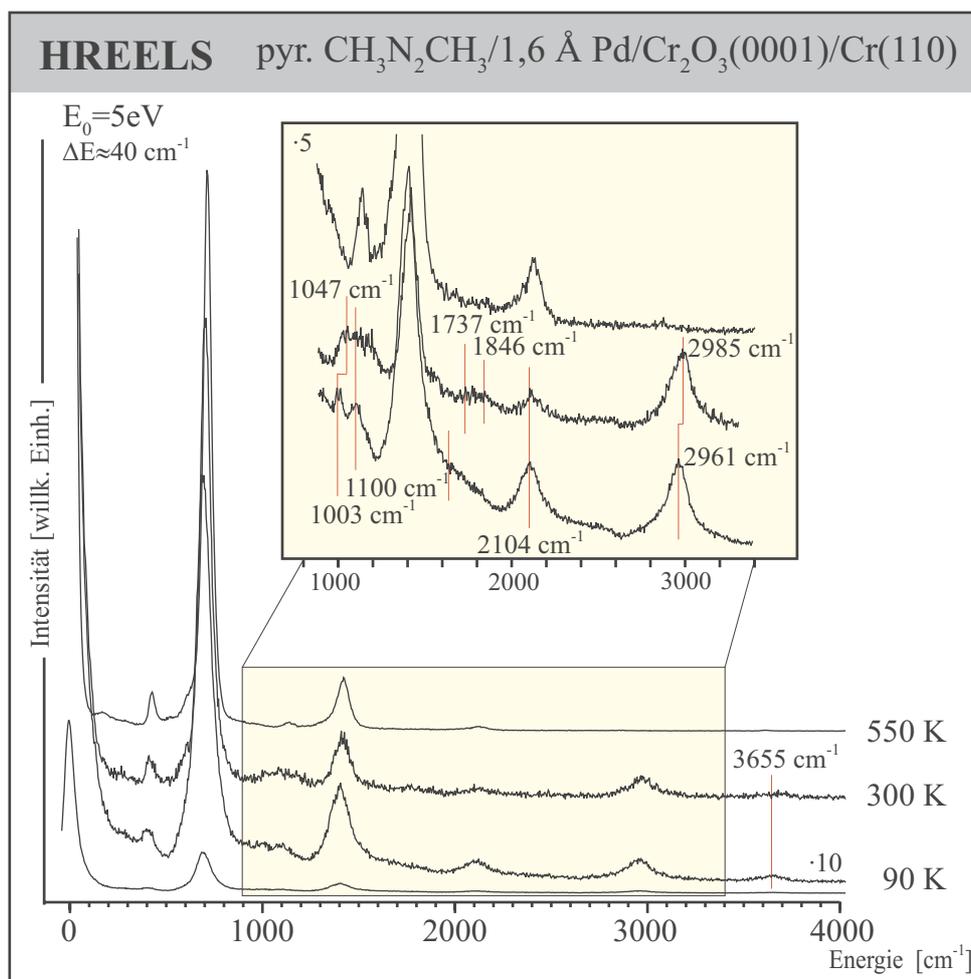


Abbildung 6.16: HREEL-Spektren von ca. 20 L pyrolysiertem CH₃N₂CH₃ adsorbiert bei 90 K auf einer Cr₂O₃ (0001)/Cr(110)-Oberfläche, auf die 1,6 Å Palladium bei 90 K deponiert wurden.

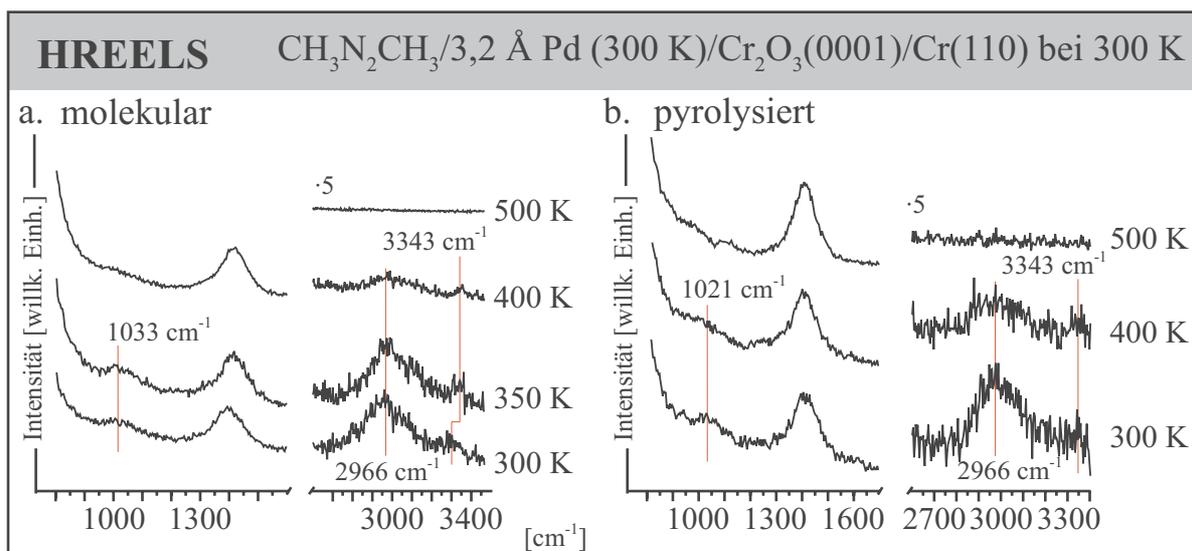


Abbildung 6.17: Teilbereich-HREEL-Spektren von $\text{CH}_3\text{N}_2\text{CH}_3$ adsorbiert bei 300 K auf einer $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)/\text{Cr}(110)$ -Oberfläche, auf die 3,2 Å Palladium bei 300 K deponiert wurden. a. 20 L molekulares $\text{CH}_3\text{N}_2\text{CH}_3$. b. ca. 20 L pyrolysiertes $\text{CH}_3\text{N}_2\text{CH}_3$.

Ausgehend vom Fehlen von NH-Schwingungen in den Spektren läßt sich auch eine Tautomerisierung des Azomethans zum Formaldehyd-Methylhydrazon ausschließen. In dem Fall hätte sowohl vor als auch nach der Spaltung der N-N-Bindung eine NH-Schwingungsbande zu sehen sein müssen [209]. Es läßt sich natürlich nicht ausschließen, daß die Sensitivität der Messung nicht ausreichend ist. Auch ist eine weitere Zersetzung der hypothetisch entstehenden $-\text{NH}=\text{CH}_2$ -Gruppe unter Abspaltung des am Stickstoff gebundenen Wasserstoffs in Betracht zu ziehen. Jedoch ist die direkte Spaltung der N=N-Bindung ohne Tautomerisierung die plausible Erklärung der beobachteten Spektren.

Nach dem Heizen auf 420 K ist in den HREEL-Spektren kein adsorbatinduzierter Energieverlust mehr zu erkennen. In den Thermodesorptionsspektren war bis etwa 400 K die Desorption von Wasserstoff zu sehen. Dies spricht dafür, daß die $-\text{NCH}_3$ -Gruppe dehydrogeniert. Übrig bleiben Stickstoff und Kohlenstoff, eventuell auch noch Wasserstoff. HCN desorbiert über einen breiten Temperaturbereich zwischen 500 und 750 K, entsprechende charakteristische Schwingungsbanden sind aber nicht zu sehen. Daher ist anzunehmen, daß das HCN sich durch die Rekombination der atomar gebundenen Spezies bildet. Es ist aber nicht auszuschließen, daß eine CN-Gruppe auf der Oberfläche vorliegt. Auf einer $\text{W}(100)-(5 \times 1)$ -C-Oberfläche wurde eine solche Spezies mit einer CN-Streckschwingungsfrequenz von 1336 cm^{-1} identifiziert [221]. In diesem Bereich ist der Oberton des Chromoxid-Phonons jedoch zu stark, um eine eventuelle Bande zu erkennen, vor allem, wenn eine planare Adsorptionsgeometrie angenommen wird (Oberflächenauswahlregel!) [216]. Schließlich bleibt auf der Oberfläche nur Kohlenstoff übrig, der dann, wie bereits angesprochen, als CO desorbiert.

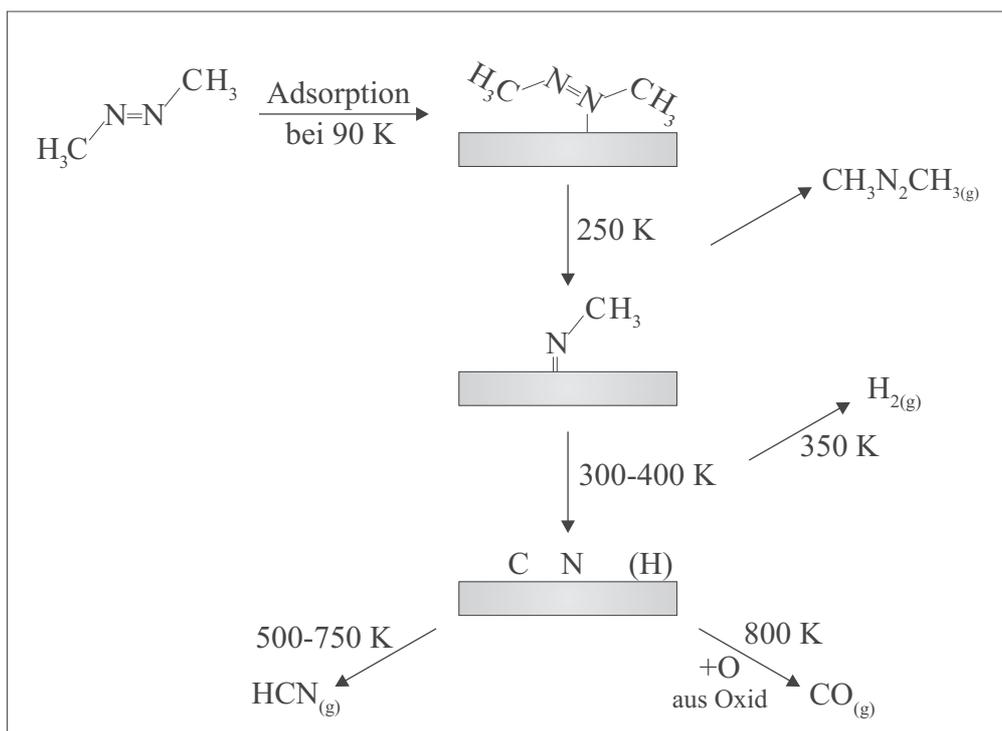


Abbildung 6.18: Schematische Darstellung des vermutlichen Reaktionswegs der Zersetzung von $\text{CH}_3\text{N}_2\text{CH}_3$ nach der Adsorption auf den Palladiumpartikeln.

Nach der Adsorption des pyrolysierten Azomethans weist das HREEL-Spektrum bei 90 K klare Hinweise auf molekular adsorbiertes Azomethan auf. Die Banden bei 1003 , 1100 , ~ 1600 und 2961 cm^{-1} konnten bereits bei der Adsorption des molekularen Azomethans beobachtet werden. Der zusätzliche Energieverlust bei 2104 cm^{-1} stammt sehr wahrscheinlich von CO, das auf dem Palladium adsorbiert ist. Beim Betrieb der Azomethanpyrolysequelle kommt es wahrscheinlich durch Strahlungswärme zum Aufheizen von Teilen der UHV-Kammer und zur Entwicklung von CO. Auch sind OH-Gruppen anhand einer Bande bei 3655 cm^{-1} zu identifizieren. Nach dem Aufheizen der Probe auf 300 K sind neben den Änderungen im Bereich zwischen 1000 - 1100 cm^{-1} zwei zusätzliche Verluste bei 1737 und 1846 cm^{-1} zu beobachten. Hierbei dürfte es sich wahrscheinlich auch um auf den Palladiumpartikeln brückengebundenen CO handeln. Eine solch ungewöhnlich niedrige Streckschwingungsfrequenz kann dann beobachtet werden, wenn das CO benachbart zu Kohlenwasserstoffen adsorbiert ist [222]. Die Erklärung hierfür liegt wahrscheinlich in einem verstärkten Ladungstransfer vom Metall in das antibindende 2π -Orbital des CO, was zu einer Schwächung der CO-Bindung und damit zu einer Rotverschiebung der Streckschwingungsfrequenz führt. Die zusätzliche Ladung im Metall entstammt den gebundenen Kohlenwasserstoffen, die dabei als Elektronendonoren fungieren [222]. Nach dem Aufheizen auf 550 K ist kein adsorbatinduzierter Energieverlust mehr im Spektrum zu sehen.

Auch auf den Palladiumpartikeln überdecken also die Signale des nicht in der Gasphase dissoziierten Azomethans mögliche Hinweise auf Methylgruppen. Der Versuch, die Adsorption bei einer Temperatur von 300 K durchzuführen, scheint dieses Problem nicht umgehen zu können. Die Spektren sind nahezu identisch. Zu erwähnen ist aber das Auftreten einer NH-Streckschwingung bei 3343 cm^{-1} in den Spektren von Abbildung 6.17. Bislang konnte hier keine Bande beobachtet werden. Zum einen kann es sein, daß sie zu schwach war und bei 90 K durch die sehr breite CH-Streckschwingungsbande überdeckt wurde. Zum anderen könnte das thermodynamische Gleichgewicht bei der Meßtemperatur von 90 K die Bildung von NH-Gruppen benachteiligen. Die Bildung einer -NHCH₃-Gruppe könnte die Bande in den Spektren erklären. Eine weitere mögliche Erklärung wäre eine Tautomerisierung der -NCH₃-Gruppe in eine -NH=CH₂-Gruppe.

Azomethan zersetzt sich auf dem Palladium unter Spaltung der N-N-Bindung bevor es dann weiter zerfällt. Die Adsorption von Methylradikalen aus der Gasphase konnte nicht beobachtet werden: Zum einen kam es zu einer Verunreinigung der Oberfläche mit CO und zum anderen verhinderte die Adsorption von nicht dissoziiertem Azomethan die Untersuchung möglicherweise adsorbierter Methylradikale.

6.2.2 Methyljodid

Unter den Methylhalogeniden spaltet Methyljodid am leichtesten CH₃-Gruppen ab [107]. Diese Spaltung kann entweder thermisch oder auch photolytisch angeregt werden. Auf Übergangsmetalloberflächen ist zumeist die thermische Anregung ausreichend für die Abspaltung der CH₃-Gruppe [203, 223–227]. Von den dabei ebenfalls entstehenden Iod-Atomen wird angenommen, daß sie sich nicht an Folgereaktionen beteiligen, sondern nur freie Adsorptionsplätze blockieren [228]. In einer Untersuchung der Koadsorption von Iod-Atomen und CO auf einer Rh(111)-Oberfläche wurde neben der Reduktion der Zahl der adsorbierten CO-Moleküle auch eine Destabilisierung derselben festgestellt [229]. Ursache hierfür ist die Verdrängung eines großen Teils der CO-Moleküle von den üblicherweise eingenommenen on-top-Plätzen auf Brückenplätze. Das bei der möglichen Spaltung des Methyljodids entstehende Iod muß also in jedem Fall beachtet werden. So ist auch eine Veränderung des Ladungsgleichgewichts der Oberfläche durch das Iod zu erwarten.

6.2.2.1 Adsorption auf Cr₂O₃ (0001)

Zunächst soll die Adsorption auf der reinen Cr₂O₃ (0001)-Oberfläche untersucht werden. Abbildung 6.19 zeigt die Thermodesorptionsspektren von verschiedenen Mengen CH₃I adsorbiert bei 90 K. Die Tieftemperaturdesorption bei ca. 140 K läßt sich der CH₃I-Multilage zuordnen [230]. Die beiden Signale bei 180 und 250 K entstammen ebenfalls der Desorption von molekularem Methyljodid. Die

Sensitivität des QMS bei der Molekülmasse des CH_3I ($m/e=142$) ist zu gering, um verlässliche Informationen zu liefern, daher wurde der Verlauf des Fragments der Masse 15 verfolgt. Daß dieses Massensignal wirklich von den molekularen Spezies stammt, zeigt die Tatsache, daß Methan (Masse 16) bei den Messungen nur zu einem sehr geringen Bruchteil im Massenspektrometer detektiert werden konnte, wie es bei der Fragmentierung des reinen Methyljodids zu erwarten ist [184]. Bei einer Spal-

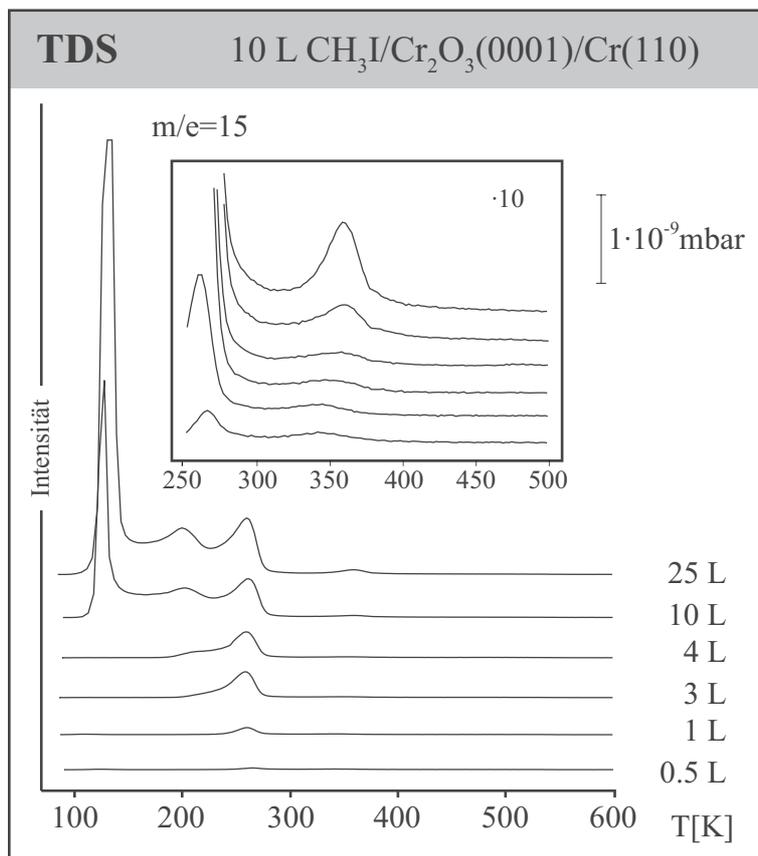


Abbildung 6.19: Thermodesorptions-Spektren von verschiedenen Mengen CH_3I adsorbiert bei 90 K auf einer $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)/\text{Cr}(110)$ -Oberfläche.

tung der C-I-Bindung vor der Ionisation im Massenspektrometer wären Methylgruppen entstanden. Die Desorption der Methylgruppen von Metalloberflächen erfolgt in der Regel durch Disproportionierung als Methan [203,223,225,226,228]. Auf der $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche wäre eine Desorption von Methan also ein Indiz für die Spaltung des Methyljodids. Sollte es sich also überhaupt spalten, muß der Desorptionsmechanismus ein anderer sein. Gegen die Zersetzung des Methyljodids sprechen auch die Untersuchungen der Adsorption auf anderen Oxidoberflächen [230–233]. Bei einer $\text{MgO}(100)$ -Oberfläche ist nur eine sehr schwache Wechselwirkung mit Methyljodid festzustellen [230]. Eine Spaltung des Moleküls kann nur photolytisch mit Hilfe von UV-Strahlung erreicht werden [231,232]. In einer molekulardynamischen Simulation zur Adsorption von CH_3I auf $\text{LiF}(001)$ wurde ebenfalls nur eine schwache Wechselwirkung gefunden [233]. Während isolierte Moleküle mit der C-I-Achse bevorzugt parallel zur Oberfläche orientiert sind [233], so sind sie bei hohen Bedeckungsgraden aufgerichtet. Die C-I-Achse steht dann senkrecht zur Oberfläche [230,233]. Ein ähnliches Verhalten

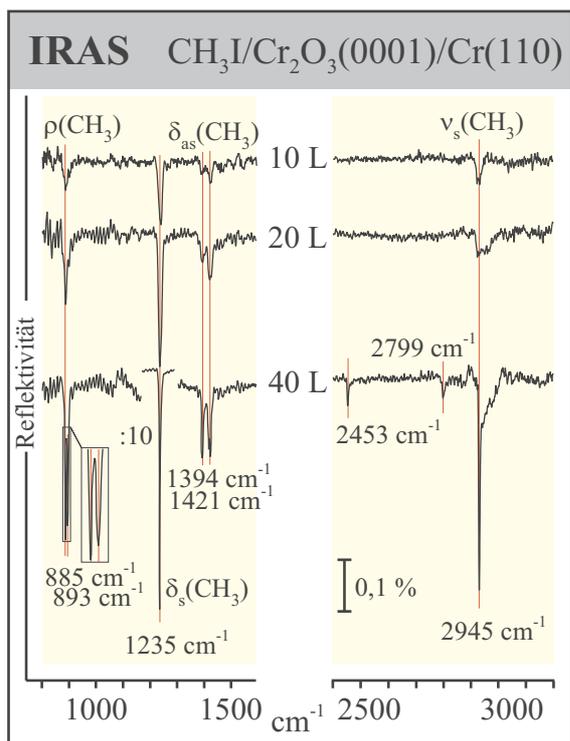


Abbildung 6.20: Infrarot-Spektren von verschiedenen Mengen CH_3I adsorbiert bei 90 K auf einer $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)/\text{Cr}(110)$ -Oberfläche.

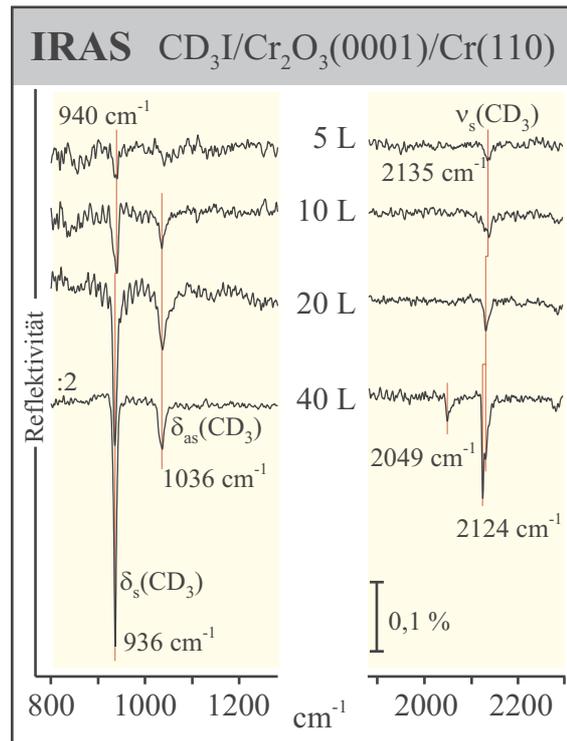


Abbildung 6.21: Infrarot-Spektren von verschiedenen Mengen CD_3I adsorbiert bei 90 K auf einer $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)/\text{Cr}(110)$ -Oberfläche.

zeigte sich auch bei der Adsorption von CH_3Br auf $\text{NaCl}(001)$ und $\text{LiF}(001)$ [234]. Das Halogenatom ist dabei abwechselnd zur Oberfläche hin oder genau entgegengesetzt ausgerichtet. Eine solche antiparallele Anordnung wird aufgrund der ansonsten abstoßenden Dipolwechselwirkung benachbarter Moleküle auch in der Monte-Carlo-Simulation der Adsorption von Methyljodid auf $\text{LiF}(001)$ als am energetisch günstigsten berechnet [233]. Die Desorptionsenergie liegt auf $\text{MgO}(100)$ zwischen 34 und 44 kJ/mol [230, 231], abhängig vom Bedeckungsgrad der Oberfläche. Die Abschätzung nach Redhead liefert für die Desorptionssignale bei 180 und 250 K Desorptionsenergien von 43 bzw. 59 kJ/mol. Ersteres liegt im Bereich des physisorbierten Methyljodids auf MgO . Die höhere Desorptionsenergie des zweiten Signals zeigt aber, daß die Wechselwirkung mit der Oberfläche stärker ist. Ursache hierfür ist vermutlich die starke Relaxation der $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche. Die beiden unterschiedlichen Signale könnten Hinweis auf verschiedene Adsorptionsplätze auf der Oberfläche sein. Die Zahl der höherenergetischen Plätze ist dabei scheinbar begrenzt. Nimmt man an, daß die Adsorption und stärkere Wechselwirkung an den Oberflächenchromionen stattfindet, können nach Sättigung dieser Adsorptionsplätze weitere Methyljodid-Moleküle dazwischen adsorbieren. Diese könnten auch eine unterschiedliche Ausrichtung zur Oberfläche besitzen, wie sie auf MgO und LiF gefunden wurde [230, 231, 233, 234].

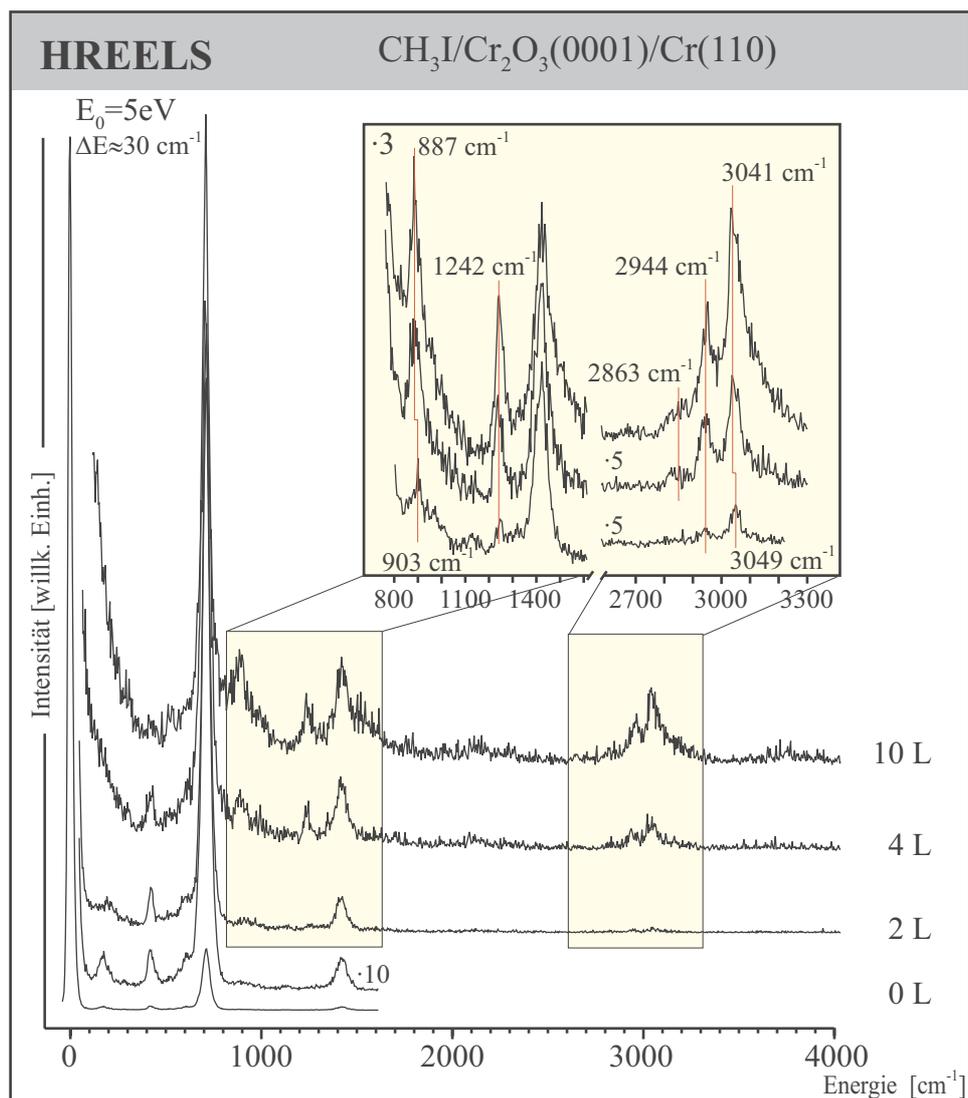


Abbildung 6.22: HREEL-Spektren von verschiedenen Mengen CH_3I adsorbiert bei 90 K auf einer $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)/\text{Cr}(110)$ -Oberfläche.

Vor allem bei größeren Mengen Methyljodid ist bei 350 K ein zusätzliches Signal in den Desorptionsspektren zu sehen. Die Vermutung liegt nahe, daß es in Zusammenhang mit der Spaltung des Methyljodids im Quadrupolmassenspektrometer steht. Die dabei entstehenden Methylgruppen könnten wieder zur Probenoberfläche gelangen und dort adsorbieren. Die Desorptionstemperatur stimmt jedoch nicht mit der bei der Adsorption des pyrolysierten Azomethans gefundenen überein. Eventuell entsteht dieses Signal auch durch die Desorption von Teilen des Probenhalters oder des Schnorchels, auf denen das von der Oberfläche desorbierende Methyljodid zwischenzeitlich adsorbiert.

In den Infrarotspektren der CH_3I - bzw. CD_3I -Adsorption auf $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche sind erst ab Belegungen von 5 L Absorptionsbanden zu erkennen. Mit steigender Bedeckung verschiebt die

Frequenz der $\nu_s(\text{CH}_3)$ - und der $\delta_s(\text{CH}_3)$ -Schwingung zu niedrigeren Wellenzahlen. Dieses deutet darauf hin, daß die Banden nach der Adsorption von 5 L Schwingungen im Monolagenbereich widerspiegeln. Unterstützt wird diese Vermutung durch die HREEL-Spektren, die im Bereich geringster Bedeckung ebenfalls leicht erhöhte Schwingungsfrequenzen aufweisen. Beim Aufheizen einer Multilage Methyljodid ist diese leichte Verschiebung ebenfalls zu erkennen. Ansonsten ist nur eine kontinuierliche Schwächung der Energieverluste zu beobachten bis ab 300 K kein adsorbatinduzierter Energieverlust mehr zu erkennen ist. Dieses spricht wiederum dafür, daß sich das Methyljodid nicht zersetzt, sondern molekular desorbiert.

Die in den Schwingungsspektren beobachteten Banden für die Multilagenadsorption sind in Tabel-

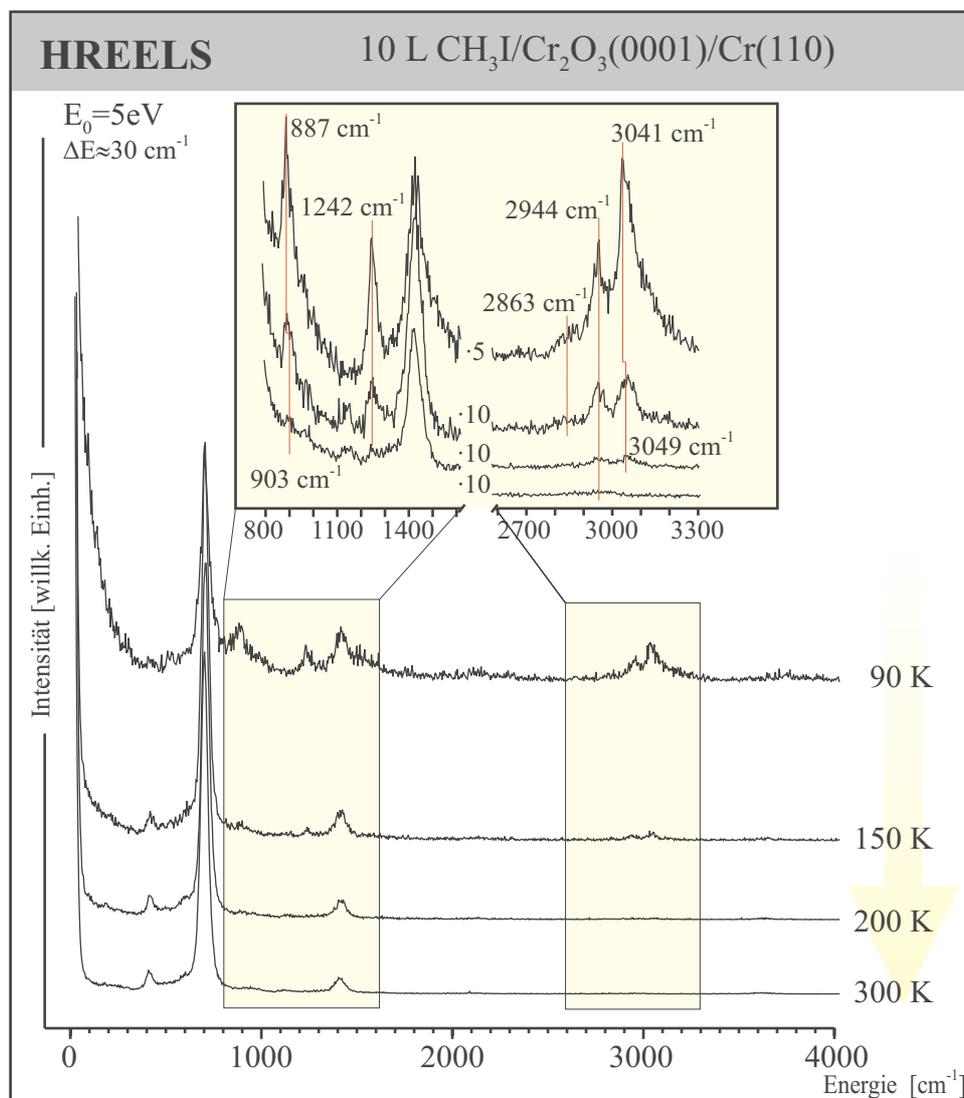


Abbildung 6.23: HREEL-Spektren von 10 L CH_3I adsorbiert bei 90 K auf einer $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)/\text{Cr}(110)$ -Oberfläche und geheizt auf die angegebenen Temperaturen.

le 6.5 zusammengefaßt. Die Spektren sind dabei vergleichbar mit denen von festem CH_3I . Ursache für die Aufspaltungen der $\rho(\text{CH}_3)$, $\delta_s(\text{CH}_3)$ und $\delta_{as}(\text{CH}_3)$ -Schwingungen ist zum einen eine Kristallfeldaufspaltung [235]. Im Falle der $\delta_{as}(\text{CH}_3)$ -Schwingung kommt es zusätzlich zu einer Fermiresonanz mit der Kombination der $\nu(\text{CI})$ - und $\rho(\text{CH}_3)$ -Schwingung, so daß eigentlich vier Banden zu sehen sein müßten. Da die Aufspaltung relativ gering ist, kann sie jedoch vermutlich nicht aufgelöst werden, da die Struktur der Multilage verglichen mit festem Methyljodid zu ungeordnet ist. Im Falle des deuterierten Moleküls ist keine Fermiresonanz zu beobachten, da die Frequenzen der beteiligten Schwingungen aufgrund der veränderten Kraftkonstanten nicht mehr so nahe beieinander liegen [235].

Zuordnung	CH_3I		$\text{CH}_3\text{I} / \text{Cr}_2\text{O}_3$		CD_3I	$\text{CD}_3\text{I}/\text{Cr}_2\text{O}_3$
	(Gas)	(Festk.)	IRAS	HREELS	(Gas)	IRAS
$\nu_{as}(\text{CH}_3)$	3062	3034,3047		3041	2254	
$\nu_s(\text{CH}_3)$	2969	2933	2945	2944	2155	2124
$2\delta_{as}(\text{CH}_3)$	2861			2863	2081	
$2[\nu(\text{CI})+\rho(\text{CH}_3)]$	2830,2841	2802,2812	2799			(2049)
$2\delta_s(\text{CH}_3)$	2481	2456	2453		1896	
$\nu(\text{CI})+\rho(\text{CH}_3)$	1390	1396,1401	1394			
$\delta_{as}(\text{CH}_3)$	1438	1420,1425	1421		1048	1036
$\delta_s(\text{CH}_3)$	1252	1235,1240	1235	1242	950	936
$\rho(\text{CH}_3)$	882	887,895	885,893	887	662	
$\nu(\text{CI})$	533				501	

Tabelle 6.5: Schwingungsfrequenzen (in cm^{-1}) der Methyljodid-Multilage auf Cr_2O_3 . (Daten zu CH_3I und CD_3I aus [235])

Anregungsmechanismus im HREELS

In den IR-Spektren ist selbst bei der höchsten Methyljodid-Bedeckung der Oberfläche keine Spur einer Absorptionsbande der asymmetrischen Streckschwingung zu erkennen. In den HREEL-Spektren hingegen dominiert sie selbst bei niedriger Bedeckung das Spektrum im CH-Streckschwingungsbereich. Bei der Infrarotspektroskopie ist nur eine Anregung über die Dipolwechselwirkung möglich. Da über diesen Mechanismus aber augenscheinlich die asymmetrische CH-Streckschwingung nicht angeregt werden kann, muß die Anregung im HREEL-Spektrum über einen anderen Mechanismus, wahrscheinlich Stoßstreuung verlaufen. Über Stoßstreuung sind auch dipolverbotene Schwingungen anregbar. Das beteiligte Dipolmoment einer CH-Schwingung ist im allgemeinen relativ klein [22]. Daher ist es gut möglich, daß dieser Stoßstreumechanismus stärker ist als

die Dipolstreuung. Auch in Betracht zu ziehen ist die Möglichkeit des Elektroneneinfangmechanismus', bei dem das einfallende Elektron kurzzeitig einen unbesetzten Zustand des Adsorbats besetzt. In der Gasphase kann das Methyljodid durch die Aufnahme eines Elektrons dissoziieren [236, 237], jedoch ist der niederenergetischste anionische Zustand stabil [238]. Mit Berechnungen wurde eine Anregungsenergie von 1,4 eV ermittelt [238]. Experimentell konnte dieser Zustand jedoch nicht detektiert werden. Allerdings konnten in den entsprechenden Elektronentransmissionsmessungen eine Reihe weiterer schwacher Signale im Bereich zwischen 2 und 5 eV beobachtet werden [238]. Obwohl die Adsorption des Methyljodids sicherlich eine Änderung in den energetischen Zuständen zur Folge hat, ist nicht auszuschließen, daß die Elektronen diese Zustände besetzen können und dadurch die Schwingungen des Moleküls anregen.

6.2.2.2 Adsorption auf Pd/Cr₂O₃ (0001)

Im Gegensatz zu oxidischen Oberflächen ist bei der Wechselwirkung von Methyljodid mit Metalloberflächen in vielen Fällen eine Zersetzung unter Bildung von Methylgruppen beobachtet worden [201, 223, 225–227, 239]. Die Adsorption, meist bei der Temperatur von flüssigem Stickstoff durchgeführt, verläuft dabei in der Regel molekular. Durch thermische Anregung, aber auch photolytisch, läßt sich das Methyljodid zumeist leicht spalten. Auf einer Pd(100)-Oberfläche konnte die Dissoziation schon bei der Adsorption bei 90 K festgestellt werden [202, 203]. Hingegen wurde bei einer Untersuchung auf einer (111)-terminierten Palladiumoberfläche eine Zersetzung erst beim Erwärmen auf Temperaturen von 170 bis 200 K festgestellt [228]. Die dabei gebildeten Methylgruppen reagieren dann weiter unter Disproportionierung zu Kohlenstoff und Methan, das dann sofort desorbiert [203, 228]. Dabei konnten nur bei der Reaktion auf Pd(100) Spuren von Ethan detektiert werden [203]. Eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Kopplung findet also, wenn überhaupt, höchstens zu einem sehr geringen Anteil statt. Im Gegensatz dazu wurde zum Beispiel bei der Zersetzung von Methyljodid auf einer Ag(111)-Oberfläche keine Methanentwicklung festgestellt [224]. Die Kopplung jeweils zweier Methylgruppen führte in diesem Fall zur fast ausschließlichen Desorption von Ethan.

Auf der Pd(111)-Oberfläche bleibt das Iod nach der Reaktion bis 850 K auf der Oberfläche zurück und desorbiert bis 1100 K vollständig [228]. Es konnte dabei kein Einfluß auf die Reaktion der Methylgruppen festgestellt werden. Die Iod-Atome blockieren lediglich einen Teil der möglichen Adsorptionsplätze. Hingegen konnte gezeigt werden, daß co-adsorbiertes CO die Stabilität der Methylgruppen auf der Oberfläche erhöht. Die Desorptionstemperatur der Methylgruppen stieg mit der CO-Bedeckung um bis zu 75 K [228].

Abbildung 6.24 zeigt die Thermodesorptionsspektren der Massen 15 und 16 von jeweils 10 L Methyljodid adsorbiert auf der Cr₂O₃ (0001)-Oberfläche, auf die zuvor die angegebenen Mengen Pal-

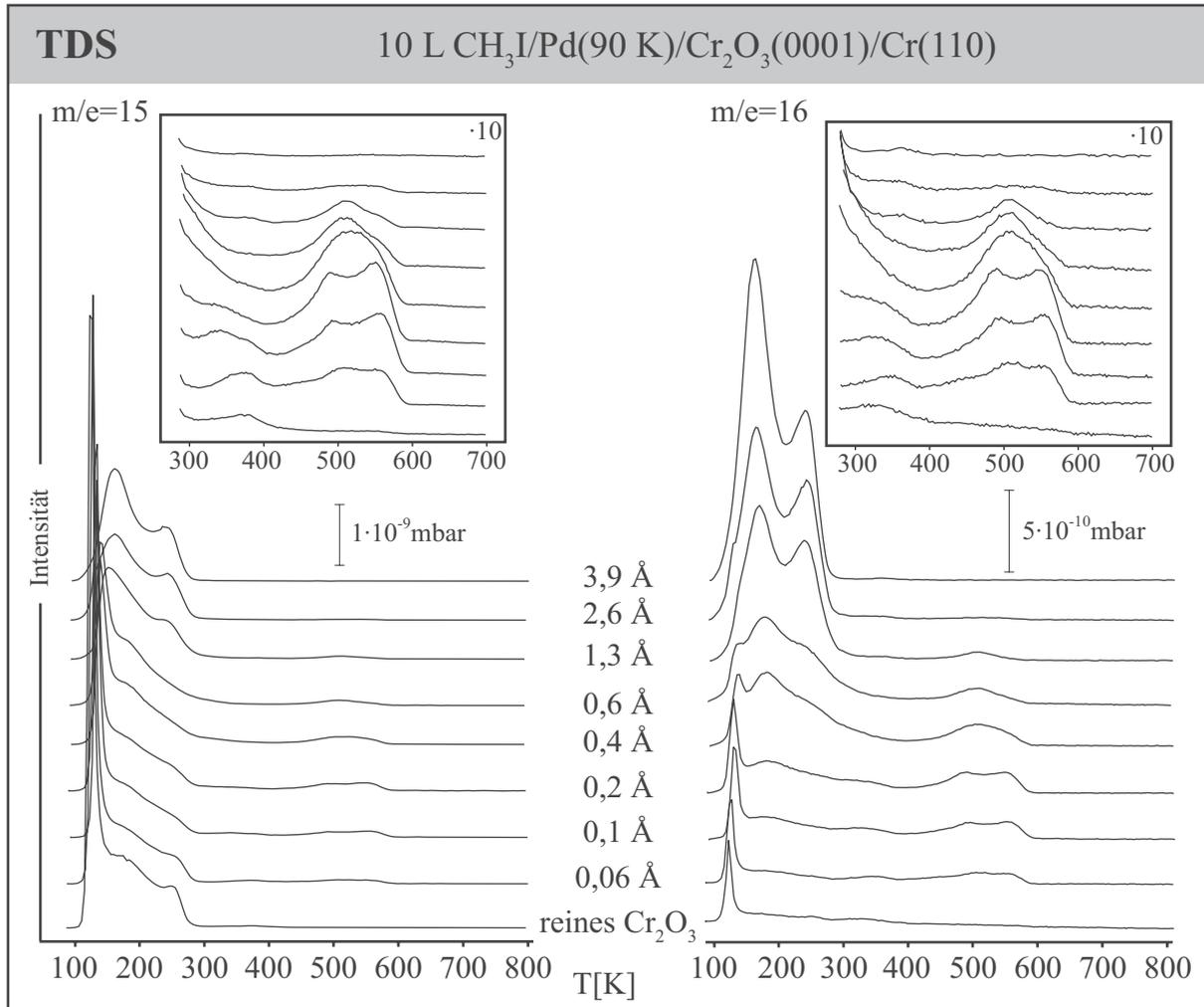


Abbildung 6.24: Thermodesorptions-Spektren von 10 L CH_3I adsorbiert bei 90 K auf einer $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)/\text{Cr}(110)$ -Oberfläche, auf die bei 90 K verschiedene Mengen Palladium aufgedampft wurden.

ladium aufgedampft wurden. Bei der Desorption von der reinen $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche ist bei der Masse 16 nur eine geringe Signalintensität zu erkennen. Lediglich bei der Multilagendesorption erscheint ein Methan-Signal bei ca. 140 K, das durch die Reaktion des Methyljodids im Massenspektrometer entsteht. Bereits ab einer sehr geringen Menge Palladium sind in den Spektren beider Massen jeweils zwei Desorptionen bei 490 und 530 K zu beobachten. Hierbei kann es sich nicht um molekulares Methyljodid handeln. Die hohe Intensität der Masse 16 spricht für eine Desorption von Methan. Wird die Oberfläche komplett mit Palladium bedeckt, verschwinden diese Desorptionssignale wieder. Im Bereich bis 300 K ist bei der Masse 15 zunächst eine leichte Reduzierung der Desorptionssignale mit steigender Palladiummenge zu sehen. Anschließend bilden sich zwei Desorptionssignale bei 180 und 250 K heraus. Dieses Verhalten spiegelt sich auch bei den Spektren der Masse 16 wider. Hier ist eine stete Zunahme der Desorptionsintensität mit steigender Palladiummenge zu beobachten. Das

Verhältnis der Massensignale ist bei den Desorptionen bei 180 und 250 K ungefähr 1:1. Dies spricht dafür, daß es sich bei der desorbierenden Spezies um Methan handelt.

Da molekular adsorbiertes Methan spätestens bei 150 K von der Oberfläche desorbiert, stammen die Methandesorptionen sehr wahrscheinlich von der Disproportionierung adsorbierter Methylgruppen. Dieses deckt sich mit den Untersuchungen an den Palladiumeinkristalloberflächen [202, 203, 228].

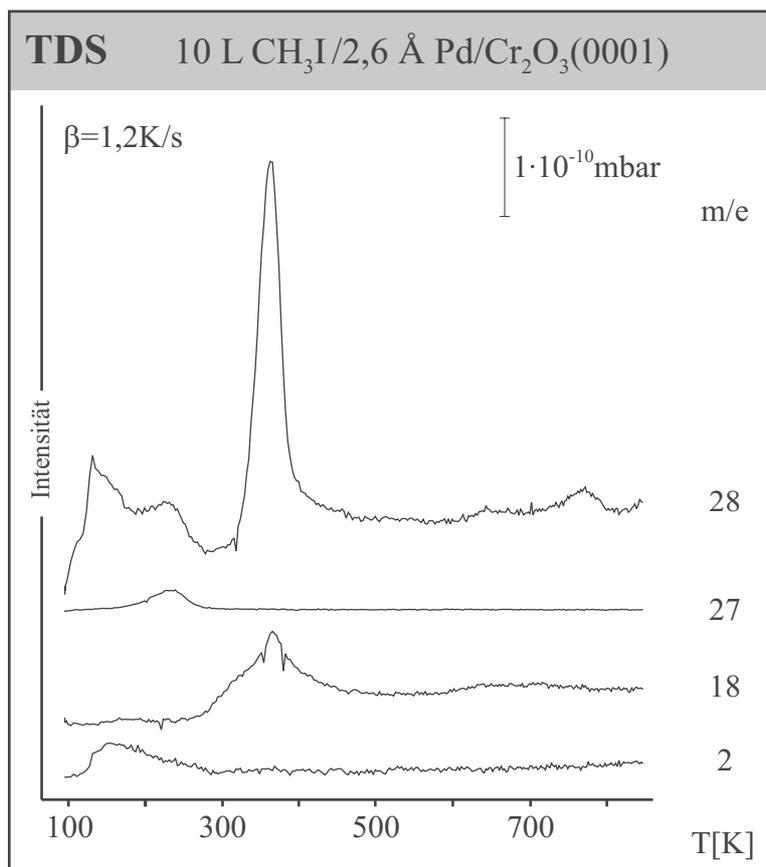


Abbildung 6.25: Thermodesorptions-Spektren von 10 L CH_3I adsorbiert bei 90 K auf einer $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)/\text{Cr}(110)$ -Oberfläche, auf die 2,6 Å Palladium bei 90 K aufgedampft wurden.

Neben der Desorption von Methan und molekularem Methyljodid zeigen die Spektren in Abbildung 6.25 die Desorption von verschiedenen anderen Massenfragmenten. Die CO-Signale bis ca. 400 K sind wahrscheinlich auf die Verunreinigung der Probenoberfläche durch das Massenspektrometer zurückzuführen und stammen von molekular adsorbiertem CO. Bei ca. 800 K ist ähnlich wie bei der Adsorption des Azomethans ein zusätzliches Signal zu erkennen. Jedoch ist es hier vergleichsweise schwach. Das kleine Signal der Masse 27 bei 220 K deutet auf die Bildung von Ethan oder Ethen hin. Wasserstoff scheint bei der Reaktion des Methyljodids auf der Oberfläche nicht zu entstehen. Das Desorptionssignal der Masse 2 bei 150-200 K ist wohl eher als ein Fragment der Methan- bzw. Methyljodid-Zersetzung im Quadrupolmassenspektrometer zu interpretieren. Bei ca. 380 K ist die Desorption von Wasser zu erkennen. Die Temperatur dieser Desorption spricht dafür, daß auf der Oxidoberfläche OH-Gruppen gebildet wurden. Diese könnten bei der Reaktion des Methyljodids ent-

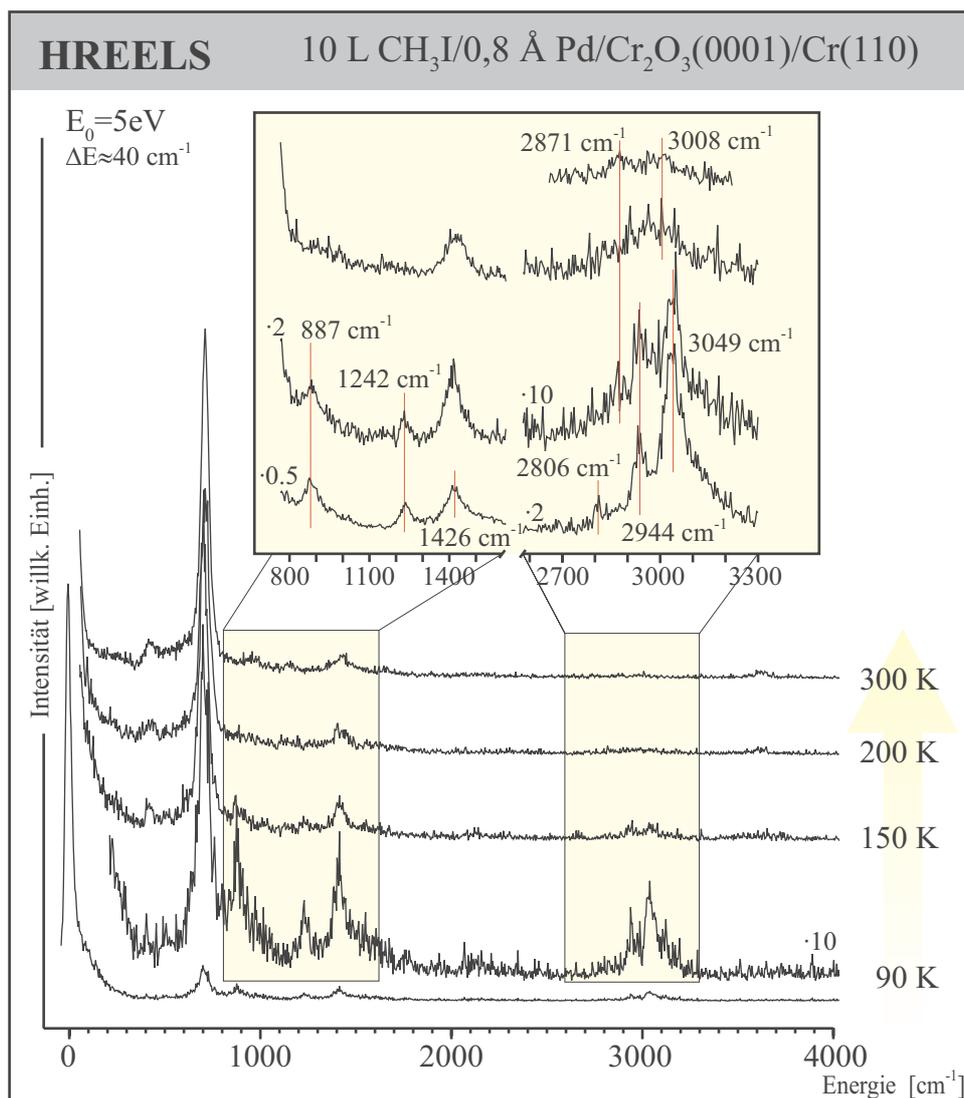


Abbildung 6.26: HREEL-Spektren von 10 L CH₃I adsorbiert bei 90 K auf einer Cr₂O₃ (0001)/Cr(110)-Oberfläche, auf die 0,8 Å Palladium bei 90 K deponiert wurden. Die Probe wurde schrittweise auf die angegebenen Temperaturen geheizt.

standen sein, aber es ist auch eine Verunreinigung des Methyljodids mit Wasser nicht auszuschließen.

Im HREEL-Spektrum von 10 L CH₃I adsorbiert auf 0,8 Å Palladium sind bei 90 K die typischen Energieverluste des festen Methyljodids zu erkennen [235]. Nach dem Aufheizen auf 150 K hat sich die Position dieser Signale nicht verändert, lediglich ihre Intensität ist reduziert. Ab 200 K ist jedoch eine Veränderung im Bereich der CH-Streckschwingung zu erkennen. Es erscheinen Signale bei 2871 und 3008 cm^{-1} , die auch bei 300 K nicht verschwunden sind, obwohl sie allerdings schwächer werden. Die Verschiebung der Frequenz spricht dafür, daß sich das Methyljodid zersetzt hat. Im Bereich der Deformationsschwingungen läßt sich kein Energieverlust zuordnen, da mögliche Signale in die-

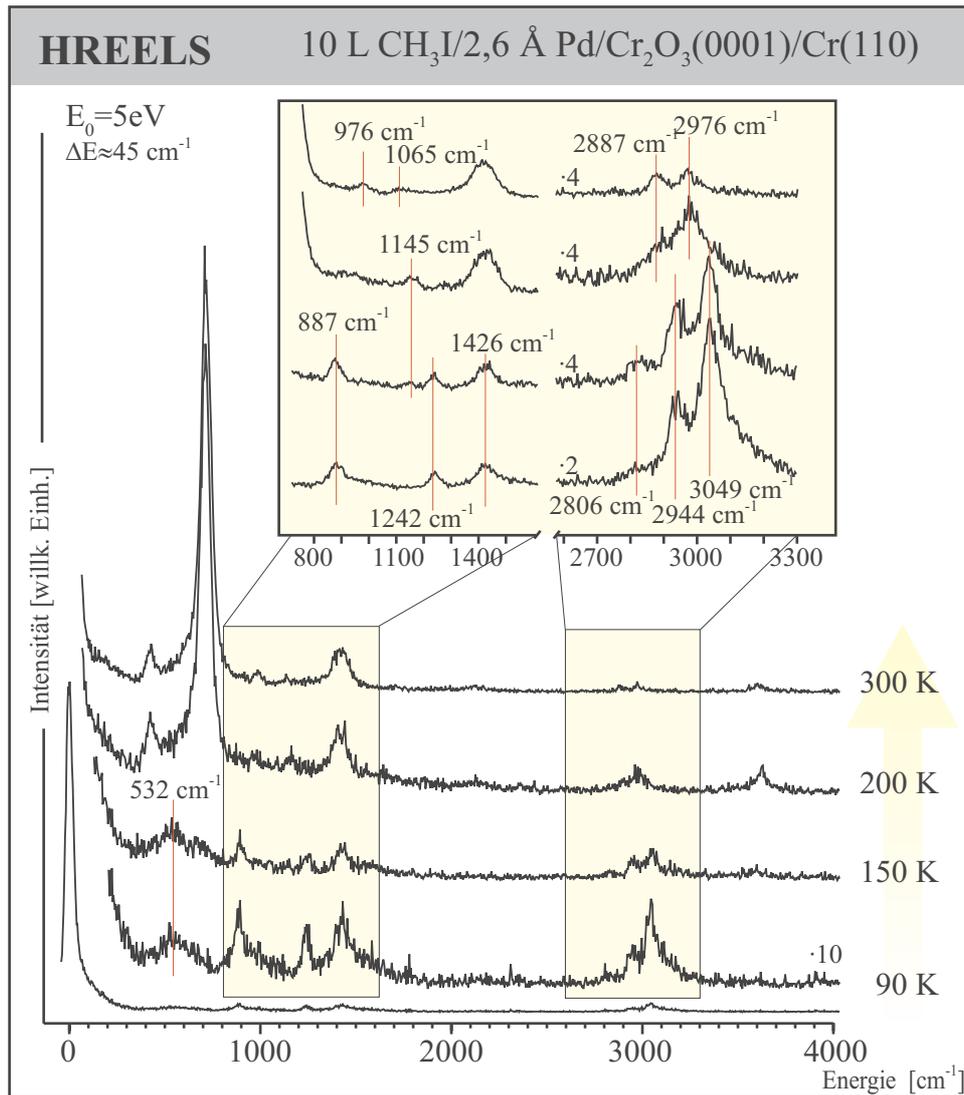


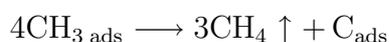
Abbildung 6.27: HREEL-Spektren von 10 L CH₃I adsorbiert bei 90 K auf einer Cr₂O₃ (0001)/Cr(110)-Oberfläche, auf die 2,6 Å Palladium bei 90 K deponiert wurden. Die Probe wurde schrittweise auf die angegebenen Temperaturen geheizt.

sem Bereich nicht aus dem Rauschen heraus zu identifizieren sind. Anhand des Energieverlustes bei 3620 cm^{-1} läßt sich jedoch zusätzlich noch die Bildung von OH-Gruppen auf der Oberfläche feststellen. Ob diese bei der Reaktion des Methyliodids entstehen, kann nicht genau gesagt werden. Bei der längeren Dauer für die Aufnahme der Spektren ($>25\text{ min}$) ist es nicht auszuschließen, daß Wasser aus dem Restgas auf der Oxidoberfläche adsorbiert und dissoziiert.

Wird das gleiche Experiment mit einer größeren Menge Palladium durchgeführt, so sind zu Beginn ebenfalls die Banden des festen Methyliodids zu erkennen. Bemerkenswert ist hierbei die nahezu komplette Abschirmung der Substratphononen. Diese sind nach der Deposition des Palladiums schon

sehr geschwächt. Durch die zusätzliche Methylididschicht wird dieser Effekt dann verstärkt. Nach dem Aufheizen auf 150 K sind die Verluste des Methylidids schwächer, aber die Substratphononen werden immer noch überdeckt. Bei 1145 cm^{-1} ist ein neues Signal zu sehen, das auch bei 200 K noch verbleibt. Zwischen 150 und 200 K verschwinden die Banden des molekularen Methylidids. Im CH-Streckschwingungsbereich erscheinen nun bei 2887 und 2976 cm^{-1} zwei neue Signale. Die Substratphononen werden nicht mehr abgeschirmt. Ebenso, wie bei der Präparation mit $0,8\text{ \AA}$ Palladium, ist die Bildung von OH-Gruppen anhand der OH-Streckschwingungsbande bei 3620 cm^{-1} festzustellen. Eventuell kann auch noch bei $\sim 1280\text{ cm}^{-1}$ ein Energieverlust identifiziert werden. Nach dem Aufheizen auf 300 K sind die CH-Streckschwingungsbanden geschwächt, aber noch nicht vollständig verschwunden. Der Energieverlust bei 1145 cm^{-1} ist zwei neuen bei 976 und 1065 cm^{-1} gewichen.

Die Thermodesorptionsmessungen zeigen zusammen mit den HREEL-Spektren, daß sich das Methylidid auf der Oberfläche zersetzt. Die Adsorption selber verläuft wahrscheinlich molekular. Für die Reaktion läßt sich dabei anhand der Veränderungen in den HREEL-Spektren der Temperaturbereich zwischen 150 und 200 K ausmachen. Dieser Temperaturbereich stimmt dem für Palladiumeinkristalloberflächen beobachteten überein [203, 228]. Dort wurde mit Hilfe von TDS, XPS und UPS die Spaltung der C-I-Bindung und die Bildung von Methylgruppen beobachtet, die dann zu Methan und Kohlenstoff disproportionieren. Hinweis auf elementaren Kohlenstoff gibt es auch auf den Palladiumpartikeln. Die CO-Desorption bei 800 K, wie sie auch bei der Zersetzung des Azomethans auf den Palladiumpartikeln beobachtet wurde, kann nur von Kohlenstoff verursacht werden. Die Menge an entstehendem CO ist aber vergleichsweise gering, was dafür spricht, daß der größte Teil als Methan desorbiert. Zusätzlich scheint noch ein sehr geringer Teil an Ethan oder auch Ethen zu entstehen, wie durch das Signal des Massenfragments 27 bei ca. 220 K bestätigt werden kann. Eine Differenzierung zwischen diesen beiden Molekülen anhand des Massenfragments 27 ist nicht möglich. Da gleichzeitig auch bei der Masse 28 ein Signal zu erkennen ist, handelt es sich bei der desorbierenden Spezies sehr wahrscheinlich um Ethan. Eine solche Addition zweier Methylgruppen konnte auch auf Pd(100) beobachtet werden [203]. Molekulares Ethan desorbiert bereits bei 120 K (siehe Kapitel 6.1.2).



Bei der Desorption des Methans sind zwei Maxima zu erkennen. Auf Pd(100) und Pd(111) ist bei der Zersetzung des Methylidids jeweils nur ein Desorptionsmaximum bei 170 bzw. 200 K beobachtet worden [203, 228]. Jedoch zeigt die Pd(100)-Fläche eine kontinuierliche Desorption zwischen 200 und 300 K [203]. Die Desorption bei 160 K liegt also im gleichen Bereich, wie bei den Einkristallen. Die zweite Desorption könnte zum einen durch die Wechselwirkung mit koadsorbiertem CO erklärt werden, das eine Erhöhung der Desorptionstemperatur bewirkt [228]. Jedoch wurde in diesem Fall

auch mit koadsorbiertem CO keine Aufspaltung des Desorptionssignals beobachtet. Daher ist auch der Einfluß des Substrats und der Struktur der Partikel auf die Adsorption zu klären. Zum anderen könnte das Oxid die Methylgruppen stabilisieren.

Die Thermodesorptionsspektren sprechen also für die Bildung von Methylgruppen auf der Oberfläche. Welche Informationen lassen sich nun aus den Schwingungsspektren erhalten? Bei der Untersuchung der Adsorption von Methyljodid auf Metalloberflächen wird bei der Bildung von Methylgruppen immer eine Absenkung der Frequenzen der CH-Streckschwingungen beobachtet [223, 225–227]. Zusätzlich ist eine sehr charakteristische Biegeschwingung im Bereich zwischen 1150 und 1200 cm^{-1} zu sehen. Für Palladium existieren nur wenige Untersuchungen. Die auf einer Pd/SiO₂-Pulverprobe einer Methylgruppe zugeordnete Bande bei 2920 cm^{-1} kann bei den Palladiumpartikeln auf der Cr₂O₃ (0001)-Oberfläche nicht identifiziert werden [201]. In der Untersuchung von Raskó et al wird auch die Bildung von CH₃O-Gruppen durch die Wechselwirkung mit dem Substrat diskutiert [201]. Diesen werden Schwingungsfrequenzen von 2945, 2850 und 1394 cm^{-1} zugeordnet. Eine andere schwingungsspektroskopische Untersuchung wurde mit inelastischer Neutronenstreuung an einem pulverförmigen Palladiumkatalysator durchgeführt [200]. Dabei wurden die nach einer Hydrogenierung zurückbleibenden Kohlenwasserstoffe als Methylgruppen identifiziert. Die ermittelten Schwingungsfrequenzen weichen jedoch von weiteren in der Literatur vorliegenden ab, so daß ein Vergleich mit den Messungen am Pd/Cr₂O₃-System schwierig ist. Die Schwingungsfrequenzen adsorbierter Methylgruppen auf unterschiedlichen Substraten sind in Tabelle 6.6 zusammengestellt.

Die CH-Streckschwingungsfrequenzen sind bei den Literaturwerten im Schnitt niedriger als bei der vorliegenden Messung. Dabei ist jedoch zumindest bei einigen Untersuchungen zu berücksichtigen, daß in der Literatur die symmetrische Streckschwingung nicht beobachtet wird. Eventuell reichte die Auflösung der verwendeten Spektrometer nicht aus. Daher könnte durch die Überlagerung der beiden Schwingungen in diesem Bereich die beobachtete Frequenz zwischen den beiden tatsächlichen Werten liegen. Anhand der CH-Streckschwingung ist also keine sichere Aussage über die Natur der adsorbierten Spezies machen. Als eindeutiges Indiz für Methylgruppen gilt die Frequenz der δ_s - und δ_a -(Deformations)-Schwingungen [215]. Sie liegen bei den unterschiedlichen Metallen jeweils in einem relativ kleinen Frequenzbereich. Die δ_{as} -Schwingung ist in den Spektren auf den Palladiumpartikeln nicht zu erkennen, eventuell kann das schwache Signal bei 1280 cm^{-1} damit korreliert werden. Wahrscheinlicher ist jedoch, daß diese Bande durch den Oberton des intensivsten Phonons überdeckt wird. Vor allem das Signal bei 1145 cm^{-1} bei der Präparation mit 2,6 Å Palladium ist ein eindeutiger Hinweis auf Methylgruppen. Dafür spricht auch das thermische Verhalten dieser Bande, die bei 300 K wieder verschwunden ist. Gleichzeitig konnte in den Thermodesorptionsspektren die Desorption der Methylgruppen festgestellt werden. Bei der Präparation mit 0,8 Å Palladium ist im Bereich um 1150 cm^{-1} keine klare Bande zu erkennen. Bei eingehender Betrachtung könnte

Substrat	Spezies	$\nu_a(\text{CH}_3)$	$\nu_s(\text{CH}_3)$	$\delta_a(\text{CH}_3)$	$\delta_s(\text{CH}_3)$	$\rho(\text{CH}_3)$	$\nu(\text{MC})$
Pt(111) [227]	CH ₃ I	3025	-	1395	1220	875	480
	CH ₃	2925	2775	1425	1165	790	520
Cu(111) [223]	CH ₃ I	3045	-	1405	1230	875	-
	CH ₃	2950	2820	1370	1180	-	-
Rh(111) [226]	CH ₃ I	3044	-	1430	1230	900	522
	CH ₃	2920	-	1350	1185	760	-
Ru(001) [225]	CH ₃ I	3060	-	1430	1250	910	490
	CH ₃	2910	-	1340	1180	-	-
Ni(111) [239]	CH ₃	2730	2655	1320	1220	965	385
Pd-Pulver [200]	CH ₃			1287	1013	973	484
Pd/SiO ₂ [201]	CH ₃ I	3064	2963	1431	-	-	-
	CH ₃	2920	-	-	-	-	-
Messung:							
Pd/Cr ₂ O ₃ (0001)	CH ₃ I	3049	2949	1426	1242	887	532
2,6 Å Pd / 200 K	CH ₃	2976	2887	-	1145	-	-
0,8 Å Pd / 200 K		3008	2871	-	-	-	-

Tabelle 6.6: Schwingungsfrequenzen (in cm^{-1}) von Methyljodid und Methylgruppen auf verschiedenen Substraten.

dort bei 150 und 200 K auch ein Signal vermutet werden. Die Bande bei 976 cm^{-1} kann wie schon zuvor beschrieben der Schwingung von Chromylgruppen zugeordnet werden [52]. Eventuell sind auch Anteile der $\delta(\text{OH})$ -Schwingung enthalten, deren Frequenz bei 952 cm^{-1} liegt (siehe Kapitel 3.3).

Nach dem Heizen auf 300 K sind bei beiden Palladiumbedeckungen immer noch schwache CH-Streckschwingungssignale zu sehen, die nicht verschoben sind. Da die Bande bei 1145 cm^{-1} einer neuen bei 1065 cm^{-1} gewichen ist, scheint es sich bei dieser Spezies nicht mehr um Methylgruppen zu handeln. In den Thermodesorptionsspektren ist nach 300 K nur bei relativ geringen Palladiumbedeckungen eine Desorption von Methylgruppen zu erkennen. Ein Teil der Methylgruppen zerfällt zu Kohlenstoff. Da keine Wasserstoffdesorption oberhalb von 300 K nachgewiesen werden konnte, muß die Disproportionierung entweder vollständig abgelaufen sein, oder es muß noch ein anderer Reaktionsweg existieren. Denkbar wäre die Bildung von OH-Gruppen auf dem Oxid durch abgespaltenen Wasserstoff. Die Desorption von Wasser bei 380 K und die OH-Schwingungssignale in den HREEL-Spektren sind ein Hinweis darauf, jedoch ist zumindest im Falle der HREEL-Spektren durch die lange Dauer der Spektrenaufnahme eine Kontamination der Oberfläche mit Wasser nicht auszuschließen.

Eine weitere Reaktionsmöglichkeit der Methylgruppen besteht in der Bildung von Methoxy (OCH_3)-Gruppen, wie sie zum Beispiel bei der Reaktion von Methyljodid mit SiO_2 -geträgerten Kupferpartikeln entdeckt wurde [240]. Diese wurden zum einen durch „spill-over“ auf dem Oxid und im Falle von oxidierten Kupferpartikeln auch auf diesen selber gefunden. In den Desorptionsspektren des Methyljodids von den Palladiumpartikeln desorbiert CO gleichzeitig mit den OH-Gruppen. CO entsteht auch bei der Zersetzung von Methanol auf Pd(100) und Pd(111) [241, 242]. Der Energieverlust bei 1065 cm^{-1} könnte der CO-Streckschwingung einer CH_3O -Gruppen entstammen [22]. Bei der Reaktion von Methanol mit einer Cr_2O_3 -Pulverprobe konnte die Bildung von Oberflächen-Methoxy-Gruppen anhand von Infrarotschwingungen bei 1068, 2925, 2838 und 2801 cm^{-1} identifiziert werden [243]. Die Frequenzen der CH-Streckschwingungen liegen niedriger als bei der Adsorption auf Pd/ Cr_2O_3 (0001). Es ist verwunderlich, daß die Frequenz der Streckschwingung sich nicht beim Heizen von 200 auf 300 K geändert hat. Es besteht jedoch auch die Möglichkeit, daß die Methoxy-Gruppen auf den Palladiumpartikeln und nicht auf dem Oxid adsorbiert sind.

Im Thermodesorptionsspektrum von Methanol von der Cr_2O_3 -Pulverprobe konnte auch die Entwicklung von CO beobachtet werden [243]. Die Temperatur der CO-Desorption liegt dabei im Bereich zwischen 300 und 400 K. Das CO-Signal im Desorptionsspektrum von der Cr_2O_3 (0001)-Oberfläche bei 380 K liegt im gleichen Temperaturbereich, was eine Zuordnung zu einer Zersetzung von Methoxy-Gruppen plausibel machen würde.

Randeffekt bei der Bildung von Methylgruppen

Interessant ist die Veränderung der zwei Desorptionssignale bei 490 und 530 K in den Thermodesorptionsspektren mit der Menge an aufgedampften Palladium. Mit steigender Menge nimmt die Intensität dieses Signals zunächst zu und verschwindet dann wieder bei 2,6 bis $3,9\text{ \AA}$. Bei dieser Menge ist die Oberfläche nahezu vollständig mit Palladium bedeckt. Es scheint sich also um Adsorptionsplätze zu handeln, die sowohl die Wechselwirkung mit dem Palladium als auch mit dem Chromoxid beinhalten. Wahrscheinlich sind die Methylgruppen an den Rändern der Partikel adsorbiert. Dies würde auch das Auftreten einer Methoxy-Schwingung in den HREEL-Spektren erklären. Diese Methoxy-Gruppe könnte durch den „spill-over“ der Methylgruppen vom Palladium auf das Oxid entstanden sein.

Vergleich Methyljodid-Azomethan

Die HREEL-Spektren des Azomethans auf den Palladiumpartikeln ähneln bei 300 K stark denen des Methyljodids bei 200 K. Diese Ähnlichkeit ist zunächst verwirrend und würde auf ähnliche Oberflächenspezies deuten. Die unterschiedliche thermische Stabilität dieser Zwischenprodukte auf der Oberfläche und auch der unterschiedliche Zerfall in den Desorptionsspektren sprechen jedoch dagegen. Außerdem sind beim Azomethan die $\nu(\text{CN})$ - und die $\delta(\text{CH}_3)$ -Schwingung gleichzeitig zu

beobachten. Beim Zerfall des Methyljodids treten diese Schwingungen nacheinander auf. Die Frequenz einer $\nu(\text{CO})$ -Schwingung einer CH_3O -Gruppe liegt dabei im gleichen Bereich. Leider ist die Auflösung bei den Messungen nach dem Aufdampfen des Palladiums relativ schlecht, so daß die Frequenzangaben immer mit einem Fehler behaftet sind und sich die Signale nicht leicht differenzieren lassen.

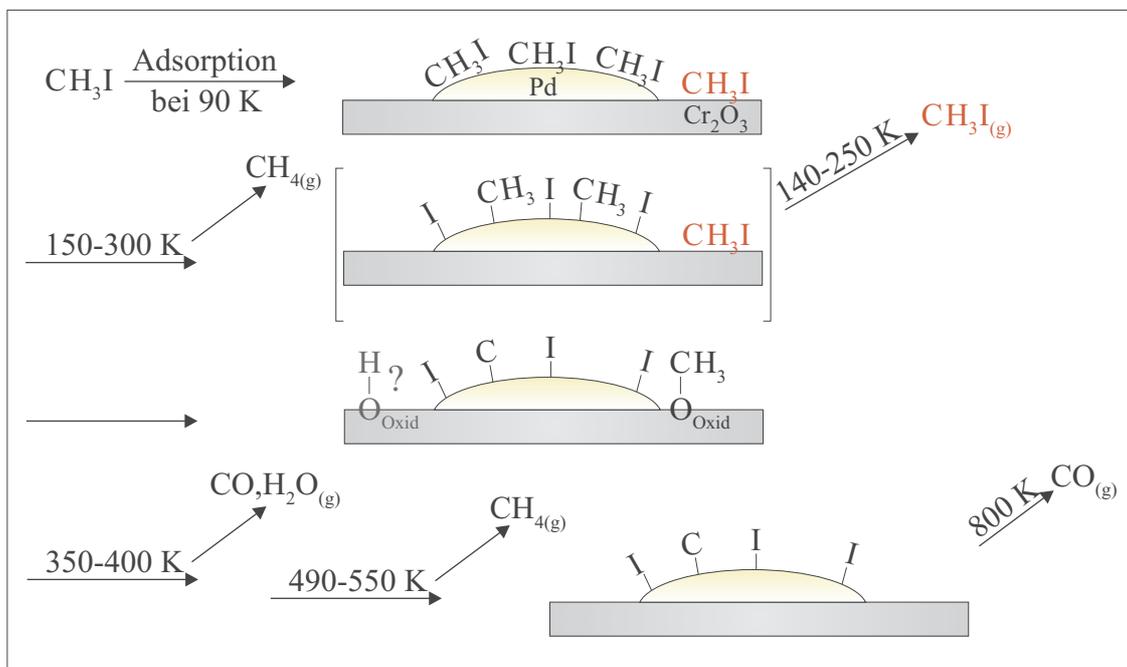


Abbildung 6.28: Schematische Darstellung des vermutlichen Reaktionswegs der Zersetzung von CH_3I nach der Adsorption auf den Palladiumpartikeln auf der Cr_2O_3 (0001)-Oberfläche.

Es ließen sich also durch die Reaktion von Methyljodid Methylgruppen auf den Palladiumpartikeln erzeugen. Diese desorbieren unter Disproportionierung als Methan, wobei Kohlenstoff zurückbleibt. Am Rand der Partikel können Methylgruppen scheinbar auf das Oxid übergehen und dort zu Methoxy-Gruppen reagieren. Die Iod-Atome bleiben auf der Oberfläche zurück. Ob sie an den Reaktionen beteiligt sind, ist unklar. In der Literatur wird lediglich eine Blockade von Adsorptionsplätzen als einziger Effekt angenommen [228]. Vielleicht dekorieren die Iodatome die Kanten der Partikel und verhindern so, daß eine größere Anzahl an Methylgruppen durch „spill-over“ auf das Oxid übergeht.

6.3 Koadsorptionsexperimente

Nun soll versucht werden, ob die gebildeten Methylgruppen zu einer Reaktion mit CO_2 gebracht werden können, das auf der $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche chemisorbiert ist. Dazu wurde eine Palladiumbedeckung von $0,8 \text{ \AA}$ mittlerer Schichtdicke gewählt, bei der zum einen „genug“ Palladium zur Spaltung des Methyljodids und zum anderen freie Bereiche auf dem Oxid zur Adsorption und Aktivierung des CO_2 zur Verfügung stehen. Dabei wurden zunächst 2 L CO_2 adsorbiert, und anschließend $10 \text{ L CH}_3\text{I}$. Diese Reihenfolge wurde gewählt, um durch das Methyljodid dem CO_2 nicht den Weg zur Oxidoberfläche zu „versperren“. Andererseits ist das CO_2 auf den Palladiumpartikeln nur schwach gebunden und lässt sich beim leichten Erwärmen wahrscheinlich leicht durch das kondensierte CH_3I verdrängen.

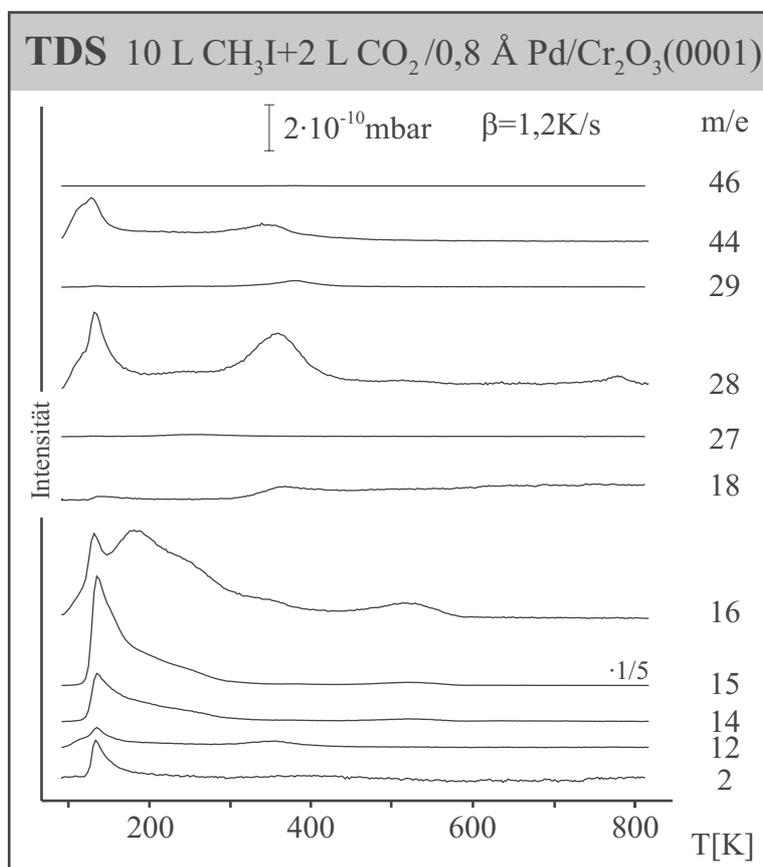


Abbildung 6.29: Thermodesorptions-Spektren von $10 \text{ L CH}_3\text{I}$ und 2 L CO_2 adsorbiert bei 90 K auf $0,8 \text{ \AA}$ Palladium deponiert bei 90 K auf einer $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)/\text{Cr}(110)$ -Oberfläche.

In Abbildung 6.29 sind die Thermodesorptionsspektren verschiedener Massenfragmente einer so präparierten Oberfläche dargestellt. Die Spektren zeigen die charakteristischen Merkmale der Desorptionen der einzelnen Substanzen, wie sie zuvor beobachtet wurden. Eine Reaktion zwischen CO_2 und Methylgruppen scheint also nicht stattzufinden, zumindest ist sie anhand der Spektren nicht identifizierbar.

Ein ähnliches Ergebnis liefert die HREEL-Spektroskopie. Bei 90 und 150 K zeigen sich die typi-

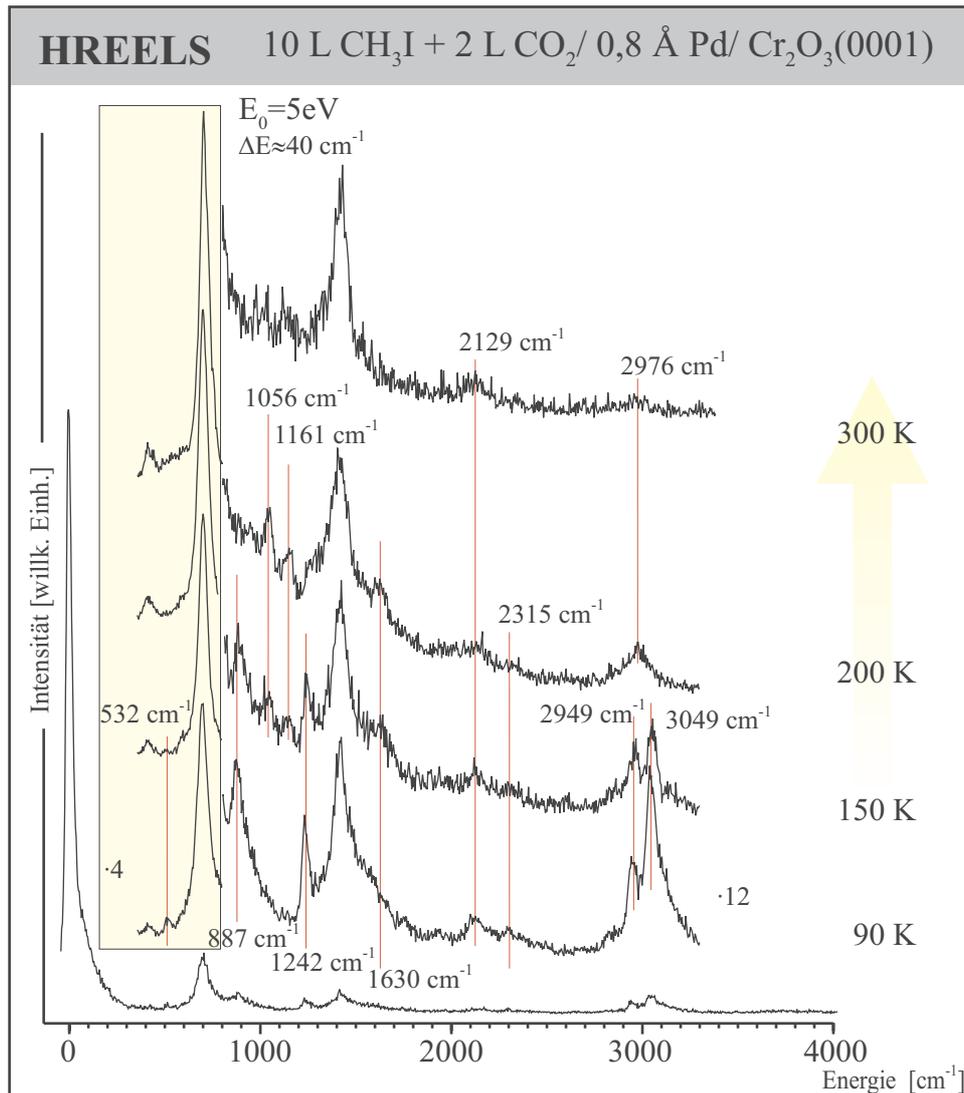


Abbildung 6.30: HREEL-Spektren von 10 L CH₃I und 2 L CO₂ adsorbiert bei 90 K auf einer Cr₂O₃ (0001)/Cr(110)-Oberfläche, auf die 0,8 Å Palladium bei 90 K deponiert wurden. Die Probe wurde schrittweise auf die angegebenen Temperaturen geheizt.

schen Schwingungen der beiden Adsorbate. Sie sind in Tabelle 6.7 zusammengefaßt. Die Schwingung bei 2129 cm⁻¹ konnte vorher nicht beobachtet werden und könnte CO zugeordnet werden, das in on-top-Geometrie auf dem Palladium adsorbiert ist [121]. Bei der Untersuchung der CO₂-Adsorption auf den Palladiumpartikeln mit Infrarotspektroskopie konnte keine Dissoziation des CO₂ festgestellt werden. Ungewöhnlich ist jedoch, daß diese Schwingung auch nach Heizen auf 300 K noch vorhanden ist, da CO normalerweise danach nicht mehr in on-top-Position auf dem Palladium zu finden ist (siehe Kapitel 5). Eventuell kam es bei der relativ langen Dauer der Spektrenaufnahme zur Adsorption von CO aus dem Restgas, jedoch hätte das auch schon vorher beobachtet werden müssen. Ebenso

Temperatur	Adsorbat							
	90 K	CO ₂ phys	CO ₂ chem	CH ₃ I				CO
	2315	1630	3049	2949	1242	887	532	2129
200 K	CO ₂ phys	CO ₂ chem	CH ₃ und CH ₃ O				CO	
	2315	1630	2976	1161	1056	-	2129	
300 K	CO ₂ phys	CO ₂ chem	CH ₃ und CH ₃ O				CO	
	-	-	2976	1161	1056	-	2129	

Tabelle 6.7: Schwingungsfrequenzen (in cm⁻¹) der adsorbierten Spezies.

ist natürlich der 2. Oberton des intensivsten Phonons zu berücksichtigen, der auch an dieser Stelle zu beobachten wäre. Der Grund könnte aber auch in der Anwesenheit der Iod-Atome auf der Oberfläche liegen.

Nach dem Aufheizen der Probe auf 150 bis 200 K erscheinen bei 1056 und 1161 cm⁻¹ zwei Banden, die auch bei der Adsorption des Methyljodids alleine beobachtet wurden. Allerdings traten die Banden bei diesem Experiment nur nacheinander auf. Vielleicht begünstigt das CO₂ die Bildung von Methoxy-Gruppen.

Eine Reaktion zwischen den Methylgruppen und dem CO₂ ist also nicht festzustellen. Ein Grund könnte in den zusätzlich auf der Oberfläche vorhandenen Iod-Atomen liegen. Diese könnten die Kanten der Partikel dekorieren und dadurch einen „spill-over“ der Methylgruppen erschweren. Dagegen zu sprechen scheint jedoch die in Kapitel 6.2.2.2 beobachtete Bildung von Methoxygruppen, aus der geschlossen wurde, daß die Methylgruppen an den Rändern der Partikel adsorbiert sind und dann auf das Oxid überspringen können. Allerdings ist ihre Anzahl nicht sehr groß. Die Reaktivität der gebildeten Methoxygruppen ist eventuell zu gering, um eine Reaktion mit dem CO₂ zuzulassen. Vielleicht verhindert aber auch das Iod diesen Schritt.

Kapitel 7

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein neues Ultrahochvakuumssystem zur Integration eines Elektronenenergieverlustspektrometers entworfen und in Betrieb genommen.

Mit diesem Spektrometer konnte auf einer Cr_2O_3 (0001)-Oberfläche ein neuartiges stark an der Oberfläche lokalisiertes „mikroskopisches“ Oberflächenphonon bei 171 cm^{-1} identifiziert werden. Dieses Ergebnis wird gestützt durch FP-LAPW-Berechnungen. Aufgrund der starken Lokalisation an der Oberfläche reagiert dieses Phonon sehr empfindlich auf Adsorbate, wie CO oder O_2 , deren Adsorption eine komplette Auslöschung des entsprechenden Energieverlustes zur Folge hat.

Das Wachstumsverhalten von Palladium auf der Cr_2O_3 (0001)-Oberfläche wurde bei zwei verschiedenen Depositionstemperaturen mit Hilfe der Infrarotspektroskopie des Sondenmoleküls CO und der Dämpfung der Fuchs-Kliwer-Phononen des Oxidfilms untersucht. Bei 90 K wächst das Palladium nahezu schichtweise auf und es bilden sich flache Inseln aus. Bei 300 K entstehen größere dreidimensionale Aggregate. Die bei 90 K erzeugten Inseln weisen eine vergleichsweise geringe Kristallinität auf. Wird das Palladium bei Raumtemperatur aufgedampft, so lassen sich kristallographisch wohl-geordnete Facetten erkennen, die eine (111)-Orientierung aufweisen.

Die Untersuchung der thermischen Stabilität der gebildeten Partikel ergab, daß sich vor allem die bei 90 K erzeugten Aggregate beim Aufheizen bis auf 400 K ordnen. Zwischen 600 und 700 K beginnt dann eine Diffusion der Palladiumatome in den Oxidfilm hinein, bis diese schließlich bei 1000 K nicht mehr an der Oberfläche zu finden sind.

CO_2 wird nur sehr schwach auf den Partikeln gebunden. Die Molekülachse ist dabei nahezu parallel zur Oberfläche ausgerichtet, wie anhand der relativ intensitätsschwachen Infrarotbande gezeigt werden konnte. Aufgrund der schwachen Wechselwirkung des Palladiums mit dem CO_2 kann eine Dissoziation auf den Palladiumpartikeln ausgeschlossen werden.

Die Adsorption von Methan und Ethan hat gezeigt, daß diese nur sehr schwach mit den Palladium-

Partikeln wechselwirken. Im Falle des Methans ist eine Adsorption bei 90 K, wenn überhaupt, wahrscheinlich nur auf Defektplätzen möglich. Ethan hingegen desorbiert bei etwa 120 K, aber eine Reaktion ist dabei nicht festzustellen. Dieses ändert sich jedoch, wenn die mit Palladium bedeckte Oberfläche einem wesentlich größeren Ethan-Partialdruck ausgesetzt wird. Nach der Reaktion bei 300 K lassen sich Kohlenwasserstofffragmente auf der Oberfläche identifizieren. Vermutlich handelt es sich dabei um Ethylidin-Gruppen, die beim Erwärmen dehydrogeniert werden. Nach diesem Prozeß bleibt nur Kohlenstoff zurück.

Der Versuch Methylgruppen durch die Zersetzung von Azomethan zu erzeugen war nur bedingt erfolgreich. Auf der reinen Cr_2O_3 (0001)-Oberfläche konnte nach der Pyrolyse des Azomethans in der Gasphase im Thermodesorptionsspektrum die Entwicklung von Methan bei höheren Temperaturen festgestellt werden. Leider war es nicht möglich, diese Spezies schwingungsspektroskopisch eindeutig zu identifizieren, da bei der Pyrolyse des Azomethans immer ein nicht zu vernachlässigender Anteil unzersetzt zur Oberfläche gelangte und Zuordnung der Schwingungsbanden schwierig machte. Molekular adsorbiertes Azomethan zersetzt sich auf dem Palladium unter Spaltung der N-N-Bindung. Die dabei gebildeten $-\text{NCH}_3$ -Gruppen werden dehydrogeniert. Nach der Desorption von H_2 und HCN bleibt schließlich Kohlenstoff zurück.

Bei der Spaltung des auf den Palladiumpartikeln adsorbierten Methyljodids entstehen Methylgruppen, die zum Teil unter Disproportionierung als Methan desorbieren. Neben diesen bei Temperaturen bis 200 K stabilen Spezies, konnten noch weitere Methylgruppen identifiziert werden, die bis 550 K auf der Oberfläche verbleiben. Ihr Auftreten ist eng mit der Grenzfläche zwischen den Partikeln und der Cr_2O_3 (0001)-Oberfläche verknüpft. Eventuell handelt es sich dabei um Methoxy-Gruppen, die durch einen „spill-over“ der Methylgruppen von den Palladiumpartikeln auf die Oxidoberfläche gebildet wurden. Eine Reaktion mit adsorbiertem CO_2 konnte jedoch nicht nachgewiesen werden.

Zukünftige Experimente sollten sich zum einen mit der Reaktivität der Palladiumpartikel bezüglich Ethan und Methan unter höheren Drücken beschäftigen. Auch die Wechselwirkung mit CO_2 müßte dabei untersucht werden. Dazu könnte neben der Infrarotspektroskopie auch die IR-Summenfrequenzerzeugung (SFG) eingesetzt werden. Zum anderen könnte zur Erzeugung von Methylradikalen eine andere Methode eingesetzt werden, die bereits bei dem System $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ erfolgreich angewendet wurde [186]. Hierbei wurde das Methan bei sehr tiefer Temperatur ($T=40$ K) adsorbiert und dann durch Laserbestrahlung photolytisch gespalten, wobei Methylgruppen entstanden. Mit dieser Methode können also im UHV Methylgruppen auf der Oberfläche erzeugt werden, ohne daß eine Verunreinigung durch eventuell störende Nebenprodukte erfolgen kann, wie dies bei der Spaltung des Methyljodids der Fall ist.

Zur genaueren Charakterisierung des Wachstums des Palladiums auf der Cr_2O_3 (0001)-Oberfläche wären sicherlich Untersuchungen mit Rastertunnel- oder Rasterkraftmikroskopie durchzuführen.

Literaturverzeichnis

- [1] G. Ertl und J. Küppers, *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*, Verlag Weinheim (1985).
- [2] M. Henzler und W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, Verlag Teubner, Stuttgart (1991).
- [3] G. Ertl, *Primary steps in catalytic synthesis of ammonia*. J. Vac. Sci. Technol. A **1** (1983) 1247.
- [4] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Catalysis and Catalysts*, 5. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, A5 313 (1985).
- [5] C. R. Henry, *Surface studies of supported model catalysts*. Surf. Sci. Rep. **31** (1998) 231.
- [6] C. T. Campbell, *Ultrathin metal films and particles on oxide surfaces: structural, electronic and chemisorptive properties*. Surf. Sci. Rep. **27** (1997) 1.
- [7] Herausgeber: H.-J. Freund und E. Umbach, *Adsorption on Ordered Surfaces of Ionic Solids and Thin Films*, Springer Series in Surface Science Vol. 33, Springer, Berlin (1993).
- [8] K. Weissermel und H.-J. Arpe, *Industrielle Organische Chemie: bedeutende Vor- und Zwischenprodukte*, Verlag Chemie, Weinheim (1998).
- [9] T. P. Minyukova, L. M. Plyasova, T. M. Yur'eva, G. S. Litvak und S. V. Ketchik, *Dependence of the catalytic parameters of copper-zinc-chromium catalysts for the synthesis of methanol and the conversion of carbon monoxide by water vapor combustion. I. A study of the catalyst formation*. Kin. Katal. **30** (1989) 356.
- [10] S. Wang, P. J. T. Tait und C. E. Marsden, *Phillips-type polymerization catalysts: kinetic behaviour and active centre determination*. J. Mol. Catal. **65** (1991) 237.
- [11] I. Hemmerich, F. Rohr, O. Seiferth, B. Dillmann und H.-J. Freund, *Adsorption and Reaction of Ethene on Cr₂O₃(0001)/Cr(110)*. Z. Phys. Chem. **202** (1997) 31.
- [12] Herausgeber: H. H. Kung, *Transition metal oxides: Surface chemistry and catalysis*, Studies in surface science and catalysis 45, Elsevier, Amsterdam (1989).
- [13] M. Heemeier, M. Frank, J. Libuda, K. Wolter, H. Kuhlenbeck, M. Bäumer und H.-J. Freund, *The influence of OH groups on the growth of rhodium on alumina: a model study*. Cat. Lett. **68** (2000) 19.

- [14] V. E. Henrich und P. A. Cox, *The Surface Science of Metal Oxides*, Cambridge University Press (1994).
- [15] O. Seiferth, K. Wolter, B. Dillmann, G. Klivenyi, H.-J. Freund, D. Scarano und A. Zecchina, *IR investigations of CO₂ adsorption on chromia surfaces: Cr₂O₃(0001)/Cr(110) versus polycrystalline α -Cr₂O₃*. Surf. Sci. **421** (1999) 176.
- [16] Herausgeber: B. Cornils, W. A. Herrmann, R. Schlögl und C.-H. Wong, *Catalysis from A to Z*, Wiley-VCH, Weinheim (2000).
- [17] K.-H. Büchel, H.-H. Moretto und P. Woditsch, *Industrielle Anorganische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim (1999).
- [18] U. Prüsse, M. Hähnlein, J. Daum und K.-D. Vorlop, *Improving the catalytic nitrate reduction*. Catal. Tod. **55** (2000) 79.
- [19] P. A. Redhead, *Thermal Desorption of Gases*. Vacuum **12** (1962) 203.
- [20] C. N. Chittenden, E. D. Pylant, A. L. Schwaner und J. M. White, *Thermal Desorption Mass Spectrometry*, Kapitel 59 in *The Handbook of Surface Imaging and Visualization*, CRC Press, Boca Raton (1995).
- [21] P. W. Atkins, *Molecular Quantum Mechanics*, Oxford University Press, Oxford, New York (1983).
- [22] K. Nakamoto, *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*, John Wiley & Sons, Inc., New York (1986).
- [23] F. M. Hoffmann, *Infrared Reflection-Absorption Spectroscopy of adsorbed Molecules*. Surf. Sci. Rep. **3** (1983) 107.
- [24] L. Bergmann und C Schäfer, *Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 3: Optik*, Walter der Gruyter, Berlin, New York (1993).
- [25] B. E. Hayden, *Reflection Absorption Infrared Spectroscopy*, Kapitel 7 in *Vibrational Spectroscopy of Molecules on Surfaces*, Plenum Press, New York (1987).
- [26] H.A. Pearce und N. Sheppard, *Possible importance of a "metal-surface selection rule" in the interpretation of the infrared spectra of molecules adsorbed on particulate metals; infrared spectra from ethylene chemisorbed on silica-supported metal catalysts*. Surf. Sci. **59** (1976) 205.
- [27] A. M. Bradshaw, *IR reflection-absorption spectroscopy of adsorbed molecules*. Surf. Sci. **158** (1985) 624.
- [28] B.N.J. Persson und A.I. Volotkitin, *Infrared Reflection-Absorption Spectroscopy of Dipole Forbidden adsorbate Vibrations*. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **64** (1993) 23.
- [29] C.J. Hirschmugl, G.P. Williams, F.M. Hoffmann und Y.J. Chabal, *Adsorbate-Substrate Resonant Interactions Observed for CO on Cu(100) in the Far Infrared*. Phys. Rev. Lett. **65** (1990) 480.

- [30] R. G. Greenler, *Infrared Study of Adsorbed Molecules on Metal Surfaces by Reflection Techniques*. J. Chem. Phys. **44** (1966) 310.
- [31] R. G. Greenler, *Reflection Method for Obtaining the Infrared Spectrum of a Thin Layer on a Metal Surface*. J. Chem. Phys. **50** (1969) 1963.
- [32] S.A. Francis und A.H. Ellison, *Infrared Spectra of Monolayers on Metal Mirrors*. J. Opt. Soc. Am. **49** (1959) 131.
- [33] J. D. E. McIntyre und D. E. Aspnes, *Differential reflection spectroscopy of very thin surface films*. Surf. Sci. **24** (1971) 417.
- [34] R. G. Greenler, *Design of a reflection-absorption experiment for studying the ir spectrum of molecules adsorbed on a metal surface*. J. Vac. Sci. Techn. **12** (1975) 1410.
- [35] V. M. Bermudez, *Infrared optical properties of dielectric/metal layer structures of relevance to reflection absorption spectroscopy*. J. Vac. Sci. Techn. A **10** (1992) 152.
- [36] R. G. Greenler, *The metal-surface selection rule for infrared spectra of molecules adsorbed on small metal particles*. Surf. Sci. **118** (1982) 415.
- [37] H. Ibach und D. L. Mills, *Electron energy loss spectroscopy and surface vibrations*, Academic Press, Inc., New York (1982).
- [38] J. Geiger, *Elektronen und Festkörper*, Sammlung Vieweg, Band 128, Braunschweig (1968).
- [39] B. N. J. Persson, *Theory of inelastic scattering of slow electrons by molecules adsorbed on metal surfaces*. Solid State Commun. **24** (1977) 573.
- [40] G. Scoles, *Atomic and molecular beam methods, Vol. 1*, Oxford University Press, New York, Oxford (1988).
- [41] X.-D. Peng, R. Viswanathan, G. H. Smudde Jr. und P. C. Stair, *A methyl free radical source for use in surface studies*. Rev. Sci. Instrum. **63** (1992) 3930.
- [42] H. Ibach, M. Balden, D. Bruchmann und S. Lehwald, *Electron energy loss spectroscopy: recent advances in technology and application*. Surf. Sci. **269** (1992) 94.
- [43] H. Ibach, *Electron Energy Loss Spectroscopy with Resolution below 1 meV*. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **64** (1993) 819.
- [44] R. W. G. Wyckoff, *Crystal structures, 2: Inorganic compounds*, Wiley, New York (1964).
- [45] P. W. Tasker, *The Stability of Ionic Crystal Surfaces*. J. Phys. C: Solid State Physics **12** (1977) 4977.
- [46] H. M. Kennett und A. E. Lee, *RHEED study of the oxidation of chromium surfaces*. Surf. Sci. **33** (1972) 377.
- [47] P. Michel und C. Jardin, *Oxygen adsorption and oxide formation on Cr(100) and Cr(110) surfaces*. Surf. Sci. **36** (1973) 478.

- [48] F. Rohr, M. Bäumer, H.-J. Freund, J. A. Mejias, V. Staemmler, S. Müller, L. Hammer und K. Heinz, *Strong relaxations at the $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$ surface as determined via low-energy electron diffraction and molecular dynamics simulations*. Surf. Sci. **372** (1997) L291.
- [49] F. Rohr, M. Bäumer, H.-J. Freund, J. A. Mejias, V. Staemmler, S. Müller, L. Hammer und K. Heinz, *Erratum to „Strong relaxations at the $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$ surface as determined via low-energy electron diffraction and molecular dynamics simulations“*. Surf. Sci. **389** (1997) 391.
- [50] J. A. Mejias, V. Staemmler und H.-J. Freund, *Electronic states of the $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$ surface from ab-initio embedded cluster calculations*. Phys. Rev. A **11** (1999) 7881.
- [51] M. Haßel, Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum. (1991).
- [52] B. Dillmann, F. Rohr, O. Seiferth, G. Klivenyi, M. Bender, K. Homann, I. N. Yakovkin, D. Ehrlich, M. Bäumer, H. Kuhlenbeck und H.-J. Freund, *Adsorption on a Polar Oxide Surface: Na , O_2 , C_2H_4 , on $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)/\text{Cr}(110)$* . Faraday Discuss. **105** (1996) 295.
- [53] F. Rohr, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum. (1997).
- [54] M. Bender, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum. (1997).
- [55] G. C. Bond, *Heterogeneous Catalysis*, Oxford University Press, Oxford, New York (1990).
- [56] D. Cappus, C. Xu, D. Ehrlich, B. Dillmann, C. A. Ventrice Jr., K. Al Shamery, H. Kuhlenbeck und H.-J. Freund, *Hydroxyl groups on oxide surfaces: $\text{NiO}(100)$, $\text{NiO}(111)$ and $\text{Cr}_2\text{O}_3(111)$* . Chem. Phys. **177** (1993) 533.
- [57] M. Nagao, R. Kumashiro, T. Matsuda und Y. Kuroda, *Calorimetric study of water two-dimensionally condensed on the homogeneous surface of a solid*. Thermochimica Acta **253** (1995) 221.
- [58] T. Bredow, *Embedded cluster study of water adsorption at $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$* . Surf. Sci. **401** (1998) 82.
- [59] M. A. Henderson und S. A. Chambers, *HREELS, TPD and XPS study of the interaction of water with the $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3(001)$ surface*. Surf. Sci. **449** (2000) 135.
- [60] D. S.-W. Lim und E. M. Stuve, *Solvation and ionization of hydroxyl groups in water-ice layers on silver(110)*. Surf. Sci. **425** (1999) 233.
- [61] P. A. Thiel und T. E. Madey, *The Interaction of Water with solid Surfaces: Fundamental Aspects*. Surf. Sci. Rep. **7** (1987) 211.
- [62] F. Franks, *Water a comprehensive treatise, Volume 1: The Physics and Physical Chemistry of Water*, Plenum Press, New York-London (1972).
- [63] Q. Du, E. Freysz und Y. R. Shen, *Vibrational spectroscopy of water at the vapor/water interface*. Phys. Rev. Lett. **70** (1993) 2313.
- [64] A. A. Davydov, *Infrared spectroscopy of adsorbed species on the surface of transition metal oxides*, John Wiley & Sons, Inc., New York (1990).

- [65] L. M. Røev und A. A. N. Terenin, *The infrared spectra of water, ethanol and methanol adsorbed on chromic oxide*. Dokl. Akad. Nauk. SSSR **124** (1959) 373.
- [66] E. M. Stuve, R. J. Madix und B. A. Sexton, *The adsorption and reaction of H₂O on clean and oxygen covered Ag(110)*. Surf. Sci. **111** (1981) 11.
- [67] J. E. Crowell, J. G. Chen, D. M. Hercules und J. T. Yates Jr., *The adsorption and thermal decomposition of water on clean and oxygen-predosed Al(111)*. J. Chem. Phys. **86** (1987) 5804.
- [68] B. G. Frederick, G. Apai und T. N. Rhodin, *Surface phonons in thin aluminum oxide films: Thickness, beam-energy, and symmetry-mixing effects*. Phys. Rev B **44** (1991) 1880.
- [69] A. Zecchina, S. Coluccia, E. Guglielminotti und G. Ghiotti, *An Infrared Study of Surface Properties of α -Chromia. I. Preparation and Adsorption of Water, Heavy Water, and Carbon Monoxide*. J. Phys. Chem. **75** (1971) 2774.
- [70] M. Pykavy, V. Staemmler, O. Seiferth und H.-J. Freund, *Adsorption of CO on Cr₂O₃(0001)*. Surf. Sci. **479** (2001) 11.
- [71] M. Henderson, private Mitteilung. (2001).
- [72] T. Kendelewicz, P. Liu, C. S. Doyle, G. E. Brown Jr., E. J. Nelson und S. A. Chambers, *Reaction of water with the (100) and (111) surfaces of Fe₃O₄*. Surf. Sci. **453** (2000) 32.
- [73] D. Zuili, V. Maurice und P. Marcus, *In situ Scanning Tunneling Microscopy Study of the Structure of the Hydroxylated Anodic Oxide Film Formed on Cr(110) Single-Crystal Surfaces*. J. Phys. Chem. B **103** (1999) 7896.
- [74] V. Maurice, S. Cadot und P. Marcus, *Hydroxylation of ultra-thin films of α -Cr₂O₃(0001) formed on Cr(110)*. Surf. Sci. **471** (2001) 43.
- [75] R. Fuchs und K. L. Kliewer, *Optical Modes of Vibration in an Ionic Crystal Slab*. Phys. Rev. **140** (1965) A 2076.
- [76] H. Kuhlenbeck, C. Xu, B. Dillmann, M. Häbel, B. Adam, D. Ehrlich, S. Wohlrab, H.-J. Freund, U. A. Ditzinger, H. Neddermeyer, M. Neuber und M. Neumann, *Adsorption and Reaction on Oxide Surfaces: CO and CO₂ on Cr₂O₃(111)*. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **96** (1992) 15.
- [77] C. A. Ventrice Jr., D. Ehrlich, E. L. Garfunkel, B. Dillmann, D. Heskett und H.-J. Freund, *Metallic-to-nonmetallic Transitions of Na coadsorbed with CO₂ and H₂O on the Cr₂O₃(111)/Cr(110) Surfaces*. Phys. Rev. B **46** (1992) 12892.
- [78] D. R. Renneke und D. W. Lynch, *Infrared Lattice Vibrations and Dielectric Dispersion in Single-Crystal Cr₂O₃*. Phys. Rev. **138** (1965) A 530.
- [79] C. J. Serna, J. L. Rendon und J. E. Iglesias, *Infrared surface modes in corundum-type microcrystalline oxides*. Spectrochim. Acta A **38** (1982) 797.
- [80] G. Lucovsky, R. J. Sladek und J. W. Allen, *ir reflectance spectra of Ti₂O₃: Infrared-active phonons and Ti 3d electronic effects*. Phys. Rev. B **16** (1977) 5452.
- [81] B. G. Frederick, G. Apai und T. N. Rhodin, *Electronic and vibrational properties of hydroxylated and dehydroxylated thin Al₂O₃ films*. Surf. Sci. **244** (1991) 67.

- [82] P. Lambin, J. P. Vigneron und A. A. Lucas, *Electron-energy-loss spectroscopy of multilayered materials: Theoretical aspects and study of interface optical phonons in semiconductor superlattices*. Phys. Rev. B **32** (1985) 8203.
- [83] C. Xu, B. Dillmann, H. Kuhlenbeck und H.-J. Freund, *Unusual State of Adsorbed CO: $CO(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ/Cr_2O_3(111)$* . Phys. Rev. Lett. **67** (1991) 3551.
- [84] K. L. D'Amico, F. R. McFeely und E. I. Solomon, *High Resolution Electron Energy Loss Vibrational Studies of CO Coordination to the $(10\bar{1}0)$ Surface of ZnO*. J. Am. Chem. Soc. **105** (1983) 6380.
- [85] H. Hopster und H. Ibach, *Adsorption of CO on Pt(111) and Pt $6(111) \times (111)$ studied by high-resolution electron-energy loss spectroscopy and thermal desorption spectroscopy*. Surf. Sci. **77** (1978) 109.
- [86] N. M. Harrison, X.-G. Wang, J. Muscat und M. Scheffler, *The Influence of Soft Vibrational Modes on our Understanding of Oxide Surface Structure*. Faraday Discuss. **114** (1999) 305.
- [87] J. Fritsch und U. Schröder, *Reconstruction of the (001) Surface of Potassium Tantalate*. phys. stat. sol. **215** (1999) 827.
- [88] D. Scarano und A. Zecchina, *Adsorbate-adsorbent and adsorbate-adsorbate interactions in CO overlayers adsorbed on α - Cr_2O_3 as investigated by infrared spectroscopy*. Spectrochim. Acta **43** (1987) 1441.
- [89] D. Scarano, G. Ricchiardi, S. Bordiga, P. Galletto, C. Lamberti, G. Spoto und A. Zecchina, *Modelling of α - Cr_2O_3 and ZnO crystal morphology and its relation to vibrational spectra of adsorbed CO*. Faraday Discuss. **105** (1996) 119.
- [90] M. Rocca, *Low-energy EELS investigations of surface electronic excitations on metals*. Surf. Sci. Rep. **22** (1995) 1.
- [91] M. Bender, D. Ehrlich, I. N. Yakovkin, F. Rohr, M. Bäumer, H. Kuhlenbeck, H.-J. Freund und V. Staemmler, *Structural rearrangement and surface magnetism on oxide surfaces: a temperature-dependent low-energy electron diffraction-electron energy loss spectroscopy study of $Cr_2O_3(111)/Cr(110)$* . J. Phys.: Condens. Matter **7** (1995) 5289.
- [92] J. C. Irwin, J. Chrzanowski, T. Wei, D. J. Lockwood und A. Wold, *Raman Scattering from Single Crystals of Cupric Oxide*. Physica C **166** (1990) 456.
- [93] J. C. Irwin, T. Wei und J. Franck, *Raman Scattering Investigation of $Cu^{18}O$* . J. Phys.: Condens. Matter **3** (1991) 299.
- [94] K. Wolter, D. Scarano, J. Fritsch, H. Kuhlenbeck, A. Zecchina und H.-J. Freund, *Observation of a localized surface phonon on an oxide surface*. Chem. Phys. Lett. **320** (2000) 206.
- [95] J. Fritsch, Private Mitteilung. (2000).
- [96] E. Bauer, *Phänomenologische Theorie der Kristallabscheidung an Oberflächen. I*. Z. Krist. **110** (1958) 372.
- [97] C. Ratsch und A. Zangwill, *Equilibrium theory of Stranski-Krastanov epitaxial morphology*. Surf. Sci. **293** (1993) 123.

- [98] K. Wolter, O. Seiferth, H. Kuhlenbeck, M. Bäumer und H.-J. Freund, *Infrared spectroscopic investigation of CO adsorbed on Pd aggregates deposited on an alumina model support*. Surf. Sci. **399** (1998) 190.
- [99] K. Wolter, O. Seiferth, J. Libuda, H. Kuhlenbeck, M. Bäumer und H.-J. Freund, *Infrared study of CO adsorption on alumina supported palladium particles*. Surf. Sci. **402** (1998) 428.
- [100] M. Bäumer, J. Libuda, A. Sandell, H.-J. Freund, G. Graw, Th. Bertrams und H. Neddermeyer, *The Growth and Properties of Pd and Pt on Al₂O₃/NiAl(110)*. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **99** (1995) 1381.
- [101] H.-J. Freund, *Adsorption of Gases on Complex Solid Surfaces*. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **36** (1997) 452.
- [102] L. H. Dubois, G. P. Schwartz, R. E. Camley und D. L. Mills, *Inelastic scattering of electrons from ionic crystals with a highly conducting overlayer*. Phys. Rev. B **29** (1984) 3208.
- [103] F. Winkelmann, S. Wohlrab, J. Libuda, M. Bäumer, D. Cappus, M. Menges, K. Al-Shamery, H. Kuhlenbeck und H.-J. Freund, *Adsorption on oxide surfaces: structure and dynamics*. Surf. Sci. **307** (1994) 1148.
- [104] W. T. Petrie und J. M. Vohs, *Interaction of platinum films with the (000 $\bar{1}$) and (0001) surfaces of ZnO*. J. Chem. Phys. **101** (1994) 8098.
- [105] M.-H. Schaffner, F. Patthey und W.-D. Schneider, *Growth study of silver on MgO(100)/Mo(100)*. Surf. Sci. **417** (1998) 159.
- [106] H. Cox, *Potential-energy functions for platinum and palladium solids and their applications to surfaces*. Surf. Sci. **397** (1998) 374.
- [107] R. C. Weast, *CRC Handbook of chemistry and physics*, CRC Press, Boca Raton (1984).
- [108] *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Platin Teil A System-Nummer 68*, Verlag Chemie, GmbH/ Weinheim (1951).
- [109] H. Conrad, G. Ertl, J. Küppers und E. E. Latta, *Interaction of NO and O₂ with Pd(111) surfaces. II*. Surf. Sci. **65** (1977) 245.
- [110] L. Surnev, G. Bliznakov und M Kiskinova, *Oxygen adsorption on a Pd(111) surface*. Surf. Sci. **140** (1984) 249.
- [111] T. W. Orent und S. D. Bader, *LEED and EELS study of the initial oxidation of Pd(100)*. Surf. Sci. **115** (1982) 323.
- [112] Y.-S. Ho, C.-B. Wang und C.T. Yeh, *Calorimetric study on interaction of dioxygen with alumina supported palladium*. J. Mol. Cat. A **112** (1996) 287.
- [113] V. di Castro, C. Furlani und G. Polzonetti, *AES and photoemission studies of Cu growth on Cr₂O₃*. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **46** (1988) 297.
- [114] S. Imamura, Y. Tsuji, Y. Miyake und T. Ito, *Cooperative Action of Palladium and Manganese(III) Oxide in the Oxidation of Carbon Monoxide*. J. of Catal. **151** (1995) 279.

- [115] K. Fukui, H. Miyauchi und Y. Iwasawa, *CO Adsorption and Oxidation on Pd(110)-c(2×4)-O by Reflection-Absorption Infrared Spectroscopy*. J. Phys. Chem. **100** (1996) 18795.
- [116] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure Vol.1*, van Nostrand, Princeton (1950).
- [117] K. M. Neyman und N. Rösch, *CO bonding and vibrational modes on a perfect MgO(001) surface: LCGTO-LDF model cluster investigation*. Chem. Phys. **168** (1992) 267.
- [118] G. Pacchioni, G. Cogliandro und P. S. Bagus, *Characterization of oxide surfaces by infrared spectroscopy of adsorbed carbon monoxide: a theoretical investigation of the frequency shift of CO on MgO and NiO*. Surf. Sci. **255** (1991) 344.
- [119] G. Pacchioni, A. M. Ferrari und P. S. Bagus, *Cluster and band structure ab initio calculations on the adsorption of CO on acid sites of the TiO₂(110) surface*. Surf. Sci. **350** (1996) 159.
- [120] G. Blyholder, *Molecular orbital view of chemisorbed carbon monoxide*. J. Phys. Chem. **68** (1964) 2772.
- [121] M. Tüshaus, W. Berndt, H. Conrad, A. M. Badshaw und B. Persson, *Understanding the Structure of High Coverage CO Adlayers*. Appl. Phys. A **51** (1990) 91.
- [122] E.P. Kündig, M. Moskovits und G.A. Ozin, *Intermediate binary carbonyls of palladium Pd(CO)_n where n=1-3 - Preparation, identification, and diffusion kinetics by matrix isolation infrared spectroscopy*. Can. J. Chem. **50** (1972) 357.
- [123] D. R. Rainer, M.-C. Wu, D. I. Mahon und D. W. Goodman, *Adsorption of CO on Pd/Al₂O₃/Ta(110) model catalysts*. J. Vac. Sci. Technol. A **14** (1996) 1184.
- [124] M. Tüshaus, Dissertation, Freie Universität Berlin. (1989).
- [125] A. M. Bradshaw und F. M. Hoffmann, *The chemisorption of carbon monoxide on Palladium single crystal surfaces: IR spectroscopic evidence for localized site adsorption*. Surf. Sci. **72** (1978) 513.
- [126] A. Ortega, F. M. Hoffmann und A. M. Bradshaw, *The adsorption of CO on Pd(100) studied by IR reflection absorption spectroscopy*. Surf. Sci. **119** (1982) 79.
- [127] M. A. Chesters, G. S. McDougall, M. E. Pemble und N. Sheppard, *The chemisorption of CO on Pd(110) at 110 K and 300 K studied by electron energy loss spectroscopy*. Surf. Sci. **164** (1985) 425.
- [128] P. Schilbe, D. Farías und K. H. Rieder, *An HREELS study of CO adsorption on Pd(311)*. Chem. Phys. Lett. **281** (1997) 366.
- [129] M. Moskovits und J.E. Hulse, *Frequency shifts in the spectra of molecules adsorbed on metals, with emphasis on the infrared spectrum of adsorbed CO*. Surf. Sci. **78** (1978) 397.
- [130] V. Fernandez, T. Gießel, O. Schaff, K.-M. Schindler, A. Theobald, C.J. Hirschmugl, S. Bao, A.M. Bradshaw, C. Baddeley, A.F. Lee, R.M. Lambert, D.P. Woodruff und V. Fritzsche, *A Photoelectron Diffraction Study of the Pd(111)($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° Chemisorption Phase*. Z. Phys. Ch. **198** (1997) 73.

- [131] T. Gießel, O. Schaff, C.J. Hirschmugl, V. Fernandez, K.-M. Schindler, A. Theobald, S. Bao, R. Lindsay, W. Berndt, A.M. Bradshaw, C. Baddeley, A.F. Lee, R.M. Lambert und D.P. Wooldruff, *A photoelectron diffraction study of ordered structures in the chemisorption system Pd(111)-CO*. Surf. Sci. **406** (1998) 90.
- [132] R. Raval, S. Haq, M. A. Harrison, G. Blyholder und D. A. King, *Molecular adsorbate-induced surface reconstruction: CO/Pd(110)*. Chem. Phys. Lett. **167** (1990) 391.
- [133] R. Raval, S. Haq, G. Blyholder und D. A. King, *CO Induced Reconstruction of Pd{110}*. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **54** (1990) 629.
- [134] P. Hollins, *The influence of surface defects on the infrared spectra of adsorbed species*. Surf. Sci. Rep. **16** (1992) 51.
- [135] P. Hollins und J. Pritchard, *Infrared studies of chemisorbed layers on single crystals*. Prog. Surf. Sci. **19** (1985) 275.
- [136] B.N.J. Persson und R. Ryberg, *Vibrational interaction between molecules adsorbed on a metal surface: The dipole-dipole interaction*. Phys. Rev. B **24** (1981) 6954.
- [137] Z. Chang, S. Haq und G. Thornton, *Morphology of Cu overlayers on TiO₂(110)*. Surf. Sci. **467** (2000) L841.
- [138] A. Ortega, Dissertation, Freie Universität Berlin. (1980).
- [139] M. Frank, Dissertation, Humboldt Universität Berlin. (2000).
- [140] R. M. Jaeger, H. Kühlenbeck, H.-J. Freund, M. Wuttig, W. Hoffmann, R. Franchy und H. Ibach, *Formation of a well-ordered aluminium oxide overlayer by oxidation of NiAl(110)*. Surf. Sci. **259** (1991) 235.
- [141] R.C. Vehse, E. T. Arakawa und M. W. Williams, *Optical and Photoemissive Properties of Palladium in the Vacuum Ultraviolet Spectral Region*. Phys. Rev. B **1** (1970) 517.
- [142] C. R. Henry und H. Poppa, *Auger and electron energy loss spectroscopies of small palladium particles supported on (111) oriented MgO films*. Z. Phys. D **12** (1989) 421.
- [143] D. S. Mc Clure, *Electronic States of Inorganic Compounds*, in *Experimental Techniques*, Reidel Publishing Co., Dordrecht/Holland (1975).
- [144] V. D. Vankar und R. W. Vook, *EELS and AES study of epitaxially grown Pd(111) thin films*. Surf. Sci. **131** (1983) 463.
- [145] S. D. Bader, J. M. Blakely, M. B. Brodsky, R. J. Friddle und R. L. Panosh, *ELS and LEED study of CO adsorption on Pd(001) and Pd(001)6°[110]*. Surf. Sci. **272** (1978) 283.
- [146] P. Legare, Y. Holl und G. Maire, *ELS, AES and LEED study of the interaction of O₂ with a Pd(111) surface*. Solid State Commun. **31** (1979) 307.
- [147] K. H. Ernst, A. Ludviksson, R. Zhang, J. Yoshihara und C. T. Campbell, *Growth model for metal films on oxide surfaces: Cu on ZnO(0001)-O*. Phys. Rev. B **47** (1993) 13782.

- [148] J. G. Chen, M. L. Colaianni, W. H. Weinberg und J. T. Yates Jr., *The Cu/Al₂O₃/Al(111) interfaces: initial film growth and thermally induced diffusion of copper into the bulk.* Surf. Sci. **279** (1992) 223.
- [149] A. Sandell, J. Libuda, M. Bäumer und H.-J. Freund, *Metal deposition in adsorbate atmosphere: Growth and decomposition of a palladium carbonyl-like species.* Surf. Sci. **346** (1996) 108.
- [150] A. Berkó, G. Ménesi und F. Solymosi, *Scanning Tunneling Microscopy Study of the CO-Induced Structural Change of Rh Crystallites Supported by TiO₂(110).* J. Phys. Chem. **100** (1996) 17732.
- [151] R. F. Hicks, H. Qi, A. B. Kooh und L. B. Fischel, *Carbon Monoxide Restructuring of Palladium Crystallite Surfaces.* J. Catal. **124** (1990) 488.
- [152] J. Evans, B. E. Hayden und G. Lu, *The adsorption of carbon monoxide on TiO₂(110) supported palladium.* Surf. Sci. **360** (1996) 61.
- [153] X. Guo und J. T. Yates Jr., *Dependence of effective desorption kinetic parameters on surface coverage and adsorption temperature: CO on Pd(111).* J. Chem. Phys. **90** (1989) 6761.
- [154] R. D. Ramsier, K.-W. Lee und J. T. Yates, *CO adsorption on stepped Pd(112).* Surf. Sci. **322** (1995) 243.
- [155] R. J. Behm, K. Christmann, G. Ertl und M. A. Van Hove, *Adsorption of CO on Pd(100).* J. Chem. Phys. **73** (1980) 2984.
- [156] C. R. Henry, C. Chapon, C. Goyhenex und R. Monot, *Size effect in the CO chemisorption on palladium clusters supported on magnesium oxide.* Surf. Sci. **272** (1992) 283.
- [157] I. Stará und V. Matolín, *The influence of particle size on CO adsorption on Pd/alumina model catalysts.* Surf. Sci. **313** (1994) 99.
- [158] P. Gelin, A. R. Siedle und J. T. Yates, *Stoichiometric Adsorbate Species Interconversion Processes in the Chemisorbed Layer. An Infrared Study of the CO/Pd System.* J. Phys. Chem. **88** (1984) 2978.
- [159] J.M. Heitzinger, S.C. Gebhard, D.H. Parker und B.E. Koel, *Growth mechanism and structure of ultrathin palladium films formed by deposition on Mo(100).* Surf. Sci. **260** (1992) 151.
- [160] K.-J. Song, C.-Z. Dong und T.E. Madey, *Facetting of W(111) induced by ultrathin Pd films.* Langmuir **7** (1991) 3019.
- [161] J. G. Chen, J. E. Crowell und J. T. Yates Jr., *The metal-metal oxide interface: A study of thermally-activated diffusion at the Ni/Al₂O₃ interface using electron spectroscopies.* Surf. Sci. **185** (1987) 373.
- [162] L. Burlamacchi, I. Ferino, B. Marongiu und S. Torazza, *Diffusion of Rhodium and Iridium within a Chromia Defective Lattice. An Electron Spin Resonance Investigation.* J. Phys. Chem. **88** (1984) 3563.
- [163] Herausgeber: T. Inui, K. Fujimoto, T. Uchijima und M. Masai, *New aspects of spillover effect in catalysis: for development of highly active catalysts, Studies in surface science and catalysis* 77, Elsevier, Amsterdam (1993).

- [164] H. Conrad, G. Ertl und E. E. Latta, *Adsorption of hydrogen on Palladium single crystal surfaces*. Surf. Sci. **41** (1974) 435.
- [165] M. G. Cattania, V. Penka, R. J. Behm, K. Christmann und G. Ertl, *Interaction of hydrogen with a palladium (110) surface*. Surf. Sci. **126** (1983) 382.
- [166] G. E. Gdowski, T. E. Felter und R. H. Stulen, *Effect of surface temperature on the sorption of hydrogen by Pd(111)*. Surf. Sci. **181** (1987) L147.
- [167] U. Muschiol, P. K. Schmidt und K. Christmann, *Adsorption and absorption of hydrogen on a palladium (210) surface: a combined LEED, TDS, $\Delta\Phi$ and HREELS study*. Surf. Sci. **395** (1998) 182.
- [168] J. N. Kondo, T. Yuzawa, J. Kubota, K. Domen und C. Hirose, *IRAS study of hydroxyl species on NiO/Ni(110): formation and isotope exchange reaction*. Surf. Sci. **343** (1995) 71.
- [169] O. Seiferth, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum. (1997).
- [170] H.-J. Freund und M. W. Roberts, *Surface chemistry of carbon dioxide*. Surf. Sci. Rep. **25** (1996) 225.
- [171] F. Solymosi und A. Berkó, *Adsorption of CO₂ on Clean and Potassium-Covered Pd(100) Surfaces*. J. Catal. **101** (1986) 458.
- [172] J. Wambach, G. Odörfer, H.-J. Freund, H. Kuhlenbeck und M. Neumann, *Influence of alkali co-adsorption on the adsorption and reaction of CO₂ on Pd(111)*. Surf. Sci. **209** (1989) 159.
- [173] F. Solymosi und G. Klivényi, *HREELS study on the formation of CO₂⁻ on a K-promoted Rh(111) surface*. Surf. Sci. **315** (1994) 255.
- [174] M.-P. Habas, F. Mele, M. Sodupe und F. Illas, *Density functional cluster model study of bonding and coordination modes of CO₂ on Pd(111)*. Surf. Sci. **431** (1999) 208.
- [175] J. Onsgaard, J. Storm, S. V. Christensen, J. Nerlov, P. J. Godowski, P. Morgen und D. Batchelor, *The interaction of CO₂ with potassium-promoted Cu(100): adsorption, reactions and radiation induced dissociation of CO₂*. Surf. Sci. **336** (1995) 101.
- [176] M. Bertolo und K. Jakobi, *Adsorption of N₂ on the Pd(111) surface at 20 K*. Surf. Sci. **265** (1992) 1.
- [177] F. Solymosi, A. Erdöhelyi, J. Cserényi und A. Felvégi, *Decomposition of CH₄ over supported Pd Catalysts*. J. Catal. **147** (1994) 272.
- [178] Y.-N. Wang, R. G. Herman und K. Klier, *Dissociative adsorption of methane on Pd(679) surface*. Surf. Sci. **279** (1992) 33.
- [179] K. Klier, J. S. Hess und R. G. Herman, *Structure sensitivity of methane dissociation on palladium single crystal surfaces*. J. Chem. Phys. **107** (1997) 4033.
- [180] H. Dropsch und M. Baerns, *Interaction of methane with supported Pd catalysts studied by adsorption microcalorimetry and TPD/TPSR techniques*. App. Catal. A **165** (1997) 159.
- [181] J. H. Sinfelt, *Catalytic Hydrogenolysis over Supported Metals*. Catal. Rev. **3** (1970) 175.

- [182] J. H. Sinfelt, *Specificity in Catalytic Hydrogenolysis by Metals*. Adv. Catal. **23** (1973) 91.
- [183] S. A. Goddard, M. D. Amiridis, J. E. Rekoske, N. Cardona-Martinez und J. A. Dumesic, *Kinetic Simulation of Heterogeneous Catalytic Processes: Ethane Hydrogenolysis over Supported Group VIII Metals*. J. Catal. **117** (1989) 155.
- [184] Herausgeber: The Mass Spectrometry Data Centre, *Eight peak index of mass spectra*, Royal Society of Chemistry, London (1983).
- [185] D. Scarano, S. Bordiga, S. Berarione, G. Ricchiardi und A. Zecchina, *The IR spectroscopy of methane and hydrogen adsorbed on α -chromia*. Cat. Lett. **68** (2000) 185.
- [186] K. Watanabe, Y. Matsumoto, M. Kampling, K. Al-Shamery und H.-J. Freund, *Photochemistry of Methane on Pd/Al₂O₃-model catalysts: Control of Photochemistry on Transition Metal Aggregates*. Angew. Chem. Int. Ed. **38** (1999) 2192.
- [187] K. Watanabe und Y. Matsumoto, *Comparative study of photochemistry of methane on Pt(111) and Pd(111) surfaces*. Surf. Sci. **390** (1997) 250.
- [188] C.-T. Au, C.-F. Ng und M.-S. Liao, *Methane Dissociation and Syngas Formation on Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag and Au: A Theoretical Study*. J. Catal. **185** (1999) 12.
- [189] T. N. Olney, N. M. Cann, G. Cooper und C. E. Brion, *Absolute scale determination for photo-absorption spectra and the calculation of molecular properties using dipole sum-rules*. Chem. Phys. **223** (1997) 59.
- [190] A. V. Zeigarnik, R. E. Valdés-Peréz und O. N. Myatkovskaya, *C-C Bond Scission in Ethane Hydrogenolysis*. J. Phys. Chem. B **104** (2000) 10578.
- [191] M. A. Chesters, P. Gardner und E. M. McCash, *The reflection-absorption infrared spectra of n-alkanes adsorbed on Pt(111)*. Surf. Sci. **209** (1989) 89.
- [192] C. De La Cruz und N. Sheppard, *Adsorption and dehydrogenation of ethane on a silica-supported platinum catalyst monitored in the temperature range 90-294 K by FTIR spectroscopy*. Phys. Chem. Chem. Phys. **1** (1999) 329.
- [193] J. A. Gates und L. L. Kesmodel, *Thermal evolution of acetylene and ethylene on Pd(111)*. Surf. Sci. **124** (1983) 68.
- [194] W. Lisowski und R. Dus, *Adsorption of alkanes and their coadsorption with hydrogen on evaporated Palladium thin films*. Surf. Sci. **107** (1981) 51.
- [195] J. Harris, *On the Adsorption and Desorption of H₂ at Metal Surfaces*. Appl. Phys. A **47** (1988) 63.
- [196] K. I. Tanaka, T. Miyizaki und K. Aomura, *Intermediates and Carbonaceous Deposits in the Hydrogenolysis of Ethane on a Ni-Al₂O₃ Catalyst*. J. Catal. **81** (1983) 328.
- [197] M. J. Holgado und V. Rives, *Carbonaceous residues in Rh/TiO₂-catalyzed hydrogenolysis of short alkanes*. J. Mol. Catal. **63** (1990) 353.

- [198] J. Kua, F. Faglioni und III W. A. Goddard, *Thermochemistry for Hydrocarbon Intermediates Chemisorbed on Metal Surfaces: $CH_{n-m}(CH_3)_m$ with $n=1,2,3$ and $m \leq n$ on Pt, Ir, Os, Pd, Rh, and Ru.* J. Am. Chem. Soc. **122** (2000) 2309.
- [199] P. Skinner, M. W. Howard, I. A. Oxton, S. F. A. Kettle, D. B. Powell und N. Sheppard, *Vibrational spectra and the force field of ethylidyne tricobalt nonacarbonyl: analogies with spectra from the chemisorption of ethylene upon the Pt(111) crystal face.* J. Chem. Soc. Faraday Trans. II **77** (1981) 1203.
- [200] P. Albers, H. Angert, G. Prescher, K. Seibold und S. F. Parker, *Catalyst poisoning by methyl groups.* Chem. Commun. **9** (1999) 1619.
- [201] J. Raskó, J. Bontovics und F. Solymosi, *Infrared Spectroscopic Study of the Adsorption and Dissociation of Methyl Halides on Silica-Supported Pd.* J. Catal. **143** (1993) 138.
- [202] F. Solymosi und Károly Révész, *Thermal Stability of the CH_3 Group Adsorbed on the Pd(100) Surface.* J. Am. Chem. Soc. **113** (1991) 9145.
- [203] F. Solymosi und K. Révész, *Spectroscopic study on the adsorption and dissociation of CH_3I on Pd(100): thermal and photo effects.* Surf. Sci. **280** (1993) 38.
- [204] J. Thiele, *Über Hydrazo- und Azomethan.* Chem. Ber. **42** (1909) 2575.
- [205] G. Olbrich, *INDO-SCF and CI calculations on the trans-cis isomerization of azomethane in the ground state and in excited states.* Chem. Phys. **27** (1978) 117.
- [206] I. Vrábek, S. Biskupič und A. Staško, *Stationary Points on the Ground-State Potential Energy Surface of Dimethyldiazene. Isomerization and Decomposition in Competition.* J. Phys. Chem. A **101** (1997) 5805.
- [207] M. N. Ackermann, N. C. Craig, R. R. Isberg, D. M. Lauter und E. P. Tacy, *Vibrational Spectra of cis-Dimethyldiazene- d_0 -1,1,1- d_3 , and - d_6 .* J. Phys. Chem. **83** (1979) 1190.
- [208] D. Jentz, M. Trenary, X. D. Peng und P. Stair, *The thermal decomposition of azomethane on Pt(111).* Surf. Sci. **341** (1995) 282.
- [209] M. K. Weldon und C. M. Friend, *The isomerization and tautomerization of azomethane on Mo(110).* Surf. Sci. **310** (1994) 95.
- [210] C. W. J. Bol, J. D. Kovacs, M. Chen und C. M. Friend, *Control of Reaction Selectivity via Oxygen Coverage: Thermal Decomposition of Azomethane on Rh(111).* J. Phys. Chem. B **101** (1997) 6436.
- [211] L. Hanley, X. Guo und J. T. Yates, *Thermal Decomposition of Chemisorbed Azomethane on Pd(111).* J. Phys. Chem. **93** (1989) 6754.
- [212] L. Hanley, X. Guo und J. T. Yates, *Photolysis of azomethane adsorbed on Pd(111).* Surf. Sci. **232** (1990) 129.
- [213] M. E. Castro, L. A. Pressley und J. M. White, *Kinetics of the interaction of azomethane with low-energy electrons on Ag(111).* Surf. Sci. **256** (1991) 227.

- [214] J. R. Durig, C. B. Pate und W. C. Harris, *Vibrational Spectra and Structure of Azomethane and Azomethane- d_6* . J. Chem. Phys. **56** (1972) 5652.
- [215] N. Sheppard und C. de la Cruz, *Vibrational Spectra of Hydrocarbons Adsorbed on Metals Part II. Adsorbed Acyclic Alkynes and Alkanes, Cyclic Hydrocarbons Including Aromatics, and Surface Hydrocarbon Groups Derived from the Decomposition of Alkyl Halides, etc.* Adv. Catal. **42** (1996) 181.
- [216] A. Kis, R. Barthos und J. Kiss, *Thermal and UV photo-induced decomposition of azomethane on Rh(111)*. Phys. Chem. Chem. Phys. **2** (2000) 4237.
- [217] M. N. Ackermann, N. C. Craig, R. R. Isberg, D. M. Lauter, R. A. MacPhail und W. G. Young, *cis-Dimethyldiazene*. J. Am. Chem. Soc. **99** (1977) 2453.
- [218] M. N. Ackermann, D. J. Dobmeyer und L. C. Hardy, *Tungsten Pentacarbonyl Complexes of cis- and trans-1,2-Dimethyldiazene and 1,2-Dimethylhydrazine. Preferential Oxidation of the Coordinated Hydrazine to the cis-Diazene Complex*. J. Organometal. Chem. **182** (1979) 561.
- [219] J. R. Durig, S. F. Bush und F. G. Baglin, *Infrared and Raman Investigation of Condensed Phases of Methylamine and Its Deuterium Derivatives*. J. Chem. Phys. **49** (1968) 2106.
- [220] B. Schrader, *Raman/infrared atlas of organic compounds*, Verlag Chemie, Weinheim (1989).
- [221] J. G. Serafin und C. M. Friend, *Evidence for Nitrile Hydrogenation on W(100)-(5 \times 1)-C: Spectroscopic Studies of Surface Intermediates Derived from HCN*. J. Phys. Chem. **92** (1988) 6694.
- [222] C. M. Mate, B. E. Bent und G. A. Somorjai, *Carbon monoxide induced ordering of adsorbates on the Rh(111) crystal surface*. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **39** (1986) 205.
- [223] J.-L. Lin und B. E. Bent, *Iodomethane dissociation on Cu(111): Bonding and chemistry of adsorbed methyl groups*. J. Vac. Sci. Technol. A **10** (1992) 2202.
- [224] X.-L. Zhou, F. Solymosi, P. M. Blass, K. C. Cannon und J. M. White, *Interaction of methyl halides (Cl, Br and I) with Ag(111)*. Surf. Sci. **219** (1989) 294.
- [225] Y. Zhou, M. A. Henderson, W. M. Feng und J. M. White, *Decomposition of methyl iodide on Ru(001)*. Surf. Sci. **224** (1989) 386.
- [226] F. Solymosi und G. Klivényi, *HREELS study of CH₃I and CH₃ adsorbed on Rh(111) surface*. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **64** (1993) 499.
- [227] M. A. Henderson, G. E. Mitchell und J. M. White, *The chemisorption of methyl halides (Cl, Br, and I) on Pt(111)*. Surf. Sci. **184** (1987) L325.
- [228] J.-J. Chen und N. Winograd, *The effects of preadsorbed CO on the chemistry of CH₃ and CH₃I on Pd(111)*. Surf. Sci. **314** (1994) 188.
- [229] G. Klivényi und F. Solymosi, *HREELS study on the effect of iodine on the bonding of CO on Rh(111)*. Surf. Sci. **420** (1999) 17.

- [230] V. P. Holbert, S. J. Garrett, J. C. Bruns und P. C. Stair, *A novel method for determining absolute coverages by temperature programmed desorption with application to the adsorption of CH₃I on MgO(100)*. Surf. Sci. **314** (1994) 107.
- [231] D. H. Fairbrother, K. A. Trentelman, P. G. Strupp, P. C. Stair und E. Weitz, *Orientation of methyl iodide adsorbed on MgO(100): Results from 257-nm photodissociation studies*. J. Vac. Sci. Technol. A **10** (1992) 2243.
- [232] D. H. Fairbrother, K. A. Briggman, P. C. Stair und E. Weitz, *The role of adsorbate structure in the photodissociation dynamics of adsorbed species: Methyl iodide/MgO(100)*. J. Chem. Phys. **102** (1995) 7267.
- [233] Z.-H. Huang und H. Guo, *The orientation of adsorbed methyl halides on a LiF(001) surface: A Monte Carlo study*. J. Chem. Phys. **98** (1993) 7412.
- [234] G. N. Robinson, N. Camillone III, P. A. Rowntree, G. Liu, J. Wang und G. Scoles, *Low energy helium diffraction studies of CH₃Br overlayers physisorbed on C(0001), NaCl(001), and LiF(001) surfaces*. J. Chem. Phys. **96** (1992) 9212.
- [235] R. Kopelman, *Vibrational Exciton Splitting, Fermi Resonance, and Crystal Structure of Methyl Iodide*. J. Chem. Phys. **44** (1966) 3547.
- [236] R. S. Wilde, G. A. Gallup und I. I. Fabrikant, *Comparative studies of dissociative electron attachment to methyl halides*. J. Phys. B **33** (2000) 5479.
- [237] K. Nagesha, V. R. Marathe und E. Krishnakumar, *Negative ion formation from CH₃I by electron impact*. Int. J. Mass. Spectrom. **145** (1995) 89.
- [238] A. Modelli, F. Scagnolari, G. Distefano, D. Jones und M. Guerra, *Electron attachment to the fluoro-, bromo-, and iodomethanes studied by means of electron transmission spectroscopy and X α calculations*. J. Chem. Phys. **96** (1992) 2061.
- [239] Q. Y. Yang, K. J. Maynard, A. D. Johnson und S. T. Ceyer, *The structure and chemistry of CH₃ and CH radicals adsorbed on Ni(111)*. J. Chem. Phys. **102** (1995) 7734.
- [240] M. D. Driessen und V. H. Grassian, *A Comprehensive Study of the Reactions of Methyl Fragments from Methyl Iodide Dissociation on Reduced and Oxidized Silica-Supported Copper Nanoparticles*. J. Am. Chem. Soc. **119** (1997) 1697.
- [241] J.-J. Chen, Z.-C. Jiang, Y. Zhou, B. R. Chakraborty und N. Winograd, *Spectroscopic studies of methanol decomposition on Pd(111)*. Surf. Sci. **328** (1995) 248.
- [242] K. Christmann und J. E. Demuth, *The adsorption and reaction of methanol on Pd(100). II. Thermal desorption and decomposition*. J. Chem. Phys. **76** (1982) 6318.
- [243] S. Kittaka, T. Umezu, Ogawa H, H. Maegawa und T. Takenaka, *Interaction of Alcohols with Surface Hydroxyls on Chromium(III) Oxide*. Langmuir **14** (1998) 832.

Publikationsliste

- K. Wolter, O. Seiferth, J. Libuda, H. Kuhlenbeck, M. Bäumer, H.-J. Freund,
IR Spectroscopy of a Pd-carbonyl Surface Compound.
Chem. Phys. Lett. **277** (1997) 513
- K. Wolter, O. Seiferth, H. Kuhlenbeck, M. Bäumer, H.-J. Freund,
Infrared Spectroscopic Investigation of CO Adsorbed on Pd Aggregates Deposited on an Alumina Model Support.
Surf. Sci. **399** (1998) 190
- K. Wolter, O. Seiferth, J. Libuda, H. Kuhlenbeck, M. Bäumer, H.-J. Freund,
Infrared Study of CO Adsorption on Alumina Supported Palladium Particles.
Surf. Sci. **402-404** (1998) 428
- A. Sandell, A. Beutler, R. Nyholm, J.N. Andersen, S. Andersson, P.A. Brühwiler, N. Martensson, J. Libuda, K. Wolter, O. Seiferth, M. Bäumer, H. Kuhlenbeck, H.-J. Freund,
Observation of a Low-energy Adsorbate Core-level Satellite for CO bonded to Palladium: Coordination-dependent Effects.
Phys. Rev. B **57** (1998) 13199
- O. Seiferth, K. Wolter, B. Dillmann, G. Klivenyi, H.-J. Freund, D. Scarano, A. Zecchina,
IR-Investigation of CO₂ Adsorption on Chromia Surfaces Cr₂O₃ (0001)/Cr(110) versus Polycrystalline α -Cr₂O₃.
Surf. Sci. **421** (1999) 176
- K. Wolter, D. Scarano, J. Fritsch, H. Kuhlenbeck, A. Zecchina, H.-J. Freund,
Observation of a localized surface phonon on an oxide surface.
Chem. Phys. Lett. **320** (2000) 206.
- M. Heemeier, M. Frank, J. Libuda, K. Wolter, H. Kuhlenbeck, M. Bäumer, H.-J. Freund,
The Influence of OH Groups on the Growth of Rhodium on Alumina: A Model Study.
Catal. Lett. **68** (2000) 19
- M. Frank, K. Wolter, N. Magg, M. Heemeier, R. Kühnemuth, M. Bäumer, H.-J. Freund,
Phonons of clean and metal-modified oxide films: An infrared and HREELS study.
Surf. Sci. **492** (2001) 270
- O. Seiferth, K. Wolter, H. Kuhlenbeck, H.-J. Freund,
IR-Investigation of CO₂ Adsorption on Chromia Surfaces Cr₂O₃ (0001)/Cr(110) versus Polycrystalline α -Cr₂O₃.
Surf. Sci., eingereicht

Lebenslauf

Name	Kai Wolter
Geburtsdatum	02. Juni 1972
Geburtsort	Bergisch Gladbach
1978 - 1979	Grundschule Bedburg-Hau/Schneppenbaum
1979 - 1982	Grundschule Goch-Pfalzdorf
1982 - 1987	Städtisches Gymnasium Goch
1987 - 1991	Gymnasium Herkenrath, Bergisch-Gladbach
Mai 1991	Abitur
1991 - 1992	Ableistung des Zivildienstes bei der Werkstatt für Behinderte in Bergisch-Gladbach
Oktober 1992	Beginn des Studiums der Chemie Ruhr-Universität-Bochum
Oktober 1994	Vordiplom
Oktober 1996	Diplomprüfung in Chemie (Schwerpunkt Physikalische Chemie)
Oktober 1996 - Mai 1997	Diplomarbeit am Lehrstuhl für Physikalische Chemie I Titel der Arbeit: IR spektroskopische Untersuchungen zur Adsorption an deponierten Metallaggregaten, Betreuer: Prof. Dr. F. Stuhl
Juli 1997 - August 2001	Dissertation am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft unter der Leitung von Prof. Dr. H.-J. Freund