

**Untersuchungen zur
CO-Oxidation auf Platin
mittels
optischer Abbildungsmethoden**

von
Diplom-Physiker Jan P. Heumann
(geb. Dicke)
aus Berlin

Vom Fachbereich 4 (Physik)
der Technischen Universität Berlin
zur Verleihung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
genehmigte Dissertation

Berlin 2001
D83

**„Das Volumen der Festkörper schuf Gott,
ihre Oberfläche wurde vom Teufel gemacht.“**

W. Pauli

Untersuchungen zur CO-Oxidation auf Platin mittels optischer Abbildungsmethoden

von

Diplom-Physiker Jan P. Heumann

(geb. Dicke)

aus Berlin

Vom Fachbereich 4 (Physik)
der Technischen Universität Berlin
zur Verleihung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
genehmigte Dissertation

Promotionsausschuß:

Vorsitzender: Prof. Dr. P. Zimmermann

Berichter: Prof. Dr. W. Richter

Berichter: Priv.-Doz. Dr. H. H. Rotermund

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 19.10.2000

Berlin 2001

D83

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und Zielsetzung	1
1.1 Vom Döbereinerschen Feuerzeug zur modernen Katalyse.....	1
1.2 Überwindung der Druckbarriere	3
1.3 Zielsetzung	4
2 Grundlagen der CO-Oxidation und der Musterbildung	5
2.1 Niedrig-indizierte Oberflächenstrukturen von Platin.....	5
2.2 CO-Adsorption.....	6
2.3 O ₂ -Adsorption	8
2.4 CO-Oxidation.....	8
2.5 Oszillationen der Reaktionsrate	12
2.5.1 Das Rekonstruktionsmodell.....	12
2.5.2 Das Oxid-Modell.....	13
2.6 Musterbildung der Adsorbate.....	14
3 Experimentelle Methoden.....	17
3.1 Die Vakuumanlagen.....	17
3.2 Standardverfahren der Oberflächenphysik.....	19
3.2.1 Low-Energy Electron Diffraction (LEED).....	19
3.2.2 Auger Electron Spectroscopy (AES).....	20
3.2.3 Temperature Desorption Spectroscopy (TDS)	22
3.3 Optische Abbildungsmethoden	24
3.3.1 Ellipsomicroscopy for Surface Imaging (EMSI).....	24
3.3.2 Reflection Anisotropy Microscopy (RAM).....	37
3.3.3 Infrared Thermography (IRT)	43
3.3.4 Fourier Transform Infrared Imaging (FTIR Imaging).....	45
4 CO-Oxidation auf Pt(110).....	50
4.1 Einführung	50
4.2 Experimentelle Durchführung.....	50
4.3 Ergebnisse und Diskussion	51
4.3.1 PEEM-Intensitätsmessungen	51
4.3.2 EMSI-Messungen	53
4.3.2.1 Bestimmung der ellipsometrischen Größen Ψ und Δ	53
4.3.2.2 Optimierung des Bildkontrasts.....	55
4.3.3 RAM-Messungen	57
4.3.3.1 Strukturempfindlichkeit	57
4.3.3.2 Adsorbatempfindlichkeit.....	60
4.3.3.3 Bildkontrast bei der Musterbildung	61
4.3.4 Abbildung des bei 373 K beobachteten „Memory“-Effekts.....	67
4.3.5 Getrennte Abbildung der Adsorbatbedeckung und der Oberflächenstruktur mit EMSI und RAM	69
4.4 Zusammenfassung.....	74
5 CO-Oxidation auf Pt(100).....	76
5.1 Einführung	76
5.2 Experimentelle Durchführung.....	76
5.3 Ergebnisse und Diskussion	76

5.4	Bildung von Oberflächenoxiden.....	80
5.5	Zusammenfassung	81
6	CO-Oxidation auf polykristallinem Platin.....	82
6.1	Einführung	82
6.2	Experimentelle Durchführung	82
6.3	Ergebnisse und Diskussion	84
6.3.1	Temperaturprofile der polykristallinen Platinstreifen im UHV	84
6.3.2	Temperaturosillationen im Druckbereich von 0.01 bis 0.1 mbar.....	89
6.3.3	Temperaturfronten bei 0.7 mbar.....	96
6.3.4	Identifizierung von Pt(110)-Kristalliten in polykristallinem Platin	98
6.4	Zusammenfassung	99
7	Mikrostrukturierte organische Monolagen auf GaAs	100
7.1	Entwicklung von Nanokontakten.....	100
7.2	Mikrostrukturierte Ätzmasken	101
7.3	Zusammenfassung	102
8	Zusammenfassung und Ausblick	103
8.1	Instrumentelle Weiterentwicklungen.....	103
8.2	Untersuchungen zur CO-Oxidation auf Platin.....	103
9	Anhang	106
9.1	Literaturverzeichnis	106
9.2	Verwendete Abkürzungen	117
9.3	Veröffentlichungen	118
9.4	Lebenslauf.....	119

1 Einleitung und Zielsetzung

1.1 Vom Döbereinerschen Feuerzeug zur modernen Katalyse

Katalytische Reaktionen spielen heutzutage in vielen industriellen Prozessen eine zentrale Rolle. Dies spiegelt sich in der Tatsache wider, daß bei über 90 % der chemischen Industrieverfahren Katalysatoren zum Einsatz kommen [1]. Wichtige Anwendungsgebiete stellen z.B. die Erdölraffination, die Ammoniaksynthese und die Abgasentgiftung dar. Auch in der Natur werden ca. 95 % der biochemischen Reaktionen in Organismen erst durch das Wirken von Biokatalysatoren, den Enzymen, ermöglicht. Durch die mannigfaltigen Einsatzmöglichkeiten von Katalysatoren findet die Katalysatorforschung in Wissenschaft und Industrie seit über 100 Jahren ein reges Interesse.

Das Phänomen der Katalyse wurde erstmals im 18. Jh. von J. Priestley, L.J. Thénard und M. van Marum beschrieben. Erste systematische Untersuchungen führte J.W. Döbereiner zu Beginn des 19. Jh. durch [2]. Das von ihm entwickelte Feuerzeug basiert auf der katalytischen Oxidation von Wasserstoff an Platin und stellt wohl den ersten kommerziellen Einsatz eines Katalysators dar. Der Begriff der *Katalyse* wurde 1836 von J.J. Berzelius eingeführt [3], jedoch erst 1895 von W. Ostwald eindeutig definiert. Demnach ist ein Katalysator ein Stoff, der die Reaktionsgeschwindigkeit einer chemischen Reaktion erhöht und nach der Reaktion unverändert wieder vorliegt. Die Anwesenheit des Katalysators eröffnet dabei den an der Reaktion beteiligten Stoffen einen neuen Reaktionsweg, ohne Einfluß auf das Gleichgewicht der Reaktion zu nehmen.

In der heterogenen Katalyse wird die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit durch eine vorübergehende Bindung der Reaktanden an die Oberfläche eines Festkörpers erreicht. Die Entwicklung des Haber-Bosch-Verfahrens zur katalytischen Ammoniaksynthese aus den Elementen stellt historisch einen bedeutenden Wendepunkt in der heterogenen Katalyse dar. Das von F. Haber und C. Bosch zu Beginn des 20. Jh. eingeführte Verfahren konnte bereits nach wenigen Jahren durch den von A. Mittasch entdeckten promotierten α -Eisen-Katalysator für den großtechnischen Einsatz optimiert werden [4, 5]. Dieses industrielle Verfahren stellt auch heute noch die wichtigste Grundlage zur Herstellung einer Vielzahl chemischer Syntheseprodukte wie z.B. Kunstdünger, Azofarbstoffe und synthetische Pharmaka dar.

Die moderne Katalysatorforschung hat sich aufgrund ihrer großen Komplexität zunehmend in zwei getrennte Forschungszweige polarisiert. Die stark anwendungsorientierte

(industrielle) Forschung beschäftigt sich vor allem mit der Entwicklung neuer katalytischer Verfahren sowie der Optimierung dieser Prozesse. Dabei wird oftmals nur eine phänomenologische Sichtweise berücksichtigt. Die Grundlagenforschung hingegen studiert verstärkt die Mechanismen der auf der Oberfläche des Katalysators ablaufenden Reaktionen und ist bemüht, ein Verständnis auf atomarer Ebene zu erreichen. Durch den Einsatz der Ultrahochvakuum-Technik und die Möglichkeit der Herstellung von einkristallinen Oberflächen wurden bereits eine Vielzahl katalytischer Elementarprozesse systematisch erforscht.

Die CO-Oxidation auf Platin hat sich aufgrund ihrer relativ einfachen Reaktionsdynamik aber auch wegen ihrer Bedeutung in der Abgasentgiftung zu einer wichtigen Modellreaktion in der Grundlagenforschung entwickelt [6]. Erste quantitative Untersuchungen der Reaktionen im Ultrahochvakuum zeigten einen oszillatorischen Verlauf der Reaktionsraten bei ansonsten konstanten Partialdrücken der Reaktanden [7, 8]. Mit der Entwicklung von orts aufgelösten Meßverfahren wie der „Scanning Photoemission Microscopy“ und der „Photoemission Electron Microscopy“ (PEEM) wurde die Bildung von zeitlich veränderlichen Adsorbatmustern auf Platin beobachtet (s. Abb. 1) [9, 10].



Abb. 1: Beispiel für die Musterbildung der Adsorbate auf Pt(110) [11]. Im zeitlichen Verlauf drehen sich die Spiralen um den Mittelpunkt. Dunkle Gebiete sind hierbei reaktiv während helle Gebiete CO-vergiftet sind.

1.2 Überwindung der Druckbarriere

Die Übertragung der im Ultrahochvakuum gewonnenen Erkenntnisse auf die Realkatalyse im industriellen Prozeß ist vielfach nicht möglich, da zwischen den beiden Systemen ein Druckunterschied von mehr als sechs Größenordnungen besteht. Des Weiteren sind die in der industriellen Forschung eingesetzten Katalysatoren meist polykristallin und zur Mengenreduzierung der oftmals teuren Edelmetalle auf einem Trägermaterial dispers verteilt. Zur systematischen Untersuchung im Rahmen der Grundlagenforschung werden jedoch meist Einkristalle verwendet. Diese beiden weitreichenden Unterschiede zwischen Ideal- und Realkatalyse werden in der Fachliteratur als „pressure gap“ und „material gap“ bezeichnet und sind verantwortlich dafür, daß ein Vergleich der beiden Systeme oftmals nicht möglich ist.

Ein Ziel der heutigen Forschung ist es daher, eine Verbindung zwischen der Grundlagenforschung und der industriellen Anwendung herzustellen und damit den „pressure gap“ und den „material gap“ zu überwinden [12-15]. Grundlegendes Problem dabei ist, daß viele in der Oberflächenphysik verwendeten Meßmethoden auf der Detektion von Elektronen basieren. Diese sind jedoch aufgrund der mittleren freien Weglänge der Elektronen oberhalb von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar nicht einsetzbar.

Eine Alternative bietet der Einsatz optischer Meßmethoden, da diese nahezu druckunabhängig sind. Voraussetzung ist eine hohe Adsorbatempfindlichkeit, d.h. eine Auflösung im Submonolagenbereich. Da bei der CO-Oxidation auf Platin speziell die Musterbildung untersucht werden soll, muß weiterhin eine Ortsauflösung im 10 µm-Bereich mit einer zeitlichen Auflösung im ms-Bereich gewährleistet sein. Bei den hierfür entwickelten Verfahren, der „Ellipsomicroscopy for Surface Imaging“ (EMSI) und der „Reflection Anisotropy Microscopy“ (RAM), wird die Polarisationsänderung bei der Reflexion von Licht an einer Oberfläche ausgenutzt [16-19]. „Fourier Transform Infrared Imaging“ (FTIR Imaging) macht sich hingegen die adsorbatempfindliche Schwingungsspektroskopie zunutze. „Infrared Thermography“ (IRT) ermöglicht durch die Abbildung der bei hohen Drücken entstandenen Reaktionswärme einen ortsaufgelösten Einblick in die CO-Oxidation. Alle vier Methoden sind abbildende Meßverfahren, bei denen die Daten, gegenüber dem Rastern der Oberfläche, wesentlich schneller aufgezeichnet werden, wodurch eine zeitliche Auflösung im ms-Bereich möglich wird.

Wichtigste Bauelemente zur Abbildung der Strukturen sind eine optische Linse sowie eine Matrix von Detektorelementen. Im sichtbaren Wellenlängenbereich (EMSI und RAM)

wird hierfür ein „Charge Coupled Device“ (CCD)-Detektor verwendet. Bei IRT und FTIR Imaging kommt hingegen ein „Focal Plane Array“ (FPA)-Detektor zum Einsatz.

1.3 Zielsetzung

Die hier vorgestellte Arbeit beschäftigt sich mit der Weiterentwicklung und Optimierung der optischen Meßverfahren (s. Kapitel 2) und deren Einsatz zur Untersuchung der CO-Oxidation auf Platin. Dabei sollte eine eindeutige Charakterisierung und Ursachenaufklärung der optischen Signale vorgenommen werden. Simultanmessungen mit EMSI und RAM zur Musterbildung konzentrieren sich auf mögliche Unterschiede hinsichtlich der Oberflächenempfindlichkeit zwischen diesen beiden Meßverfahren. Die mit EMSI und RAM für die CO-Oxidation auf Pt(110) gewonnenen Ergebnisse werden in Kapitel 3 vorgestellt und anhand der theoretischen Modelle diskutiert.

Nach anfänglichem Einsatz der optischen Meßverfahren im herkömmlichen Tiefdruckbereich von $3.0 \cdot 10^{-4}$ mbar war es weiteres Ziel der Arbeit, Experimente bei Reaktionsdrücken oberhalb von $1.0 \cdot 10^{-3}$ mbar durchzuführen. Dies wurde mittels EMSI und RAM an Pt(110) und Pt(100) realisiert. Die gewonnenen Ergebnisse werden in Kapitel 3 und 4 vorgestellt. Zur Untersuchung von Temperaturmustern auf polykristallinem Platin bei Drücken oberhalb von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar wurde die IRT eingesetzt. Die beobachteten Oszillationen werden in Kapitel 5 hinsichtlich der Reaktionsparameter und der theoretischen Modelle für oszillierende Reaktionen diskutiert.

Neben dem Einsatz der optischen Abbildungsverfahren zur Untersuchung der CO-Oxidation auf Platin wurde EMSI auch zur Abbildung von mikrostrukturierten Xylyl-Dithiol-Schichten auf GaAs eingesetzt.

2 Grundlagen der CO-Oxidation und der Musterbildung

Die katalytische Aktivität eines heterogenen Katalysators wird maßgeblich durch seine Oberflächenstruktur beeinflusst. Für eine systematische Untersuchung der CO-Oxidation auf Platin kommen daher meist Einkristalle mit definierter Oberfläche zum Einsatz. Hierbei spielen die niedrig-indizierten Oberflächen eine bedeutende Rolle, da diese energetisch besonders günstig sind und daher häufig auch auf polykristallinen Katalysatoren auftreten.

Die katalytische Reaktion von CO und O₂ zu CO₂ läßt sich in mehrere Elementarschritte untergliedern. Man unterscheidet die Adsorption von CO und O₂, die Diffusion und die Reaktion der Adsorbate. Mathematisch wird die CO-Oxidation auf Platin durch gekoppelte nichtlineare Differentialgleichungen ausgedrückt. Durch die Anwendung verschiedener Modelle können die Oszillationen der Reaktionsrate und die Musterbildung der Adsorbate simuliert werden.

2.1 Niedrig-indizierte Oberflächenstrukturen von Platin

Platin kristallisiert in einer dichtesten Kugelpackung mit kubisch-flächenzentrierter Struktur. Durch gezielte Schnittführung können definierte Oberflächen erzeugt werden, die mit Hilfe der Millerschen Indizes unterschieden werden. In Abb. 2 sind die wichtigsten niedrig-indizierten Platinoberflächen im Kugelmodell dargestellt und deren Oberflächenstruktur anhand der Woodschen Nomenklatur angegeben.

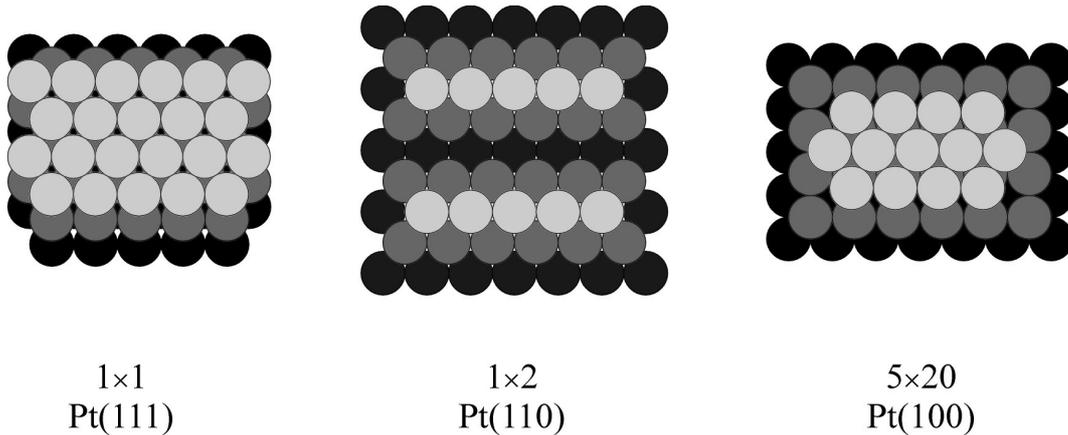


Abb. 2: Kugelmodell der ersten drei Atomlagen von Pt(111), Pt(110) und Pt(100). Die Oberfläche von Pt(111) besitzt nach der Woodschen Nomenklatur eine 1×1 -Struktur. Die Oberflächen von Pt(110) und Pt(100) hingegen rekonstruieren jeweils zu einer 1×2 -Struktur („missing row“) und einer 5×20 -Struktur („quasi hex“).

Pt(111) besteht aus hexagonal dichtgepackten Atomlagen, die relativ zueinander lateral verschoben sind. Dabei ergibt sich die Stapelfolge ABCABC. Im Pt(110) sind die Atome der einzelnen Lagen in einer rechteckigen Einheitszelle angeordnet. Die nicht rekonstruierte Oberfläche ist gegenüber Pt(111) relativ offen. Aufgrund der Vielzahl von nicht-abgesättigten Bindungen in der Oberfläche erfolgt die Rekonstruktion zu einer 1×2 -Struktur. Die Untersuchung mit LEED liefert keine eindeutigen Informationen über die Anordnung der Atome innerhalb der 1×2 -Struktur [20, 21]. Die „missing row“-Struktur konnte gegenüber der „paired row“-Struktur erst mit der Rastertunnelmikroskopie eindeutig nachgewiesen werden [22]. Sie stellt eine mikrofacettierte Oberfläche mit hexagonal dichtgepackten Facettenflächen dar. Pt(100) besteht aus Atomlagen mit quadratischer Einheitszelle. Die Rekonstruktion der Oberfläche liefert eine 5×20 - auch „quasi-hex“ genannte - Struktur [23-25].

2.2 CO-Adsorption

Bei der Adsorption von CO auf Platin treten die freien Valenzelektronen des Kohlenstoffs in Wechselwirkung mit der Oberfläche (s. Abb. 3) [26-30]. Die CO-Bindung zur Metalloberfläche wird durch das Blyholder-Modell beschrieben [31]. Dabei bilden die gefüllten 5σ -Molekülorbitale des CO mit den teilweise angefüllten d-Bändern der Metalloberfläche eine dative σ -Bindung Ligand \rightarrow Metall aus. Durch die leeren antibindenden $2\pi^*$ -Molekülorbitale des CO wird Elektronendichte aus dem Metall zum CO verschoben und eine π -Rückbindung Metall \rightarrow Ligand hervorgerufen.

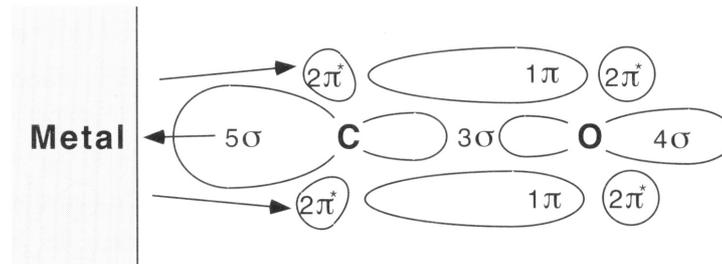


Abb. 3: Blyholder-Modell der CO-Adsorption auf Platin [31]. Zwischen dem Kohlenstoff und der Metalloberfläche bildet sich eine dative σ -Bindung, während gleichzeitig zwischen dem Metall und den $2\pi^*$ -Molekülorbitalen eine π -Rückbindung erfolgt.

Die CO-Adsorption auf Pt(110) und Pt(100) ist ein Modellsystem für die adsorbat-induzierte Aufhebung der Rekonstruktion. Der Anfangshafkoeffizient von CO auf Pt(110) beträgt nahezu 1 [32]. Die Aufhebung der Rekonstruktion beginnt bei Raumtemperatur bei einer Bedeckung von ca. 0.2 Monolagen (ML) und ist bei 0.5 ML abgeschlossen [33]. Oberhalb 0.5 ML besitzt die Oberfläche eine 1×1 -Struktur [34]. Die maximal erreichbare Bedeckung beträgt bei Raumtemperatur ca. 0.7 ML. Um die absolut maximale Bedeckung ($\Theta = 1$) zu erreichen, muß die Probe bei einem CO-Druck von ca. $1 \cdot 10^{-6}$ mbar von 600 K auf Raumtemperatur abgekühlt werden. Hierbei ordnen sich die CO-Moleküle in einer 2×1 -p1g1-Überstruktur.

Der Anfangshafkoeffizient von CO auf Pt(100) beträgt ebenfalls ungefähr 1. Die Aufhebung der Rekonstruktion wird durch den „nucleation trapping“-Mechanismus beschrieben [35]. Mit zunehmender Bedeckung bildet sich zunächst eine 1×1 - gefolgt von einer $c4 \times 2$ -Struktur. Mit der Sättigung der Oberfläche stellt sich wiederum eine 1×1 -Struktur ein, deren Bedeckung 1 ML beträgt [36].

Die in der Literatur angegebenen Werte für den Anfangshafkoeffizient von CO auf Pt(111) variieren zwischen 0.84, 0.64 und 0.44 [37-39]. CO besetzt zunächst die einfach koordinierten „on top“-Plätze. Mit zunehmender Bedeckung werden auch die Brückenplätze der Oberfläche eingenommen [40]. Dabei bleibt die Oberflächenstruktur unverändert. Die Bedeckung der gesättigten Oberfläche beträgt 0.5 ML [30].

Die Adsorptionskinetik von CO auf Platin läßt sich mit Hilfe des „Precursor“-Modells beschreiben [41]. Nach diesem Modell nimmt CO zunächst einen schwachgebundenen Precursor-Zustand ein, bevor es einen freien Adsorptionsplatz auf der Oberfläche besetzt.

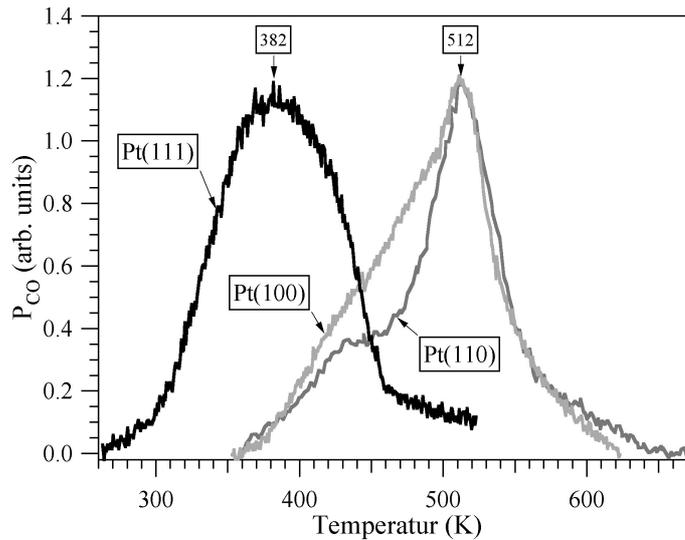


Abb. 4: TD-Spektren von CO-gesättigtem Pt(110), Pt(100) und Pt(111). Das auf Pt(111) gegenüber Pt(110) und Pt(100) relativ schwach gebundene CO zeigt folglich ein zu tieferen Temperaturen verschobenes Desorptionsmaximum.

In Abb. 4 sind die TD-Spektren (s. 3.2.3) von CO-gesättigtem Pt(100), Pt(110) und Pt(111) dargestellt. Ein deutlicher Anstieg der CO-Desorptionsrate ist bei Pt(110) und Pt(111) oberhalb von 350 K zu beobachten. Das auf Pt(111) wesentlich schwächer gebundene CO desorbiert bereits deutlich oberhalb 270 K. Die Desorptionsmaxima der drei Spektren werden durch das „on top“ adsorbierte CO verursacht.

2.3 O₂-Adsorption

Sauerstoff adsorbiert auf Pt(111) unterhalb von 170 K als Molekül [42]. Für die dissoziative Adsorption von Sauerstoff oberhalb 170 K werden zwei benachbarte Adsorptionsplätze benötigt. Für Pt(111) beträgt der Anfangshafkoeffizient ca. 0.05 [43, 44]. Die O-gesättigte Oberfläche mit einer Bedeckung von 0.25 ML bildet eine 2 × 2-Struktur aus [45]. Für Pt(110) beträgt der Anfangshafkoeffizient ca. 0.4 und die Bedeckung der O-gesättigten Oberfläche 0.35 ML. Hierbei bleibt die Struktur der Oberfläche unverändert [21, 46, 47]. Hingegen wird durch die O₂-Adsorption auf Pt(100) die Rekonstruktion aufgehoben [36, 48, 49]. Die Kinetik der dissoziativen Adsorption wird in sog. „elbow plots“ beschrieben [50]. Sauerstoff desorbiert von Platin oberhalb 600 K.

2.4 CO-Oxidation

Die katalytische CO-Oxidation wird durch den Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus beschrieben. Dabei müssen die beiden Reaktanden CO und O₂, bevor sie miteinander zu

CO₂ reagieren, an der Oberfläche adsorbieren. Der Reaktionsablauf setzt sich aus den beiden Adsorptionsschritten und der Reaktion zwischen adsorbiertem CO und adsorbiertem O zu CO₂ zusammen:



Eine Adsorption kann nur dann stattfinden, wenn freie Adsorptionsplätze (*) zur Verfügung stehen. CO besetzt bei der Adsorption einen Adsorptionsplatz, während Sauerstoff aufgrund der dissoziativen Adsorption zwei freie Adsorptionsplätze in Anspruch nimmt. Zwischen den adsorbierten Molekülen und den freien Molekülen der Gasphase stellt sich ein chemisches Gleichgewicht ein, welches durch die Proben­temperatur und den Gaspartialdruck bestimmt wird. Bei Proben­temperaturen von 370 K bis 500 K ist die Desorption von Sauerstoff jedoch vernachlässigbar klein. Nach dem Ablauf der Reaktion findet eine spontane Desorption von CO₂ statt, wodurch die anfangs benötigten Adsorptionsplätze wieder freigegeben werden. Dieser letzte Schritt der Reaktion ist irreversibel. Der von Eley und Rideal entwickelte Mechanismus, nach dem nur einer der beiden Reaktanden an der Oberfläche adsorbiert vorliegt während der zweite Reaktand aus der Gasphase mit dem Adsorbat reagiert, konnte durch Molekularstrahl-Experimente widerlegt werden [51].

In Gl. (1) wird die CO-Oxidation auf Platin durch drei voneinander unabhängige Reaktionsschritte beschrieben. In einer mathematischen Darstellung der Reaktionsabläufe müssen jedoch noch weitere für die Reaktion wichtige Elemente berücksichtigt werden. Die für die O₂-Adsorption benötigten zwei Adsorptionsplätze dürfen nicht willkürlich auf der Oberfläche verteilt sein, sondern müssen zueinander benachbart vorliegen. Weiterhin ist die O₂-Adsorption an einer CO-gesättigten Oberfläche nicht möglich, da aufgrund der hohen Bedeckung (ca. 1 ML) keine zwei benachbarten Adsorptionsplätze zur Verfügung stehen. Die O₂-Adsorption und somit die CO-Oxidation wird dadurch inhibiert. Diese Passivierung der Oberfläche durch CO wird auch als „CO-Vergiftung“ bezeichnet. Da der umgekehrte Fall für eine O-gesättigte Oberfläche aufgrund der relativ niedrigen Bedeckung (ca. 0.5 ML) nicht beobachtet wird, spricht man auch von einer asymmetrischen Inhibition der Reaktion.

Die kinetischen Eigenschaften der CO-Oxidation auf Platin lassen sich mathematisch durch gekoppelte Differentialgleichungen darstellen [52].

$$\frac{dx_i}{dt} = f_i(x_j, p_k). \quad (2)$$

x und p sind jeweils die Zustandsvariablen der entsprechenden Spezies (CO-, O-Bedeckung) und die Kontrollparameter des Systems (Temperatur, Druck). Die CO-Oxidation auf Platin lässt sich wie folgt darstellen:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \Theta_{CO} &= f_{CO}^{ad}(\Theta_{CO}, p_{CO}, T) - f_{CO}^{des}(\Theta_{CO}, T) - r, \\ \frac{d}{dt} \Theta_O &= f_{O_2}^{ad}(\Theta_O, \Theta_{CO}, p_{O_2}, T) - f_{O_2}^{des}(\Theta_O, T) - r. \end{aligned} \quad (3)$$

Die zeitliche Änderung der Bedeckung (Θ) wird durch die Adsorptionsrate (f^{ad}), die Desorptionsrate (f^{des}) und die Reaktionsrate (r) bestimmt. Die in Gl. (3) aufgeführten Terme lassen sich folgendermaßen ausdrücken:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \Theta_{CO} &= k_{CO}^{ad}(T) p_{CO} s_{CO} - k_{CO}^{des}(T) \Theta_{CO} - k^r(T) \Theta_{CO} \Theta_O, \\ \frac{d}{dt} \Theta_O &= k_{O_2}^{ad}(T) p_{O_2} s_{O_2} - k_{O_2}^{des}(T) \Theta_{O_2} - k^r(T) \Theta_{CO} \Theta_O. \end{aligned} \quad (4)$$

Die Adsorptionsrate (f^{ad}) setzt sich aus dem Adsorptionskoeffizienten (k^{ad}), dem Partialdruck (p) und dem Haftkoeffizienten (s) zusammen. Die Desorptionsrate (f^{des}) wird durch die Desorptionskonstante (k^{des}) und die Bedeckung (Θ) bestimmt. Die Reaktionsrate (r) verhält sich zur CO- und der O-Bedeckung sowie zur Reaktionskonstante (k^{des}) proportional.

$$\begin{aligned} s_{CO} &= s_{CO}^0 \left(1 - \left(\frac{\Theta_{CO}}{\Theta_{CO}^s} \right)^q \right), \\ s_{O_2} &= s_{O_2}^0 \left(1 - \frac{\Theta_{CO}}{\Theta_{CO}^s} - \frac{\Theta_O}{\Theta_O^s} \right)^2, \\ k^{r,des} &= v_{r,des} e^{-\frac{E_{r,des}}{RT}}, \\ k^{ad} &= \frac{z}{2} \frac{1}{\sqrt{2\pi mkT}}. \end{aligned} \quad (5)$$

Der Haftkoeffizient (s) wiederum lässt sich durch den Anfangshaftkoeffizienten (s^0), die Bedeckung (Θ) und die Sättigungsbedeckung (Θ^s) ausdrücken. Der Haftkoeffizient (s) nimmt mit zunehmender Bedeckung ab und erreicht für $\Theta = \Theta^s$ sein Minimum. Die

„Precursor“-Kinetik der CO-Adsorption wird durch die Variable q berücksichtigt. Ihr Wert beträgt für Pt(111) $q = 2$ und für Pt(110) $q = 3$ [53]. Der asymmetrischen Inhibition von Platin wird durch die zusätzliche Θ_{CO} -Abhängigkeit des O_2 -Haftkoeffizienten Rechnung getragen. Da Sauerstoff zwei benachbarte Adsorptionsplätze benötigt, geht die Bedeckungsabhängigkeit quadratisch in den O_2 -Haftkoeffizienten ein. Die Reaktionskonstante (k_r) und die Desorptionskonstante (k_{des}) zeigen ein durch die Aktivierungsenergie (E) und die Temperatur (T) bestimmtes Exponentialverhalten. ν bezeichnet hierbei den sog. Frequenzfaktor. Die Adsorptionskonstante (k_{ad}) wird nach der kinetischen Gastheorie durch die Masse (m), die Temperatur (T) und die Anzahl der benachbarten Adsorptionsplätze (z) bestimmt.

Die gekoppelten Differentialgleichungen beschreiben u.a. die für Pt(111) bzgl. des CO-Partialdrucks gemessene Hysterese der Reaktionsrate. In Abb. 5 unten sind die Veränderungen der CO- und O-Bedeckung in Abhängigkeit vom CO-Partialdruck bei ansonsten konstanter Temperatur (510 K) und konstantem O_2 -Partialdruck ($5.3 \cdot 10^{-4}$ mbar) dargestellt. Aus den Bedeckungen läßt sich die Reaktionsrate errechnen (s. Abb. 5 oben).

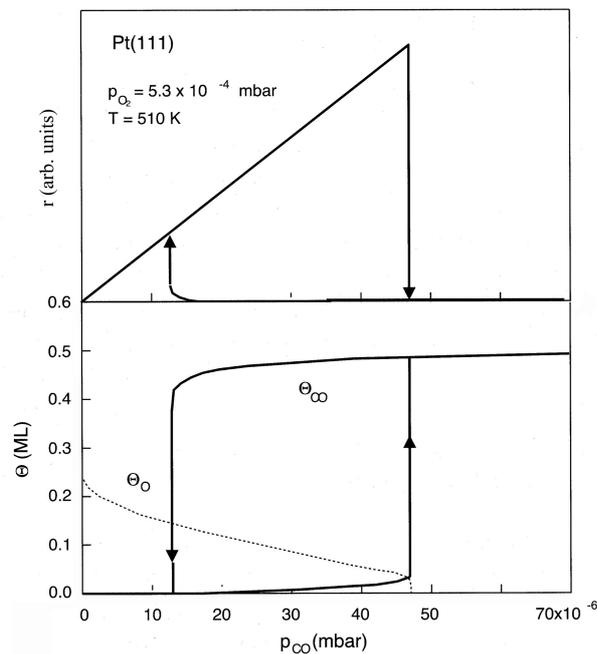


Abb. 5: In Abhängigkeit vom CO-Partialdruck simulierte CO- und O-Bedeckung (unten) und die daraus resultierende Reaktionsrate (oben) [54]. Die Übergänge bei 1.2×10^{-6} mbar und 4.8×10^{-6} mbar markieren den Hysteresebereich, in dem die Musterbildung der Adsorbate zu beobachten ist. Außerhalb dieses Gebietes ist die Oberfläche entweder stabil reaktiv (niedrigere CO-Partialdrücke) oder stabil CO-vergiftet (höhere CO-Partialdrücke).

Bei einem CO-Partialdruck gleich Null ist die Oberfläche O-gesättigt und dementsprechend die CO-Bedeckung und die Reaktionsrate gleich Null. Mit zunehmendem CO-Partialdruck steigt die Reaktionsrate linear zum CO/O₂-Verhältnis an. Das adsorbierte CO stellt hierbei den limitierten Reaktanden dar. Während die CO-Bedeckung nur unwesentlich steigt, sinkt die O-Bedeckung. Die Oberfläche ist unterhalb $1.3 \cdot 10^{-5}$ mbar in einem stabilen Zustand, der auch als reaktiv bezeichnet wird. Mit dem Erreichen eines kritischen Partialdrucks (ca. $4.8 \cdot 10^{-5}$ mbar) vollzieht sich ein Phasenübergang erster Ordnung und die Oberfläche wechselt in den CO-vergifteten Zustand [55]. Die O-Bedeckung und die Reaktionsrate besitzen hierbei jeweils einen Wert gleich Null. Eine Erhöhung des CO-Partialdrucks führt hierbei zu keiner Veränderung des Systems. Die Oberfläche verbleibt in einem CO-vergifteten Zustand. Beim Absenken des CO-Partialdrucks verbleibt die Oberfläche auch unterhalb des Phasenübergangs bei $4.8 \cdot 10^{-5}$ mbar CO-vergiftet. Erst mit dem Erreichen eines zweiten kritischen CO-Partialdrucks (ca. $1.3 \cdot 10^{-5}$ mbar) setzt der umgekehrte Phasenübergang ein, und die Oberfläche wechselt von dem CO-vergifteten in den reaktiven Zustand. Charakteristisch ist hierbei das durch die Hysterese beschriebene bistabile Gebiet.

2.5 Oszillationen der Reaktionsrate

An Pt(100) und Pt(110) wurden bei konstanten Kontrollparametern in einem definierten Parameterbereich oszillierende Reaktionsraten beobachtet [56, 57], die durch die Koexistenz von zwei metastabilen Zuständen hervorgerufen werden. Der periodische Wechsel zwischen diesen Zuständen wird durch einen negativen Rückkopplungsmechanismus verursacht [58], der im Rekonstruktionsmodell und im Oxid-Modell Berücksichtigung findet.

2.5.1 Das Rekonstruktionsmodell

Zur Erklärung der Oszillationen auf Pt(110) und Pt(100) wird das Rekonstruktionsmodell verwendet, welches auf einem strukturabhängigen O₂-Haftkoeffizienten basiert. Die durch den Rückkopplungsmechanismus verursachten Oszillationen sollen im folgenden für einen Zyklus beschrieben werden. Befindet sich das System im reaktiven Zustand nahe dem Phasenübergang zur CO-vergifteten Oberfläche, so wird durch die zunehmende CO-Bedeckung die Rekonstruktion aufgehoben. Diese Änderung der 1×2 -Struktur in eine 1×1 -Struktur verursacht hierbei einen Anstieg des O₂-Haftkoeffizienten.

Durch die vermehrte O₂-Adsorption wird das Gleichgewicht von der CO-vergifteten zur reaktiven Oberfläche verschoben. Beim Phasenübergang in die reaktive Oberfläche setzt die erneute Rekonstruktion der Oberfläche ein. Dies wiederum verursacht eine Absenkung des O₂-Haftkoeffizienten, und das Gleichgewicht wird wiederum von der reaktiven zur CO-vergifteten Oberfläche verschoben (s. Abb. 6). Der beschriebene Zyklus wiederholt sich in periodischen Abständen.

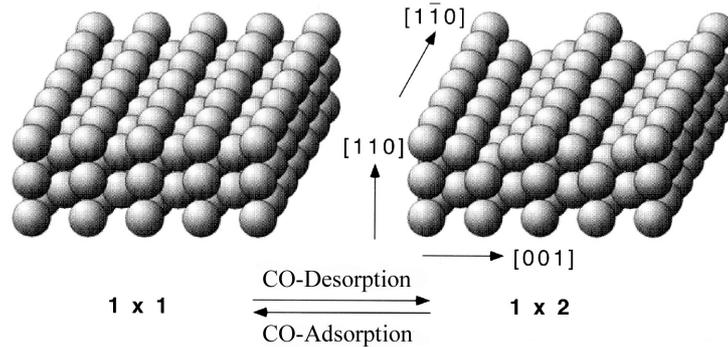


Abb. 6: Rekonstruktionsmodell für Pt(110). Hierbei hängt die Oberflächenstruktur von der CO-Bedeckung ab. Für eine CO-Bedeckung oberhalb von ca. 0.5 ML wird die Rekonstruktion der Oberfläche aufgehoben, während unterhalb von 0.2 ML die Oberfläche eine 1 × 2-Struktur ausbildet.

Der O₂-Haftkoeffizient ändert sich von der 1 × 1- zur 1 × 2-Struktur um den Faktor 2 [21, 59]. Das beschriebene Rekonstruktionsmodell wird im mathematischen Modell der CO-Oxidation durch die Einführung der Zustandsvariablen w berücksichtigt [60-62].

$$\frac{dw}{dt} = \begin{cases} -k_{rek} w & \Theta_{CO} \leq 0.2 \\ k_{rek} \left(\sum_{i=0}^3 r^i \Theta_{CO}^i - w \right) & 0.2 \leq \Theta_{CO} \leq 0.5 \\ k_{rek} (1 - w) & \Theta_{CO} \geq 0.5 \end{cases} \quad (6)$$

w und k_{rek} beschreiben jeweils den Anteil der rekonstruierten Oberfläche und die Rate der Rekonstruktion. Die Strukturabhängigkeit der O₂-Adsorption wird durch einen veränderten O₂-Haftkoeffizienten ($s(O_2)$) berücksichtigt:

$$s_{O_2} = s_{O_2}^{1 \times 1} w + s_{O_2}^{1 \times 2} (1 - w). \quad (7)$$

2.5.2 Das Oxid-Modell

Auf Platin wurde bereits mehrfach die Bildung von Oxiden beobachtet, die zu einer Veränderung der katalytischen Eigenschaften führt [63-65]. Die bei Atmosphärendruck

beobachteten Oszillationen werden oftmals durch das Oxid-Modell erklärt [66-68], das die Rückkopplung auf einen oxidabhängigen Haftkoeffizienten zurückführt [69]. Der periodische Zyklus ist daher dem des Rekonstruktionsmodells ähnlich: Befindet sich das System im reaktiven Zustand nahe dem Phasenübergang zur CO-vergifteten Oberfläche, so wird adsorbierter Sauerstoff allmählich in ein Oxid umgewandelt. Dadurch sinkt der Haftkoeffizient von O₂ und CO. Die Abnahme des O₂-Haftkoeffizienten ist dabei stärker ausgeprägt als die des CO-Haftkoeffizienten, so daß die oxidierte Oberfläche wiederum CO-vergiftet wird. Durch den fehlenden adsorbierten Sauerstoff reagiert CO nun mit dem Sauerstoff des Oxids zu CO₂. Nach der Wiederherstellung der Oberfläche stellen sich die ursprünglichen Haftkoeffizienten wieder ein und die Oberfläche wechselt in den reaktiven Zustand. Der adsorbierte Sauerstoff bildet allmählich wieder das Oxid aus. Der beschriebene Zyklus wiederholt sich periodisch.

2.6 Musterbildung der Adsorbate

Die bisher vorgestellten Modelle beschreiben nur die globalen zeitlichen Änderungen der Zustandsvariablen. Die Musterbildung kann erst mit einem räumlichen Kopplungsmechanismus beschrieben werden. Es wird hierbei zwischen der räumlichen Kopplung durch Adsorbatdiffusion, Gasphasenkopplung und thermischen Kopplung unterschieden. Bei den üblichen Reaktionsdrücken von $4.0 \cdot 10^{-4}$ mbar und den verwendeten Proben-temperaturen zwischen 370 K und 500 K wird nur die CO-Diffusion berücksichtigt. Die O-Diffusion ist in diesem Temperaturbereich vernachlässigbar klein. Der adsorbierte Sauerstoff wird als stationär angesehen. Die thermische Kopplung ist zu vernachlässigen, da die in diesem Druckbereich freigesetzte Reaktionswärme auf den ca. 2 mm dicken Einkristallen zu keiner meßbaren Temperaturänderung führt. Durch die Reaktion hervorgerufene lokale Druckunterschiede können in diesem Druckbereich nicht aufrecht erhalten werden, da die Angleichung der Druckunterschiede wesentlich schneller geschieht als deren Erzeugung. Die Partialdrücke sind somit für jeden Oberflächenpunkt identisch und eine Gasphasenkopplung ist vernachlässigbar klein. Die Ausbreitung von Adsorbatfronten wird im Reaktions-Diffusions-Modell durch die CO-Diffusion beschrieben [70, 71] (s. Abb. 7).

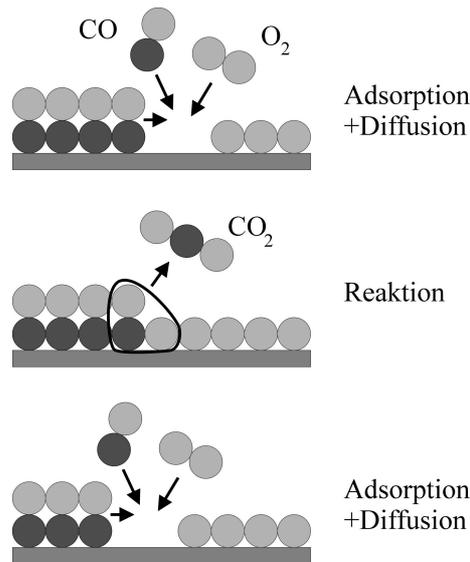


Abb. 7: Schematische Ausbreitung einer O-Front. Die im Übergangsbereich der CO-vergifteten und der O-bedeckten Gebiete durch die Reaktion freigewordenen Adsorptionsplätze können durch die Adsorption von CO und O₂ sowie die Diffusion von adsorbierten CO wiederbesetzt werden. Im dargestellten Fall überwiegt die O₂-Adsorptionswahrscheinlichkeit, so daß es zu einer vornehmlichen Wiederbesetzung durch O und folglich zur Ausbreitung einer O-Front kommt.

Dabei können freie Adsorptionsplätze sowohl durch Adsorption als auch durch CO-Diffusion besetzt werden. Durch die Reaktion von benachbart adsorbiertem CO und O und die anschließende Desorption von CO₂ werden zwei Adsorptionsplätze freigegeben. Die Wiederbesetzung der freien Adsorptionsplätze wird durch das Verhältnis von CO-Diffusion, CO-Adsorption und O₂-Adsorption bestimmt. Ist das Gleichgewicht zugunsten eines der beiden Adsorbat-Spezies verschoben, so kommt es zur Ausbreitung in Form von Fronten. Das beschriebene Verhalten wird mathematisch mit Hilfe der erweiterten CO-Zustandsvariablen beschrieben:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \Theta_{CO} &= f_i(\Theta_{CO}, \Theta_o, T) + f^{dif}(\Theta_{CO}) \\ f^{dif}(\Theta_{CO}) &= D_{CO} \nabla^2 \Theta_{CO}. \end{aligned} \tag{8}$$

Die Diffusionsrate (f^{dif}) wird nach dem Fickschen Gesetz durch die zweite partielle Ableitung nach dem Ort (∇^2) bestimmt. D ist hierbei die CO-Diffusionskonstante. Das aus CO-Bedeckung, O-Bedeckung und Rekonstruktion bestehende Drei-Komponenten-System kann durch die adiabatische Eliminierung der O-Bedeckung auf ein Zwei-Komponenten-System reduziert werden. Das reduzierte System besitzt Ähnlichkeiten mit dem Aktivator-Inhibitor-Modell, welches in der Nichtlinearen Dynamik zur mathematischen Darstellung der Musterbildung eingesetzt wird.

Das Zusammenspiel der CO-Diffusion und der CO-induzierten Aufhebung der Rekonstruktion verursacht die bei der CO-Oxidation auf P(110) und Pt(100) beobachtete Musterbildung. Die mit PEEM, EMSI oder RAM aufgenommenen Bilder bestehen in der Regel aus räumlich getrennten Gebieten mit zwei charakteristischen Intensitätsniveaus (s. Abb. 1). Die Grenzflächen der Gebiete sind durch scharfe Intensitätsübergänge gekennzeichnet, wobei die beobachteten Intensitäten den reaktiven und CO-vergifteten Oberflächen entsprechen. Eine Zuordnung der gemessenen Intensität zum Adsorbatzustand kann nur durch Vergleichsmessungen erfolgen. So ergeben Messungen mit CO-vergifteten und O-gesättigten Oberflächen, daß die dunklen Gebiete im PEEM-Bild einer reaktiven Oberfläche entsprechen, während die hellen Gebiete CO-vergiftet sind.

3 Experimentelle Methoden

3.1 Die Vakuumanlagen

Die vorgestellten Experimente wurden an zwei verschiedenen Vakuumanlagen durchgeführt.

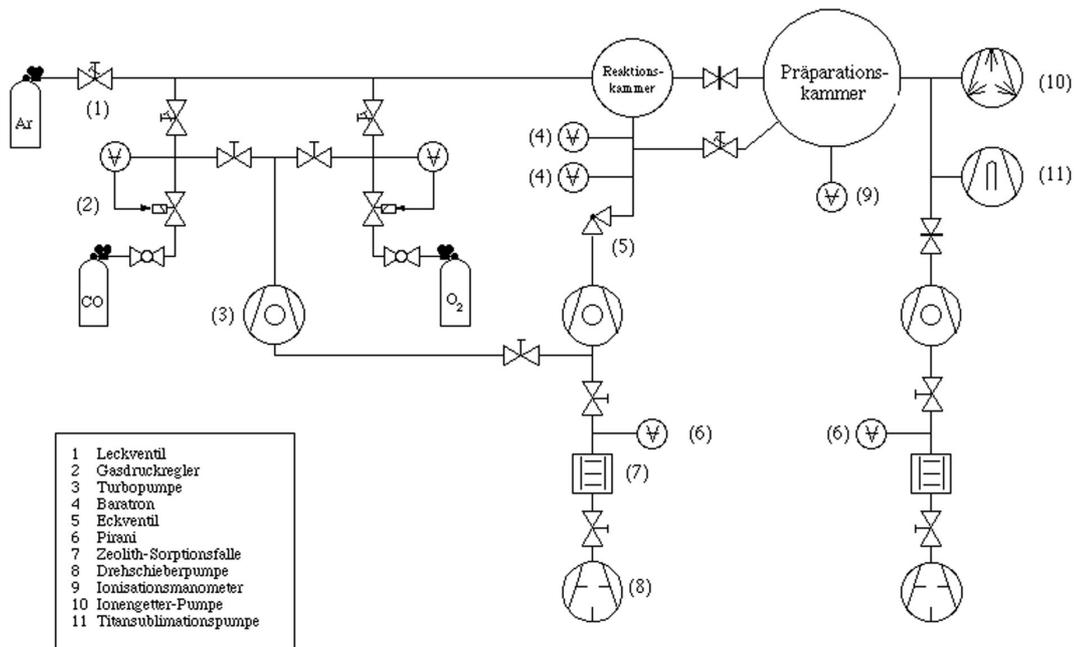


Abb. 8: Schematische Darstellung der Vakuumanlage am Fritz-Haber-Institut.

Die Anlage am Fritz-Haber-Institut besteht aus zwei durch ein Plattenventil verbundenen Vakuumkanern (s. Abb. 8). Die Probe wird an einem Probenmanipulator befestigt, der diese in der jeweiligen Kammer orientiert. Die Präparationskammer wird durch eine Turbo-, eine Ionengetter- und eine Titansublimationspumpe gepumpt. An die Präparationskammer sind weiterhin ein LEED-Instrument, eine Sputterkanone, ein Ionisationsmanometer sowie zwei Massenspektrometer angeschlossen. Die Reaktionskammer ist mit einer Turbopumpe, zwei Baratronen mit einem Meßbereich von $1 \cdot 10^{-4}$ bis 10 mbar und 0.1 bis 1000 mbar und drei spannungsarmen Fenstern für EMSI und RAM (nicht eingezeichnet) ausgerüstet. Die Pumpraten der Turbopumpen betragen 40 l/s für die Präparationskammer und 2 l/s für die Reaktionskammer. Letztere wird durch den konstruktiv bedingten 40er-Anschlußflansch begrenzt. Bei Reaktionsdrücken unterhalb von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar bleibt das Plattenventil zwischen Reaktions- und Präparationskammer geöffnet und der Gasdruck wird mit dem Ionisationsmanometer nachgewiesen. Die Gaspartialdrücke können hierbei, bedingt durch den Meßbereich des Massenspektrometers,

nicht ermittelt werden. Für Messungen oberhalb von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar wird das Plattenventil zwischen Reaktions- und Präparationskammer geschlossen und der Gasdruck mit den zwei Baratrons gemessen. Die Pumprate in der Reaktionskammer kann mit Hilfe des Eckventils zwischen der Reaktionskammer und der Turbopumpe reguliert werden. Die Gaspartialdrücke werden über ein Leckventil zwischen der Reaktions- und der Präparationskammer mit dem Massenspektrometer nachgewiesen. Die Gaszufuhr von CO und O₂ wird mit zwei Leckventilen getrennt geregelt. Zwei Gasdruckregler sorgen für einen konstanten CO- und O₂-Druck im Gaseinlaßsystem. Ein dritte Turbopumpe kann zum Evakuieren der Gaseinlaßsysteme hinzu geschaltet werden.

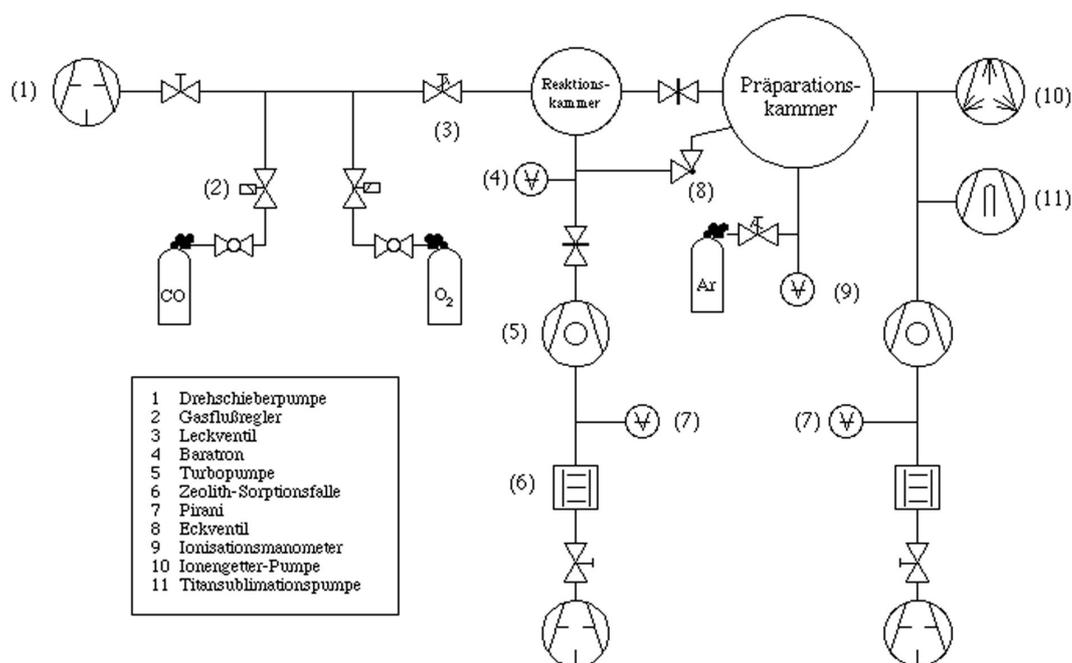


Abb. 9: Schematische Darstellung der Vakuumanlage an der Purdue University.

Die Vakuumanlage an der Purdue University ist der am FHI-Berlin ähnlich (s. Abb. 9). Auch sie besteht aus zwei mit einem Plattenventil verbundenen Kammern. Im Unterschied zur Anlage am FHI befindet sich in jeder der Kammern ein Probenmanipulator. Für den Probenwechsel zwischen den beiden Manipulatoren wird ein an die Reaktionskammer angeschlossener Transferstab (nicht eingezeichnet in Abb. 9) eingesetzt. Dieser kann von der Reaktionskammer mittels eines weiteren Plattenventils vollständig getrennt werden. Dadurch wird das Volumen der Reaktionskammer gegenüber der am FHI deutlich reduziert. Das Pumpsystem der Anlage ist der am FHI nahezu identisch. Die Präparationskammer ist mit einer Sputterkanone, einem Ionisationsmanometer, einem Massenspektrometer und einem Auger-Spektrometer ausgerüstet. An die Reaktionskammer sind ein Baratron mit einem Meßbereich von $1 \cdot 10^{-3}$ bis 100 mbar und zwei UHV-

Fenster für EMSI (nicht eingezeichnet) angeschlossen. Unter Reaktionsbedingungen wird das Plattenventil zwischen der Reaktions- und der Präparationskammer geschlossen und die gewünschte Pumprate mit dem Plattenventil zwischen der Reaktionskammer und der Turbopumpe eingestellt. Die Gaszufuhr von CO und O₂ wird über ein gemeinsames Leckventil geregelt. Das CO/O₂-Verhältnis wird mit dem CO- und dem O₂-Flußregler eingestellt. Eine weitere Drehschieberpumpe evakuiert bei Bedarf das gesamte Gaseinlaßsystem.

Die Reaktionskammern werden als sog. Durchflußreaktoren betrieben. Dabei werden die Reaktanden und die Produkte mit Hilfe der Turbopumpen kontinuierlich abgepumpt. Die Pumprate der Turbopumpen ist über große Druckbereich proportional zu dem pro Zeiteinheit gepumpten Volumen und wird deshalb in l/s angegeben. Die Leckrate der Leckventile hingegen wird durch den Druckunterschied am Leckventil bestimmt und wird in l·s⁻¹·mbar⁻¹ spezifiziert. Der bei konstanter Leck- und Pumprate im Gleichgewicht in der Kammer gemessene Partialdruck wird durch das Verhältnis der Pumprate zur Leckrate bestimmt. Durch den kontinuierlichen Gasfluß ist der bei den Reaktionsmessungen ermittelte CO₂-Partialdruck proportional zur Reaktionsrate.

3.2 Standardverfahren der Oberflächenphysik

3.2.1 Low-Energy Electron Diffraction (LEED)

Die „Low-Energy Electron Diffraction“ (LEED) ist ein häufig eingesetztes Verfahren zur Strukturbestimmung von Oberflächen [72]. Es beruht auf der Beugung von niederenergetischen Elektronen, deren de Broglie-Wellenlängen für Energien von 20 bis 500 eV mit 3 bis 0.5 Å im Bereich atomarer Abstände liegen. Durch die geringe Ausdringtiefe der gebeugten Elektronenwellen ist die Methode äußerst oberflächenempfindlich. Sie beträgt in einem Energiebereich zwischen 20 und 200 eV maximal zwei Atomlagen. Im Experiment wird eine nahezu ebene Elektronenwelle auf die zu untersuchende Oberfläche gerichtet. Die reflektierte Elektronenwelle setzt sich zusammen aus den an den einzelnen Atomen gebeugten Elektronenwellen, wobei in der kinematischen Theorie Mehrfachbeugungen vernachlässigt werden. Besitzt die Oberfläche eine periodische Struktur, so kommt es zur konstruktiven Interferenz der gebeugten Elektronenwellen in den durch die Struktur bestimmten Raumrichtungen. Auf dem LEED-Schirm wird die reziproke Struktur der Oberfläche abgebildet. Die reale Struktur der Oberfläche ist für Pt(111) und Pt(110) relativ einfach aus dem LEED-Bild zu errechnen. Für „kompliziertere“ Strukturen wie die 5 × 20-Struktur von Pt(100) oder die 7 × 7-Struktur von Si(111) ist die Transformation in

den Realraum oft mit erheblichem Rechenaufwand verbunden, wobei sich oft mehrere im Experiment nicht unterscheidbare Lösungen ergeben. LEED wurde im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich zur qualitativen Bestimmung von Oberflächenstrukturen verwendet. Das heißt, quantitative Analysen wie IV-Kurven oder Spot-Profilaufnahmen wurden nicht durchgeführt.

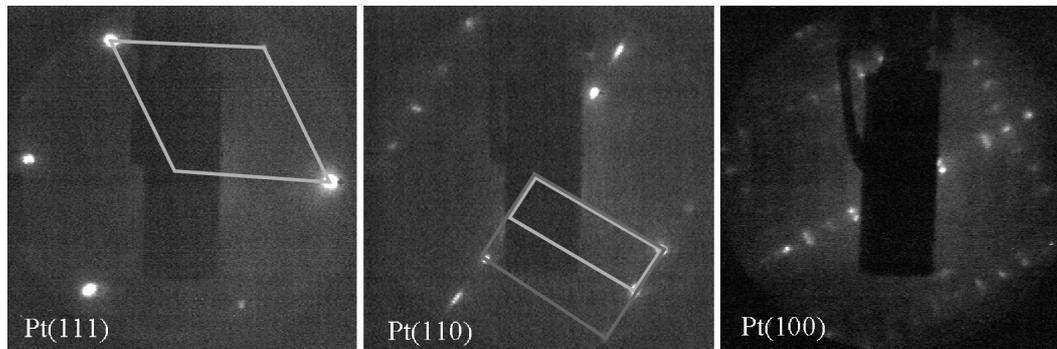


Abb. 10: LEED-Bilder von Pt(111), Pt(110) und Pt(100). Die Aufnahmen wurden nach der Präparation der Oberfläche durch zyklisches Sputtern und Annealen aufgenommen. Sie entsprechen der reziproken Darstellung der Oberflächen in Abb. 2.

Die Abb. 10 zeigt die mit einem Vier-Gitter-Optik-LEED-Instrument [73] aufgenommenen LEED-Bilder von Pt(111), Pt(110) und Pt(100) nach ihrer Präparation. In das LEED-Bild von Pt(111) und Pt(110) wurde die reziproke Einheitszelle der Oberfläche (hellgrau markiert) und die des Festkörpers von Pt(110) (dunkelgrau markiert) eingezeichnet. Die Oberfläche von Pt(111) besitzt eine rautenförmige Einheitszelle mit sechszähliger Symmetrie. Die unterschiedliche Intensität der einzelnen LEED-Spots wird durch die nur dreizählige Symmetrie des Festkörpers verursacht. Das LEED-Bild von Pt(110) setzt sich zusammen aus der rechtwinkligen Einheitszelle der reziproken Festkörperstruktur sowie der $1 \times 1/2$ -Einheitszelle der reziproken Oberflächenstruktur. Letztere entspricht der 1×2 -Einheitszelle der realen Oberflächenstruktur. Beim LEED-Bild von Pt(100) kommt es zur Überlagerung zweier unterschiedlicher Geometrien. Die Aufspaltung des LEED-Spots zwischen denen der quadratischen Festkörperstruktur wird durch die 5×20 -Struktur verursacht [23].

3.2.2 Auger Electron Spectroscopy (AES)

Die „Auger Electron Spectroscopy“ (AES) wird als elementspezifisches Verfahren zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von Oberflächen eingesetzt [74]. Es beruht auf dem Auger-Effekt, der den strahlungslosen Übergang eines Elektrons in einen

energetisch tiefer liegenden Zustand beschreibt. Die dabei freigesetzte Energie wird auf ein benachbartes Elektron übertragen, wodurch dieses aus dem Festkörper herausgelöst wird. Die kinetische Energie des sog. Auger-Elektrons wird durch die beim Übergang des Primärelektrons frei werdende Energie minus der effektiven Bindungsenergie des Auger-Elektrons bestimmt. Zur Erzeugung von Auger-Elektronen muß mit Hilfe einer anregenden Strahlung ein Lochzustand hergestellt werden. Die Energie des Auger-Elektrons ist jedoch unabhängig von der Energie der anregenden Strahlung. Die Wahrscheinlichkeit eines Auger-Übergangs ist elementspezifisch und nimmt mit steigender Ordnungszahl kontinuierlich ab. AES ist, ähnlich wie LEED, durch die geringe Ausdringtiefe der Auger-Elektronen eine oberflächenempfindliche Meßmethode. Die Auger-Elektronen werden im Analysator des AES-Instruments bzgl. ihrer kinetischen Energie nachgewiesen. Durch die oftmals verwendete Lock-In-Technik erhält man ein nach der Energie differenziertes Spektrum ($dN(E)/dE$). Jedes Element besitzt ein charakteristisches Auger-Spektrum und kann somit anhand von Referenzspektren [75] bis zu einer Konzentration von ca. 0.1 % nachgewiesen werden. Das verwendete Auger-Spektrometer bestand aus einem zylindrischen Analysator mit integrierter Elektronenkanone.

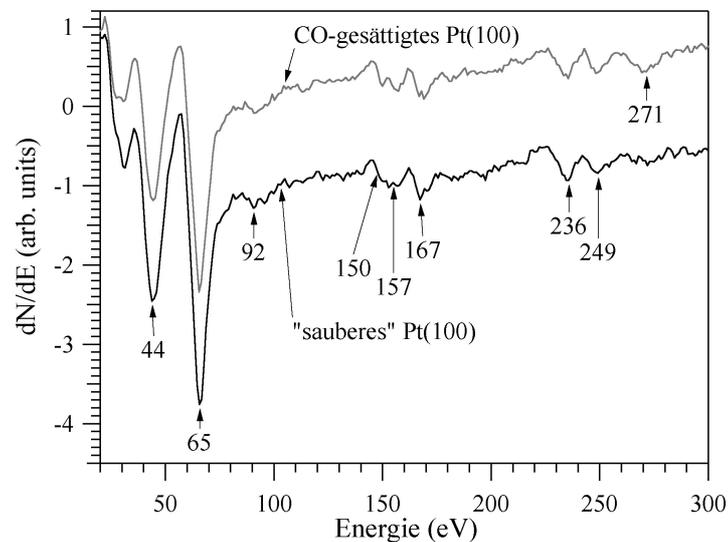


Abb. 11: Auger-Spektrum der „sauberen“ und CO-gesättigten Pt(100)-Oberfläche. Die „saubere“ Oberfläche weist die für Platin charakteristischen Auger-Übergänge auf. Der Auger-Peak bei 271 eV der CO-gesättigten Oberfläche wird durch den Kohlenstoff der adsorbierten CO-Moleküle hervorgerufen.

Die Abb. 11 zeigt die mit dem AES-Instrument aufgenommenen Auger-Spektren einer „sauberen“ sowie CO-gesättigten Pt(100)-Oberfläche. Die Auger-Übergänge werden im Spektrum durch die Lage der Minima gekennzeichnet. Das Spektrum der „sauberen“

Oberfläche weist die für Platin charakteristischen Auger-Peaks auf. Die im Spektrum der „sauberen“ Oberfläche nur undeutlich zu erkennenden Peaks bei 150 eV und 157 eV sind im Spektrum der CO-gesättigten Oberfläche deutlich besser aufgelöst. Die unterschiedliche Auflösung der Peaks ist jedoch nicht oberflächenspezifisch, sondern wird durch die Scan-Geschwindigkeit der Analysator-Spannung und die Integrationszeit des Lock-In's bedingt. Das CO der CO-gesättigten Oberfläche läßt sich durch den dem Kohlenstoff zugehörigen Auger-Peak bei 271 eV nachweisen.

3.2.3 Temperature Desorption Spectroscopy (TDS)

Die „Temperature Desorption Spectroscopy“ (TDS) dient der indirekten Bestimmung von Adsorbatbindungsenergien [50]. Die im Experiment in Abhängigkeit von der Temperatur gemessene Desorptionsrate wird dazu mit einer entsprechenden Theorie korreliert. Kennt man die Anfangsbedeckung des Adsorbats, so kann man eine Aussage über die Adsorbatbindungsenergie treffen. Grundlage der quantitativen Analyse ist die Wigner-Polanyi-Gleichung.

$$r_{des} = v_{(x)} \Theta^x e^{-\frac{\Delta E_{des}^*}{RT}} \quad (9)$$

Die experimentell bestimmte Desorptionsrate (r_{des}) wird hierbei durch den Frequenzfaktor ($v_{(x)}$), die Desorptions-Aktivierungsenergie (ΔE_{des}^*), die Gaskonstante (R), die Proben temperatur (T) und die Bedeckung (Θ^x) bestimmt. Die Parameter $v_{(x)}$ und ΔE_{des}^* werden als bedeckungsunabhängig angenommen. Die Desorptionsordnung (x) wird qualitativ durch die Anzahl der benötigten Bindungsplätze bestimmt. Für CO, welches einen Adsorptionsplatz benötigt, ist folglich $x = 1$. Sauerstoff hingegen benötigt zwei freie Adsorptionsplätze, und daher ist $x = 2$. Desorptionsprozesse erster Ordnung ($x = 1$) werden unter der Annahme einer konstanten Heizrate in erster Näherung durch die Redhead-Gleichung beschrieben.

$$\Delta E_{des}^x = RT_{max} \left(\ln \frac{v_1 T_{max}}{\xi} - 3.64 \right) \quad (10)$$

Die Desorptions-Aktivierungsenergie (ΔE_{des}^*) kann so anhand der Temperatur des Desorptionsmaximums (T_{max}) und der Heizrate (ξ) bestimmt werden.

Im Experiment wird die Probe zunächst mit einer definierten Adsorbatmenge bedeckt und anschließend die Probentemperatur mit einer konstanten Heizrate erhöht. Die desorbierenden Teilchen werden mit einem Massenspektrometer, welches sich in Sichtweite von der Probe befindet, nachgewiesen. Für die Messungen an Pt(100) und Pt(111) wurde die Probe elektrisch geheizt und die Probentemperatur mit einem an der Probenrückseite punktgeschweißten Thermoelement vom Typ K gemessen. Mit einem PID-Controller wurde ein linearer Temperaturanstieg von ca. 4 K/s geregelt. Für die Messungen an Pt(110) wurde die Probe über einer Halogenlampe geheizt und die Probentemperatur wiederum mit einem an der Probenseite befestigten Thermoelement vom Typ K gemessen. Bei einer elektrischen Leistung von ca. 130 W wurde für Temperaturen unterhalb von 600 K eine nahezu konstante Heizrate von ca. 4 K/s erreicht.

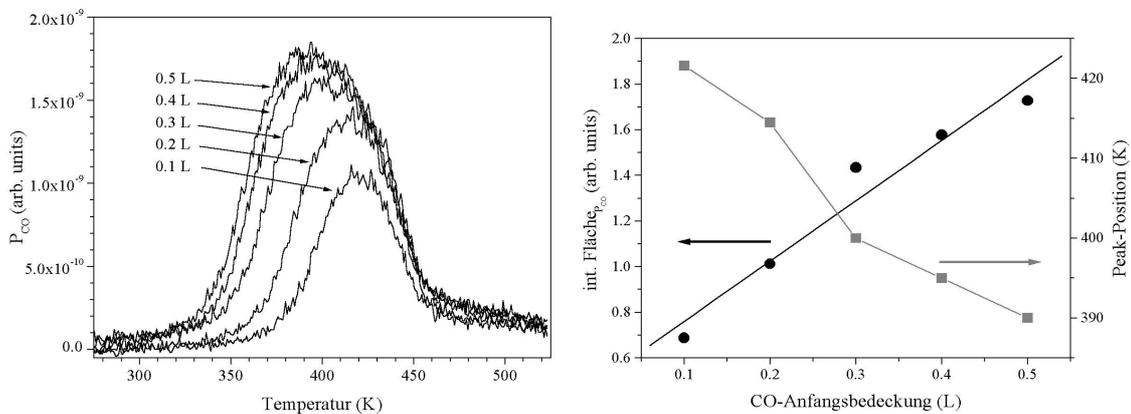


Abb. 12: Links: CO-Desorptionsspektren für unterschiedliche CO-Anfangsbedeckungen auf Pt(111). Das mit steigender Anfangsbedeckung zu niedrigeren Temperaturen schiebende Desorptionsmaximum ist im Widerspruch zur Readhead-Gleichung. Rechts: Integrierte TDS-Fläche und Peak-Position der CO-Desorptionsspektren gegenüber der CO-Anfangsbedeckung. Der ermittelte Nulldurchgang der TDS-Fläche bei 0.49 deutet auf eine CO-Adsorption durch das Restgas hin.

In Abb. 12 links sind die CO-Desorptionsspektren für unterschiedliche CO-Anfangsbedeckungen (1 Langmuir (L) = $1.03 \cdot 10^{-6}$ mbar·s) auf Pt(111) dargestellt. Das gemessene Maximum entspricht der Desorption von „on top“ adsorbiertem CO. Die Desorption von zweifach koordiniertem CO konnte im Rahmen der Auslösung der TD-Spektren nicht beobachtet werden. Abb. 12 rechts stellt die Peak-Position und die integrierte Fläche der TD-Spektren gegenüber der CO-Anfangsbedeckung dar. Der durch eine lineare Anpassung ermittelte Nulldurchgang der integrierten TDS-Fläche bei einer CO-Anfangsbedeckung von 0.49 zeigt, daß es zur CO-Adsorption durch das Restgas in der Kammer kommt, welche in einer quantitativen Analyse berücksichtigt werden muß. Der mit steigender Anfangsbedeckung nahezu lineare Abfall der Peak-Position steht im

Widerspruch zu der CO-Anfangsbedeckung unabhängigen Peak-Position der Redhead-Gleichung. Die Abweichung der Theorie vom Experiment wird durch die Annahme der Beckungsunabhängigkeit der Parameter $v_{(x)}$ und ΔE_{des}^* verursacht. Tatsächlich nimmt die Desorptions-Aktivierungsenergie (ΔE_{des}^*) aufgrund der repulsiven Wechselwirkung der CO-Moleküle für höhere Anfangsbedeckungen ab.

3.3 Optische Abbildungsmethoden

3.3.1 Ellipsomicroscopy for Surface Imaging (EMSI)

Die „Ellipsomicroscopy for Surface Imaging“ (EMSI) beruht auf der Kombination von Ellipsometrie und Abbildungsmethoden. Unter Ellipsometrie versteht man die Untersuchung und die Analyse der Polarisierung von Licht [76]. Erste ellipsometrische Messungen wurden schon im 19. Jh. durchgeführt, wenn auch der Name Ellipsometrie noch keine Verwendung fand [77]. Die quantitative Ellipsometrie wurde Anfang des 20. Jh. mit Hilfe von Modellrechnungen möglich [78]. Mit der Entwicklung von Photozellen, die das menschliche Auge als Detektor ersetzen, sowie mit der rechnergestützten Meßdatenerfassung hat die quantitative Ellipsometrie eine breite Anwendung in Forschung und Industrie gefunden. Sie wird u.a. in der Kontrolle von Schichtwachstumsprozessen [79] und in der Halbleiter-Epitaxie [80] eingesetzt.

Das Ellipsometer mißt die durch die Probe verursachte Änderung der Polarisierung. Als Quelle wird hierbei linear-polarisiertes Licht verwendet. Man unterscheidet zwischen dem photometrischen Ellipsometer und dem Null-Ellipsometer. Letzteres verwendet einen Kompensator, der die durch die Probe verursachte Phasenverschiebung „kompensiert“ und wieder linear-polarisiertes Licht erzeugt. Ein darauf folgender Linearpolarisator, auch Analysator genannt, wird so orientiert, daß die im Detektor gemessene Intensität minimal ist. Der Einsatz von photometrischen Ellipsometern wurde durch die Entwicklung von Detektoren mit einem linearen Zusammenhang zwischen dem Detektorsignal und der Lichtintensität ermöglicht. Dabei wird auf den Kompensator verzichtet und die Lichtintensität in Abhängigkeit von der Analysator- oder der Polarisator-Stellung aufgezeichnet. Da Linearpolarisatoren über große Bereiche keinerlei Wellenlängenabhängigkeit aufweisen, kann mit einem photometrischen Ellipsometer auch spektroskopische Ellipsometrie betrieben werden.

Anhand der mit dem Ellipsometer gemessenen Änderung der Polarisierung können Rückschlüsse auf die Materialeigenschaften der Oberfläche gezogen werden. Grundlage

der quantitativen Analyse sind die Fresnel-Gleichungen, wobei an dieser Stelle nur die Reflexion von Licht behandelt werden soll. Diese wird für homogene isotrope Medien durch zwei senkrecht zueinander orientierte Eigenachsen beschrieben, deren Orientierung in der Oberfläche durch die Einfallsebene bestimmt wird. Die in der Regel komplexen Reflexionskoeffizienten werden parallel bzw. senkrecht zur Einfallsebene mit r_p bzw. r_s bezeichnet. Das Ellipsometer bestimmt für ein solches System das Verhältnis zwischen r_p und r_s , welches oftmals durch die ellipsometrischen Größen Ψ und Δ ausgedrückt wird.

$$\frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi e^{i\Delta}. \quad (11)$$

Die Fresnel-Gleichungen für r_p und r_s lauten:

$$r_p = \frac{n_2 \cos \theta_1 - n_1 \cos \theta_2}{n_2 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_2}, \quad (12)$$

$$r_s = \frac{n_1 \cos \theta_1 - n_2 \cos \theta_2}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2}.$$

n_1 und n_2 sind die optischen Konstanten der Medien 1 und 2. Θ_1 und Θ_2 sind der Einfallswinkel und der Transmissionswinkel relativ zur Oberflächennormalen. n_1 , n_2 , Θ_1 und Θ_2 hängen über das Snelli'sche Gesetz zusammen:

$$n_1 \sin \Theta_1 = n_2 \sin \Theta_2. \quad (13)$$

Besitzt der zu untersuchende Festkörper nur eine Grenzfläche, so läßt sich anhand von Ψ und Δ dessen optische Konstante berechnen. Oftmals ist die Annahme einer einzelnen Grenzfläche jedoch nicht ausreichend, und es muß ein Mehrschichtsystem berücksichtigt werden. Ellipsometrische Messungen z.B., die Ende des 19. Jh. an Wasseroberflächen unter verschiedenen Einfallswinkeln durchgeführt wurden, ließen sich unter der Annahme von nur einer Grenzfläche nicht ausreichend genau simulieren. Eine Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen erreichten Rayleigh und Drude erst durch die Annahme von Oberflächenschichten [81-83]. Rayleigh schreibt dazu: „...having proved that the superficial viscosity of water was due to greasy contamination whose thickness might be much less than one millionth of a millimeter, I too hastily concluded that films of such extraordinary tenuity were unlikely to be of optical importance.“

Ellipsometrie ist keine ausschließlich oberflächenempfindliche Methode, da die Ausdringtiefe von sichtbarem Licht für dielektrische Materialien wie Glas nahezu unendlich und für Metalle immerhin größer als 100 nm ist. Aufgrund der sehr hohen Meßgenauigkeit können Änderungen im Submonolagenbereich jedoch aufgelöst werden. Diese hohe Auflösung erlaubt es, minimale Veränderungen einer Oberfläche, wie sie z.B. durch die Adsorption von Gasen hervorgerufen werden, festzustellen. In erster Näherung lassen sich diese Änderungen durch die Annahme einer homogen isotropen Oberflächenschicht simulieren. Das Schichtsystem besteht mit dem Übergang von Luft (Vakuum) zur Schicht und dem von der Schicht zum Substrat aus insgesamt zwei Grenzflächen. Das Ellipsometer mißt in diesem Fall das Verhältnis der beiden Reflexionskoeffizienten für das zusammengesetzte System (r^{1-3}).

$$\begin{aligned} \tan \Psi e^{i\Delta} &= \frac{r_p^{1-3}}{r_s^{1-3}}, \\ r_p^{1-3} &= \frac{r_p^{1,2} + r_p^{2,3} e^{-i2\gamma}}{1 + r_p^{1,2} r_p^{2,3} e^{-i2\gamma}}, \\ r_s^{1-3} &= \frac{r_s^{1,2} + r_s^{2,3} e^{-i2\gamma}}{1 + r_s^{1,2} r_s^{2,3} e^{-i2\gamma}}, \\ \gamma &= 2\pi \frac{d}{\lambda} n_2 \cos \Theta_2. \end{aligned} \tag{14}$$

$r^{1,2}$ und $r^{2,3}$ sind jeweils die zur Grenzfläche zwischen n_1 und n_2 bzw. n_2 und n_3 gehörenden Fresnelschen Reflexionskoeffizienten. d und λ bezeichnen die Dicke der Oberflächenschicht und die Wellenlänge der Lichtquelle. Für die durch Adsorbate hervorgerufenen Oberflächenschichten gelten in erster Näherung die Drude-Gleichungen.

$$\begin{aligned} \Psi - \Psi_0 &\equiv \delta\Psi = B\Theta, \\ \Delta - \Delta_0 &\equiv \delta\Delta = C\Theta. \end{aligned} \tag{15}$$

Die Änderung von Ψ und Δ gegenüber der sauberen Oberfläche (Ψ_0, Δ_0) ist demnach proportional zur Adsorbatbedeckung (Θ). Die Werte B und C sind abhängig von der Wellenlänge des einfallenden Lichts, dem Einfallswinkel und von den optischen Konstanten der Probe sowie der Schicht. Für einen unveränderten experimentellen Aufbau können B und C über die Sättigungsbedeckung des Adsorbats (Θ^s) bestimmt werden. Ein quantitativer Vergleich zwischen der Adsorbatbedeckung und den Größen $\delta\Psi$ und $\delta\Delta$ wurde für Sauerstoff auf Eisen und Nickel durchgeführt [84]. Für die mit Hilfe der „Nuclear Reaction Analysis“ ermittelten Adsorbatbedeckung wurde in Übereinstimmung

mit den Drude-Gleichungen ein nahezu linearer Zusammenhang mit dem mit einem Ellipsometer gemessenen $\delta\Delta$ gefunden. Die Änderung von $\delta\Psi$ war hierbei unterhalb der Auflösungsgrenze des eingesetzten Ellipsometers, und folglich $B = 0$. Ellipsometrische Adsorptionsmessungen von CO und O₂ wurden u.a. auch an Ag, Cu und Pd durchgeführt [85-89]. Die Werte von $\delta\Delta$ für die gesättigte Oberfläche schwankten hierbei zwischen 0.4° und 0.8°.

Eine Weiterentwicklung der herkömmlichen Ellipsometrie ist die orts aufgelöste Ellipsometrie, von der es zwei verschiedene Varianten gibt. Bei der ersten wird die Oberfläche mit einem fokussierten Lichtstrahl gerastert [90, 91]. Bei der zweiten wird ein aufgeweiteter paralleler Lichtstrahl eingesetzt und die Oberfläche mit einer Linse auf eine CCD-Kamera abgebildet [17, 92-94]. Durch den schrägen Einfall des Lichts und den dadurch eingeschränkten Arbeitsabstand zwischen Linse und Probe ist das laterale Auflösungsvermögen auf ca. 5 μm beugungsbegrenzt. Eine deutliche Verbesserung wurde in diesem Jahr durch ein ellipsometrisches Lichtmikroskop erreicht, welches eine laterale Auflösung unterhalb von 1 μm besitzt [95]. Im erweiterten Sinne waren auch schon die ersten Ellipsometer, bei denen das Auge des Experimentators als Detektor diente, abbildende Ellipsometer. Hierbei wurde mit einem Okular die Oberfläche auf die Netzhaut abgebildet, um eventuelle Verunreinigungen der Oberfläche festzustellen und somit ein besseres Nullen des Ellipsometers zu erreichen [96]. Die Namengebung der abbildenden Ellipsometer reicht vom Spatially Resolved Ellipsometer (SRE) über Microscopic Imaging Ellipsometer bis hin zur Dynamic Imaging Microellipsometry (DIM). Tendenziell haben sich die Namen „Microellipsometry“ und „Ellipsomicroscopy“ herauskristallisiert, wobei die Wortreihenfolge den experimentellen Schwerpunkt bestimmt.

Bei orts aufgelösten Methoden wie DIM steht folglich die Ellipsometrie und somit das laterale Abbild der Größe r_p/r_s im Vordergrund. Experimentell wird dafür die Detektorintensität in Abhängigkeit der Stellung der optischen Elemente aufgezeichnet. Die Datenerfassung eines einzelnen Meßwertes wird dadurch auf mehrere Sekunden beschränkt, weshalb diese Methode hauptsächlich bei zeitlich konstanten Oberflächen eingesetzt wird. EMSI wurde hingegen speziell für die Abbildung von Adsorbatmustern entwickelt, die sich mit Geschwindigkeiten von bis zu 0.25 mm/s [97] fortpflanzen können. Da eine Adsorbatfront bei einer Auflösung von ca. 10 μm zwei CCD-Pixel in weniger als 40 ms durchläuft, mußte auf eine quantitative Bestimmung der Größen r_p/r_s verzichtet werden. Durch die Fixierung der optischen Komponenten und die Detektion der Oberflächen-

zustandsänderung in Form einer Intensitätsänderung wird die Datenerfassung allein durch die Spezifikationen des Videosystems begrenzt.

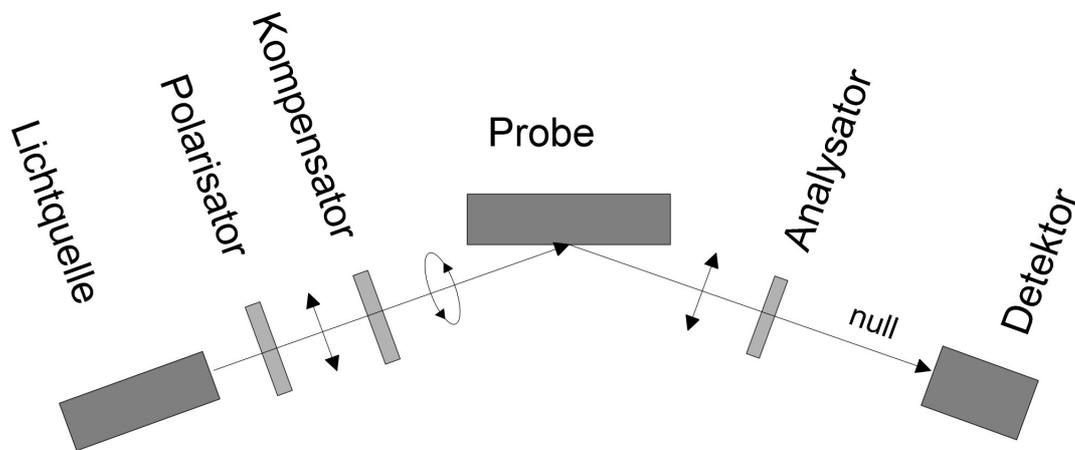


Abb. 13: Aufbau eines Null-Ellipsometers. Mit Hilfe des Polarisators und des Kompensators erhält das Licht eine definierte Ellipsizität. Die Polarisation des reflektierten Lichts wird mit dem Analysator untersucht. Aus den Stellungen der optischen Komponenten und der im Detektor gemessenen Intensität lassen sich die optischen Eigenschaften der Oberfläche bestimmen.

Der Aufbau des EMSI-Instruments ist dem des DIM-Instruments sehr ähnlich. Beide basieren auf dem Aufbau eines Null-Ellipsometers in der PCSA-Konfiguration (s. Abb. 13). Von der Lichtquelle aus passiert das Licht zunächst einen Linearpolarisator, den Polarisator. Der anschließende Kompensator erzeugt elliptisch polarisiertes Licht. Das von der Probe reflektierte Licht passiert einen weiteren Linearpolarisator, den Analysator. Das Verhältnis der im Detektor gemessenen Intensität (I) und der Intensität der Lichtquelle (I_0) wird durch die Orientierung der optischen Komponenten (P , C , A) und die Reflektionskoeffizienten r_p und r_s bestimmt.

$$\frac{I}{I_0} = \eta = \left(\frac{r_p \cos A (\cos C \cos(P - C) + i \sin C \sin(P - C)) + r_s \sin A (\sin C \cos(P - C) - i \cos C \sin(P - C))}{r_p \cos A (\cos C \cos(P - C) + i \sin C \sin(P - C)) + r_s \sin A (\sin C \cos(P - C) - i \cos C \sin(P - C))} \right)^2. \quad (16)$$

P und A beschreiben den Winkel zwischen der Transmissionsachse des Polarisators bzw. des Analysators und der Einfallsebene. C mißt den Winkel der „schnellen Achse“ des Kompensators zur Einfallsebene. Alle Winkel werden gegen den Uhrzeigersinn gemessen, wenn man in den Lichtstrahl schaut. Unter dem Nullen des Instruments versteht man das Orientieren der optischen Komponenten, bis die im Detektor gemessene Intensität minimal ist. Dazu werden beim EMSI-Instrument der Polarisator und Analysator verwendet, deren Stellungen für das „genullte“ Instrument werden mit P_0 und A_0 bezeichnet werden.

Die Empfindlichkeit von EMSI wird durch den für zwei strukturell verschiedene Oberflächenpunkte gemessenen Intensitätsunterschied bestimmt. Sie läßt sich durch die Kontrastfunktion (K) quantifizieren:

$$K = \frac{I_b - I_a}{I_b + I_a}. \quad (17)$$

Anders als bei der von Hecht [98] definierten Kontrastfunktion (K) wurde hierbei bewußt auf den Betrag von $(I_b - I_a)$ verzichtet, um anhand des Vorzeichens festzustellen, welches der beiden Intensitäten im Bild heller erscheint. Der Kontrast ist immer dann extremal ($K = \pm 1$), wenn eine der beiden Intensitäten (I_a oder I_b) gleich Null ist. Nach Gl. (16) ist der Kontrast unabhängig von der Intensität der Lichtquelle und wird allein durch den Faktor η bestimmt:

$$K = \frac{\eta_b - \eta_a}{\eta_b + \eta_a}. \quad (18)$$

Der Kontrast ist demnach immer dann extremal, wenn das Instrument für eine der beiden entsprechenden Oberflächenzustände genullt wurde. Die Empfindlichkeit des Instruments wäre somit unbegrenzt, d.h., es könnten strukturell beliebig kleine Unterschiede in der Oberfläche aufgelöst werden. Tatsächlich verhalten sich die verwendeten optischen Komponenten nur in erster Näherung wie die für Gl. (16) angenommenen. Der Polarisator und Analysator z.B. absorbieren das Licht senkrecht zur Transmissionsachse nicht zu 100 %. Ihre Qualität wird durch den Extinktionskoeffizienten angegeben, der das Verhältnis der transmittierten Intensität senkrecht und parallel zur Transmissionsachse des Polarisators angibt. Der Kompensator ist im Querschnitt meßbar inhomogen. Seine Qualität läßt sich hingegen nur schlecht in Zahlen ausdrücken. Das „reale“ Verhalten der optischen Komponenten wurde in der Literatur durch verschiedenste Ansätze berücksichtigt [99-102]. Sie sind jedoch meist auf die jeweils verwendeten Komponenten zugeschnitten und erfordern einen hohen rechnerischen Aufwand. Um die reale Empfindlichkeit des Instruments zu quantifizieren, wird hier deshalb ein vereinfachter Ansatz gemacht. Dabei wird die Tatsache verwendet, daß durch die „realen“ Eigenschaften der optischen Komponenten die Intensität im Detektor nicht vollständig genullt werden kann. Die in einem Pixel gemessene Intensität (I') wird somit wie folgt definiert:

$$I' = I_0(\eta + c). \quad (19)$$

Sie setzt sich zusammen aus der Intensität der Lichtquelle (I_0), der in Gl. (16) eingeführten Größe η und einer positiven Konstante c . Letztere ist einem Offset gleichzusetzen, der durch die „realen“ Eigenschaften der optischen Komponenten verursacht wird. Gl. (19) basiert auf der Annahme, daß der Wert von c unabhängig von r_p und r_s sowie der Orientierung der optischen Komponenten ist, was sich im Rahmen der beobachteten Musterbildung als zutreffend erwies. Ersetzt man in Gl. (17) I durch I' , so erhält man:

$$K = \frac{\eta_b - \eta_a}{\eta_b + \eta_a + 2c}. \quad (20)$$

Die Kontrastfunktion, und damit die Empfindlichkeit von EMSI, hängt nun maßgeblich ab vom Einfallswinkel (θ), der Kompensator-Orientierung (C), der Stellung des Polarisators und Analysators (P und A) und dem instrumentell bedingten Parameter c .

Der optimale Kompensator-Winkel (C) läßt sich am Beispiel einer reaktiven und einer CO-vergifteten Pt(110)-Oberfläche bestimmen, deren ellipsometrischen Größen mit a bzw. b indiziert wurden. Die Werte von Ψ_a und Δ_a sowie Ψ_b und Δ_b betragen bei einer Proben-temperatur von 448 K 34.7° und 117.8° sowie 34.8° und 117.6° (s. Abb. 28). $|r_s|^2$ wurde dem unter dem Pseudo-Brewster-Winkel (s. unten) gemessenen Wert von 0.94 gleichgesetzt. Die Null-Position der Instruments für Kompensator-Orientierungen zwischen -45° und 45° wurde mit Hilfe eines numerischen Lösungsalgorithmus von Gl. (16) bestimmt. Die ermittelten Polarisator- und Analysator-Stellungen und deren relativer Unterschied $dP_0 = P_{0,b} - P_{0,a}$ und $dA_0 = A_{0,b} - A_{0,a}$ wurden gegen die Kompensator-Orientierung aufgetragen (s. Abb. 14). Zusätzlich wurde die Kontrastfunktion (K) für ein bzgl. Ψ_a und Δ_a genulltes Instrument mit $c = 7.7 \cdot 10^{-6}$ (s. übernächsten Abschnitt) berechnet.

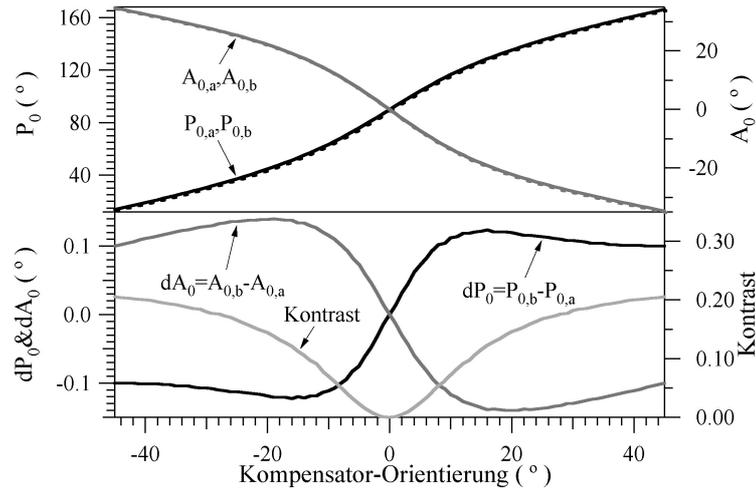


Abb. 14: Oben: Null-Positionen des Polaristators und Analysators für zwei verschiedene Oberflächenzustände in Abhängigkeit von der Kompensator-Orientierung. Unten: Differenz der Null-Positionen und der daraus resultierende Kontrast in Abhängigkeit von der Kompensator-Orientierung. Der Kontrast ist für eine Kompensator-Orientierung von $\pm 45^\circ$ maximal.

Charakteristisch ist der Nulldurchgang von dP_0 und dA_0 für eine Kompensator-Orientierung von 0° . Unter diesem Winkel stehen die Hauptachsen der Kompensators und der Probe parallel zueinander. Ein Nullen der Intensität ist nur möglich, wenn die Transmissionsachse des Polarisators parallel zu einer der Hauptachsen gestellt wird. Da die Polarisation nun weder vom Kompensator noch von der Probe verändert wird, ist das reflektierte Licht wiederum linear-polarisiert. Um die Intensität zu minimieren, wird die Transmissionsachse des Analysators senkrecht zur Polarisationsrichtung gestellt. Die Kurven dP_0 und dA_0 sind um den Nullpunkt spiegelsymmetrisch und besitzen einen Extremwert bei ca. $\pm 20^\circ$ bzw. $\pm 15^\circ$. Entsprechend dem Nulldurchgang von dP_0 und dA_0 bei $C = 0^\circ$ ist auch $K = 0$. Die Kontrastfunktion ist spiegelsymmetrisch bzgl. der $C = 0^\circ$ -Senkrechten und erreicht ihr Maximum bei $C = \pm 45^\circ$. Das heißt, obwohl die Maxima von dP_0 und dA_0 bei $\pm 15^\circ$ und $\pm 20^\circ$ liegen, ist die Empfindlichkeit von EMSI (K) erst bei $\pm 45^\circ$ maximal.

Neben der Kompensator-Orientierung wird der Kontrast maßgeblich durch die Polarisator- und Analysator-Stellung beeinflusst. Für jede der optimalen Kompensator-Orientierungen gibt es jeweils zwei Nullösungen für das Ellipsometer.

$$\begin{aligned}
 C = -45 &\Rightarrow \begin{cases} P_0 = \frac{\Delta - 90}{2} & \& A_0 = \Psi \\ P_0 = \frac{\Delta + 90}{2} & \& A_0 = -\Psi \end{cases}, \\
 C = 45 &\Rightarrow \begin{cases} P_0 = -\frac{\Delta + 90}{2} & \& A_0 = \Psi \\ P_0 = -\frac{\Delta - 90}{2} & \& A_0 = -\Psi \end{cases}.
 \end{aligned} \tag{21}$$

Jeder Lösung wird formal eine Zone zugeordnet, woraus sich insgesamt vier Zonen ergeben. Die folgende Diskussion wird sich allein auf die erste Zone ($C = -45^\circ$, $P_0 = (\Delta - 90)/2$ und $A_0 = \Psi$) beschränken. Ersetzt man r_p in Gl. (16) durch Ψ und Δ mit Hilfe von Gl. (11), so erhält man für $C = -45^\circ$:

$$\eta(P, A) = \frac{|r_s|^2}{2 \cos^2 A_0} \left(\sin^2(A - \Psi) + \sin 2A \sin 2A_0 \sin^2 \left(P - \frac{(\Delta - 90)}{2} \right) \right). \tag{22}$$

Ersetzt man die Größe η in der Kontrastfunktion (K) (s. Gl. (20)) durch Gl. (22) und verwendet die experimentell ermittelten Ψ und Δ der CO-vergifteten und der reaktiven Oberfläche sowie einem Instrument-Parameter $c = 7.7 \cdot 10^{-6}$, so läßt sich der Bildkontrast bzgl. der Polarisator- und der Analysator-Stellung darstellen (s. Abb. 15).

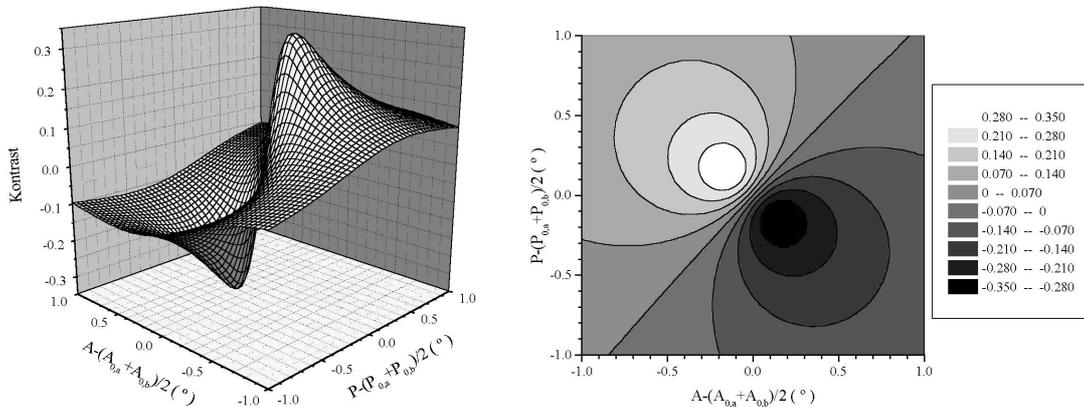


Abb. 15: Kontrast in Abhängigkeit von der Polarisator- und Analysator-Stellung; Links: Darstellung als Gitteroberfläche; Rechts: Darstellung in Form von Konturlinien. Die Lage der Extremwerte wird durch den Unterschied zwischen den Reflektionskoeffizienten der CO-vergifteten und reaktiven Oberfläche bestimmt. Die Absolutwerte des Kontrastmaximums und -minimums sind identisch. Das Vorzeichen der Kontrastwerte bestimmt, welche der beiden Oberflächenzustände hell oder dunkel erscheint.

Die Polarisator- und Analysator-Stellungen sind bzgl. des Mittelpunkts von $P_{0,a}$, $A_{0,a}$ und $P_{0,b}$, $A_{0,b}$ dargestellt ($P' = P - (P_{0,a} + P_{0,b})/2$, $A' = A - (A_{0,a} + A_{0,b})/2$). Die Stellungen für $K = 0$ bilden eine Gerade, die das Gebiet mit negativem K von dem mit positivem K trennt.

Hierbei bedeutet ein positives K , daß die CO-vergiftete Oberfläche gegenüber der reaktiven Oberfläche heller erscheint. Für negatives K hingegen ist die CO-vergiftete Oberfläche dunkler als die reaktive Oberfläche. Die Lage der Extremwerte wurde durch ein numerisches Verfahren bestimmt. Sie liegen bei $P' = 0.148^\circ$, $A' = -0.148^\circ$ für positiven Kontrast und $P' = -0.148^\circ$, $A' = 0.148^\circ$ für negativen Kontrast. Der maximal erreichbare Kontrast hängt vom untersuchten System ab und wird durch den Unterschied $d\Delta = \Delta_b - \Delta_a$ und $d\Psi = \Psi_b - \Psi_a$ der beiden Oberflächenzustände bestimmt.

Für Systeme wie die CO-Oxidation auf Platin, bei denen der Unterschied der ellipso-metrischen Größen nahe der Auflösungsgrenze von EMSI liegt, wird der maximal erreichbare Kontrast maßgeblich durch den Instrument-Parameter c bestimmt. Abb. 16 zeigt die Abhängigkeit der optimalen Polarisator- und Analysator-Stellungen und den damit maximal erreichbaren Kontrast in Abhängigkeit vom Instrument-Parameter c .

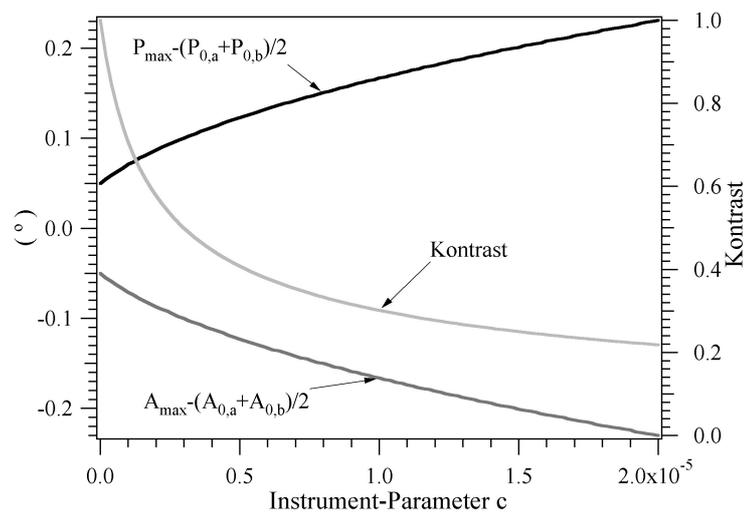


Abb. 16: Das Kontrastmaximum und die entsprechenden Analysator- und Polarisator-Stellungen in Abhängigkeit vom Instrument-Parameter (c). Die Qualität der verwendeten optischen Komponenten bestimmt somit maßgeblich den maximal erreichbaren Kontrast.

Als Grundlage für die Berechnungen wurden wiederum die Ψ - und Δ -Werte der reaktiven und der CO-vergifteten Oberfläche verwendet. Die optimalen Positionen des Polarisators und Analysators wurde mit dem zuvor eingesetzten numerischen Verfahren berechnet. Dargestellt sind nur die für maximalen positiven Kontrast ermittelten Polarisator- und Analysator-Stellungen. Die Positionen für den inversen Kontrast sind bis auf das Vorzeichen mit denen in Abb. 16 identisch. Für $c = 0$ erreicht der Kontrast seinen absoluten Extremwert ($K = \pm 1$). Das Vorzeichen von K wird hierbei durch die Polarisator- und Analysator-Stellung bestimmt. Für $P = P_{0,a}$ und $A = A_{0,a}$ ist $K = 1$, während für $P = P_{0,b}$ und $A = A_{0,b}$ $K = -1$ ist. Diese Lösungen entsprechen dem zuvor diskutierten idealen

EMSI-Instrument. Der tatsächliche Wert des Instrument-Parameters läßt sich durch die sog. „method of swing“ bestimmen [103]. Dazu wird das Instrument für einen beliebigen Oberflächenzustand genullt und darauf die Intensität über die Variation des Polarisators oder des Analysators aufgezeichnet. Hält man den Analysator konstant und variiert die Polarisator-Stellung um P_0 , so ergibt sich:

$$I(P) = I_0 \left(2|r_s|^2 \sin^2 A_0 \sin(P - P_0)^2 + c \right) \quad (23)$$

Nimmt man wiederum $r_s = 0.94$ an, so können mit Hilfe der Meßwerte und einer numerischen Anpassung die Parameter I_0 und c in Gl. (23) bestimmt werden (s. Abb. 17).

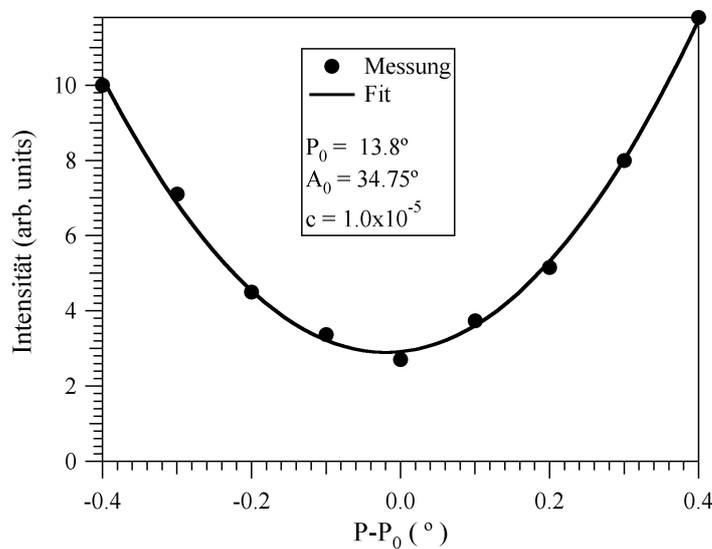


Abb. 17: Gemessene Intensität für die Variation der Polarisator-Stellung um seine zuvor ermittelte Nullposition. Der Instrument-Parameter c wurde durch eine Anpassung von Gl. (23) an die Meßwerte bestimmt.

Die Polarisator-Stellung wurde mit einem Präzisionspositionierer in Abständen von 0.1° variiert. Gleichzeitig wurde das Signal der CCD-Kamera auf einem Meßrechner mit einem zwischengeschalteten Bild-Integrator aufgezeichnet. Versuche mit Linearpolarisatoren und Kompensatoren unterschiedlichster Bauart zeigten, daß bei der Verwendung von Glan-Thompson-Prismen als Polarisator und Analysator der Instrument-Parameter c durch die optische Qualität des Kompensators bestimmt wird. Versuche mit verschiedenen Typen von Kompensatoren ergaben für einen Fresnel-Rhombus (Halle Optics), einen Polymer-Kompensator (Meadowlark Optics) und einen Quarz-Kompensator (Halle Optics) jeweils Werte von $3.6 \cdot 10^{-6}$, $7.7 \cdot 10^{-6}$ und $1.0 \cdot 10^{-5}$. Der Fresnel-Rhombus

wurde aufgrund des Strahlenversatzes nicht eingesetzt und anstelle dessen der Polymer-Kompensator für sämtliche Messungen verwendet.

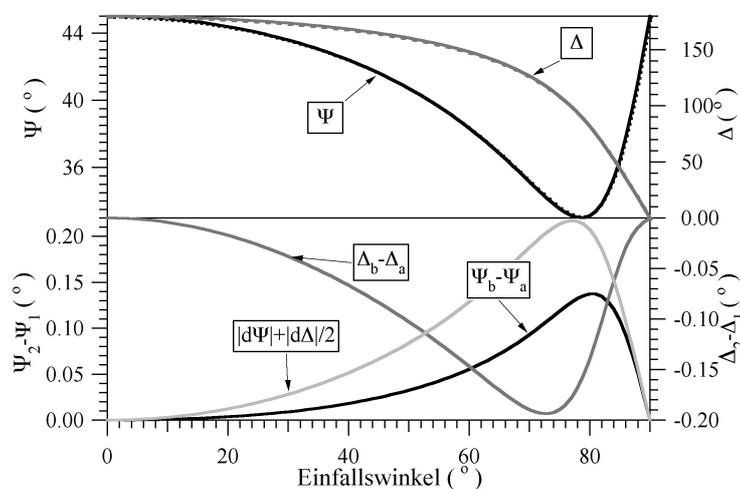


Abb. 18: Simulation der ellipsometrischen Größen Ψ und Δ für eine CO-vergiftete und eine reaktive Oberfläche in Abhängigkeit vom Einfallswinkel. Die Kontrastfunktion wird maßgeblich durch die $|d\Psi|+|d\Delta|/2$ -Kurve bestimmt und ist demnach bei einem Einfallswinkel von ca. 79° maximal.

Der optimale Einfallswinkel befindet sich beim sogenannten Pseudo-Brewster-Winkel [104, 105], was in Abb. 18 anhand einer auf dem Einschichtmodell (s. Gl. (14)) beruhenden Simulation veranschaulicht wurde. Als Substrat wurde Platin mit den gemessenen optischen Konstanten $n = 1.95 + i 4.42$ für Pt(110) verwendet. Für die Adsorbate wurde eine Schichtdicke von 5 \AA angenommen. Die optischen Konstanten der Schichten ($n_1 = 1.5 + i 1.8$ und $n_1 = 1.5 + i 1.2$) wurden so angepaßt, daß sie den experimentell ermittelten Werten $\Psi_b - \Psi_a = -0.1^\circ$ und $\Delta_b - \Delta_a = 0.2^\circ$ in etwa entsprechen. Neben den Ψ - und Δ -Werten wurden zusätzlich die Werte $d\Psi = \Psi_b - \Psi_a$ und $d\Delta = \Delta_b - \Delta_a$ über dem Einfallswinkel aufgetragen. Die Summe von $d\Psi$ und $d\Delta/2$ gibt qualitativ die Empfindlichkeit von EMSI wieder. Dabei wurde der Wert von $d\Delta$ halbiert, da er nur zur Hälfte in die Polarisator-Stellung eingeht (s. Gl. (21)). Das Maximum dieser Kurve liegt mit ca. 77° in der Nähe des Pseudo-Brewster-Winkels, der sich für Pt(110) bei ca. 79° befindet.

Zusammenfassend wurde ein optimaler Bildkontrast bei einem Einfallswinkel von ca. 77° und einem Polymer-Kompensator mit einer Orientierung von $\pm 45^\circ$ ermittelt. Die Polarisator- und Analysator-Stellungen für maximalen Kontrast werden durch das untersuchte System bestimmt und lassen sich bei Kenntnis der ellipsometrischen Größen Ψ

und Δ sowie r_s durch eine numerische Lösung der Gl. (20) und Gl. (22) berechnen. Den schematischen Aufbau des EMSI-Instruments zeigt Abb. 19.

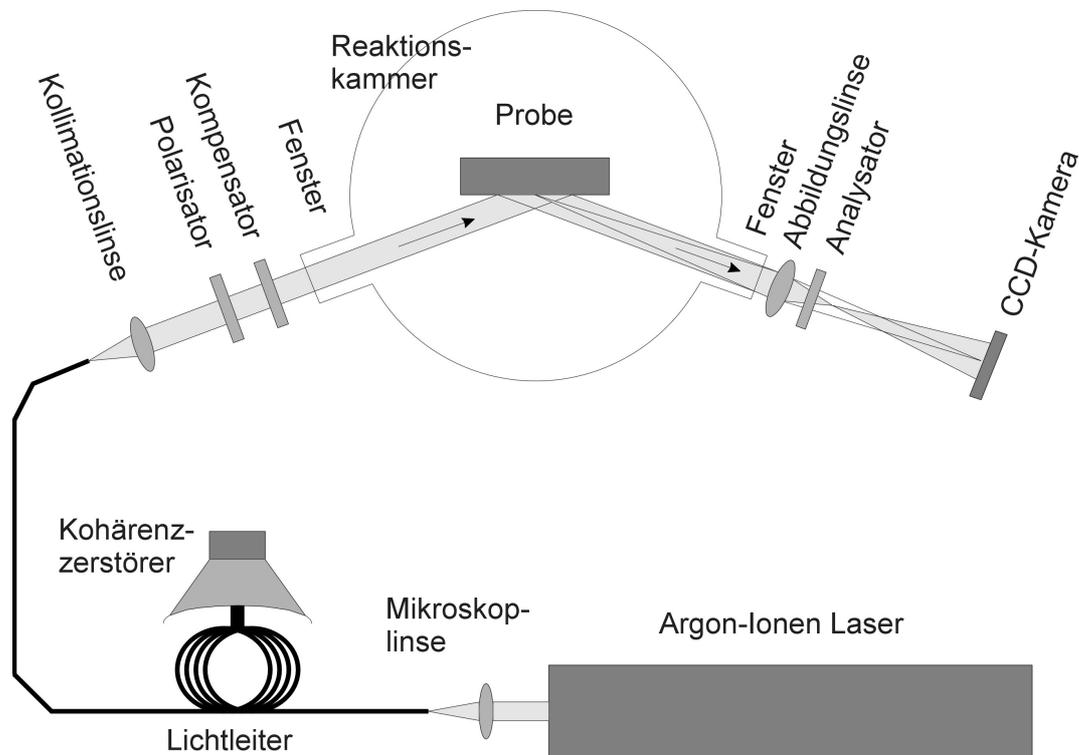


Abb. 19: Schematischer Aufbau des EMSI-Instruments für Messungen an der Reaktionskammer. Als Lichtquelle wird ein Argon-Ionen Laser verwendet. Die Probenoberfläche wird mit Hilfe der Abbildungslinse auf die CCD-Kamera abgebildet.

Als Lichtquelle wird die 514 nm-Linie eines Argon-Ionen-Laser mit einer Ausgangsleistung von ca. 1 W verwendet. Ein sog. Kohärenzzerstörer unterdrückt die Bildung von Laserspeckeln. Dazu wird der Lichtstrahl mit einem Mikroskopobjektiv in einen multimoden Lichtleiter mit einem Kerndurchmesser von 100 μm fokussiert. Ein Teil des Lichtleiters ist in ca. 10 Windungen mit jeweils einem Durchmesser von 10 cm gelegt, die von einem Lautsprecher mit einer Frequenz von ungefähr 100 Hz geschüttelt werden. Eine Kollimationslinse ($f = 50 \text{ mm}$) am anderen Ende des Lichtleiters produziert einen nahezu parallelen Lichtstrahl mit einer Divergenz von 0.05° . Eine Lochblende beschränkt den Strahldurchmesser auf ca. 3 mm. Die Intensität des so produzierten Lichtstrahls schwankt innerhalb seines Profils um weniger als 5 %. Zu einer Unterdrückung der Laserspeckeln kommt es aufgrund der gegenüber der Lautsprecherfrequenz relativ hohen Integrationszeit der CCD-Kamera von etwa 40 ms.

Die Reaktionskammer ist mit zwei spannungsarmen Fenstern ausgestattet, um die Änderung der Polarisation durch Spannungsdoppelbrechung zu minimieren. Der Aufbau

der Reaktionskammer beschränkt den Einfallswinkel auf die Probe auf maximal 73° . Dieser Wert liegt zwar unterhalb des optimalen Einfallswinkels von 77° . Die dadurch verursachte Verringerung des Bildkontrastes beträgt jedoch nur ca. 5 %.

Die Abbildung der Oberfläche auf die CCD-Kamera wird durch eine vor den Analysator gestellte Linse erreicht. Der Arbeitsabstand von der Abbildungslinse zur Probe wird durch das UHV-Fenster beschränkt. Die minimale Brennweite der Abbildungslinse beträgt dadurch ca. 100 mm, was aufgrund der Beugungsbedingung bei einer Apertur von ungefähr 0.1 eine laterale Auflösung der Oberfläche von $10\ \mu\text{m}$ ergibt. Die verwendete Schwarzweiß-CCD-Kamera hat eine Empfindlichkeit von ca. 0.12 Lux. Der Bildkontrast konnte durch den Einsatz eines mit einem elektronischen Bildverarbeitungssystem (Hamamatsu Argus) durchgeführten Hintergrundabzugsverfahren verstärkt werden. Dabei wurde ein zuvor gespeichertes Bild von den darauf folgenden Bildern abgezogen. Die daraus resultierenden Bilder wurden auf S-VHS-Videoband aufgenommen und anschließend mit einer Workstation digitalisiert.

Um den optimalen Kontrast für die Aufnahmen der Musterbildung zu erreichen, wurde die Probe zunächst in einen stabilen Oberflächenzustand, z.B. reaktiv, gebracht. Sodann wurde das Instrument genullt und anschließend die Laserintensität eingestellt, so daß die Oberfläche im Kamerabild gerade noch zu erkennen war. Die in der Regel benötigte Laserleistung von 600 mW entspricht hinter der Kollimationslinse einer Lichtleistung von $0.75\ \text{mW}/\text{mm}^2$. Anschließend wurde das CO/O₂-Verhältnis erhöht, bis die Entwicklung von Adsorbatmustern zu beobachten war. Der Bildkontrast wurde sodann durch Drehen am Polarisator und Analysator optimiert. Anschließend wurde das CO/O₂-Verhältnis wieder erniedrigt, bis die Oberfläche wieder stabil reaktiv war. Das nun aufgenommene Bild wurde als Hintergrundbild im Bildverarbeitungssystem gespeichert und von den darauf folgenden Bildern elektronisch abgezogen. Abschließend wurden die für das Experiment benötigten Reaktionsparameter eingestellt und die Veränderungen der Oberfläche, insbesondere die Bildung von Adsorbatmustern, mit dem Videorecorder aufgezeichnet.

3.3.2 Reflection Anisotropy Microscopy (RAM)

Die Reflection Anisotropy Microscopy (RAM) ist eine Abbildungsmethode, welche die Reflexionsanisotropie des abzubildenden Objekts ausnutzt. Die ersten Messungen zur Reflexionsanisotropie wurde mit einem Ellipsometer unter beinahe senkrechtem Einfallswinkel durchgeführt [106]. Die Verwendung eines Photoelastic Modulators (PEM) anstelle

des Kompensators ermöglichte die Reflectance Anisotropy Spectroscopy (RAS), die u.a. auch Reflectance Difference Spectroscopy (RDS) genannt wird [107]. RAS hat in den letzten Jahren eine breite Anwendungen in der Halbleiter-Epitaxie [80], der Oberflächencharakterisierung [108, 109] und der Untersuchung von Oberflächenzuständen [110-112] gefunden. Mit RAM wurde erstmals die Reflexionsanisotropie einer Oberfläche räumlich aufgelöst [113].

Für eine optisch isotrope Grenzfläche, deren Reflexionseigenschaften vollständig durch die Fresnel-Gleichungen beschrieben werden, reduzieren sich r_p und r_s unter senkrechtem Einfall zu:

$$\begin{aligned} r_p &= \frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1}, \\ r_s &= \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2}. \end{aligned} \tag{24}$$

Das Verhältnis von r_p zu r_s ist somit gleich -1 . Das negative Vorzeichen kompensiert dabei die Spiegelung der x-Achse in dem für die Ellipsometrie gewählten Koordinatensystem. Das heißt, bei der Reflexion von einer homogen isotropen Probe unter senkrechtem Einfallswinkel ändert sich die Polarisation nicht. Jegliche meßbare Änderung der Polarisation ist somit auf eine optische Anisotropie der Oberfläche zurückzuführen.

Die optische Anisotropie einer Oberfläche wird, ähnlich wie in der Ellipsometrie, durch ein System von zwei senkrecht zueinander orientierten Eigenachsen beschrieben. Die Reflexionskoeffizienten entlang diesen Achsen werden mit r_x und r_y bezeichnet. Die Polarisation des reflektierten Lichts wird von der Orientierung der Probe relativ zur Polarisation des eingestrahlten Lichts bestimmt. Als Quelle wird linear-polarisiertes Licht verwendet. Der sog. Azimutwinkel bezeichnet den Winkel zwischen der Polarisationsrichtung und der optischen Achse von r_x .

Der erste RAM-Aufbau basierte auf einem konventionellen Null-Ellipsometer in der PSCA-Konfiguration, das unter einem Einfallswinkel von ca. 8° eingesetzt wurde [16]. Die laterale Auflösung der Oberfläche wurde durch den Einsatz einer Abbildungslinse und einer CCD-Kamera erreicht. Das Instrument wurde durch Drehen am Kompensator und Analysator genullt und die Änderungen der Reflexionsanisotropie in Form von Intensitätsänderungen beobachtet. Die Abbildung der Musterbildung bei der CO-Oxidation auf Platin war nur mit Hilfe des elektronischen Hintergrundabzugsverfahren möglich. Dadurch wurde

die Optimierung des Bildkontrastes zeitaufwendig. Der erreichbare Bildkontrast war im Vergleich zu PEEM-Bildern nur mittelmäßig.

Diese Schwierigkeiten motivierten den veränderten Aufbau des RAM-Instruments durch den Einsatz eines modifizierten Foster-Prisma. Dieses Prisma, welches nach seinem Erfinder L.V. Foster benannt ist [114], wurde erstmals in einem „Polarizing Vertical Illuminator“ eingesetzt. Interessanterweise fanden sich bisher keine Veröffentlichungen, die über Anwendungen des Instruments berichten. Beim Einsatz des Foster-Prismas wird der optimale Bildkontrast durch dessen intrinsische Eigenschaften erreicht. Dies vereinfacht die Justierung der optischen Komponenten, während gleichzeitig der Bildkontrast verbessert werden konnte.

Der neue RAM-Aufbau operiert unter senkrechtem Einfall (s. Abb. 21), wobei das Foster-Prisma die Funktionen eines Polarisators und Analysators erfüllt. Für das Licht ausgehend vom Lichtleiter dient das Prisma als Linearpolarisator, welcher nur das Licht entlang der schnellen optischen Achse transmittiert. Für das reflektierte Licht dient das Prisma als Analysator, der die Polarisation parallel zur langsamen optischen Achse durch Totalreflexion an dem internen Luftspalt abspaltet. Dieser am Seitenfenster detektierte Anteil hat für Pt(110) typischerweise einen Wert von $1 \cdot 10^{-5} \cdot I_0$. Dabei ist zu beachten, daß auch ein Teil des Lichtes, welches parallel zur schnellen optischen Achse polarisiert ist, an dem internen Luftspalt reflektiert wird. Um das unerwünschte Signal zu unterdrücken, welches einen Wert von ca. $5 \cdot 10^{-2} \cdot I_0$ hat, d.h., bis zu 5000 mal größer ist als das zu messende Signal, wird ein Glan-Thompson-Prisma hinter das Seitenfenster positioniert. Seine Transmissionsachse wird parallel zur langsamen optischen Achse des Foster-Prismas orientiert, so daß das Meßsignal transmittiert und das unerwünschte Signal absorbiert wird. Eine perfekte Ausrichtung des Glan-Thompson-Prismas relativ zum Foster-Prisma ist jedoch äußerst schwierig. Eine Fehlorientierung, d.h. ein Unterschied zwischen der Transmissionsachse des Glan-Thomson-Prismas und der des Foster Prismas von mehr oder weniger als 90° , muß daher berücksichtigt werden.

Mit dem Foster-Prisma als Polarisator und dem Glan-Thomson-Prisma als Analysator entspricht der RAM-Aufbau einer PSA-Konfiguration. Das Verhältnis der im Detektor gemessene Intensität (I) zu der Intensität der Lichtquelle (I_0) wird hierfür durch die Orientierung des Polarisators (P) sowie die des Analysators (A) relativ zur Eigenachse von r_x und die beiden komplexen Reflexionskoeffizienten (r_y und r_x) bestimmt.

$$\frac{I}{I_0} = \frac{1}{2} \left| r_y \sin A \sin P + r_x \cos A \cos P \right|^2 + b. \quad (25)$$

Der Parameter b berücksichtigt eine durch Reflexionen an den Grenzflächen der optischen Komponenten verursachte Hintergrundintensität. Geht man davon aus, daß die Transmissionsachse des Analysators senkrecht zu der des Polarisators steht ($A = P + 90^\circ - \beta$), wobei eine Fehlorientierung (β) berücksichtigt wird, und bezeichnet die Orientierung des Foster-Prismas (P) von nun an als den Azimutwinkel (α) so ändert sich Gl. (25) zu:

$$\frac{I}{I_0} = \frac{1}{2} \left| r_y \sin \alpha \cos(\alpha - \beta) - r_x \cos \alpha \sin(\alpha - \beta) \right|^2 + b. \quad (26)$$

Wählt man die Reflexionskoeffizienten der beiden Oberflächen und den Parameter b so, daß das Verhältnis (I/I_0) in etwa den mit dem RAM-Instrument gemessenen Verhältnissen für eine CO-vergiftete und eine reaktive Oberfläche entspricht, so läßt sich dieses (I/I_0) gegen den Azimutwinkel (α) darstellen (s. Abb. 20).

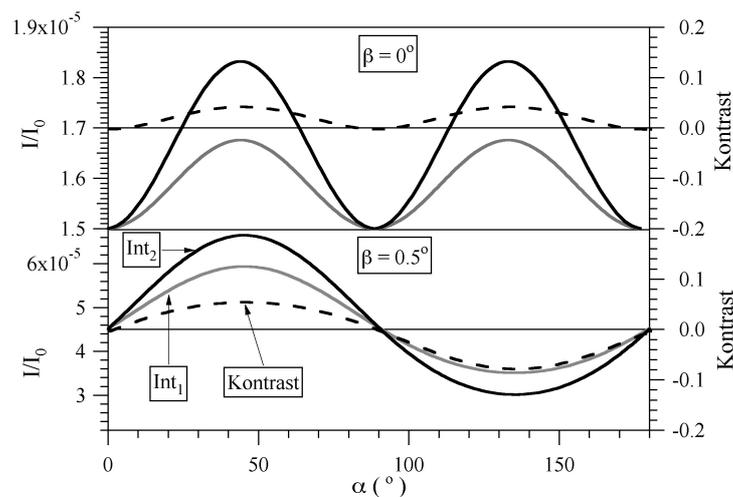


Abb. 20: Intensitätsverhältnis (I/I_0) für eine CO-vergiftete und eine reaktive Oberfläche gegenüber dem Azimutwinkel (α) für Fehlorientierungen des Glan-Thomson-Prismas (β) von 0° (oben) und 0.5° (unten). Anders als bei $\beta = 0^\circ$ kommt es bei $\beta = 0.5^\circ$ zu einem Kontrastumkehr zwischen 45° und -45° , der im Experiment berücksichtigt werden muß.

Der Kontrast wurde entsprechend Gl. (18) aus den Intensitätsverhältnissen der beiden Oberflächenzustände berechnet. Für $\beta = 0^\circ$ hat die Modulation der im Detektor gemessenen Intensität eine Periode von 90° . Ähnlich wie bei der Ellipsometrie ist $K = 0$, wenn die Polarisationsrichtung der einfallenden Strahlung parallel zu einer der Eigenachsen des optischen Systems liegt. Der Kontrast ist maximal für einen

Azimutwinkel von $\pm 45^\circ$. Unter Vernachlässigung der Hintergrundintensität ($b = 0$) ist unter $\pm 45^\circ$ die im Detektor gemessene Intensität (I) gleich:

$$I = \frac{I_0}{4} |r_x - r_y|^2. \quad (27)$$

$|r_x - r_y|$ ist ein Maß für die optische Anisotropie der Oberfläche, und die gemessene Intensität ist somit proportional zum Quadrat der Anisotropie der Oberfläche.

Für $\beta = 0.5^\circ$ besitzt die Modulation der gemessenen Intensität zwischen 0° und 180° nur noch ein Maximum (Abb. 20 untere Hälfte). Der veränderte Intensitätsverlauf führt zu einer Inversion des Kontrasts zwischen 45° und 135° . Identisch sind weiterhin die Positionen für $K = 0$. Das Intensitätsverhältnis (I/I_0) nimmt gegenüber dem für $\beta = 0^\circ$ zu, während der maximal erreichbare Kontrast gegenüber dem für $\beta = 0^\circ$ nahezu unverändert bleibt. Die relative optische Anisotropie der beiden Oberflächen kann anhand der Maxima bestimmt werden, da hier die Änderungen gegenüber einer optimalen Ausrichtung der Komponenten minimal sind.

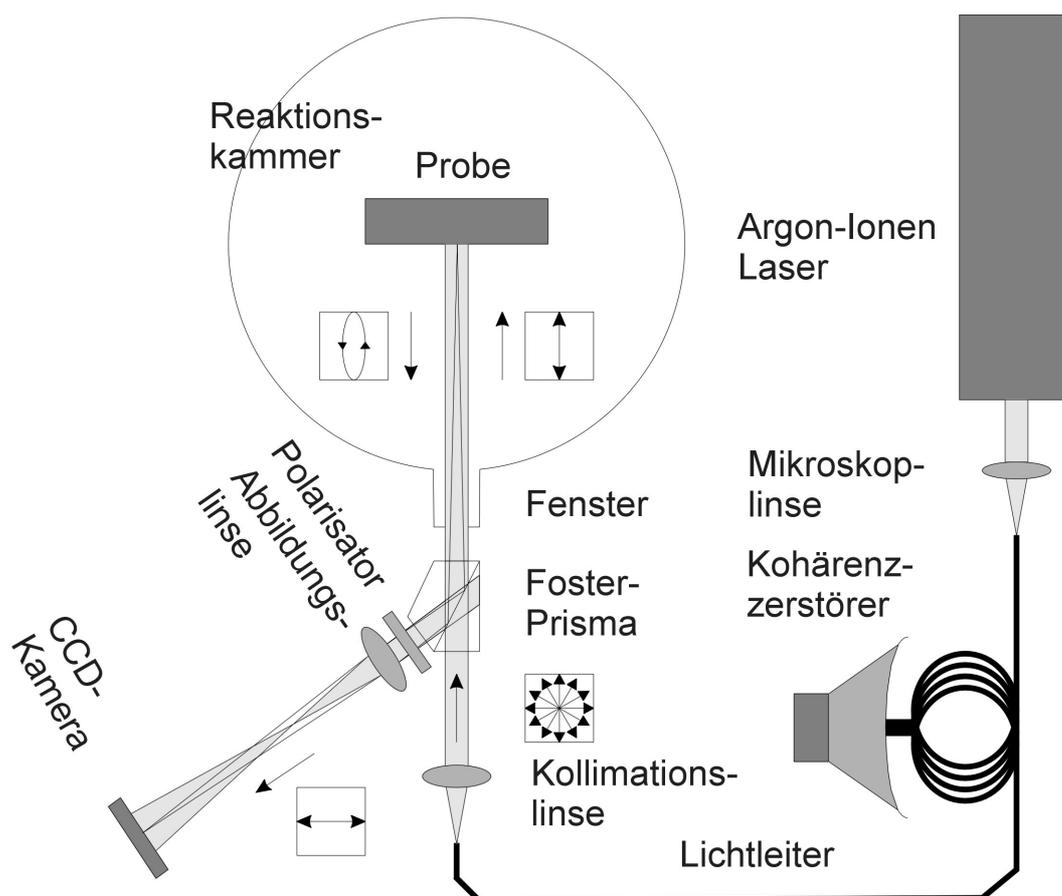


Abb. 21: Schematischer Aufbau des RAM-Instruments mit einem Foster-Prisma für Messungen an der Reaktionskammer. Ähnlich wie für EMSI wird ein Argon-Ionen Laser als Lichtquelle verwendet. Die Probenoberfläche wird wiederum mit einer Abbildungslinse auf die CCD-Kamera abgebildet.

Abb. 21 zeigt den schematischen Aufbau des RAM-Instruments. Als Lichtquelle wird die 488 nm-Linie eines Argon-Ionen-Lasers verwendet. Um die Bildung von Laserspeckeln zu vermeiden, wird der unter 3.3.1 erwähnte Kohärenzzerstörer eingesetzt. Da die verwendeten Polarisationsprismen keine Wellenlängenabhängigkeit aufweisen, kann alternativ auch eine polychromatische Lichtquelle eingesetzt werden. Die bei Bedarf verwendete Quecksilberdampfampe ist eine nahezu „inkohärente“ Lichtquelle und benötigt keinen Kohärenzzerstörer. Jedoch muß das stark divergente Licht der Lampe zu einem parallelen Strahl kollimiert werden. Dazu wird das Licht mit der im Gerät integrierten Linse auf eine 100 µm Lochblende fokussiert und mit einer weiteren dahinter stehenden Linse ($f = 30 \text{ mm}$) zu einem nahezu parallelen Lichtstrahl kollimiert (Divergenz ca. 0.1°). Für *in situ*-Messungen wurde ähnlich wie für EMSI ein spannungsarmes UHV-Fenster benutzt, welches wiederum den Arbeitsabstand der Linse zur Probenoberfläche einschränkt. Durch den minimal einsetzbaren Linsenfokus von 150 mm wurde die laterale Auflösung der Probenoberfläche bei einer Apertur von ungefähr 0.066 auf 15 µm begrenzt.

Für die Abbildung von dynamischen Prozessen wie die Musterbildung von Adsorbaten wurde das bereits erwähnte Hintergrundabzugsverfahren verwendet.

3.3.3 Infrared Thermography (IRT)

„Infrared Thermography“ (IRT), auch „thermal infrared imaging“ genannt, ist eine orts aufgelöste Methode zur Untersuchung der thermischen Strahlung von Körpern [115]. Für einen sogenannten „schwarzen“ Körper wird die spektrale Verteilung der thermischen Strahlung (Emissionsgrad (ϵ) = 1) durch die von Planck formulierte Strahlungsgleichung beschrieben [116].

$$L(\lambda, T) = \frac{2hc^2}{\Omega_0} \lambda^{-5} \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda T}} - 1}. \quad (28)$$

Die Strahlungsleistung (L) läßt sich so anhand des Planckschen Wirkungsquantums (h), der Boltzmann-Konstante (k), der Lichtgeschwindigkeit (c) und des Raumwinkels (Ω_0) bestimmen. Bei Körpern mit einem Absorptionsvermögen kleiner als 1 muß der Emissionsgrad (ϵ) des Körpers berücksichtigt werden. Für Platin z.B. ist ϵ temperaturabhängig und nimmt für Temperaturen zwischen 300 K und 770 K von 0.037 auf 0.096 kontinuierlich zu [117]. Der Wert von ϵ wird auch durch die Adsorption von Gasen beeinflusst [118]. Die Lage des Strahlungsleistungsmaximums wird durch das Wiensche Verschiebungsgesetz beschrieben und liegt bei Raumtemperatur oberhalb von $\lambda = 10 \mu\text{m}$:

$$\lambda_{\text{max}} T = 2898 \mu\text{m} \cdot \text{K}. \quad (29)$$

Das Prinzip der IRT ist somit schon seit Anfang des 20. Jh. bekannt. Abbildende Messungen wurden aber erst Anfang der 80er Jahre mit der Entwicklung von sogenannten „Focal Plane Arrays“ (FPA) ermöglicht. Diese wurden jedoch zunächst nur für militärische Zwecke eingesetzt, wo sie u.a. in Nachtsichtgeräten und taktischen Raketen eingesetzt wurden, und kommen erst seit ca. 6 Jahren auch in der nicht-militärischen Forschung zum Einsatz. Die hier verwendete Infrarot (IR)-Kamera besteht aus einem InSb-FPA mit 256×256 Bildelementen und einem Detektionsfenster zwischen 3 und 5 μm . Als Abbildungslinse wurde wahlweise eine 100 mm und eine 50 mm-SiGe-Linse verwendet. Das 12-bit digitalisierte Signal der FPA-Pixel besitzt eine Temporauflösung von maximal 0.025 K. Da die IR-Bilder jedoch zunächst auf S-VHS-Videoband aufgezeichnet

und erst anschließend auf einer Workstation mit 8-bit erneut digitalisiert wurden, beträgt die tatsächlich maximal erreichbare Temperaturlösung ca. 0.4 K.

Die mit der IR-Kamera aufgezeichneten Bilder entsprechen der von der Probe emittierten thermischen Strahlung. Die gemessene Pixelintensität ist proportional zu der von 3 – 5 μm integrierten Strahlungsleistung in dem durch die Linse definierten Raumwinkel des abgebildeten Probenpunktes. Die entsprechende Proben­temperatur kann prinzipiell mit Hilfe des Stefan-Boltzmann-Gesetzes berechnet werden.

$$M = \sigma T^4. \tag{30}$$

Um die gesamte Strahlungsleistung (M) zu bestimmen, müssen jedoch die Empfindlichkeit der IR-Kamera, das Transmissionsvermögen der verwendeten Linse und die von der Probe reflektierte Hintergrundstrahlung berücksichtigt werden. Da die experimentelle Bestimmung dieser Werte sehr aufwendig ist, wurde anstelle dessen eine Kalibrierung der IR-Kamera durchgeführt. Dazu wurde ein 0.1 mm dickes und $10 \times 10 \text{ mm}^2$ großes Platinblech mit der Halogenlampe des Probenhalters geheizt und die Temperatur mit einem an der Seite befestigten Thermoelement bestimmt. Die von der IR-Kamera für den in der Bildmitte liegenden Pixel intern errechnete Proben­temperatur wurde sodann mit Hilfe der in der Kamera einstellbaren ϵ und Hintergrundtemperatur der mit dem Thermoelement gemessenen Proben­temperatur angepaßt. Für die 50 mm-Linse bei einem Arbeitsabstand zwischen Probe und FPA von ca. 200 mm wurde $\epsilon = 0.1$ und eine Hintergrundtemperatur von 312 K eingestellt. Mit diesen Werten konnte in einem Temperaturbereich von 300 K bis 500 K eine Übereinstimmung von ca. 2 K mit der vom Thermoelement gemessenen Proben­temperatur erreicht werden.

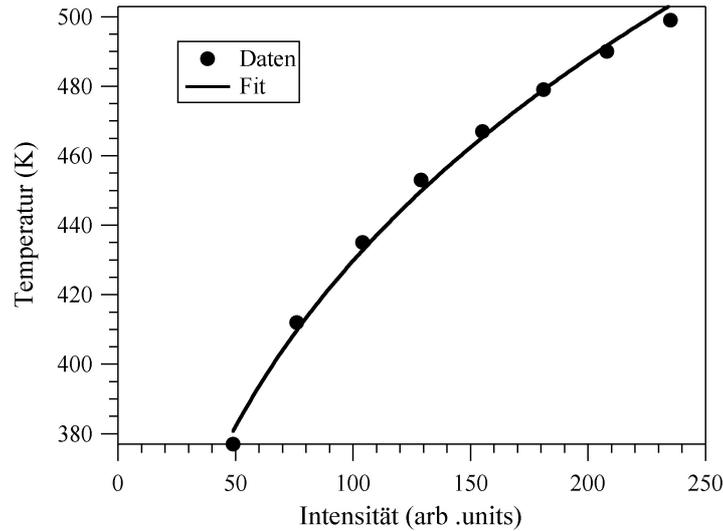


Abb. 22: Aus der Legende eines IR-Bildes gewonnene Datenpunkte und die für Gl. (31) erreichte Anpassung an die Meßwerte. Mit Hilfe der ermittelten Parameter kann das Intensitätsbild der IR-Kamera in ein Temperaturbild umgerechnet werden.

Für die mit der kalibrierten IR-Kamera aufgezeichneten Bilder wurde zunächst anhand der Temperaturlegende (s. Abb. 48) die Helligkeit (I) der fünf vorgegebenen Graustufen mit der angegebenen Temperatur (T) korreliert. Anschließend wurde die dem Stefan-Boltzmann-Gesetz entsprechende Gl. (31) den gewonnenen Meßpunkten angepaßt (s. Abb. 22).

$$T = \sqrt[4]{\frac{(I - I_0)}{a}} + T_0. \quad (31)$$

Das Intensitätsbild der IR-Kamera wurde nun mit Hilfe von Gl. (31) und den ermittelten Konstanten I_0 , T_a und a in das entsprechende Temperaturbild umgerechnet.

3.3.4 Fourier Transform Infrared Imaging (FTIR Imaging)

Das „Fourier Transform Infrared Imaging“ (FTIR Imaging) verbindet die Abbildung einer Oberfläche mit der chemischen Information der „Fourier Transform Infrared Spectroscopy“ (FTIR Spectroscopy). Das oftmals auch als „hyperspectral FTIR Imaging“ bezeichnete Verfahren ist somit im Unterschied zu den anderen optisch abbildenden Methoden das einzige spektroskopische Abbildungsverfahren. Damit beschränkt sich der mit FTIR Imaging aufgenommene Datensatz nicht mehr allein auf eine zweidimensionale Matrix, sondern ist dreidimensional.

Die chemische Information besteht hierbei für jeden Punkt der Abbildung aus dem Schwingungsspektrum der untersuchten Moleküle. Anders als bei „Electron Energy Loss Spectroscopy“ können bei der FTIR Spectroscopy nur optisch erlaubte Übergänge untersucht werden. Die zweiatomigen Gase wie O_2 und N_2 verfügen über kein optisch aktives Dipolmoment und sind für die FTIR Spectroscopy unsichtbar. In Untersuchungen zur CO-Oxidation kann ausschließlich das adsorbierte CO beobachtet werden, während der atomar gebundene Sauerstoff unsichtbar bleibt.

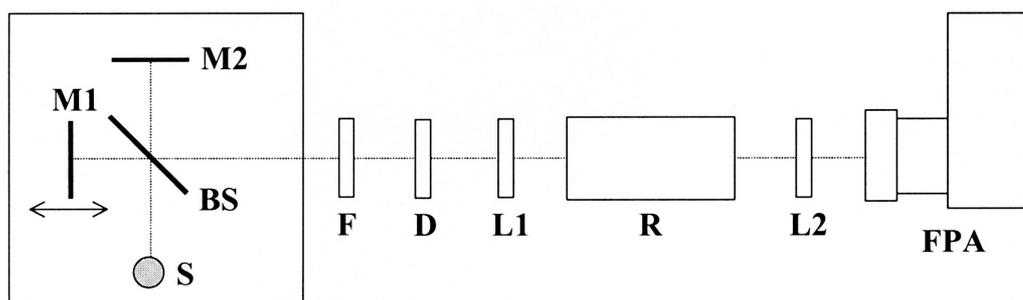


Abb. 23: Schematischer Aufbau des FTIR Imaging-Instruments bestehend aus einem Michelson-Interferometer (links), verschiedener optischer Komponenten (F, D, L1) und einer Abbildungslinse (L2), die die Probe in der Reaktionskammer (R) auf die IR-Kamera (FPA) abbildet.

Kernstück des FTIR Imaging-Instruments ist das in einem kommerziellen FTIR-Spektrometer integrierte Michelson-Interferometer (s. Abb. 23). Das Licht der IR-Quelle (S) wird an der Strahlteilerplatte (BS) in zwei Teilstrahlen aufgespalten. Die beiden Strahlen werden an jeweils einem Spiegel (M1 und M2) reflektiert und an der Strahlteilerplatte wieder vereint. Die Phasenverschiebung zwischen den beiden Lichtstrahlen wird durch die Verstellung eines der Spiegel (M1) kontinuierlich variiert. Das zweite Kernstück des FTIR Imaging-Instruments ist ein im Wellenlängenbereich von 1 bis $10\ \mu\text{m}$ empfindlicher HgCdTe-FPA-Detektor mit 64×64 Bildelementen. Zur Aufweitung des IR-Lichtstrahls und zur Abbildung der in der Reaktionskammer (R) befindlichen Probe auf den Detektor werden zwei CaF_2 -Linsen (L1 und L2) benutzt. Der eingesetzte Bandpassfilter (F) wird zur Reduzierung von „Fourier fold over noise“ verwendet [119]. Der KBr-Diffuser (D) sorgt für gleichmäßigere Intensitäten im Strahlquerschnitt. Der Detektor wird mit Hilfe entsprechender Elektronik mit einer 12-bit-Auflösung ausgewertet. Das digitalisierte IR-Bild wird zusammen mit dem Signal über die Spiegelstellung des FTIR-Spektrometers auf einer Computer-Festplatte aufgezeichnet. Die gegenüber der Phasenverschiebung aufgenommenen IR-Bilder werden durch die anschließende Fourier-Transformation in ein orts aufgelöstes Schwingungsspektrum transformiert.

Beim herkömmlichem FTIR Imaging wird das Michelson-Interferometer als sog. „step scan“-Interferometer betrieben [120-125]. Dabei wird der Spiegel in definierten Abständen angehalten und das IR-Bild mit dem FPA aufgezeichnet. Um das „signal to noise ratio“ (SNR) zu minimieren, werden dabei mehrere IR-Bilder zu einem einzelnen gemittelt. Die für die Aufnahme benötigte Verweildauer des Spiegels beträgt ca. 100 ms. Die Aufnahme eines orts aufgelösten FTIR-Spektrums braucht zwischen 3 und 15 Minuten.

Durch den Einsatz des Michelson-Interferometers im sog. „rapid scan“-Modus konnte die Aufnahmezeit der Daten deutlich reduziert werden. Dabei wird der Spiegel mit einer Geschwindigkeit von ca. 0.0158 cm/s kontinuierlich gescannt. Währenddessen werden die IR-Bilder mit einer Bild-Integrationszeit von ca. 180 μ s und einer Bildrate von 180 Hz aufgezeichnet. Um das SNR zu minimieren, wurden hierbei die IR-Bilder mehrerer Scans gemittelt. Die Aufnahmezeit für ein 4000 cm^{-1} breites mit 8 cm^{-1} -Auflösung aufgenommenes Spektrum, welche mit dem „step scan“-Verfahren ca. neun Minuten dauerte, beträgt nunmehr 17 Sekunden.

Bei dem FTIR Imaging im „rapid scan“-Modus kommt es zur Integration der IR-Intensitäten in einem Phasenverzögerungsbereich von ca. 2.8 μ m. Ein direkter Vergleich im „step scan“- und „rapid scan“-Modus gewonnener Spektren ist daher nicht möglich. Ein indirekter Vergleich wird am Beispiel der CO-Adsorption auf einem Pt-SiO₂-Trägerkatalysator gegeben. Die zylinderförmige Probe mit einem Durchmesser von ca. 10 mm und einer Dicke von ca. 0.1 mm wurde dazu in einen für Transmissionsmessungen mit zwei KBr-Fenstern aufgerüsteten Miniaturreaktor plziert. Zur Präparation der Probe wurde diese abwechselnd in einer O₂- und einer H₂-Atmosphäre (ca. 10 mTorr) bei Proben Temperaturen von jeweils 470 K und 570 K oxidiert und reduziert. In Abhängigkeit von der Probenpräparation und der CO-Bedeckung wird im Schwingungsspektrum eine für die CO-Streckschwingung charakteristische Absorptionsbande bei 2060 bis 2090 cm^{-1} beobachtet [126-130]. Abb. 24 zeigt die mit dem FTIR Imaging-Instrument im nicht-abbildenden, im abbildenden „step scan“- und im abbildenden „rapid scan“-Modus aufgenommenen Absorptionsspektren.

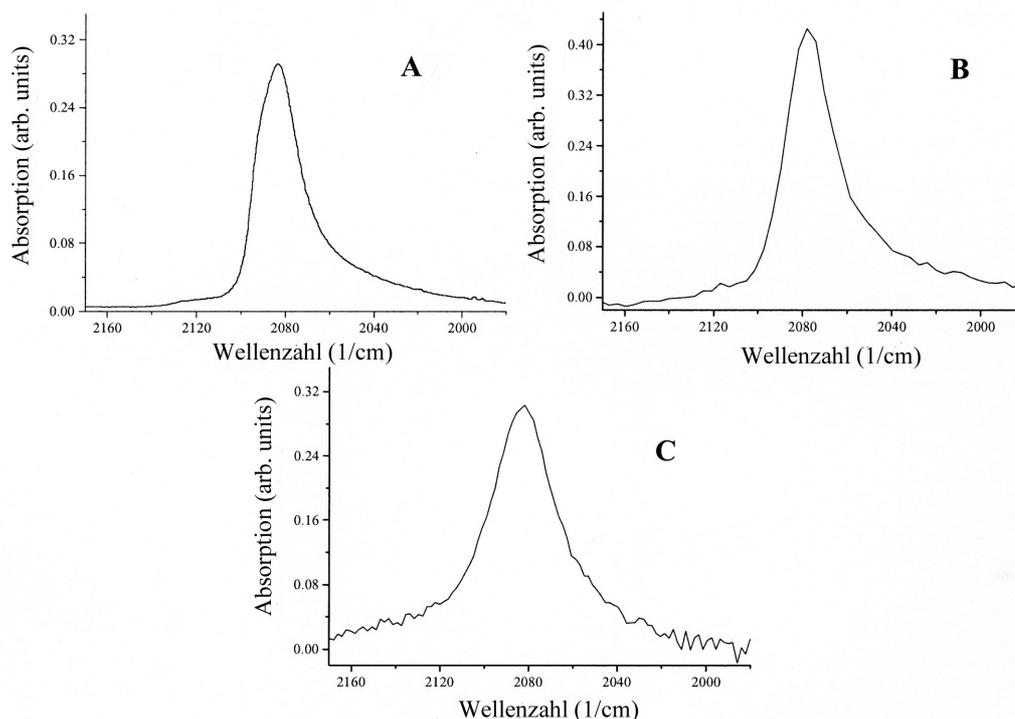


Abb. 24: Im nicht-abbildenden (A), im abbildenden „step scan“- (B) und im abbildenden „rapid scan“-Modus (C) aufgenommene Absorptionsspektren von einem CO-gesättigtem Pt-SiO₂-Trägerkatalysator.

Die abgebildeten Spektren wurden aus der Differenz von Adsorbatspektrum und adsorbatfreiem Oberflächenspektrum gebildet. Der zwischen 2000 cm⁻¹ und 2160 cm⁻¹ beobachtete Absorptionspeak wird durch die CO-Streckschwingung verursacht. A zeigt das am besten aufgelöste CO-Schwingungsspektrum mit dem geringsten SNR. B besitzt im Vergleich zu A eine ähnlich gute Auflösung, jedoch mit einem erkennbar höheren SNR-Wert. Im Schwingungsspektrum von C ist der Intensitätsanstieg bei 2100 cm⁻¹ und die abfallende Schulter bei 2060 cm⁻¹ deutlich geringer aufgelöst. Die Lage der Intensitätsmaxima ist in allen drei Schwingungsspektren identisch. Der gemessene Informationsverlust der im abbildenden „rapid scan“-Modus aufgezeichneten Daten wird durch die deutliche Reduzierung der Meßzeit kompensiert. Die durchzuführenden Messungen müssen bzgl. der zeitlichen und der spektralen Auflösung optimiert werden.

Zur Demonstration der Abbildungseigenschaften von FTIR Imaging wurde der Reaktor mit jeweils drei Pt-SiO₂- und drei Cu-ZSM5-Trägerkatalysatoren bestückt. Die Trägerkatalysatoren besaßen eine Durchmesser von ca. 6 mm und wurden mit einem speziellen Probenhalter in einer hexagonalen Anordnung gehalten. Die Proben wurden wie zuvor abwechselnd in einer O₂- und einer H₂-Atmosphäre präpariert. Anschließend wurde CO dosiert und das FTIR Imaging-Bild der Trägerkatalysatoren aufgenommen.

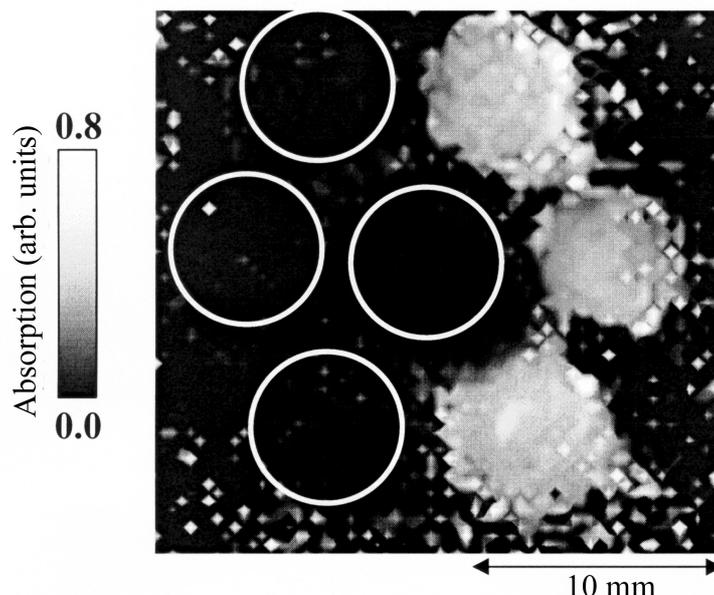


Abb. 25: Für die CO-Streckschwingung (2157 cm^{-1}) aufgenommenes IR-Bild verschiedener Pt/SiO₂-Katalysatoren (helle Flecken). Die in diesem Wellenlängenbereich transparenten Cu-ZSM5-Trägerkatalysatoren befinden sich links (weiß umrandete Kreise). Der mittlere Probenplatz ist unbesetzt und dient als Referenz.

Abb. 25 zeigt das bei einer Wellenzahl von 2157 cm^{-1} aufgenommene Abbild der Trägerkatalysatoren. Deutlich zu erkennen sind die drei Pt-SiO₂-Trägerkatalysatoren auf der rechten Seite von Abb. 25. Sie heben sich vom Hintergrund durch die vom adsorbierten CO verursachte Lichtabsorption deutlich ab. Die weißen Kreise auf der linken Seite deuten die Positionen der Cu-ZSM5-Trägerkatalysatoren an. Diese erscheinen durch die fehlende Lichtabsorption bei Wellenzahlen von 2157 cm^{-1} durchsichtig. Der mittlere Probenplatz dient als Referenz und ist daher unbesetzt.

Durch die Kombination eines FTIR-Spektrometers mit einem FPA-Detektor konnte der Aufbau eines FTIR Imaging-Instruments erfolgreich realisiert werden. Der Betrieb im „rapid scan“-Modus führte zu einer Reduzierung der benötigten Aufnahmezeiten um mehr als eine Größenordnung. Somit können erstmals auch dynamische Systeme, z.B. die Reaktionsabläufe auf Katalysatoren, mit FTIR Imaging zeitlich verfolgt werden. Erste Messungen mit dem FTIR Imaging-Instrument demonstrierten dessen hohe laterale und spektrale Auflösung. So konnten verschiedene Trägerkatalysatoren anhand ihrer Absorptionsbanden räumlich unterschieden werden. Die Untersuchung der einzelnen Spektren erlaubt hingegen eine Identifizierung der abgebildeten Materialien.

4 CO-Oxidation auf Pt(110)

4.1 Einführung

Die meisten Untersuchungen zur Musterbildung auf Pt(110) wurden bisher mit PEEM durchgeführt. Der bei der CO-Oxidation verwendete O_2 -Partialdruck betrug typischerweise $4.0 \cdot 10^{-4}$ mbar und lag so knapp unterhalb der Einsatzgrenze von PEEM. Mit der Entwicklung von EMSI und RAM eröffnete sich die Möglichkeit, die Musterbildung auch bei höheren Drücken zu untersuchen. Da die mit EMSI und RAM gewonnenen Bilder keine spektroskopische Information besitzen, wurde das von EMSI und RAM detektierte Signal zunächst bei einem O_2 -Partialdruck von $3.0 \cdot 10^{-4}$ mbar untersucht. Durch den Vergleich mit dem im PEEM detektierten Signal sollten so Rückschlüsse auf den Kontrastmechanismus von EMSI und RAM gezogen werden. Besonderes Augenmerk wurde dabei auf den Unterschied in dem von EMSI und RAM detektierten Signal gelegt.

4.2 Experimentelle Durchführung

Die vorgestellten Messungen wurden in der Vakuumanlage am Fritz-Haber-Institut durchgeführt. Für die Messungen zur CO-Oxidation wurde ein O_2 -Partialdruck von $3.0 \cdot 10^{-4}$ mbar verwendet. Um einen Vergleich der mit den PEEM-, RAM- und EMSI-Instrumenten gemessenen Intensitäten herzustellen, wurde deren integrierte Intensität in Abhängigkeit des CO/ O_2 -Verhältnisses aufgezeichnet. Dabei wurde innerhalb einer Meßreihe auf gleichbleibende Einstellungen geachtet, um einen quantitativen Vergleich der Intensitätskurven bei unterschiedlichen Probertemperaturen zu ermöglichen. Zwischen den Meßreihen ist aufgrund der unterschiedlich gewählten Verstärkungen und Offsets nur ein qualitativer Vergleich möglich. Für EMSI wurden zusätzlich die ellipsometrischen Größen Ψ und Δ ermittelt.

Die Untersuchungen zur Musterbildung wurden hauptsächlich mit dem elektronischen Hintergrundabzugsverfahren durchgeführt, da dieses eine wesentliche Steigerung des Bildkontrasts ermöglicht. Für die Simultanmessungen mit EMSI und RAM wurden die mit zwei Videorecordern aufgezeichneten Bilder über den auf dem Audiokanal aufgezeichneten Zeitcode synchronisiert.

4.3 Ergebnisse und Diskussion

4.3.1 PEEM-Intensitätsmessungen

Mit dem PEEM-Instrument wurde bisher vorwiegend die Musterbildung der Adsorbate untersucht. Eine Identifizierung der räumlich getrennten Gebiete erfolgt aus den für die reaktive und CO-vergiftete Oberfläche gewonnenen Erfahrungswerten. In den hier vorgestellten PEEM-Intensitätsmessungen sollte speziell die Intensitätsänderung in Abhängigkeit vom CO/O₂-Verhältnis untersucht werden. Eventuelle Rückschlüsse auf die Ursachen des Intensitätssignals sollten anhand der theoretischen Modelle zur CO-Oxidation sollten gezogen werden.

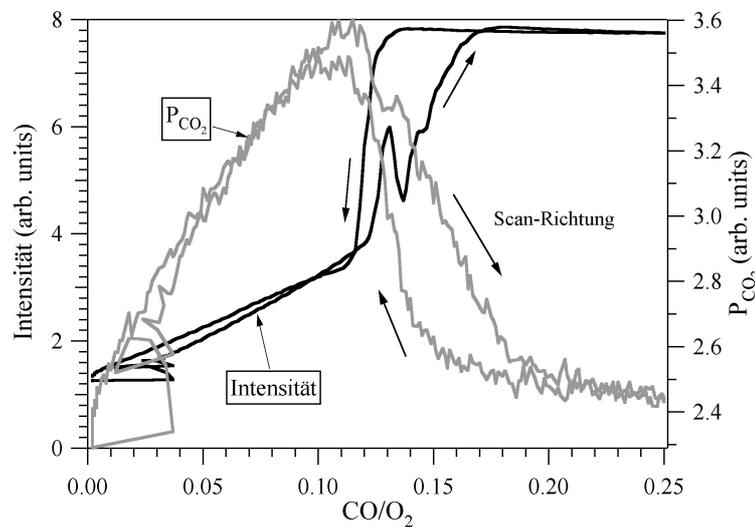


Abb. 26: PEEM-Intensität und CO₂-Partialdruck in Abhängigkeit vom CO/O₂-Verhältnis bei 470 K. Dabei ist ein Zusammenhang zwischen der Reaktivität der Probe und der gemessenen PEEM-Intensität zu erkennen.

Abb. 26 zeigt die in Abhängigkeit des CO/O₂-Verhältnisses gemessene PEEM-Intensität und den entsprechenden CO₂-Partialdruck. Die eingezeichneten Pfeile geben die jeweilige Scan-Richtung an. Die abrupten Änderungen der Signale bei niedrigen CO/O₂-Verhältnissen werden durch Instabilitäten im Regelsystem des Gaseinlaßsystems verursacht. Die gemessene CO₂-Partialdruckkurve gibt qualitativ die in Abb. 5 dargestellte Hysterese wieder. Die gemessene PEEM-Intensität ist für die reaktive Oberfläche proportional zum CO/O₂-Verhältnis. Oberhalb eines CO/O₂-Verhältnisses von 0.11 ist im PEEM-Bild die Musterbildung der Adsorbate zu beobachten. Dabei dominieren zunehmend die CO-vergifteten Bereiche, was durch die sinkende CO₂-Produktion und die steigende PEEM-Intensität wiedergegeben wird. Die bei 0.13 beobachtete Einbruch der PEEM-Intensität wird durch die zeitliche Änderung der Adsorbatmuster verursacht. Diese

Oszillationen werden nicht in der CO_2 -Partialdruckkurve wiedergegeben, da diese die Reaktivität der gesamten Oberfläche widerspiegelt, der gegenüber die lokalen Reaktivitätsänderungen zu vernachlässigen sind. Oberhalb eines CO/O_2 -Verhältnisses von 0.25 ist die Oberfläche ausschließlich CO-vergiftet. Die PEEM-Intensität erreicht hier ihren maximalen Wert, während der CO_2 -Partialdruck auf ein Minimum sinkt. Die oberhalb von 0.25 zu beobachtende Änderung des CO_2 -Partialdrucks wird durch die Vakuumanlage bedingt. Im Reaktionsmodell kommt es für die reaktive Oberfläche zu einer dem CO/O_2 -Verhältnis proportionalen Absenkung der O-Bedeckung, während die CO-Bedeckung nahezu unverändert bleibt (s. Abb. 5) [131, 132]. Die Absenkung der O-Bedeckung spiegelt sich so in der Zunahme der PEEM-Intensität wider.

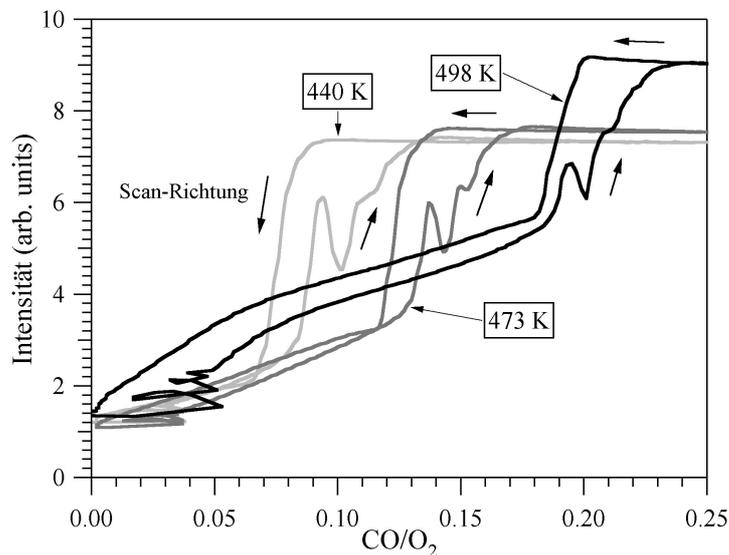


Abb. 27: PEEM-Intensität in Abhängigkeit vom CO-Partialdruck bei verschiedenen Probertemperaturen. Der Unterschied zwischen der maximal reaktiv und CO-vergifteten Probe bleibt nahezu konstant. Die Kontrastverhältnisse während der Musterbildung sind damit temperaturunabhängig.

Abb. 27 stellt die bei verschiedenen Probertemperaturen gemessenen PEEM-Intensitätskurven dar. Die Intensität der O-gesättigten Oberfläche ist hierbei temperaturunabhängig. Der Intensitätsverlauf der reaktiven Oberfläche zeigt bei 498 K gegenüber 440 K und 473 K eine Zunahme der Kurvensteigung. Vergleiche mit der Reaktionsrate zeigen, daß die CO_2 -Produktion temperaturunabhängig ist. Mit zunehmender Temperatur steigt lediglich das für die Musterbildung kritische CO/O_2 -Verhältnis und so die maximal erreichbare Reaktivität. Die für die CO-vergiftete Oberfläche gemessene PEEM-Intensität steigt mit der Temperatur. Durch den gleichzeitigen Intensitätsanstieg der maximal reaktiven Oberfläche sowie der CO-vergifteten Oberfläche bleibt der für die Musterbildung

beobachtete Bildkontrast nahezu konstant. Die Identifizierung von CO-vergifteten und reaktiven Oberflächen während der Musterbildung ist daher eindeutig.

4.3.2 EMSI-Messungen

4.3.2.1 Bestimmung der ellipsometrischen Größen Ψ und Δ

Die mit EMSI detektierte Intensität und der für die Musterbildung beobachtete Bildkontrast hängen maßgeblich von der Stellung der optischen Komponenten ab. Die bei gleichbleibendem Einfallswinkel gemessenen ellipsometrischen Größen Ψ und Δ sind hingegen eindeutig durch die Oberfläche bestimmt. Daher wurden für EMSI anstelle der Intensität die Ψ - und Δ -Werte bestimmt. Die zum Nullen des EMSI-Instruments und zum Ablesen der Polarisator- und Analysator-Stellung benötigte Zeit beträgt ca. eine Minute. Aufgrund der hohen Meßzeit wurden Ψ und Δ nicht in Abhängigkeit des CO/O₂-Verhältnisses, sondern lediglich für ausgesuchte stabile Oberflächenzustände bestimmt.

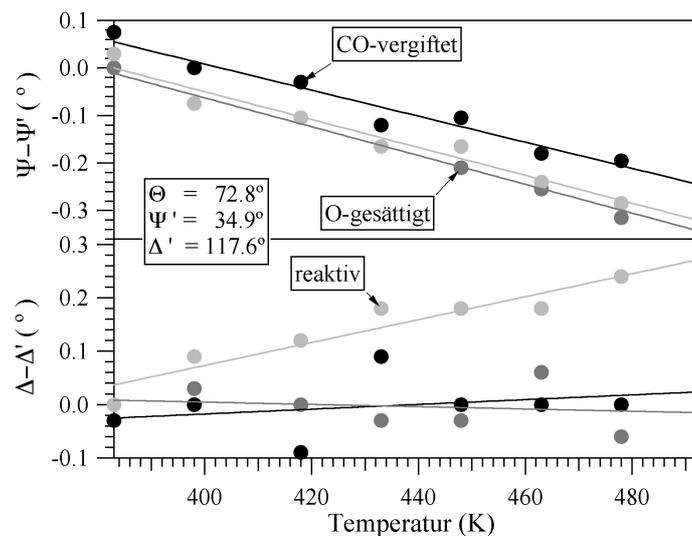


Abb. 28: Ψ - und Δ -Werte der CO-vergifteten, der O-gesättigten und der reaktiven Oberfläche für unterschiedliche Temperaturen. Die Unterschiede der jeweiligen Ψ -Werte sind temperaturunabhängig. Für die Δ -Werte zeigt lediglich die reaktive Oberfläche eine Temperaturabhängigkeit. Dadurch steigt der mit EMSI erreichbare Kontrast mit steigender Temperatur.

Abb. 28 zeigt die für die O-gesättigte, die maximal reaktive und die CO-vergiftete Oberfläche in einem Temperaturbereich von 383 bis 493 K in Intervallschritten von 10 K aufgenommenen Ψ - und Δ -Werte. Der Einfallswinkel auf die Oberfläche betrug $72.75 \pm 0.25^\circ$. Das EMSI-Instrument wurde hierbei ohne Abbildungslinse betrieben, um ein besseres Nullen des Instruments zu erreichen. Um die Änderungen der Ψ - und Δ -Werte

besser darzustellen, wurden jeweils die willkürlich gewählten Werte 34.90° und 117.6° abgezogen. In erster Näherung ergab sich für die Ψ - und Δ -Werte aller drei Oberflächenzustände eine lineare Abhängigkeit von der Proben­temperatur. Dabei sind die Ψ -Werte der O-gesättigten und der reaktiven Oberfläche im gesamten Temperaturbereich nahezu identisch. Die Ψ -Werte der CO-vergifteten Oberfläche besitzen einen gegenüber der reaktiven Oberfläche fast gleichbleibenden Unterschied von $d\Psi = 0.1^\circ$. Die lineare Anpassung an die gemessenen Ψ -Werte ergab für alle drei Oberflächenzustände einen Temperaturkoeffizienten von ca. $-2.8 \cdot 10^{-3} \text{ }^\circ/\text{K}$.

Im Gegensatz zu den Ψ -Werten sind die Δ -Werte der O-gesättigten und der CO-vergifteten Oberfläche nahezu identisch und temperaturunabhängig. Lediglich die Δ -Werte der reaktiven Oberfläche zeigen eine deutliche Zunahme mit steigender Proben­temperatur. Die lineare Anpassung an die Δ -Werte ergab für die reaktive Oberfläche einen Temperaturkoeffizienten von $2.1 \cdot 10^{-3} \text{ }^\circ/\text{K}$.

Für die „saubere“ Pt(110)-Oberfläche wurde in erster Näherung, d.h. unter Vernachlässigung der UHV-Fenster-Einflüsse, eine optische Konstante ($\tilde{n} = n + ik$) von $\tilde{n} = 1.95 + i 4.49$ bestimmt. Die quantitative Bestimmung der optischen Konstanten der drei Oberflächenzustände O-gesättigt, reaktiv und CO-vergiftet ist anhand eines einschichtmodells und der gemessenen Ψ - und Δ -Werte prinzipiell nicht möglich, da das Gleichungssystem unterbestimmt ist. Die folgenden qualitativen Berechnungen beschränken sich auf die bei der Musterbildung beobachteten Oberflächenzustände (reaktiv und CO-vergiftet). In einer Simulation wurden dazu die Schichtdicke (d) und die optische Konstante der Adsorbatschicht geändert, bis der bei ca. 450 K experimentell gemessene Unterschied von $d\Psi = 0.1^\circ$ und $d\Delta = -0.2^\circ$ wiedergegeben wurde. Prinzipiell ist die dabei gefundene Lösung nicht eindeutig. Setzt man hingegen für jeweils zwei der Parameter den Unterschied zwischen den beiden Oberflächenzuständen gleich Null, so ist das System überbestimmt. Mit dem Ansatz $d = 5 \text{ \AA}$ und $n = 1.5$ und der Variation des k -Wertes lassen sich die gemessenen Unterschiede jedoch wiedergeben. Die aus der Anpassung gewonnenen Werte betragen $\tilde{n}_1 = 1.5 + i 1.8$ für die reaktive und $\tilde{n}_2 = 1.5 + i 1.2$ für die CO-vergiftete Oberfläche. Das heißt, der gemessene Unterschied zwischen der CO-vergifteten und der reaktiven Oberfläche könnte durch eine alleinige Änderung der komplexen Brechzahl verursacht werden. Da der k -Wert das Absorptionsvermögen der Schicht widerspiegelt, ließe sich folglich die mit dem EMSI-Instrument beobachtete Änderung der Ψ - und Δ -Werte auf ein adsorbatabhängiges Absorptionsverhalten zurückführen.

4.3.2.2 Optimierung des Bildkontrasts

Grundlage zur Optimierung des Bildkontrasts sind die für die CO-vergiftete und reaktive Oberfläche gemessenen Ψ - und Δ -Werte. Die optimalen Orientierungen des Polarisators und des Analysators können nun unter Verwendung von Gl. (20) und Gl. (22) und den linearen Anpassungen aus Abb. 28 in Abhängigkeit von der Proben­temperatur bestimmt werden (s. Abb. 29).

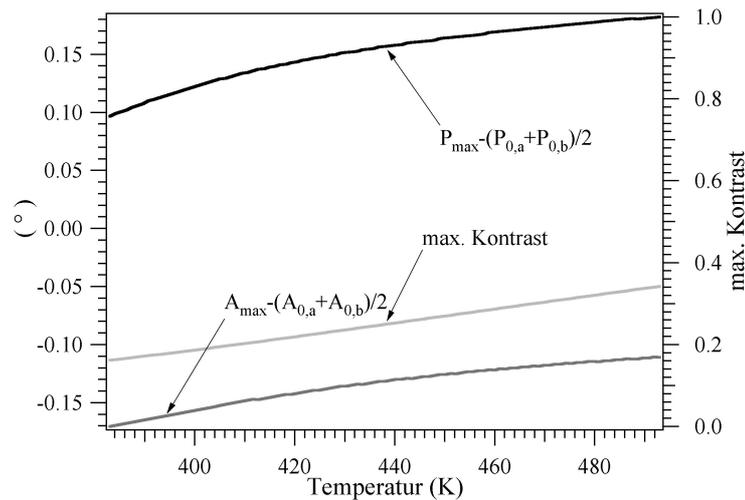


Abb. 29: In Abhängigkeit von der Proben­temperatur ermittelte Polarisator- und Analysator-Stellungen für maximalen Kontrast zwischen der reaktiven und der CO-vergifteten Oberfläche. Der maximal erreichbare Kontrast steigt hierbei linear mit der Temperatur.

Dargestellt sind die optimalen Stellungen für positiven Kontrast. Die für den inversen Kontrast sind mit denen in Abb. 29 bis auf das Vorzeichen identisch. Die ermittelten Werte wurden wiederum bzgl. des Mittelwertes der beiden Null-Stellungen ($P_{0,a}$, $A_{0,a}$ und $P_{0,b}$, $A_{0,b}$) dargestellt. Obwohl für das genullte EMSI-Instrument die Polarisator-Stellung den Δ -Wert bestimmt, ist bei 383 K und $d\Delta = 0$ nicht ebenfalls $P_{\max} - (P_{0,a} + P_{0,b})/2$ gleich Null. Das heißt, der direkte Zusammenhang zwischen P und Δ sowie A und Ψ (s. Gl. (21)) ist bei der Optimierung des Bildkontrasts nicht gegeben. Polarisator- und Analysator-Stellungen können hierbei nicht unabhängig von einander betrachtet werden. Der mit der Temperatur zunehmende maximale Bildkontrast wird durch die Temperaturabhängigkeit von $d\Delta$ verursacht. Der für die Musterbildung maximal erreichbare Kontrast liegt zwischen 0.2 und 0.35.

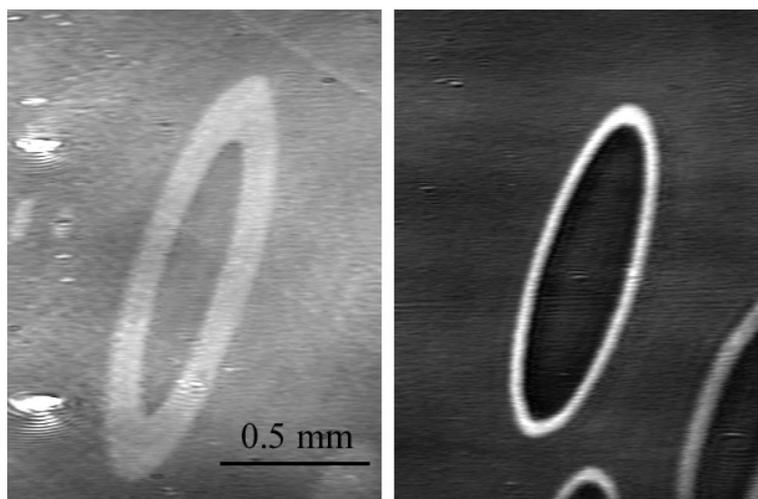


Abb. 30: EMSI-Aufnahmen von Zielscheibenmustern ohne (links) und mit (rechts) elektronischem Hintergrundabzug. Durch die Optimierung des Bildkontrasts ist die Musterbildung auch ohne elektronischen Hintergrundabzug gut zu erkennen. Die deutliche Steigerung des Bildkontrasts durch den Hintergrundabzug wird deutlich.

Die in Abb. 29 dargestellten optimalen Stellungen des Polarisators und Analysators können nun zur Maximierung des bei der Musterbildung beobachteten Bildkontrasts eingesetzt werden (s. Abb. 30). Die hellen Bereiche sind dementsprechend CO-vergiftet, während die dunklen Bereiche reaktiv sind. Die abgebildeten EMSI-Aufnahmen stellen einen Ausschnitt aus dem zentralen Bildbereich dar. Die Oberflächenabstände wurden anhand zweier Mikrometerschrauben skaliert. Die durch den schrägen Blickwinkel verursachte Bildverzerrung wurde mit Hilfe der Skalierung und einer elektronischen Bildverarbeitung kompensiert.

Das in Abb. 30 links abgebildete EMSI-Bild wurde bei einer Proben temperatur von 500 K und einem CO/O₂-Verhältnis von 0.29 ohne Einsatz des Hintergrundabzugsverfahrens aufgenommen. Durch die Optimierung des EMSI-Instruments wurde der Bildkontrast gegenüber [133] so weit verbessert, daß die Musterbildung auch mit dem bloßen Auge beobachtet werden kann. Der aus den Intensitätswerten der CO-vergifteten (hellen) und reaktiven (dunklen) Bereiche ermittelte Bildkontrast beträgt ca. 0.14. Der Unterschied zum theoretisch erreichbaren Kontrast von 0.35 wird hauptsächlich durch den bei der Videoaufzeichnung und anschließendem Digitalisieren hervorgerufenen Kontrastverlust verursacht. Dies hat jedoch keinerlei Einfluß auf die optimalen Polarisator- und Analysator-Stellungen. Das rechte Bild in Abb. 30 zeigt ein ebenfalls bei 500 K und einem CO/O₂-Verhältnis von 0.29, jedoch mit elektronischem Hintergrundabzug aufgenommenes Zielscheibenmuster. Das Hintergrundbild wurde für eine stabil reaktive Oberfläche bei einem CO/O₂-Verhältnis von 0.25 aufgenommen. Der mit Hintergrundabzug erreichte

Bildkontrast von 0.68 demonstriert die durch dieses Verfahren erreichbare Kontraststeigerung.

4.3.3 RAM-Messungen

4.3.3.1 Strukturempfindlichkeit

Das Intensitätssignal des RAM-Instruments wird durch die optische Anisotropie der Oberfläche bestimmt (s. 3.3.2). Änderungen der optischen Anisotropie werden durch Adsorbate und Änderungen der Oberflächenstruktur hervorgerufen. Zur Untersuchung der Strukturempfindlichkeit von RAM wurden Messungen zur CO-induzierten Aufhebung der Rekonstruktion durchgeführt. Eine quantitative Auswertung der gemessenen Intensitätsänderungen erfolgte durch den Vergleich mit entsprechenden LEED-Messungen. Da RAM und LEED nicht simultan durchgeführt werden können, wurden die Signale mit Hilfe von Adsorptionsisobaren und -isothermen korreliert.

4.3.3.1.1 CO-Adsorptionsisobare

Die Adsorptionsisobare wurden bei einem CO-Druck von $1.0 \cdot 10^{-6}$ mbar durchgeführt, bei denen die Probe in einem Zeitraum von ca. 40 Minuten von 600 K auf 340 K abgekühlt wurde. Dabei wurde gleichzeitig das RAM-Signal über den Bild-Integrator mit dem Meßrechner aufgezeichnet (s. Abb. 31). Die Vergleichsmessungen mit LEED wurden bei einer Elektronenstrahl-Energie von 27 eV durchgeführt. Die auf dem Fluoreszenz-Schirm entstehenden LEED-Bilder wurden mit einer CCD-Kamera aufgenommen und zusammen mit der Proben temperatur auf Videoband aufgezeichnet. Das Videoband wurde anschließend auf einer Workstation ausgewertet, wobei in Abständen von 5 K vier aufeinander folgende Videobilder digitalisiert und zu einem Bild gemittelt wurden. Aus den resultierenden LEED-Bildern wurden die integrale Intensität der 0,1/2- und der 1/2,1-LEED-Spots bestimmt und über die Proben temperatur aufgetragen (s. Abb. 31).

Die Kurvenverläufe werden durch die Temperaturabhängigkeit des CO-Desorptionskoeffizienten und des CO-Adsorptionskoeffizienten hervorgerufen, dessen Verhältnis die CO-Bedeckung bestimmt (s. 2.4). So nimmt die effektive CO-Bedeckung mit sinkender Temperatur deutlich zu. In Abhängigkeit von der CO-Bedeckung kommt es zur Aufhebung der Rekonstruktion und zur Bildung der CO-Überstruktur (s. 2.2), welche jeweils durch die Intensität der 0,1/2- und der 1/2,1-LEED-Spots widergespiegelt werden.

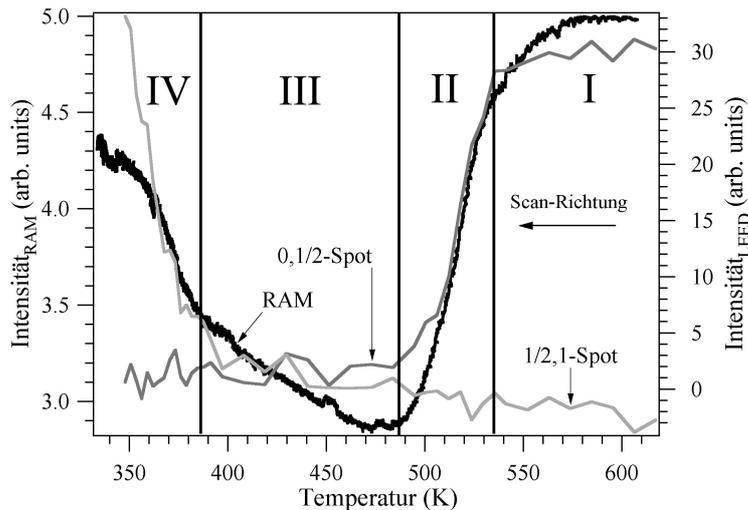


Abb. 31: Mit RAM und LEED bei einem konstanten CO-Druck von $1.0 \cdot 10^{-6}$ mbar durchgeführte Adsorptionsisobare. Die Gebiete I, II, III, und IV geben Bereiche wieder in denen die Pt(110)-Oberfläche rekonstruiert ist, die Rekonstruktion aufgehoben wird, die Oberfläche eine 1×1 -Struktur besitzt, und eine CO-Überstruktur ausgebildet wird.

Die Regionen I, II, III und IV in Abb. 31 kennzeichnen Gebiete mit einem einheitlichem Trend der LEED-Spot-Intensitäten. Im Gebiet I ist nur der 0,1/2-Spot sichtbar, was auf eine rekonstruierte Oberfläche hinweist. Dabei ist CO aufgrund der hohen Desorptionswahrscheinlichkeit effektiv nicht an die Oberfläche gebunden. Im Gebiet II ist eine deutliche Abnahme der 0,1/2-Spot-Intensität zu beobachten, die auf eine Aufhebung der Rekonstruktion aufgrund der zunehmenden CO-Adsorption zurückgeführt werden kann. Das Ende von Gebiet II bei ca. 480 K markiert das Verschwinden des 0,1/2-Spots und so die vollständige Aufhebung der Rekonstruktion. In Gebiet III ist nur der 1,1-LEED-Spot (nicht eingezeichnet) zu beobachten, was auf eine 1×1 -Struktur der Oberfläche hinweist. Das Gebiet IV kennzeichnet die Bildung der 2×1 -p1g1-CO-Überstruktur. Unterhalb 330 K erreicht die Kurve einen konstanten Wert, d.h., die Oberfläche ist CO-gesättigt, und die CO-Überstruktur ist abgeschlossen.

Der aufgezeichnete Signalverlauf von RAM stimmt zu großen Teilen mit dem von LEED überein. Insbesondere der Überlapp der RAM- und der 0,1/2-Spot-Kurve in Gebiet II demonstriert die Strukturempfindlichkeit von RAM. In Gebiet IV ist eine Übereinstimmung der RAM- und der 1/2,1-Spot-Intensität deutlich zu erkennen. Da die 1×2 - sowie die 2×1 -p1g1-Überstruktur eine höhere optische Anisotropie als die 1×1 -Struktur aufweisen, existiert hier ein direkter Zusammenhang zwischen der kristallographischen und der optischen Anisotropie der Oberfläche.

Abweichungen zwischen dem RAM- und dem LEED-Signal sind in Gebiet I und Gebiet III zu beobachten. Die temperaturabhängige Änderung des RAM-Signals wird durch die zunehmende CO-Bedeckung verursacht. Das heißt, neben der stark ausgeprägten Strukturempfindlichkeit besitzt RAM eine endliche Adsorbatempfindlichkeit. Der mit zunehmender CO-Bedeckung beobachtete Respons des RAM-Signals wird hierbei maßgeblich durch die Oberflächenstruktur beeinflusst. So ist mit zunehmender CO-Bedeckung für die 1×2 -Struktur eine Abnahme und für die 1×1 -Struktur eine Zunahme des RAM-Signals zu verzeichnen.

4.3.3.1.2 CO-Adsorptionsisotherme

Adsorptionsisotherme wurden bei 526 K und 580 K durchgeführt (s. Abb. 32). Die in Abhängigkeit vom CO-Druck aufgezeichneten RAM- und LEED-Signale wurden ähnlich wie bei den Adsorptionsisobaren ausgewertet. Der $1/2,1$ -Spot war unter diesen experimentellen Bedingungen jedoch nicht sichtbar.

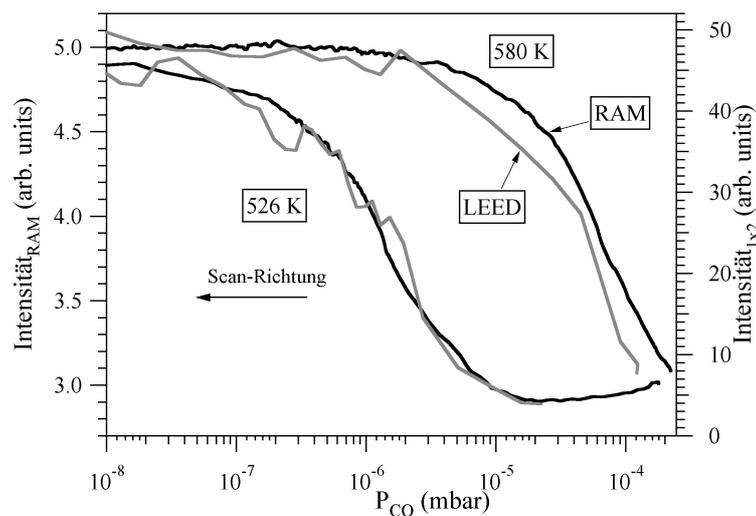


Abb. 32: Mit RAM und LEED bei 526 K und 580 K durchgeführte CO-Adsorptionsisotherme. Die gemessene RAM-Intensität ist hierbei proportional zur LEED-Intensität des $1,1/2$ -Spots und somit zum Rekonstruktionsgrad der Oberfläche.

Der Verlauf der Meßkurven wird wiederum durch die Temperaturabhängigkeit des CO-Desorptionskoeffizienten und des CO-Adsorptionskoeffizienten bestimmt. Mit sinkendem CO-Druck kommt es hierdurch zu einer Abnahme der CO-Bedeckung. Bei identischem CO-Druck kommt es wie in Abb. 31 mit zunehmender Temperatur zu einer Abnahme der effektiven CO-Bedeckung. Bei einem Partialdruck von $2 \cdot 10^{-4}$ mbar ist die Rekonstruktion bei sowohl 526 K als auch 580 K durch die hohe CO-Bedeckung aufgehoben. Die Abnahme der $0,1/2$ -Spot-Intensität bei 526 K und $1 \cdot 10^{-6}$ mbar sowie 580 K und

$1 \cdot 10^{-4}$ mbar spiegelt die allmähliche Rekonstruktion der Oberfläche wider. Um die 2×1 -p1g1-CO-Überstruktur zu erzeugen, hätte der CO-Druck auf über $1 \cdot 10^{-3}$ mbar angehoben werden müssen. Da dies außerhalb des Einsatzbereiches von LEED liegt, konnte die Bildung der CO-Überstruktur nicht nachgewiesen werden.

Ähnlich wie bei den Adsorptionsisothermen zeigen die Signalverläufe von RAM und LEED eine gute Übereinstimmung, welche die Strukturempfindlichkeit von RAM demonstriert. Die bei 526 K oberhalb $2 \cdot 10^{-5}$ mbar beobachtete Zunahme des RAM-Signals entspricht der in Gebiet III von Abb. 31 mit abnehmender Temperatur beobachteten Zunahme des RAM-Signals. Sie wird durch die zunehmende CO-Bedeckung auf der nicht-rekonstruierten Oberfläche hervorgerufen.

4.3.3.2 Adsorbatempfindlichkeit

Die CO-Adsorptionsmessungen haben gezeigt, daß RAM neben der Strukturempfindlichkeit auch eine Adsorbatempfindlichkeit besitzt. Als Grundlage für die Messungen zur CO-Oxidation wurde daher auch die Adsorbatempfindlichkeit bzgl. Sauerstoff untersucht. Die gemessene Intensitätsänderung von RAM wird hierbei allein durch die O-Bedeckung hervorgerufen, da es bei der O₂-Adsorption zu keiner Aufhebung der Rekonstruktion und zu keiner Bildung von gegenüber der 1×2 -Oberflächenstruktur unterschiedlichen Überstrukturen kommt. Da keine Korrelationsmessungen mit LEED durchgeführt werden mußten, wurden O₂-Adsorptionsmessungen bei konstanter Proben-temperatur und konstantem O₂-Partialdruck durchgeführt und die Änderung des RAM-Signals über der O₂-Menge dargestellt (s. Abb. 33).

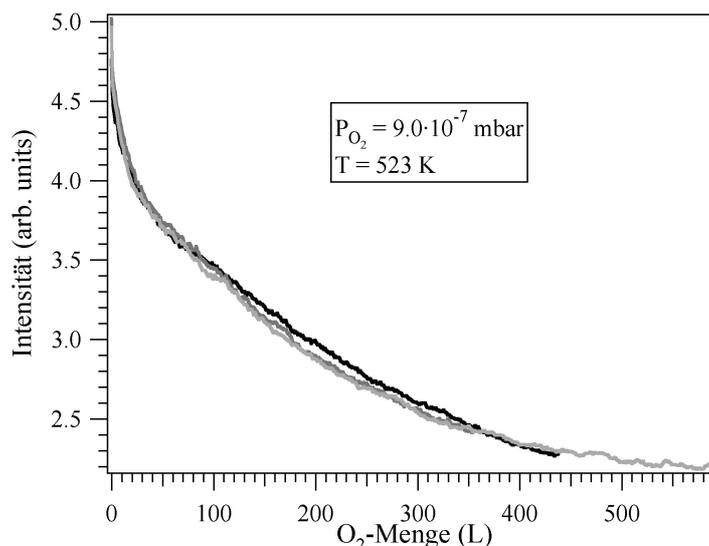


Abb. 33: Bei konstanter Probentemperatur und konstantem O₂-Druck in Abhängigkeit von der O₂-Menge aufgezeichnete RAM-Intensität. Es zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit der RAM-Intensität von der O-Bedeckung der Oberfläche.

Vor jeder Messung wurde die Probe auf ca. 900 K geheizt, um alle auf der Oberfläche befindlichen Adsorbate zu desorbieren, und anschließend auf eine Temperatur von ca. 520 K abgekühlt. Sodann wurde das RAM-Signal bei einem O₂-Druck von $9.0 \cdot 10^{-7}$ mbar über der Zeit aufgezeichnet. Das gemessene RAM-Signal wurde über die aus O₂-Druck und Zeit berechneten O₂-Menge dargestellt.

Die integrierte RAM-Intensität zeigt eine asymptotische Abnahme mit steigender O₂-Menge. Die gemessene Intensitätsänderung ist stärker als bei den CO-Adsorptionsmessungen. RAM besitzt somit eine äußerst stark ausgeprägte O-Adsorbatempfindlichkeit. Vergleiche mit TDS-Messungen zeigen, daß der inverse Intensitätsverlauf dem Verlauf der O₂-Bedeckung ähnelt [21]. Hierbei kommt es durch den hohen Anfangshafteffizient zunächst zu einem steilen Anstieg der O-Bedeckung. Durch die abnehmende Anzahl von freien Adsorptionsplätzen sinkt der O₂-Haftkoeffizient und folglich auch die Steigung der O-Bedeckung. Der Kurvenverlauf der O-Bedeckung ist wie beim RAM-Signal asymptotisch. RAM stellt durch das zur O-Bedeckung proportionale Intensitätssignal eine Alternative zu Meßmethoden wie „Electron Energy Loss Spectroscopy“ und „FTIR Spectroscopy“ dar.

4.3.3.3 Bildkontrast bei der Musterbildung

In den Messungen zur Musterbildung wurde zunächst der Bildkontrast in Abhängigkeit von den Reaktionsparametern untersucht. Die daraus gewonnenen Ergebnisse bilden die Grundlage für Simultanmessungen mit EMSI und RAM.

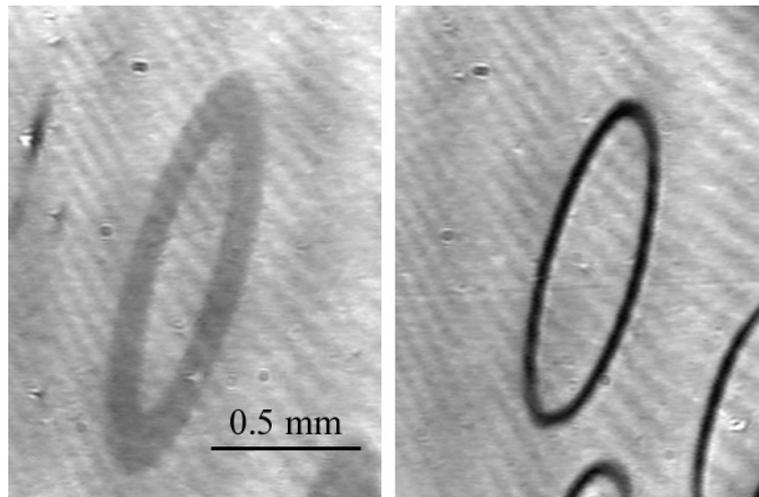


Abb. 34: RAM-Aufnahmen von Zielscheibenmustern ohne (links) und mit (rechts) elektronischem Hintergrundabzug. Ähnlich wie für EMSI ist die Musterbildung auch ohne Hintergrundabzug gut zu erkennen. Die schräg verlaufenden Streifen sind durch das Glasfenster der CCD-Kamera verursachte Interferenzstreifen.

Die bei einer Proben temperatur von 500 K und einem CO/O_2 -Verhältnis von 0.29 aufgenommene Bildung von CO-vergifteten Zielscheibenmustern zeigt Abb. 34. Dabei sind die hellen Bereiche reaktiv, während die dunklen Bereiche CO-vergiftet sind. Das linke Bild wurde ohne das elektronische Hintergrundabzugsverfahren aufgenommen. Der Bildkontrast des digitalisierten Bildes beträgt 0.11 und hat somit einen ähnlichen Wert wie der unter diesen Reaktionsbedingungen für EMSI gemessene Bildkontrast. Das rechte Bild wurde unter Einsatz des elektronischen Hintergrundabzugsverfahrens aufgenommen. Das Hintergrundbild wurde zuvor bei einem CO/O_2 -Verhältnis von 0.25 aufgezeichnet. Der gemessene Bildkontrast beträgt hier 0.75 und ist wiederum ähnlich dem für EMSI mit Hintergrundabzug gemessenen Bildkontrast.

Anstelle des verwendeten Argon-Ionen-Lasers kann auch eine Weißlichtquelle verwendet werden [19]. Der instrumentelle Aufbau besteht dann aus Komponenten, die schon seit Anfang der 30er Jahre eingesetzt wurden. Somit hätte bereits Langmuir, der manchmal der „godfather of surface science“ genannt wird, theoretisch alle notwendigen Geräte zur Hand gehabt, um die Bildung von Adsorbatmustern zu beobachten.

Nähere Untersuchungen zur Musterbildung ergaben eine deutliche Temperaturabhängigkeit des Bildkontrasts. Quantitative Messungen zum Bildkontrast wurden daher in dem Temperaturgebiet der Musterbildung zwischen 383 K und 493 K durchgeführt [11]. Die Auswertung der Intensitäten von CO-vergifteten und reaktiven Gebieten einzelner RAM-Bilder stellte sich hierbei als nicht genau genug heraus, da die Intensitäten innerhalb der Gebiete bis zu 5 % schwankten. Eine genauere Auswertung konnte durch die mit dem

Bild-Integrator bestimmte integrale Bildintensität erreicht werden, die in Abhängigkeit vom CO/O₂-Verhältnis aufgezeichnet wurde (s. Abb. 35).

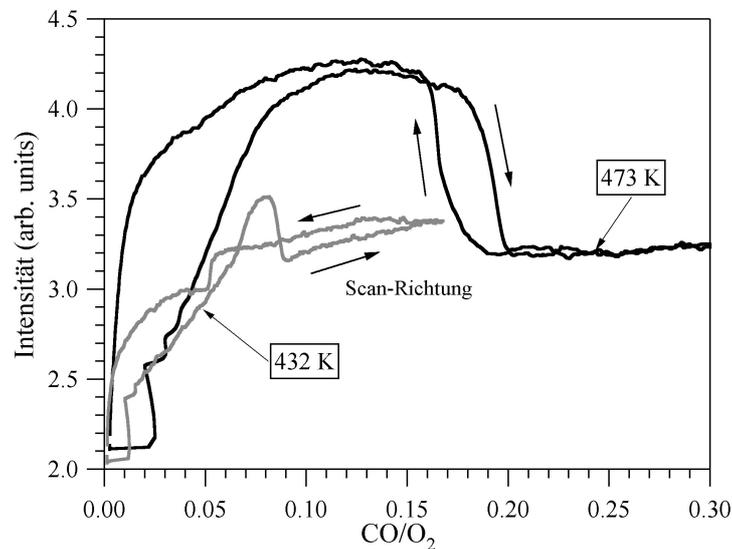


Abb. 35: Für zwei CO-Scans bei Probertemperaturen von 473 K und 432 K aufgezeichnete RAM-Intensitäten. Der Unterschied zwischen der maximal reaktiven und der CO-vergifteten Oberfläche und somit der für die Musterbildung erreichbare Kontrast ist stark temperaturabhängig.

In der Messung wurde der O₂-Partialdruck konstant gehalten und der CO-Partialdruck beginnend mit einem Partialdruck gleich Null kontinuierlich erhöht. Nach der Transformation in die CO-vergiftete Oberfläche wurde der CO-Partialdruck um weitere 50 % erhöht und anschließend kontinuierlich bis auf Null abgesenkt. Ein solcher CO-Scan dauerte ca. 10 Minuten. Die abrupten Intensitätsänderungen bei niedrigem CO/O₂-Verhältnis werden durch Instabilitäten des Regelsystems im Gaseinlaßsystem verursacht. Die abrupte Abnahme der Intensität bei 473 K und 0.19 sowie 432 K und 0.09 werden durch den Übergang von einer reaktiven in eine CO-vergiftete Oberfläche hervorgerufen. Demgegenüber werden die abrupte Zunahme der Intensität bei 473 K und 0.17 und die abrupte Abnahme der Intensität bei 432 K und 0.05 durch den Übergang von einer CO-vergifteten in eine reaktive Oberfläche verursacht. Der Abstand zwischen den beiden Übergängen von 0.02 und 0.04 ist charakteristisch für die beobachtete CO₂-Hysterese von Platin. Die Musterbildung der Adsorbate wurde in dem durch die Übergänge definierten Hysteresebereich beobachtet.

Für CO/O₂-Verhältnisse unterhalb 0.17 bei 473 K und 0.05 bei 432 K ist die Oberfläche stabil reaktiv. Ähnlich wie für PEEM (s. Abb. 26) nimmt die RAM-Intensität zunächst linear mit dem CO/O₂-Verhältnis zu. Vor dem für die Musterbildung kritischen

CO/O₂-Verhältnis nimmt die Intensitätsänderung bei 473 K deutlich ab, während sie bei 432 K ansteigt. Dieses Verhalten ist für PEEM nicht zu beobachten und ist auf die allmähliche Aufhebung der Rekonstruktion zurückzuführen. Weiterhin zeigt der Intensitätsverlauf von RAM für die reaktive Oberfläche eine deutliche Abhängigkeit von der Scan-Richtung. Die Annahme einer Hysterese-ähnlichen Rekonstruktion könnte dieses Verhalten erklären.

Für CO/O₂-Verhältnisse oberhalb 0.19 bei 473 K und 0.09 bei 432 K sind keine Muster mehr zu beobachten. Dabei ist das integrierte RAM-Signal bei 473 K nahezu konstant und folglich die Oberfläche CO-vergiftet. Hingegen zeigt das RAM-Signal bei 432 K eine Hysterese in Abhängigkeit vom CO/O₂-Verhältnis. CO-Adsorptionsisotherme hingegen hatten gezeigt, daß für eine 1 × 1-Struktur und einen ähnlichen CO-Partialdruck die Änderung im RAM-Signal zu vernachlässigen und die CO-Bedeckung im Gleichgewicht mit dem CO-Partialdruck ist. Dies führt zu dem Schluß, daß die Oberfläche bei 432 K oberhalb 0.09, auch wenn keine Muster mehr zu beobachten sind, nicht komplett CO-vergiftet ist. Die beobachtete Hysterese könnte hierbei ähnlich wie für die reaktive Oberfläche durch eine Hysterese-ähnliche Rekonstruktion verursacht werden.

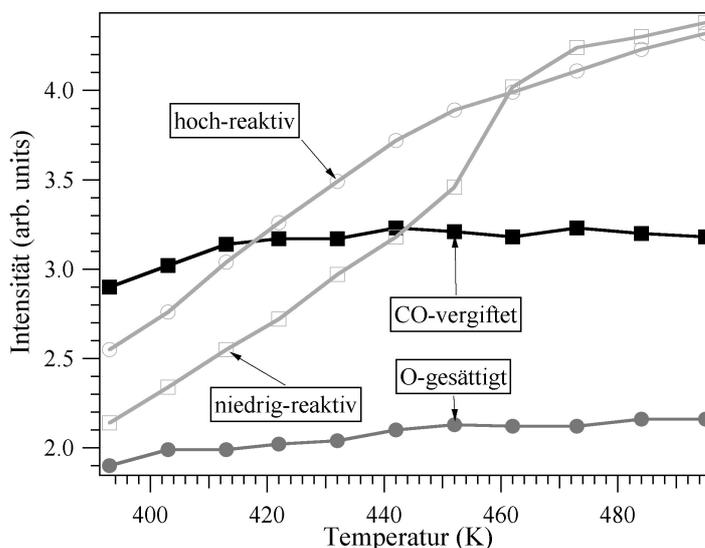


Abb. 36: RAM-Signale der O-gesättigten, hoch-reaktiven, niedrig-reaktiven und CO-vergifteten Oberfläche in Abhängigkeit von der Proben­temperatur. Für die mit RAM beobachtete Musterbildung findet eine Kontrastumkehr zwischen 420 K und 440 K statt.

Um den Bildkontrast in Abhängigkeit von der Temperatur zu quantifizieren, wurden im Bereich von 393 K und 493 K CO-Scans in Intervallen von 10 K durchgeführt. Die aufgezeichneten Kurven wurden bzgl. der O-gesättigten, der CO-vergifteten sowie der maximal reaktiven Oberfläche ausgewertet. Das Signal unterhalb des für die Musterbildung kritischen Punkts wurde für steigendes CO/O₂-Verhältnis als „hoch-reaktiv“ und

das für sinkende CO/O₂-Verhältnisse als „niedrig-reaktiv“ bezeichnet. Diese Nomenklatur stammt von Reaktivitätsmessungen (s. Abb. 26), bei denen die maximal erreichte Reaktivität für steigende CO/O₂-Verhältnisse deutlich höher ist als für sinkende CO/O₂-Verhältnisse. Das Signal oberhalb des für die Musterbildung kritischen CO/O₂-Verhältnisses wurde mit CO-vergiftet bezeichnet. Hierbei glichen sich die Werte für steigende sowie sinkende CO/O₂-Verhältnisse auf ca. 3 %. Die Werte der CO-vergifteten Oberfläche wurden daher als ein Wert dargestellt (s. Abb. 36).

Das für die O-gesättigte und die CO-vergiftete Oberfläche gemessene RAM-Signal ist nahezu temperaturunabhängig. Dagegen zeigt das Signal der hoch- und der niedrig-reaktiven Oberfläche eine deutliche Zunahme mit der Temperatur. Oberhalb 460 K fallen die Signale der hoch- und der niedrig-reaktiven Oberfläche nahezu zusammen. Sie teilen sich jedoch unterhalb von 460 K auf und verlaufen unterhalb von 450 K nahezu parallel zueinander. Die Schnittpunkte der hoch- und der niedrig-reaktiven Oberfläche mit der CO-vergifteten Oberfläche deuten darauf hin, daß in Abhängigkeit von der Temperatur eine Kontrastumkehr stattfindet. So erscheinen bei der Musterbildung oberhalb von 440 K die reaktiven Bereiche heller und unterhalb von 420 K dunkler als die CO-vergifteten Bereiche. Der Kontrast im Temperaturbereich von 420 K und 440 K ist hingegen minimal und hängt von dem reaktiven Zustand der Oberfläche ab. Die beobachtete Inversion des Bildkontrasts in Abhängigkeit von der Temperatur ist bei EMSI nicht zu beobachten (s. Abb. 28). Dabei kommt es zu einer temperaturbedingten Änderung der ellipsometrischen Größen Ψ und Δ , jedoch wird kein Überschneiden der Kurven und keine Kontrastumkehr beobachtet.

Die optische Anisotropie der bei 473 K gemessenen O-gesättigten, reaktiven und CO-vergifteten Oberfläche wurden anhand von Azimut-Messungen näher quantifiziert. Die Spannungsdoppelbrechung des UHV-Fensters wurde hierfür zunächst mit einer Pt(111)-Probe minimiert. Da für die optisch isotrope Probe keine Änderung der Reflexion bei senkrechtem Einfall stattfindet, ist eine über dem Azimutwinkel gemessene Modulation der Intensität eindeutig auf eine Spannungsdoppelbrechung des UHV-Fensters zurückzuführen. Durch das gezielte Anziehen der Bolzen am UHV-Fenster der evakuierten Reaktionskammer konnte diese Modulation und damit die Spannungsdoppelbrechung eliminiert werden. Das probeweise Belüften und Evakuieren der Vakuumanlage zeigten danach keine meßbaren Veränderungen für den evakuierten Endzustand. Für die anschließend eingesetzte Pt(110)-Probe wurde der Azimutwinkel relativ zu der mit LEED bestimmten (1 $\bar{1}$ 0)-Richtung der Oberfläche geeicht. Anschließend wurden in einem Winkelbereich von -170° und 20° CO-Scans in Intervallschritten von 10° aufgenommen.

Die aufgezeichneten CO-Scans wurden wiederum bzgl. der O-gesättigten, der reaktiven und der CO-vergifteten Oberfläche ausgewertet (s. Abb. 37).

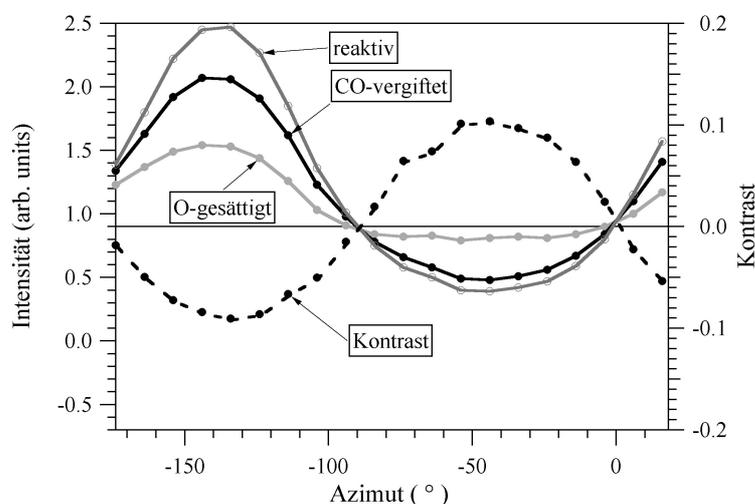


Abb. 37: Intensität der O-gesättigten, der reaktiven und der CO-vergifteten Oberfläche in Abhängigkeit vom Azimutwinkel. Hierbei findet eine durch das UHV-Fenster hervorgerufene Kontrastumkehr zwischen 130° und 40° statt.

Die Intensitätswerte der hoch- und niedrig-reaktiven Oberfläche waren nahezu identisch (vgl. Abb. 36) und wurden daher als ein Meßwert (reaktiv) dargestellt. Der Kontrast wurde aus den Intensitäten der reaktiven und der CO-vergifteten Oberfläche gemäß Gl. (19) bestimmt. Die Schnittpunkte der Kurven liegen exakt bei -90° und 0° , d.h., parallel zu den kristallographischen Achsen der Oberfläche. Der in diesen Punkten gemessene Kontrast ist entsprechend der Theorie gleich Null. Die Intensitätsmaxima und -minima sind jeweils bei -135° (45°) und -45° zu beobachten. Der Kurvenlauf der Intensitäten stimmt qualitativ mit dem aus der Simulation berechneten Kurvenverlauf von Abb. 20 unten überein. Die in Abhängigkeit des Azimutwinkels beobachtete Kontrastumkehr läßt sich auf eine Fehlpositionierung des Glan-Thompson-Prismas relativ zum Foster-Prisma zurückführen. Die tatsächliche optische Anisotropie der Oberfläche wird durch die Intensitätsmaxima festgelegt. Die reaktive Oberfläche (vgl. Abb. 36) besitzt daher die deutlich höchste optische Anisotropie. Demgegenüber besitzt die CO-vergiftete, gefolgt von der O-gesättigten Oberfläche eine geringere optische Anisotropie. Die O-gesättigte 1×2 -Oberfläche besitzt gegenüber der CO-vergifteten 1×1 -Oberfläche eine höhere strukturelle Anisotropie. Der für die CO-Adsorption beobachtete Zusammenhang zwischen der kristallographischen und optischen Anisotropie ist daher nicht allgemein gültig.

4.3.4 Abbildung des bei 373 K beobachteten „Memory“-Effekts

Die Kontraststeigerung von EMSI trägt zu einer quantitativ besseren Untersuchung der Musterbildung auf Pt(110) bei. So konnte bei der Musterbildung bei 373 K neben den gewöhnlich aufgezeichneten Graustufen der CO-vergifteten und der reaktiven Oberfläche eine dritte Graustufe beobachtet werden. Darauf folgende Messungen führten zur Entdeckung eines sog. „Memory“-Effekts.

Bei 373 K ist aufgrund der niedrigen CO-Diffusionsgeschwindigkeit und der allmählichen Änderung der Rekonstruktion die Ausbreitung von Mustern äußerst langsam. Daher ist meist nur ein Übergang von einer CO-vergifteten in eine reaktive Oberfläche oder umgekehrt in Form von reaktiven bzw. CO-vergifteten Inseln zu beobachten. Bewegt man sich in den Bereich der Inselbildung von der reaktiven Seite, so kommt es zur Bildung von einer Vielzahl von CO-Inseln. Das schon frühzeitige Überlappen dieser Inseln erschwert deren zeitliche Untersuchung. Bewegt man sich hingegen von der CO-vergifteten Seite in den Bereich der Inselbildung, treten nur wenige reaktive Inseln auf, deren zeitlicher Verlauf sich gut verfolgen läßt. Hierzu wurde zunächst ein CO/O₂-Verhältnis von 0.01 eingestellt und die beobachtete stabil reaktive Oberfläche als Hintergrundbild gespeichert. Anschließend wurde die Oberfläche mit einem CO/O₂-Verhältnis von 0.025 CO-vergiftet und hierauf das CO/O₂-Verhältnis auf 0.02 abgesenkt.

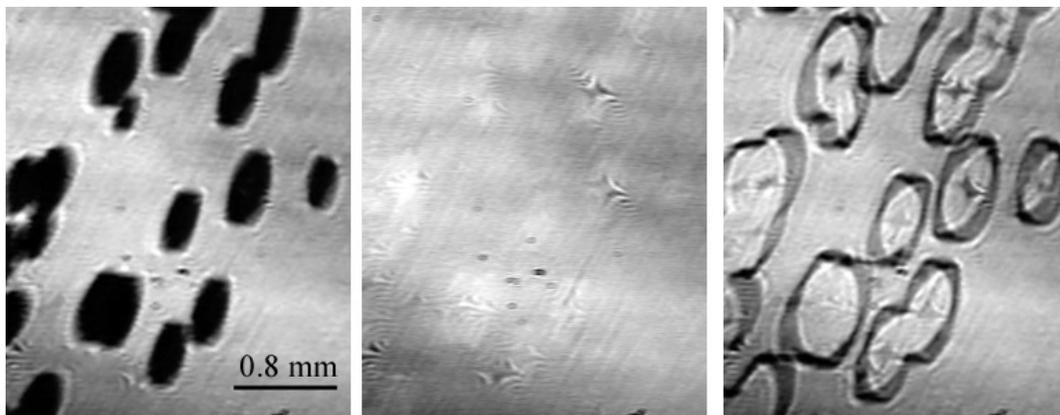


Abb. 38: Links: Bildung von reaktiven Inseln auf einer CO-vergifteten Oberfläche. Mitte: Schatten ehemalig reaktiver Inseln für die CO-vergiftete Oberfläche. Rechts: Bildung von Zielscheibenmustern an den Rändern der vorherigen Inseln.

Die in Abb. 38 links abgebildeten Inseln wurden ca. zwei Minuten nach der Bildung der ersten Keime aufgenommen. Das Erhöhen des CO/O₂-Verhältnisses auf 0.025 führte wieder zu einer CO-vergifteten Oberfläche. Im Gegensatz zur zuvor aufgenommenen gleichmäßig CO-vergifteten Oberfläche sind nun die vorherigen Inseln als helle Schatten

sichtbar (s. Abb. 38 Mitte). Das erneute Absenken des CO/O₂-Verhältnisses auf 0.02 führte nun zu einer Bildung von reaktiven Keimen an den Rändern der Schatten. Dieser „Memory“-Effekt läßt sich mit Hilfe der Oberflächenrekonstruktion erklären. Die anfangs eingestellte reaktive Oberfläche besitzt eine 1 × 2-Struktur. Mit dem Übergang in eine CO-vergiftete Oberfläche wird die Rekonstruktion allmählich aufgehoben. Durch das anschließende Absenken des CO/O₂-Verhältnisses beginnen reaktive Inseln zu wachsen, in denen die Oberfläche wieder rekonstruiert, während die Rekonstruktion in den äußeren CO-vergifteten Bereichen komplett aufgehoben wird. Mit der erneuten CO-Vergiftung der Oberfläche wird der Sauerstoff in den Inseln zu CO₂ umgesetzt. Durch die niedrige Proben temperatur bleibt jedoch die Oberflächenstruktur zunächst erhalten. Das auf den rekonstruierten Gebieten adsorbierte CO hebt sich nun von dem auf der 1 × 1-Struktur befindlichen CO ab. Eine erneute Absenkung des CO/O₂-Verhältnisses führt zur bevorzugten O₂-Adsorption an den Rändern der 1 × 1- und 1 × 2-Strukturen und so zum beobachteten „Memory“-Effekt.

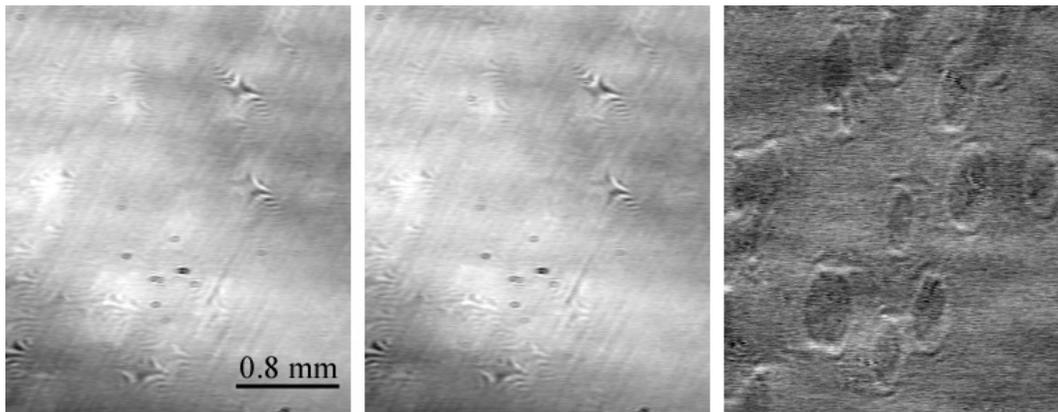


Abb. 39: Links: Schatten der reaktiven Inseln unmittelbar nach der CO-Vergiftung. Mitte: Schatten der reaktiven Inseln 60 Sekunden nach der CO-Vergiftung. Rechts: Differenzbild zwischen dem linken und dem mittleren Bild.

Die zeitliche Untersuchung der für die CO-vergiftete Oberfläche beobachteten Schatten ergab, daß diese sich mit ca. 0.5 µm/s ausbreiten. Abb. 39 links und Mitte zeigen EMSI-Bilder unmittelbar und 60 Sekunden nach der CO-Vergiftung der Oberfläche. Abb. 39 rechts wurde durch den Abzug des linken Bildes vom mittleren Bild und einem Intensitätsoffset von 128 erzeugt. Die mittelgrauen Bereiche sind Gebiete ohne Intensitätsänderung. Hellgraue und dunkelgraue Gebiete hingegen kennzeichnen eine Zunahme bzw. Abnahme der Intensität gegenüber Abb. 39 links. Zu erkennen ist eine Ausbreitung der Schatten bei gleichzeitiger Abnahme der Intensität in der Inselmitte. Letztere deutet auf die allmähliche Aufhebung der Rekonstruktion der CO-vergifteten Inseln hin.

Die zeitliche Ausbreitung der Inseln der rekonstruierten Oberflächengebiete ist unerwartet, da für eine CO-vergiftete Oberfläche die Rekonstruktion prinzipiell aufgehoben wird. Unter identischen Partialdrücken jedoch höheren Temperaturen durchgeführte Messungen zeigen anstelle Abb. 38 Mitte die CO-Vergiftung der Inseln mit verbleibenden äußeren reaktiven Ringen ähnlich wie in Abb. 38 rechts. Die Breite dieser Ringe nimmt mit sinkender Proben temperatur ab und ist bei 373 K unterhalb der Auflösungsgrenze von EMSI. Die bei einem CO/O₂-Verhältnis von 0.025 und 373 K in Abb. 38 Mitte abgebildete Oberfläche ist somit nicht tatsächlich CO-vergiftet, sondern besitzt nicht auflösbare reaktive Ringe, welche die in Abb. 39 rechts abgebildete zeitliche Ausbreitung der Schatten erklären.

4.3.5 Getrennte Abbildung der Adsorbatbedeckung und der Oberflächenstruktur mit EMSI und RAM

Der unterschiedliche Blickwinkel von EMSI und RAM auf die Oberfläche erlaubt den gleichzeitigen Einsatz der beiden Methoden. Die vorgestellten Intensitätsmessungen haben einen eindeutigen Unterschied in dem von EMSI und RAM detektierten Signal erkennen lassen. Die Annahmen, nach denen RAM hauptsächlich die Struktur der Oberfläche und EMSI hauptsächlich die Bedeckung der Oberfläche abbildet, wurden durch die bisherigen Intensitätsmessungen bestätigt. Simulationen zur CO-Oxidation auf Pt(110) haben gezeigt, daß es bei der Musterbildung zu einer zeitlichen Verzögerung der Änderung der Oberflächenstruktur gegenüber der Bedeckungsänderung kommt. Mit EMSI und RAM durchgeführte Messungen zur Musterbildung sollten diesen Unterschied sichtbar machen.

Den bei 476 K und geschlossenem Plattenventil (s. Abb. 8) durchgeführten CO-Scan zeigt Abb. 40. Da es bei der geringen Pumprate von 2 l/s zu einer Kopplung zwischen der Reaktivität der Probe und dem CO-Partialdruck kommt (s. 6.3.2), wurden die mit dem Massenspektrometer gemessenen CO- und CO₂-Partialdrücke und die mit dem Bild-Integrator bestimmten EMSI- und RAM-Intensitäten hierbei gegen den CO-Druck im Gaseinlaßsystem aufgetragen. Der bei ca. $\text{Scan}_{\text{CO}} = 190$ gemessene CO-Partialdruck entspricht ca. $1.0 \cdot 10^{-4}$ mbar. Bei $\text{Scan}_{\text{CO}} = 175$ und 75 kommt es zum abrupten Übergang von der reaktiven in die CO-vergiftete Oberfläche und umgekehrt. Der dabei beobachtete abrupte Anstieg des CO-Partialdrucks wird durch die Änderung der Reaktionsrate verursacht. Die bei einer Pumprate von 2 l/s beobachtete Kopplung zwischen dem CO- und dem CO₂-Partialdruck führt zu einer Unterdrückung der Musterbildung. Der Übergang von der CO-vergifteten Oberfläche in die reaktive Oberfläche und umgekehrt findet über die

Ausbreitung von reaktiven bzw. CO-vergifteten Inseln statt. Im Übergangsbereich bei $\text{Scan}_{\text{CO}} = 175$ und 75 zeigen EMSI und RAM keinen zeitlichen Unterschied zwischen den Signalen. Der durch die Simulation angegebene Unterschied zwischen der Adsorbatbedeckung und der Oberflächenstruktur konnte hierbei nicht nachgewiesen werden.

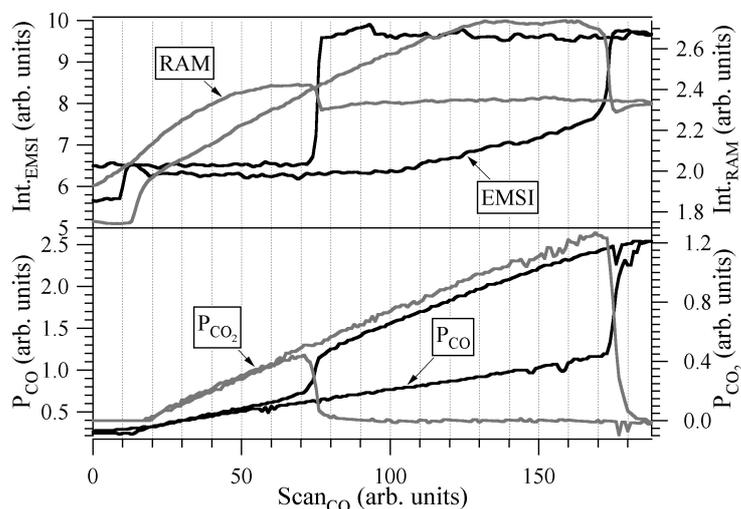


Abb. 40: CO- und CO_2 -Partialdruck (unten) sowie EMSI- und RAM-Intensität (oben) bei 476 K in Abhängigkeit von der CO-Zufuhr. Beim Übergang zwischen der reaktiven und CO-vergifteten Oberfläche ist keine zeitliche Verzögerung zwischen dem EMSI- und RAM-Signal zu erkennen.

Des Weiteren wurde bei geöffnetem Plattenventil die Bildung der Adsorbatmuster in simultanen EMSI- und RAM-Messungen untersucht. Exemplarisch wird hierbei die bei 473 K und einem CO/O_2 -Verhältnis von 0.29 aufgenommene Bildung von CO-vergifteten Zielscheibenmustern vorgestellt. Die räumliche Ausrichtung der Bildausschnitte von EMSI und RAM erfolgte durch auf der Oberfläche befindliche Defekte. Die aufgenommenen Bilder wurden mit Hilfe zweier Mikrometerschrauben skaliert. Die horizontale Verzerrung der digitalisierten EMSI-Bilder wurde mit Hilfe der Skalierung kompensiert. Die EMSI- und RAM-Bilder wurden anschließend auf die gleiche Größe skaliert (s. Abb. 41).

Die Schlieren im RAM-Bild werden durch Interferenzen im Glasfenster der CCD-Kamera verursacht. Die Unschärfe im Randbereich der EMSI-Bilder wird durch die schrägen Blickwinkel auf die Probenoberfläche hervorgerufen. Der inverse Kontrast der EMSI- und RAM-Bilder entspricht den zuvor vorgestellten Intensitätsmessungen. Die zeitliche Entwicklung der Zielscheibenmuster ist in EMSI und RAM identisch. Auch ist beim Ineinanderlaufen der großen und der kleinen Zielscheibe im Bild rechts unten kein Unterschied zwischen EMSI und RAM zu erkennen. Der durch die Simulation angegebene Unterschied zwischen der Bedeckung und der Oberflächenstruktur konnte im Temperatur-

bereich von 470 K somit weder in Intensitätsmessungen noch in räumlich aufgelösten EMSI- und RAM-Messungen nachgewiesen werden.

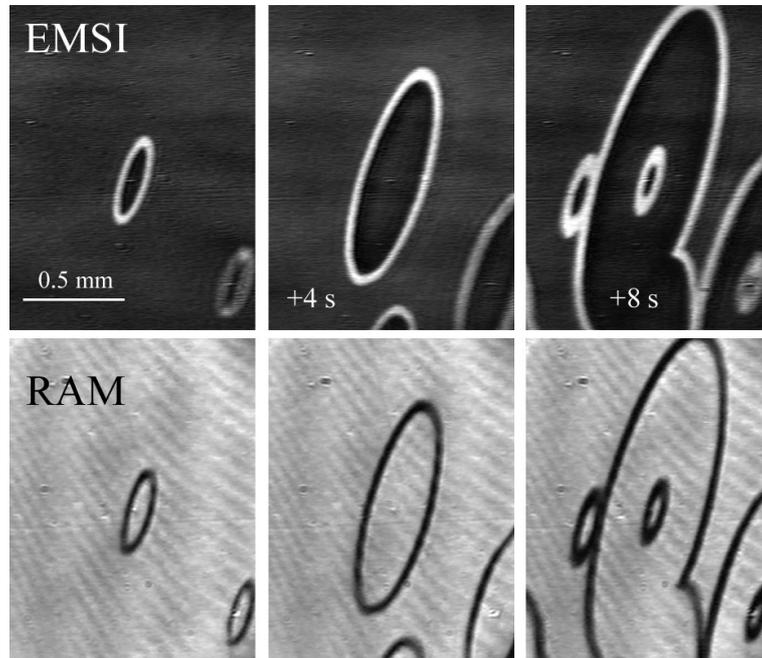


Abb. 41: Bei einer Proben­temperatur von 473 K mit EMSI und RAM aufgenommene Zielscheibenmuster. Auch hierbei ist kein Unterschied in der zeitlichen Entwicklung der EMSI- und RAM-Bilder zu erkennen.

In weiteren Experimenten wurde die Musterbildung im Temperaturgebiet mit minimalem RAM-Kontrast (s. Abb. 36) untersucht. Hierbei ist die Musterbildung von CO-vergifteten Zielscheibenmustern durch sehr viele gleichzeitig auftretende Keime schwierig zu verfolgen. Die Bildung von reaktiven Zielscheibenmustern ist hingegen gut zu beobachten (vgl. 4.3.4). Zu Beginn der Messung wurde die Oberfläche mit einem CO/O₂-Verhältnis von 0.1 CO-vergiftet. Anschließend wurde das CO/O₂-Verhältnis auf 0.075 abgesenkt und die zeitliche Entwicklung der reaktiven Zielscheibenmuster aufgezeichnet (s. Abb. 42).

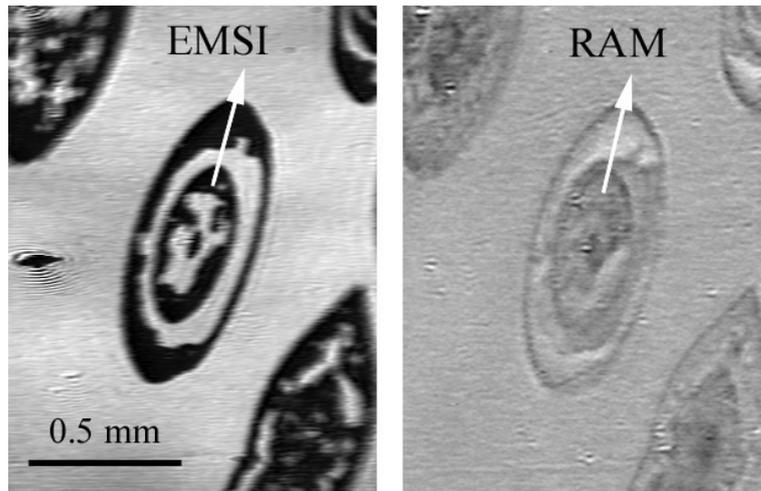


Abb. 42: Bei einer Proben temperatur von 432 K mit EMSI und RAM aufgenommene reaktive Zielscheibenmuster. In diesem Temperaturbereich sind deutliche Unterschiede zwischen den EMSI- und RAM-Bildern zu beobachten.

Hierbei wurde der EMSI-Kontrast so eingestellt, daß wie zuvor CO-vergiftete Bereiche hell und reaktive Bereiche dunkel erscheinen. Die weiß eingezeichneten Pfeile markieren die schnelle Achse der Reaktionsdiffusion und liegen parallel zur $(1\bar{1}0)$ -Richtung der Oberfläche. Bedingt durch die niedrigere Proben temperatur ist die Bildung der Zielscheibenmuster an der Rückseite der Muster ausgefranst. Ähnlich wie bei der Musterbildung bei 473 K zeigt das EMSI-Bild zwei dominante Graustufen. Das RAM-Bild hingegen besitzt in Gegensatz zu Abb. 41 eine Vielzahl von unterschiedlichen Graustufen. Um den Unterschied zwischen EMSI und RAM zu quantifizieren, wurden entlang den eingezeichneten Pfeilen Intensitätsprofile ausgewertet (s. Abb. 43).

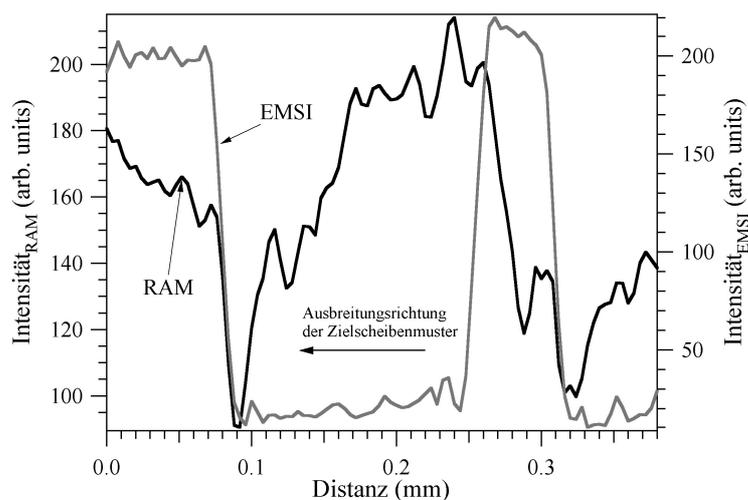


Abb. 43: EMSI- und RAM-Intensitätsprofile entlang den weißen Pfeilen von Abb. 42. Der Anstieg der RAM-Intensität zwischen 0.1 mm und 0.25 mm deutet auf eine allmähliche Rekonstruktion der Oberfläche hin.

Um die Intensitätsfluktuationen zwischen benachbarten Pixeln zu reduzieren, wurden insgesamt drei parallel zueinander liegende und jeweils zwei Pixel voneinander entfernte Intensitätsprofile zu einem Mittelwert berechnet. Da der Durchmesser der äußeren Zielscheibe in beiden Bildern identisch ist, wurde eine Anpassung der Profile anhand der abrupten Intensitätsabnahme bei 0.08 mm durchgeführt. Zusätzlich eingezeichnet ist die zeitliche Ausbreitungsrichtung der Zielscheibenmuster. Unter der Annahme, daß alle Oberflächenpunkte äquivalent sind, können die Intensitätsprofile auch als zeitliche Intensitätsentwicklung eines Oberflächenpunktes aufgefaßt werden. Die Zeitachse verläuft hierbei von links nach rechts. Auffallend ist die gleichzeitige abrupte Abnahme der Intensität von EMSI und RAM bei 0.08 sowie 0.31 mm. Während das EMSI-Signal danach nahezu konstant bleibt, zeigt RAM in erster Näherung eine asymptotische Zunahme der Intensität. Bei 0.25 mm zeigt EMSI eine abrupte Intensitätszunahme, während die RAM-Intensität auf einer deutlich größeren Zeitskala abfällt.

Ein qualitativ ähnlicher Ablauf ist in der Simulation von solitären Pulsen bei der CO-Oxidation auf Pt(110) zu beobachten [134]. Hierbei kommt es zu einer räumlichen Trennung der Adsorbatbedeckung und der Oberflächenstruktur. Die abrupte Änderung der Adsorbatbedeckung wird dabei von einer allmählichen Änderung der Rekonstruktion gefolgt. Diese qualitative Ähnlichkeit mit den in Abb. 43 dargestellten Intensitätsprofilen führt zu dem Schluß, daß bei 432 K mit EMSI und RAM eine zeitliche sowie räumliche Trennung der Adsorbatbedeckung und der Oberflächenstruktur möglich ist. Hinzuzufügen ist, daß ähnlich wie bei den RAM-LEED-Korrelationsmessungen RAM nicht ausschließlich die Rekonstruktion der Oberfläche abbildet. Die gleichzeitige Intensitätsabnahme bei 0.08 m und 0.31 mm, welche durch den Übergang von der CO-vergifteten in die reaktive Oberfläche stattfindet, verdeutlicht eine ebenso endliche Adsorbatempfindlichkeit von RAM. Interessant ist hierbei, daß diese Änderung nicht beim Übergang von der reaktiven in die CO-vergiftete Oberfläche zu beobachten ist. Ähnlich wie bei der CO-Adsorption ist die durch die Adsorbate induzierte Intensitätsänderung in RAM abhängig von der Oberflächenstruktur. So ist nur für die rekonstruierte Oberfläche eine Adsorbatempfindlichkeit in RAM zu beobachten, während für die nicht-rekonstruierte Oberfläche kein Unterschied zwischen der CO-vergifteten und der reaktiven Oberfläche zu verzeichnen ist.

Das in Abb. 43 dargestellte Intensitätsprofil von RAM kann mit dem Intensitätsverlauf des CO-Scans in Abb. 35 korreliert werden. Beginnt man mit einer CO-vergifteten Oberfläche (0.0 mm), so entspricht dies einem CO/O₂-Verhältnis von ca. 0.2. Auch hierbei kommt es mit sinkendem CO-Partialdruck zunächst zu einer allmählichen Abnahme der

RAM-Intensität. Beim Übergang in eine reaktive Oberfläche nimmt das Signal hingegen abrupt ab. Die reaktive Oberfläche geht nun allmählich wieder in eine CO-vergiftete Oberfläche über, was nunmehr steigenden CO/O₂-Verhältnissen entspricht. Die RAM-Intensität nimmt, indem sie dem reaktiven Zweig folgt, wieder allmählich zu. Beim Übergang in die CO-vergiftete Oberfläche nimmt die Intensität wiederum abrupt ab. Diese CO-vergiftete Oberfläche wird nun wieder in den reaktiven Zustand getrieben. Die RAM-Intensität folgt nunmehr dem CO-vergifteten Intensitätszweig und nimmt folglich wieder zu. Der schematisch angedeutete Kurvenverlauf entspricht dem für die Musterbildung aufgezeichneten Intensitätsprofil von RAM.

4.4 Zusammenfassung

Die mit PEEM durchgeführten Messungen ergaben eine zur Reaktivität der Probe proportionale Intensität. Anhand von Simulationen wurde die Intensität der reaktiven Probe auf die O-Bedeckung zurückgeführt.

Für EMSI ergab die Bestimmung der ellipsometrischen Größen Ψ und Δ einen Unterschied zwischen der CO-vergifteten und der reaktiven Oberfläche von ungefähr $d\Psi = 0.1^\circ$ und $d\Delta = -0.1^\circ$. Diese Änderung der ellipsometrischen Größen wird anscheinend durch die Änderung des Absorptionsverhaltens der Adsorbatschicht verursacht. Die absoluten Ψ - und Δ -Werte der reaktiven und CO-vergifteten Oberfläche sind temperaturabhängig, was eine temperaturabhängige Optimierung des EMSI-Kontrasts zur Folge hat. Der mit der Optimierung und dem Hintergrundabzugsverfahren erzielte Bildkontrast beträgt ca. 0.68.

Für RAM konnte durch LEED-Korrelationsmessungen eine eindeutige Strukturempfindlichkeit nachgewiesen werden. So führt die Aufhebung der Rekonstruktion zu einer deutlichen Abnahme der optischen Anisotropie. Neben der Strukturempfindlichkeit wurde auch eine nicht zu vernachlässigende CO-Bedeckungsabhängigkeit des RAM-Signals beobachtet. Dabei zeigte sich ein von der Struktur abhängiger Respons des RAM-Signals. So verursachte die Erhöhung der CO-Bedeckung für die 1×2 -Struktur eine Abnahme und für die 1×1 -Struktur eine Zunahme der optischen Anisotropie. Für die O₂-Adsorption hingegen nimmt die optische Anisotropie deutlich mit der O-Bedeckung ab. Das gemessene RAM-Signal ist hierbei nahezu proportional zur O-Bedeckung. Der für die Musterbildung ermittelte Bildkontrast ist abhängig von der Proben temperatur. Dabei erscheinen die CO-vergifteten Oberflächen unterhalb von 420 K heller als die reaktiven Oberflächen. Oberhalb von 440 K ist eine Kontrastinversion zu beobachten, bei der die

CO-vergifteten Bereiche dunkler als die reaktiven Bereiche erscheinen. Im Bereich zwischen 420 K und 440 K ist der beobachtete Bildkontrast minimal und stark abhängig vom Zustand der Oberfläche.

Der verbesserte EMSI-Bildkontrast erlaubte für eine CO-vergiftete Oberfläche bei 373 K die Beobachtung zweier unterschiedlicher Intensitäten. Die abgebildeten Schatten wurden durch die vorherige Bildung von reaktiven Inseln verursacht und konnten auf die metastabile Phase einer CO-vergifteten jedoch rekonstruierten Oberfläche zurückgeführt werden. Der unter diesen Bedingungen beobachtete „Memory“-Effekt wurde auf reaktive Ringe zurückgeführt, deren Breite unterhalb der Auflösungsgrenze von EMSI lag. Die Optimierung des Bildkontrasts ermöglichte so die Unterscheidung zwischen der 1×1 - und der 1×2 -Struktur und damit erstmals die indirekt Abbildung der Oberflächenrekonstruktion mit einem optischen Verfahren.

Das detaillierte Verständnis der Kontrastmechanismen von EMSI und RAM erlaubte einen gezielten Einsatz der optischen Abbildungsmethoden. Für die Musterbildung konnten so erstmals mittels optischer Meßmethoden die Adsorbatbedeckung und die Oberflächenstruktur bei 432 K getrennt aufgelöst werden. Die beobachteten Änderungen der Adsorbatbedeckung und der Oberflächenstruktur entsprechen den mit Hilfe des Rekonstruktions-Modells durchgeführten Simulationen. Oberhalb 460 K sind die mit EMSI und RAM beobachteten Muster identisch. Dabei bleibt ungeklärt, ob bei diesen Temperaturen die zeitliche Verzögerung zwischen der Adsorbatbedeckung und der Rekonstruktion unterhalb der instrumentellen Auflösung von ca. 40 ms liegt oder ob aus optischen Gründen ein Temperaturfenster existiert, in der die Rekonstruktion nicht beobachtet werden kann.

5 CO-Oxidation auf Pt(100)

5.1 Einführung

Die Untersuchungen zur Musterbildung auf Pt(100) wurden bisher größtenteils bei einem O₂-Partialdruck von $4.0 \cdot 10^{-4}$ mbar durchgeführt [10, 97, 135, 136]. Ziel der hier vorgestellten Messungen war es, den Parameterbereich durch die Erhöhung des O₂-Partialdrucks auf $9.0 \cdot 10^{-2}$ mbar zu erweitern und damit den Druckunterschied zur Realkatalyse zu verringern.

5.2 Experimentelle Durchführung

Die Messungen an Pt(100) wurden in der Vakuumanlage an der Purdue University durchgeführt. Die verwendete Probe war durch zwei an die Rückseite punktgeschweißte Wolfram-Drähte aufgehängt und wurde durch diese elektrisch geheizt. Nach dem Einbau wurde die Probe durch mehrere Sputter- und Anneal-Zyklen gereinigt. Die CO-Oxidation wurde in der Reaktionskammer bei geschlossenem Plattenventil (s. Abb. 9) bei einem O₂-Partialdruck von $9.0 \cdot 10^{-2}$ mbar und einer Proben temperatur von 473 K durchgeführt. Der CO₂-Partialdruck in der Reaktionskammer wurde über ein Leckventil mit dem Massenspektrometer in der Präparationskammer nachgewiesen. Das CO-Signal hingegen wurde dem Massenflußkontroller entnommen. Der daraus berechnete CO-Partialdruck entspricht jedoch nicht dem wahren Druck in der Reaktionskammer. Tatsächlich klingt nach dem Ausschalten der CO-Zufuhr der CO-Partialdruck durch die Pumprate der Turbopumpe mit endlicher Zeit ab. Beim Einschalten der CO-Zufuhr hingegen kommt es, bedingt durch die Länge der Zuleitung, zu einem asymptotischen Anstieg des CO-Partialdrucks.

5.3 Ergebnisse und Diskussion

Die nach der Präparation der Probe aufgenommenen Auger-Spektren ließen keinerlei Verunreinigungen der Oberfläche erkennen. Erste Messungen zur Musterbildung zeigten jedoch eine rapide zeitliche Abnahme der Reaktionsrate bis hin zur kompletten Deaktivierung der Probe. Systematische und reproduzierbare Untersuchungen erwiesen sich als schwierig, da sich die Deaktivierung der Probe bereits nach relativ kurzen Zeiträumen (ca. 5 bis 20 Minuten) einstellte. Reproduzierbare Messungen mit einer relativ langen Aktivität konnten durch die periodische Veränderung des CO-Partialdrucks erreicht

werden. Durch diese forcierten Oszillationen wechselte die Probe zyklisch zwischen einem O-gesättigten und einem CO-vergifteten Zustand (s. Abb. 44).

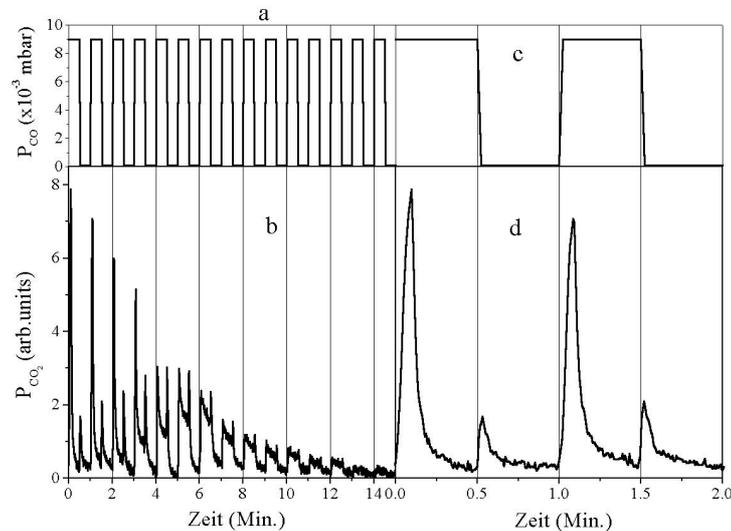


Abb. 44: CO-Oxidation auf P(100) bei einem O_2 -Partialdruck von $9.0 \cdot 10^{-2}$ mbar und einer Proben temperatur von 473 K. a: Zyklische Variation des CO-Partialdrucks zwischen 0 und $9.0 \cdot 10^{-3}$ mbar; b: gemessener CO_2 -Partialdruck; c und d: Ausschnitt aus a und b im Zeitintervall 0 bis 2 Minuten.

Bei zunehmendem CO-Partialdruck steigt durch die katalytisch aktive Probe auch der CO_2 -Partialdruck steil an. Mit dem Erreichen des für die CO-Vergiftung kritischen CO/O_2 -Verhältnisses erreicht der CO_2 -Partialdruck ein Maximum und nimmt durch den Wechsel in den CO-vergifteten Zustand wieder ab. Nach dem Ausschalten der CO-Zufuhr bleibt die Oberfläche zunächst CO-vergiftet und so der CO_2 -Partialdruck gleich Null. Die CO_2 -Produktion steigt erst nach Erreichen des für die Reaktivierung der Probe kritischen CO/O_2 -Verhältnisses rapide an, erreicht ein Maximum und sinkt daraufhin kontinuierlich ab. Das Maximum des CO_2 -Partialdrucks ist bei zunehmendem CO-Partialdruck deutlich höher als bei abnehmendem CO-Partialdruck, was sich durch die für Platin beschriebene CO_2 -Hysterese erklären lässt (s. Abb. 5). Die kontinuierliche Deaktivierung der Probenoberfläche wird durch die zeitliche Abnahme des beim Einschalten erreichten CO_2 -Maximums erkennbar. Interessanterweise nimmt das beim Ausschalten erreichte CO_2 -Maximum zunächst mit jeder Periode zu und erst mit dem Erreichen des Einschaltmaximums (siebte Periode) kontinuierlich ab. Da der CO_2 -Partialdruck bei eingeschalteter CO-Zufuhr einen endlichen Wert einnimmt, wird die Oberfläche unter diesen Bedingungen nicht mehr CO-vergiftet.

Mit EMSI konnte beim Übergang von der O-gesättigten in die CO-vergiftete Oberfläche und umgekehrt die für Pt(100) charakteristische Ausbreitung von CO-vergifteten oder reaktiven Fronten beobachtet werden [135]. Die Geschwindigkeit der gemessenen Fronten nahm mit jeder Periode zu, während der Bildkontrast geringer wurde. Nach ca. sieben Perioden waren die Fronten zu schnell, um sie von einem globalen Übergang zu unterscheiden. Nach ca. zwölf Perioden war keine Änderung der Bildhelligkeit mehr zu erkennen.

Die zeitliche Änderung der CO₂-Maxima und die Zunahme der Frontgeschwindigkeiten weisen auf den kontinuierlichen Übergang von einer katalytisch aktiven zu einer katalytisch inaktiven Probe hin. Dabei kann die Änderung der CO₂-Maxima als eine Abnahme des CO₂-Hysteresebereichs aufgefaßt werden und so die Annäherung der beim Einschalten und Ausschalten beobachteten CO₂-Maxima erklären. Mit dem Verschwinden des Hysteresebereichs nach der siebten Periode verschwindet auch die Koexistenz der zwei metastabilen Zustände. Gleichzeitig verschiebt sich das kritische CO/O₂-Verhältnis zu höheren Werten und die Probe wechselt aufgrund ihrer veränderten Oberflächeneigenschaften nicht mehr in den CO-vergifteten Zustand.

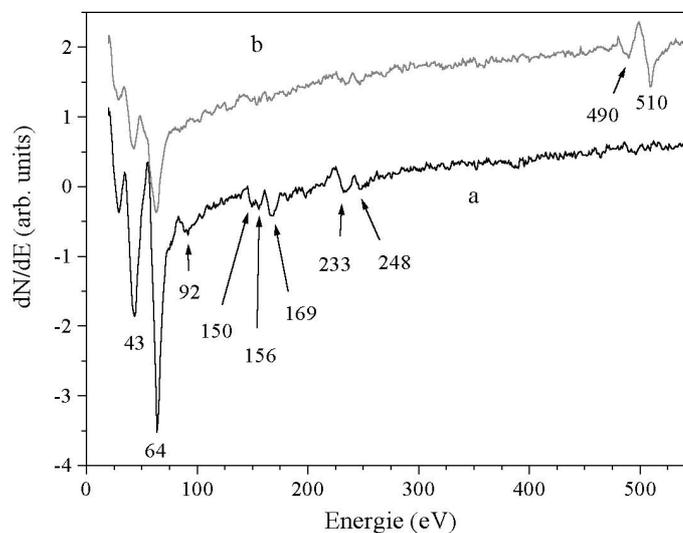


Abb. 45: Auger-Spektrum von Pt(100) nach dem Sputtern und Annealen (a) und nach 20 Minuten zyklischer CO-Oxidation bei 473 K (b). Die in (a) und (b) markierten Minima sind jeweils dem Platin und dem Sauerstoff zugehörige Auger-Peaks. Letztere deuten auf die Bildung eines Oberflächenoxid hin.

Im Anschluß an die zyklische CO-Oxidation wurden AES- und TDS-Messungen an der deaktivierten Probe durchgeführt. Abb. 45 zeigt das Auger-Spektrum von Pt(100) nach der Präparation und nach den Reaktionsmessungen. Deutlich zu erkennen sind neben den

für Platin typischen Auger-Peaks zwei weitere durch Sauerstoff verursachte Auger-Peaks bei 490 eV und 510 eV. Die Pt-Peaks sind nach den Reaktionsmessungen deutlich geringer ausgeprägt als bei der „sauberen“ Oberfläche. Durch die AES-Messungen konnten weder nach der Präparation noch nach der CO-Oxidation Verunreinigungen der Oberfläche nachgewiesen werden. In der Literatur konnte jedoch gezeigt werden, daß auch Verunreinigungen deren Konzentrationen unterhalb der Auflösungsgrenze von AES lagen das O₂-Adsorptionsverhalten maßgeblich beeinflussen [64, 137].

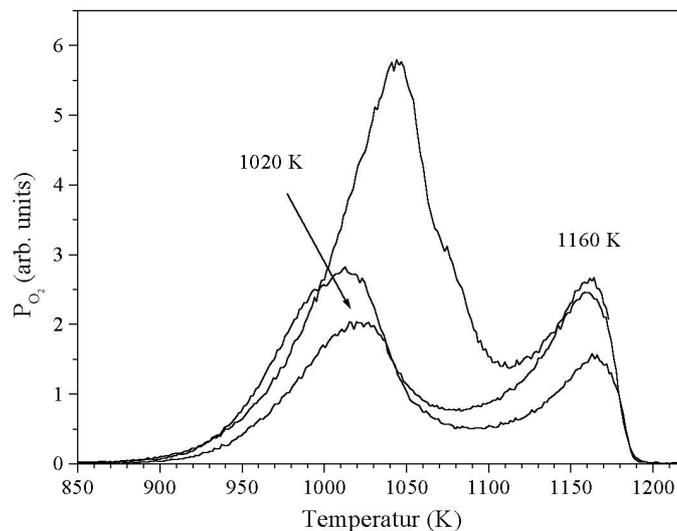


Abb. 46: O₂-TD-Spektren der Pt(100)-Probe nach 20 Minuten zyklischer CO-Oxidation bei 473 K. Die bei ca. 1020 K und 1160 K auftretenden Maxima wurden der Bildung eines Oberflächenoxids zugeordnet.

Abb. 46 zeigt die nach den Reaktionsmessungen aufgenommenen O₂-TD-Spektren von Pt(100). Diese besitzen gegenüber TD-Spektren von chemisorbiertem Sauerstoff eine zu deutlich höheren Temperaturen verschobene O₂-Desorption mit zwei Desorptionsmaxima bei ca. 1020 K und 1160 K. Die außerordentlich hohe Desorptionstemperatur wurde der Bildung eines Oberflächenoxids zugewiesen. Die unterschiedlichen Flächen der TDS-Kurven deuten auf stark variierende Oxidmengen hin. Das in den AES-Messungen ermittelte Verhältnis der O₅₁₄- und Pt₆₄-Auger-Peaks schwankt mit Werten zwischen 0.2 und 0.8 ähnlich stark. Die schlechte Reproduzierbarkeit der gebildeten Oxidmenge wurde auch verschiedentlich in der Literatur vermerkt [138, 139]. Das mit AES und TDS nachgewiesene Oxid ließ sich bei 473 K durch CO nicht reduzieren.

In zwei weiteren Experimenten wurde durch die Variation der experimentellen Parameter die Oxidbildung weitergehend untersucht. Dabei wurde bei einem konstanten CO/O₂-Verhältnis von 0.1, bei dem die „saubere“ Oberfläche CO-vergiftet ist, beobachtet,

daß die Oxidbildung ausblieb. Daraus läßt sich schließen, daß das adsorbierte CO die Adsorption von O₂ verhindert und die Oberfläche passiviert. Die Oxidbildung unterblieb ebenfalls bei einem O₂-Druck von 0.1 mbar ohne die Zufuhr von CO und bei einer Proben-temperatur von 473 K. Daraus folgt, daß der adsorbierte Sauerstoff sich nicht von allein in ein Oxid umwandeln kann, sondern der Übergang von einer reaktiven in eine CO-vergiftete Oberfläche und umgekehrt dafür verantwortlich ist.

5.4 Bildung von Oberflächenoxiden

Die Bildung von Oxiden auf Platin wurde bereits mehrfach in der Literatur beschrieben [63, 140, 141]. Zur Abgrenzung der nachgewiesenen Oxide gegenüber chemisorbiertem Sauerstoff wurden die Begriffe „Subsurface-Sauerstoff“ und „Oberflächenoxid“ eingeführt. Im folgenden werden die von Lauterbach *et al.* und Niehus *et al.* eingeführten Definitionen verwendet. Subsurface-Sauerstoff befindet sich ausschließlich zwischen der ersten und zweiten Atomlage der Oberfläche [140]. Das Oberflächenoxid hingegen kann sich auch in tiefer gelegenen Atomlagen befinden [63]. Die genaue Lage der beiden Sauerstoff-Spezies ist experimentell schwierig zu bestimmen. Eine eindeutige experimentelle Unterscheidung der drei Sauerstoffformen kann durch TDS-Messungen erreicht werden. Hierbei desorbiert der chemisorbierte Sauerstoff oberhalb 600 K und besitzt zwei Desorptionsmaxima bei ca. 650 K und 700 K [36], der Subsurface-Sauerstoff hingegen ist fester an die Oberfläche gebunden und desorbiert erst zwischen 650 K und 770 K mit einem Desorptionsmaximum bei 750 K [141]. Das Oberflächenoxid desorbiert erst oberhalb 1000 K und ist demzufolge der am stärksten gebundene Sauerstoff [142]. Der adsorbierte Sauerstoff und der Subsurface-Sauerstoff können durch Reaktion mit CO reduziert werden [140], während das Oberflächenoxid weder mit CO noch mit H₂ reagiert [142].

Die Bildung von Subsurface-Sauerstoff auf Pt(100) und Pt(110) wurde ausschließlich während der CO-Oxidation beobachtet [140, 143]. Im Modell gelangt der adsorbierte Sauerstoff während der Änderung der Rekonstruktion unter die erste Atomlage der Platin-oberfläche. Die Bildung von Oberflächenoxiden wurde bisher ausschließlich auf Pt(110) und Pt(111) in einer reinen O₂-Atmosphäre ($1 \cdot 10^{-6}$ mbar) bei Proben-temperaturen oberhalb 800 K beobachtet und auf Silizium-Verunreinigungen zurückgeführt [45, 47, 63, 64, 137, 144]. Dieser Kausalzusammenhang wurde experimentell durch die chemische Verschiebung des Si-Peaks im Auger-Spektrum nachgewiesen. Die Oxidbildung während der CO-Oxidation auf Pt(111) wurde erstmals von Colen *et al.* berichtet. Die bei einem O₂-Partial-

druck von $2.6 \cdot 10^{-3}$ mbar gemessenen Oszillationen der Reaktionsrate wurden durch die periodische Bildung und Reduktion eines Oxids erklärt [145]. Da diese Sauerstoff-Spezies durch CO reduziert werden kann, müßte sie nach der hier gewählten Definition als Subsurface-Sauerstoff bezeichnet werden.

Das in den vorgestellten Messungen beobachtete Oxid wurde ausschließlich beim Übergang von der reaktiven in die CO-vergiftete Oberfläche gebildet. Da gleichzeitig auch eine Änderung der Rekonstruktion stattfindet, läßt sich ein ähnlicher Mechanismus konstruieren wie für die Bildung von Subsurface-Sauerstoff. Aufgrund der hohen thermischen und chemischen Stabilität konnte die beobachtete Sauerstoff-Spezies als Oberflächenoxid identifiziert werden. Die Oxidbildung durch Verunreinigungen der Oberfläche konnte jedoch nicht ausgeschlossen werden.

5.5 Zusammenfassung

Bei der Untersuchung der CO-Oxidation auf Pt(100) mit einem O_2 -Partialdruck von $9.0 \cdot 10^{-2}$ mbar und 473 K konnte die Bildung eines thermisch und chemisch stabilen Oberflächenoxids erstmals nachgewiesen werden. Bei der Oxidbildung wirkt die Änderung der Rekonstruktion höchstwahrscheinlich als Promotor. Die Messungen zur Oxidbildung zeigen, daß der Gasdruck einen entscheidenden Einfluß auf die Mechanismen in der heterogenen Katalyse ausübt. Die durchgeführten Messungen stellen eine erste Annäherung an die Realkatalyse dar.

6 CO-Oxidation auf polykristallinem Platin

6.1 Einführung

Die experimentelle Untersuchung katalytischer Prozesse auf polykristallinen Katalysatoren unter Atmosphärendruck bietet die Möglichkeit, einen direkten Bezug zur Realkatalyse herzustellen. Experimente an katalytisch aktiven Metallstreifen und -drähten zeigten wiederholt die Bildung von sich zeitlich verändernden Temperaturmustern [115, 146-150]. Diese Art der Musterbildung wird durch die abgegebene Reaktionswärme hervorgerufen, die zu einer periodischen Veränderung der Katalysatortemperatur führt.

Modellrechnungen, die zur Simulation der Musterbildung eingesetzt wurden, ließen die Bildung derartiger Muster auch unter Vakuumbedingungen zu. Ziel der durchgeführten Messungen war es daher, das Auftreten von Temperaturmustern im mbar-Druckbereich mit IRT und RAM zu studieren und mögliche Ursachen zu finden. Dazu wurde ein Vergleich mit den Ergebnissen aus den Experimenten an einkristallinem Platin durchgeführt.

6.2 Experimentelle Durchführung

Die durch die Reaktionswärme hervorgerufene Temperaturänderung eines Oberflächenelements (dT/dt) wird durch die Wärmekapazität (c), die Masse (m) sowie die zeitliche Änderung der enthaltenen Wärmemenge (dQ/dt) bestimmt. Letztere berechnet sich aus der Summe der zugeführten Wärmeleistungen (Heiz- und Reaktionsleistung) und der abgeführten Wärmeleistungen (Wärmeleitung an den Probenhalter, Wärmekonvektion und Wärmestrahlung).

$$cm \frac{dT}{dt} = \frac{dQ}{dt} \tag{32}$$
$$= L_{\text{Reaktion}} + L_{\text{Heizung}} - L_{\text{Leitung}} - L_{\text{Konvektion}} - L_{\text{Strahlung}}.$$

Die Wärmestrahlung beträgt bei Reaktionstemperaturen von 500 K und Katalysatoroberflächen von 100 mm^2 ungefähr 1 mW. Die Wärmekonvektion hängt stark vom Gesamtgasdruck sowie der Pumprate ab und spielt erst bei Reaktionsdrücken oberhalb von $1 \cdot 10^{-2}$ mbar eine Rolle [54]. Bei Reaktionsdrücken von $4 \cdot 10^{-4}$ mbar kann die Reaktion als isotherm angesehen, da die Reaktionsleistung gegenüber der Heizleistung vernachlässigbar klein ist. Mit steigendem Reaktionsdruck nimmt jedoch auch die Reaktionsleistung zu, so daß oberhalb eines O_2 -Partialdrucks von 270 mbar die Bildung von Temperaturfronten an

einkristallinen 1 mm dicken Pt(110)-Proben beobachtet wird [54]. Um Temperaturfronten auch bei niedrigeren Drücken zu beobachten, muß die Wärmeleitung an den Probenhalter und das Probenvolumen gegenüber seiner Oberfläche minimiert werden. Aus diesem Grund kamen in den folgenden Experimenten 40 µm dünne, 2 mm breite und ungefähr 30 mm lange Probenstreifen zum Einsatz, die an beiden Enden frei aufgehängt waren.

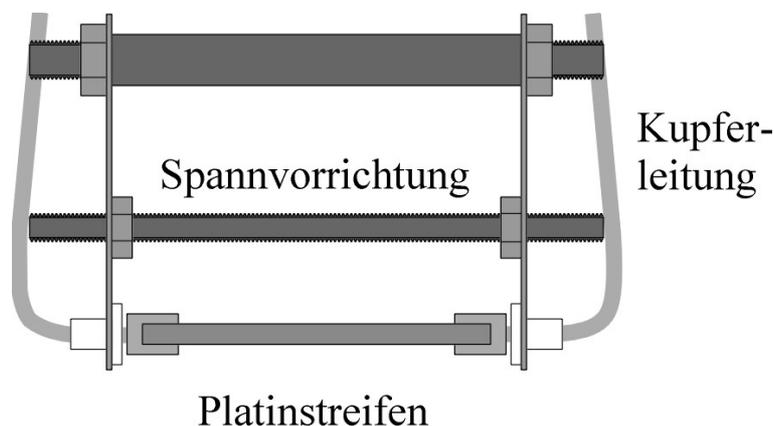


Abb. 47: Schematischer Aufbau des Probenhalters für polykristalline Platinstreifen. Die Enden des Platinstreifens werden jeweils an einen Kupferdraht geklemmt, der gleichzeitig als Stromzuführung dient. Mit Hilfe der Spannvorrichtung wird der Platinstreifen leicht vorgespannt.

In einem speziell für die CO-Oxidation an polykristallinem Platin entwickelten Probenhalter (Abb. 47) werden die Enden des Platinstreifens mit zwei Schrauben (nicht eingezeichnet) an den Kupferkontakten befestigt. Um für die Abbildung mit der IR-Kamera eine möglichst plane Oberfläche zu erhalten, wird der Platinstreifen durch eine in der Mitte des Probenhalters befindliche Spannvorrichtung leicht vorgespannt. Anstelle der für Pt-Einkristalle üblichen Halogenlampe wird der Streifen elektrisch über seine Enden geheizt.

Die IRT-Messungen an polykristallinem Platin wurden in der Vakuumanlage am FHI-Berlin durchgeführt. Dabei kamen ein 2 mm breiter sowie 40 mm langer Platinstreifen und ein „modifizierter“ Platinstreifen zum Einsatz. EMSI und RAM-Messungen konnten, bedingt durch eine Oberflächenrauigkeit von ca. 10 µm, nicht eingesetzt werden, da das Polieren aufgrund der geringen Ausmaße der Streifen technisch nicht möglich war. Die Probe wurde nach Einbau des Probenhalters durch aufeinander folgende Sputter- und Anneal-Zyklen in der Präparationskammer gereinigt. Die CO-Oxidation wurde in der Reaktionskammer bei geschlossenem Plattenventil (s. Abb. 8) durchgeführt. Die Partialdrücke in der Reaktionskammer wurden über ein Leckventil mit dem in der Präparationskammer befindlichen Massenspektrometer nachgewiesen.

6.3 Ergebnisse und Diskussion

6.3.1 Temperaturprofile der polykristallinen Platinstreifen im UHV

Aufgrund des eingeschränkten Arbeitsabstands zwischen der Probe und der IR-Kamera konnten nur ca. 30 mm des insgesamt 40 mm langen Streifens abgebildet werden. Das IR-Bild (Abb. 48) des polykristallinen Platinstreifens wurde bei einem Heizstrom von 1.2 A und einem Restgasdruck von ca. $1.0 \cdot 10^{-9}$ mbar aufgenommen. Die Streifenmitte ist durch das Intensitätsmaximum zu erkennen, da hier die Probe am wärmsten ist.

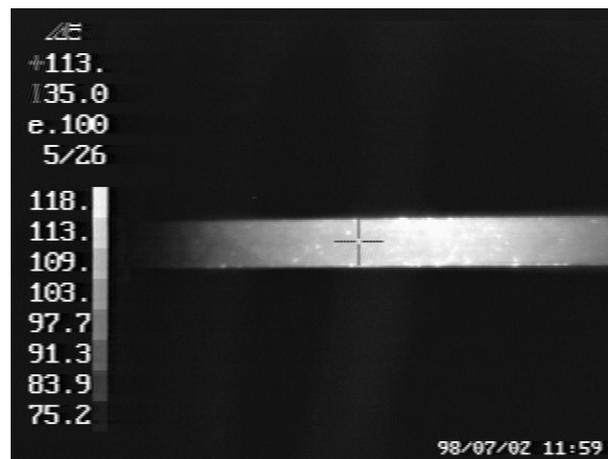


Abb. 48: IR-Aufnahme vom elektrisch geheizten polykristallinen Platinstreifen. Die linke Temperaturskala ermöglicht die Umrechnung von einem Intensitäts- in ein Temperaturbild. Die Temperatur des durch das Kreuz markierten Punktes (Bildmitte) beträgt 113 °C (links oben). Die Enden des Platinstreifens konnten hierbei nicht abgebildet werden.

Die Temperaturprofile entlang der Streifenmitte für unterschiedliche Heizströme sind in Abb. 49 dargestellt. Dabei wurden die Intensitätswerte der IR-Kamera anhand des in 3.3.3 beschriebenen Verfahrens in die entsprechende Temperatur umgerechnet.

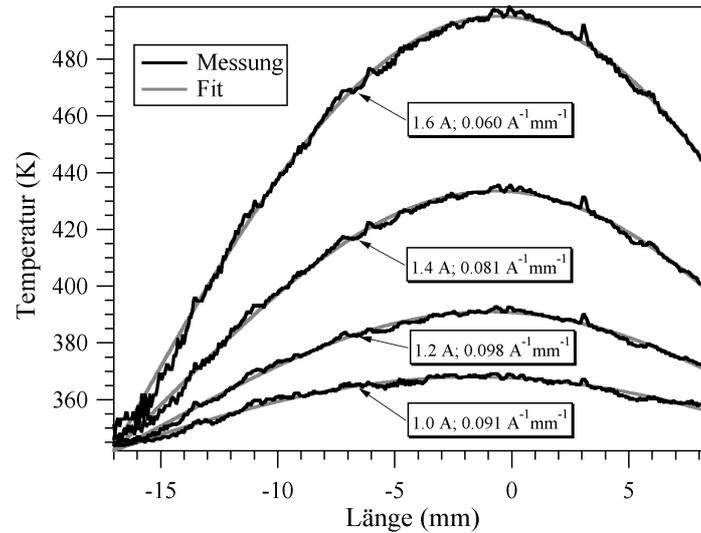


Abb. 49: Temperaturprofile des polykristallinen Platinstreifens bei unterschiedlichen Heizströmen und deren Anpassung anhand von Gl. (38). Der angelegte Strom und der aus dem Fit gewonnene Parameter b ist für jede Kurve einzeln angezeigt.

Das gemessene Temperaturprofil lässt sich durch die Lösung von Gl. (32) analytisch wiedergeben. Hierbei werden die Wärmestrahlung und die Wärmekonvektion aufgrund der hohen Wärmeleitung (>100 mW) vernachlässigt. Die Reaktionswärme braucht unter diesen Bedingungen nicht berücksichtigt zu werden. Die Heizleistung (L_{Heizung}) wird durch die elektrische Leistung pro Querschnittselement bestimmt:

$$L_{\text{Heizung}} = I^2 \frac{\rho}{A} dx. \quad (33)$$

Sie setzt sich zusammen aus dem Strom (I), dem Querschnitt ($A = 0.08 \text{ mm}^2$), der Breite des Querschnittselements (dx) und dem spezifischen Widerstand (ρ). Letzterer ist temperaturabhängig und wird für Metalle in erster Näherung als linear mit der Temperatur ansteigend angenommen:

$$\rho(T) = \rho_0 (1 + \alpha(T - T_0)) \quad (34)$$

ρ setzt sich zusammen aus dem Temperaturkoeffizienten ($\alpha = 3,93 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$), der Raumtemperatur ($T_0 = 300 \text{ K}$), dem spezifischen Widerstand bei Raumtemperatur ($\rho_0 = 9.80 \cdot 10^{-8} \text{ } \Omega \cdot \text{m}$) sowie der tatsächlichen Temperatur (T) des Querschnittselements.

Der Wärmeleitung (L_{Leitung}) wird nach Fourier durch die thermische Leitfähigkeit ($k = 73.4 \text{ W/m} \cdot \text{K}$), den Querschnitt (A) und die zweite partielle Ableitung nach dem Ort ($\partial^2 T / \partial x^2$) bestimmt:

$$L_{Leitung} = kA \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} dx. \quad (35)$$

Ersetzt man in Gl. (32) $L_{Heizung}$ und $L_{Leitung}$ mit Hilfe von Gl. (33) und Gl. (35), vernachlässigt wie schon zuvor erwähnt die restlichen Terme und ersetzt die Masse (m) durch das Produkt aus der spezifischen Dichte (β), dem Querschnitt (A) und der Breite des Querschnittelements (dx), so erhält man:

$$\begin{aligned} c\beta A dx \frac{dT}{dt} &= L_{Leitung} + L_{Heizung}, \\ c\beta A \frac{dT}{dt} &= kA \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{I^2 \rho_0}{A} (1 + \alpha(T - T_0)). \end{aligned} \quad (36)$$

Im Gleichgewicht ist die Temperatur im Querschnittelement konstant ($dT/dt = 0$), und es ergibt sich folgende Differentialgleichung:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = -\frac{I^2 \rho_0}{A^2 k} (1 + \alpha(T - T_0)). \quad (37)$$

Deren Lösung ist eine Kosinus-Funktion:

$$\begin{aligned} T &= B \cos(bx) + C, \\ b &= \frac{1}{A} \sqrt{\frac{\rho_0 \alpha}{k}}, \\ C &= T_0 - \frac{1}{\alpha}. \end{aligned} \quad (38)$$

Die Konstanten b , B und C wurden durch eine Anpassung von Gl. (38) an die gemessenen Temperaturprofile bestimmt (s. Abb. 49). Insgesamt konnte eine sehr gute Übereinstimmung zwischen der analytischen und den entsprechenden experimentellen Kurven erreicht werden. Anhand der Literaturwerte [117] errechnet sich für den Parameter b ein Wert von $b = 0.029 \text{ A}^{-1} \cdot \text{mm}^{-1}$. Dieser weicht im Mittel von den aus der Anpassung gewonnenen Werten um den Faktor 2.8 ab. Auf die möglichen Gründe wird im nächsten Absatz eingegangen. Der durch die Anpassung bestimmte Parameter C hat im Durchschnitt einen Wert von 347 K, der erheblich von dem aus den Literaturwerten bestimmten 45 K abweicht. Der Unterschied wird vermutlich durch Randeffekte an den Enden des Platinstreifens verursacht, die in der Differentialgleichung nicht berücksichtigt werden konnten. B ist eine unbestimmte Konstante der Lösung von Gl. (38), die erst durch die Anpassung

quantifiziert wird. Den Parametern B und C wird daher keine physikalische Aussagekraft zugeordnet.

Interessanterweise zeigt sich zwischen den unter UHV-Bedingungen und unter Atmosphärendruck gemessenen Temperaturprofilen ein deutlicher Unterschied. So besitzen die unter Atmosphärendruck gemessenen Temperaturprofile ein breites Plateau konstanter Temperatur, das erst an den Enden des Streifens exponentiell auf die Temperatur der Anschlußkontakte abfällt. Dieser Unterschied wird maßgeblich durch die Wärmekonvektion ($L_{\text{Konvektion}}$) verursacht, welche durch den Konvektionskoeffizienten (h), den Umfang des Querschnittselements (U) sowie dessen Breite (dx) und die Differenz zwischen der Proben temperatur (T) sowie der Temperatur der Gase (T_{Gas}) bestimmt wird. Die Gastemperatur entspricht in unseren Messungen der Raumtemperatur ($T_{\text{Gas}} = T_0$), woraus folgt:

$$L_{\text{Konvektion}} = -hU(T - T_0)dx. \quad (39)$$

Der Konvektionskoeffizient ist stark druckabhängig [54]. Die bei Atmosphärendruck verursachte Wärmekonvektion beträgt bei einer angenommenen Proben temperatur von 450 K ungefähr 200 mW und besitzt so die gleiche Größenordnung wie die Wärmeleitung (ca. 400 mW). Da die Wärmekonvektion proportional zur Temperatur ist, hat dies eine Anpassung der Oberflächentemperatur zur Folge. Nimmt man die Wärmekonvektion zu Gl. (36) hinzu, so ändert sich die Summe der in T proportionalen Faktoren zu einem positiven Wert. Als Lösung der Differentialgleichung ergibt sich hierfür eine hyperbolische Kosinus-Funktion. Ihre graphische Darstellung spiegelt das experimentell gemessene Plateau konstanter Temperatur mit exponentiell abklingender Temperatur an den Enden des Streifens wider. Um das im Vakuum gemessene Temperaturprofil dem unter Atmosphärendruck gemessenen anzupassen, wurde weiterhin ein modifizierter Platinstreifen verwendet.

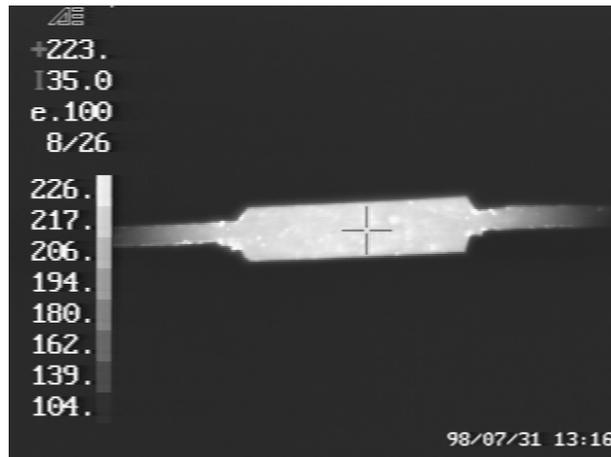


Abb. 50: IR-Aufnahme des mit einem elektrischen Strom von 1.2 A geheizten modifizierten polykristallinen Platinstreifens. Gegenüber Abb. 48 ist hier eine wesentlich gleichmäßigere Temperatur im mittleren Bereich zu erkennen.

Die IR-Aufnahme (Abb. 50) zeigt den modifizierten Platinstreifen bei einem Heizstrom von 1.2 A. Der mittlere Bereich ist wiederum 2 mm breit und hat eine Längenausdehnung von ca. 10 mm. Durch die Änderung der Streifenbreite an den Endstücken auf ca. 1 mm wird die Wärmeleitung an den Probenhalter verringert. Im mittleren Bereich der Probe kommt es so zu einer Nivellierung der Temperatur. Für die CO-Oxidation ist, bedingt durch die relativ kleine Oberfläche der Endstücke, hauptsächlich das mittlere Stück von Bedeutung. Änderungen der Reaktionsrate werden somit hauptsächlich durch diese Gebiete verursacht, was eine quantitative Interpretation der Ergebnisse vereinfacht.

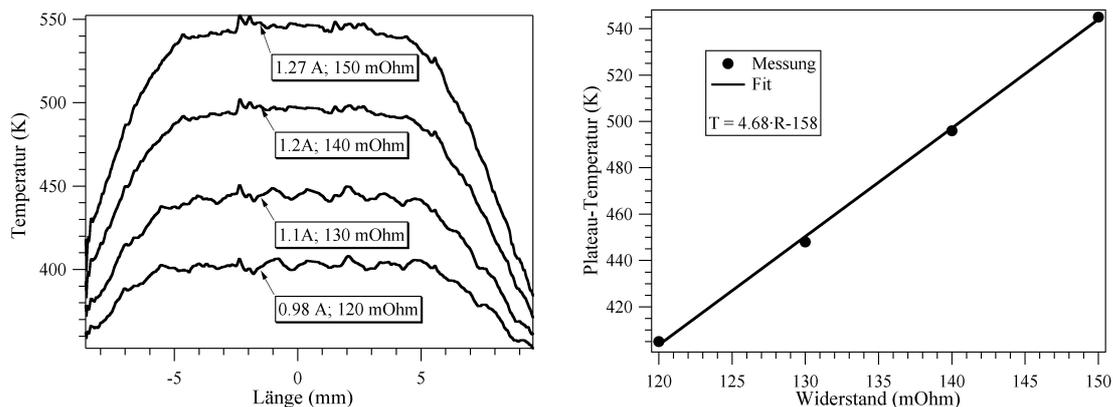


Abb. 51: Links: Temperaturprofile des modifizierten Platinstreifens bei unterschiedlichen Heizströmen. Der entsprechende Widerstandswert ist mit angegeben. Rechts: Meßpunkte und linearer Fit der Plateau-Temperatur in Abhängigkeit vom Widerstandswert.

Die Temperaturprofile der mit der IR-Kamera aufgenommenen Bilder für unterschiedliche Heizströme (s. Abb. 51 links) zeigen ein deutliches Plateau konstanter Temperatur mit einer Ausdehnung von ca. 10 mm. Die Darstellung der Plateau-Temperatur

gegen den gemessenen Widerstand (s. rechte Graphik von Abb. 51) spiegelt den linearen Zusammenhang von Gl. (34) wider. Eine Umstellung der Gleichung nach der Temperatur, wobei der spezifische Widerstand (ρ) durch den Gesamtwiderstand für den mittleren Bereich (R) ersetzt wurde, ergibt:

$$\begin{aligned}
 T &= \frac{1}{\alpha} \left(\frac{R - R'}{R_0} - 1 \right) + T_0 \\
 &= \frac{R}{\alpha R_0} + \left(T_0 - \frac{1}{\alpha} - \frac{R'}{\alpha R_0} \right).
 \end{aligned}
 \tag{40}$$

R_0 und R' sind der Widerstand bei Raumtemperatur ($R_0 = R(T_0)$) sowie der Widerstand der verjüngten Randstücke. Der aus dem Querschnitt des mittleren Stücks ($A = 0.08 \text{ mm}^2$), dessen Länge ($l = 10 \text{ mm}$), dem spezifischen Widerstand (ρ_0) sowie dem Temperaturkoeffizienten (α) bestimmte Wert $1/(\alpha \cdot R_0)$ beträgt ca. $20800 \text{ K}/\Omega$. Er weicht von dem experimentell ermittelten Wert von $4680 \text{ K}/\Omega$ um den Faktor 4.4 ab. Vergleicht man diese Abweichung mit der Abweichung von b in Gl. (38), so ist eine ähnliche Tendenz festzustellen. Reduziert man die Abweichung auf den Faktor $\alpha \cdot \rho_0$, so beträgt der Quotient aus den experimentell ermittelten Werten und den aus der Literatur gewonnenen Werten 7.8 für Gl. (38) bzw. 4.4 für Gl. (40). Eine eingehende Prüfung der Literaturwerte auf die angewendeten experimentellen Verfahren war nicht möglich. Die sehr gute Anpassung der gewonnenen analytischen Funktionen an die experimentell gemessenen Temperaturprofile bestätigt die Gültigkeit der theoretischen Annahmen. Die Diskrepanz zwischen den Literaturwerten und den aus der Anpassung ermittelten Werten bleibt jedoch ungeklärt.

6.3.2 Temperaturoszillationen im Druckbereich von 0.01 bis 0.1 mbar

Bei der CO-Oxidation auf polykristallinem Platin kam es in einem Druckbereich von 0.01 bis 0.1 mbar zu globalen Temperaturoszillationen, die in Form einer periodischen Änderung der Proben temperatur ohne Phasenverschiebung zwischen den einzelnen Oberflächenpunkten zu beobachten war. Die Oszillationsamplitude der einzelnen Oberflächenpunkte ist dabei nahezu proportional dem Temperaturprofil unter Vakuumbedingungen. Für den 2 mm breiten und 40 mm langen polykristallinen Platinstreifen zeichnete sich für die globalen Temperaturoszillationen eine starke Abhängigkeit vom Heizstrom (I) und vom CO-Partialdruck (P_{CO}) ab. Diese Abhängigkeit wurde bei einem O_2 -Partialdruck von $9.0 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}$ in einer Vielzahl von Messungen systematisch untersucht. Da den IR-Bildern für globale Oszillationen keine relevante räumliche Information zu entnehmen war, wurde

anstelle dessen der Probenwiderstand aufgezeichnet und mit Hilfe von Gl. (34) die durchschnittliche Proben­temperatur ermittelt.

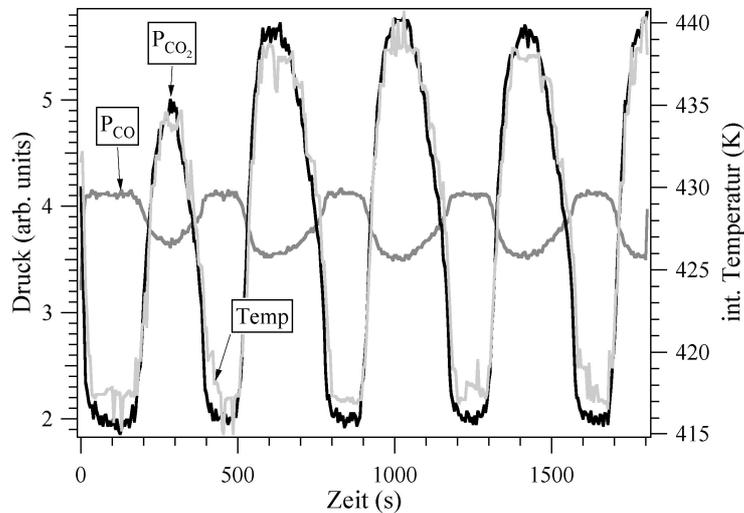


Abb. 52: Zeitliche Entwicklung des CO_2 - und des CO -Partialdrucks sowie der durchschnittlichen Proben­temperatur für den Platinstreifen bei einem O_2 -Partialdruck von $9.0 \cdot 10^{-2}$ mbar und einem nominellen CO -Partialdruck von $1.8 \cdot 10^{-3}$ mbar. Hierbei oszillieren der CO_2 -Partialdruck und die Proben­temperatur in Phase, während der Phasenunterschied zum CO -Partialdruck 180° beträgt.

Die bei einem Heizstrom von 4.6 A und einem nominellen CO -Partialdruck von $1.8 \cdot 10^{-3}$ mbar durchgeführte Messung ist in Abb. 52 dargestellt. Neben den Oszillationen der durchschnittlichen Proben­temperatur war gleichzeitig eine periodische Änderung des CO_2 - sowie des CO -Partialdrucks zu beobachten. Die phasengleichen Oszillationen des CO_2 -Partialdrucks und der Proben­temperatur werden hierbei durch die von der Temperatur abhängige Anzahl von Reaktionszentren verursacht. Im Temperaturminimum ist nur die Mitte des Streifens reaktiv, während die weiter außen liegenden Oberflächenpunkte, bedingt durch ihre niedrigere Temperatur, CO -vergiftet sind. Das Erwärmen des Streifens führt zu einer Aktivierung der an der Grenze zu den reaktiven Bereichen liegenden CO -vergifteten Bereiche. Die nun zusätzlich erzeugte Reaktionswärme führt zu einem Temperaturanstieg, wodurch eine direkte Kopplung zwischen der Proben­temperatur und dem CO_2 -Partialdruck erzeugt wird. Der umgekehrte Prozeß, d.h., die allmähliche Abkühlung des Streifens, führt wiederum zu einer gleichzeitigen Änderung der Proben­temperatur sowie des CO_2 -Partialdrucks. Hierbei sei erwähnt, daß die Reaktivität eines Oberflächenpunktes nicht von seiner Temperatur abhängt. Messungen an dem modifizierten Platinstreifen haben gezeigt, daß für eine reaktive Oberfläche die Erhöhung der Temperatur zu keiner meßbaren Änderung des CO_2 -Partialdrucks führt.

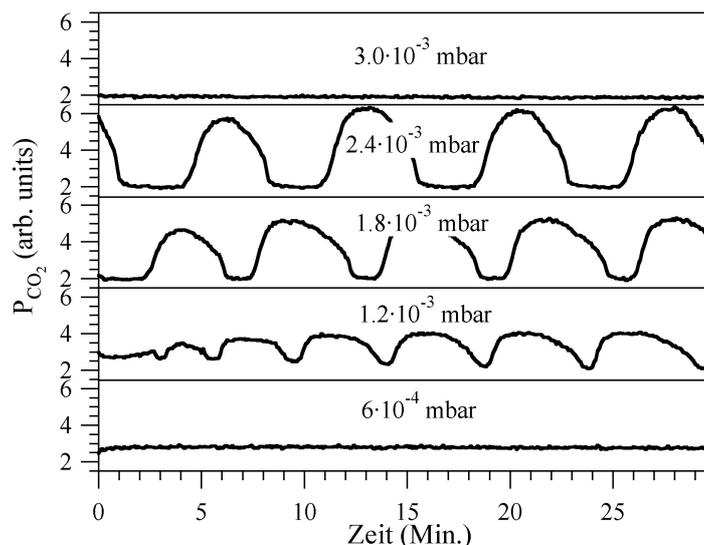


Abb. 53: Zeitliche Entwicklung des CO_2 -Partialdrucks für unterschiedlich nominelle CO-Partialdrücke bei einem Heizstrom von 4.6 A. Die Probe ist zunächst konstant reaktiv (unten). Mit zunehmendem CO-Partialdruck nimmt die Periode und die Amplitude der Oszillationen zu, bis die Probe CO-vergiftet ist (oben).

Anders als bei den üblichen niedrigen Reaktionsdrücken von $4.0 \cdot 10^{-4}$ mbar ist während der Oszillationen bei 0.09 mbar eine meßbare Änderung des CO-Partialdrucks zu beobachten, welche durch das geschlossene Plattenventil und die damit reduzierte Pump-rate in der Reaktionskammer von ca. 2 l/s verursacht wird. Bei dem experimentell verwendeten CO/O₂-Verhältnis von ungefähr 0.02 beträgt die effektive CO-Pumprate 0.04 l/s. Die CO-Oxidation hingegen bewirkt pro Reaktionsschritt die Umsetzung von zwei CO-Molekülen gegenüber nur einem O₂-Molekül. Die durch die Reaktion erreichte effektive CO-Pumprate hat nun die gleiche Größenordnung wie die der Turbopumpe. Eine Zunahme des CO_2 -Partialdrucks bedeutet daher eine Abnahme des CO-Partialdrucks. Folglich oszilliert der CO-Partialdruck in Gegenphase zum CO_2 -Partialdruck. Der nominelle CO-Partialdruck bezeichnet so den ohne Zufuhr von Sauerstoff gemessenen Druck, während der tatsächlich gemessene CO-Partialdruck durch die Reaktionsrate bestimmt wird.

Die zeitliche Entwicklung des CO_2 -Partialdrucks für einen konstanten Heizstrom von 4.6 A und eine Serie von unterschiedlichen nominellen CO-Partialdrücken ist in Abb. 53 dargestellt. Für CO-Partialdrücke unterhalb von $6.0 \cdot 10^{-4}$ mbar ist die Probe konstant reaktiv. Der allmähliche Beginn der Oszillationen ist bei $9.0 \cdot 10^{-4}$ mbar (nicht dargestellt) und $1.2 \cdot 10^{-3}$ mbar zu beobachten. Mit steigendem nominellen CO-Partialdruck nehmen die Amplitude sowie die Periode der Oszillationen zu. Dabei ändert sich die Form der Oszillationen von einer Sinus-ähnlichen Schwingung in eine Rechteck-ähnliche Schwingung. Oberhalb $3.0 \cdot 10^{-3}$ mbar ist der CO_2 -Partialdruck wiederum zeitlich konstant. Im Unter-

schied zu den Drücken unterhalb von $6.0 \cdot 10^{-4}$ mbar ist die Probe hier CO-vergiftet und somit deaktiviert. Interessanterweise ist der CO_2 -Partialdruck im Minimum der Oszillationen identisch mit dem der CO-vergifteten Probe. Dieses Verhalten wurde jedoch nur für Heizströme unterhalb 4.9 A beobachtet. Oberhalb von 4.9 A oszillierte der CO_2 -Partialdruck zwischen einer reaktiven Oberfläche und einer nur teilweise CO-vergifteten Oberfläche.

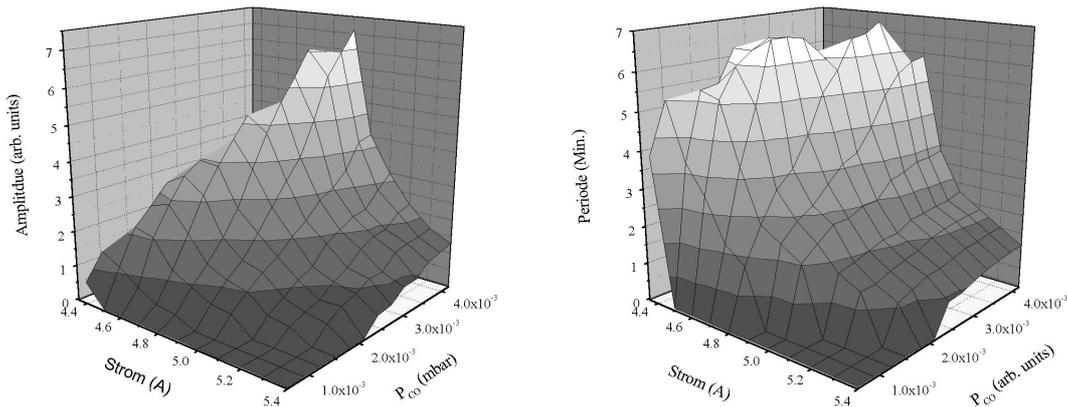


Abb. 54: Darstellung der Amplitude (links) und der Periode (rechts) in Abhängigkeit von dem nominellen CO-Partialdruck und dem Heizstrom. Eindeutig zu erkennen ist eine Zunahme der Amplitude und Periode mit zunehmendem Strom und CO-Partialdruck.

Die bei unterschiedlichen Heizströmen und CO-Partialdrücken gemessenen globalen Temperaturoszillationen wurden bzgl. ihrer Periode und Amplitude ausgewertet (s. Abb. 54). Die in die Netzgitteroberfläche eingezeichneten horizontal verlaufenden Linien sind Konturlinien. Die Bereiche mit einer Periode und einer Amplitude von Null bei hohen Heizströmen und niedrigen CO-Partialdrücken sind konstant reaktiv, während die bei niedrigen Heizströmen und hohen CO-Partialdrücken (nicht zu erkennen) CO-vergiftet sind. Im oszillatorischen Bereich und bei Heizströmen unterhalb 4.9 A nimmt die Amplitude nahezu linear mit dem CO-Partialdruck zu. Die Amplitude ist hier der maximalen Reaktivität gleichzusetzen. Dieses Verhalten ist dem von einkristallinen Proben ähnlich, da auch dort die Reaktivität linear mit dem CO-Partialdruck ansteigt. Oberhalb 4.9 A geht die Amplitude von einem linearen Anstieg zu einem zur Wurzel des nominellen CO-Partialdrucks proportionalen Anstieg über. Zu beachten ist, daß in diesem Bereich die Amplitude nicht mehr der maximalen Reaktivität entspricht. Der in den Oszillationen maximal erreichte CO_2 -Partialdruck zeigte hingegen weiterhin einen linearen Zusammenhang zum nominellen CO-Partialdruck. Die direkte Kopplung der Periode mit der Amplitude wird im nächsten Absatz im Rahmen der Oszillationsmechanismen diskutiert.

Globale Oszillationen wurden auch für den modifizierten Platinstreifen in einem Druckbereich von 0.01 und 0.1 mbar beobachtet. Abb. 55 zeigt exemplarisch die bei einem O_2 -Partialdruck von 0.01 mbar, einem nominellen CO -Partialdruck von $9.0 \cdot 10^{-4}$ mbar und einer Heizspannung von 0.181 V aufgenommenen Oszillationen. Die dargestellte Proben-temperatur entspricht der des Plateaus.

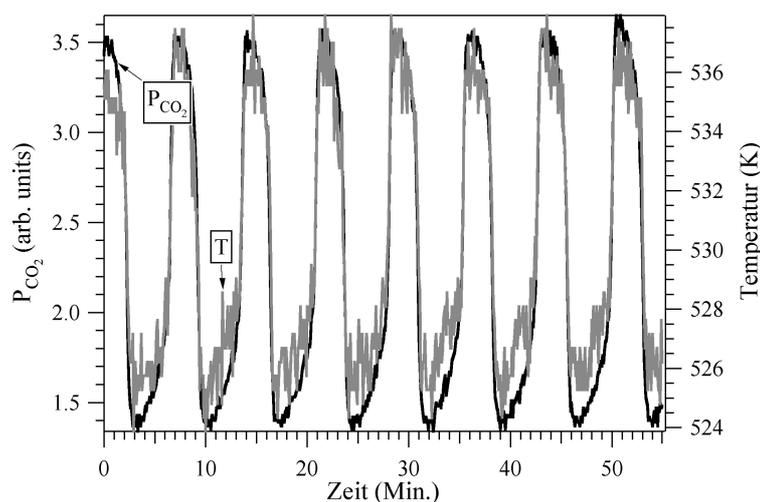


Abb. 55: Zeitliche Entwicklung des CO_2 -Partialdrucks sowie der Proben-temperatur für den modifizierten Platinstreifen bei einem O_2 -Partialdruck von 0.01 mbar und einem nominellen CO -Partialdruck von $9.0 \cdot 10^{-4}$ mbar. Die Periode der Oszillationen ist hierbei deutlich größer als für den Platinstreifen.

Eine systematische Untersuchung der Oszillationen war hierbei nicht möglich, da diese Oszillationen nur für die „neue“ Probe, d.h., für weniger als ca. zehn Reinigungszyklen, beobachtet wurden. Nach ca. 15 Reinigungszyklen wurde lediglich ein bistabiles Verhalten der Probe beobachtet. Um das Verhalten der nun bistabilen Probe genauer zu studieren, wurde der CO_2 -Partialdruck über dem CO/O_2 -Verhältnis aufgezeichnet (s. Abb. 56). Dabei wurde der Probenwiderstand und somit die Proben-temperatur mit einer elektronischen Regelung über große Bereiche des Scans konstant gehalten. Nur im Übergangsbereich zwischen der reaktiven und CO -vergifteten Oberfläche kam es durch die abrupte Änderung der Reaktivität und die damit verbundene Widerstandsänderung zu einer Übersteuerung der Regelung, was zu Oszillationen im Widerstand führte. Diese Bereiche wurden jedoch aus der Grafik herausgeschnitten und sind durch die schräg verlaufenden Geraden verdeutlicht. Die markierten Gebiete bezeichnen Bereiche, in denen die Probe stabil reaktiv (I), bistabil (II) und stabil CO -vergiftet (III) ist.

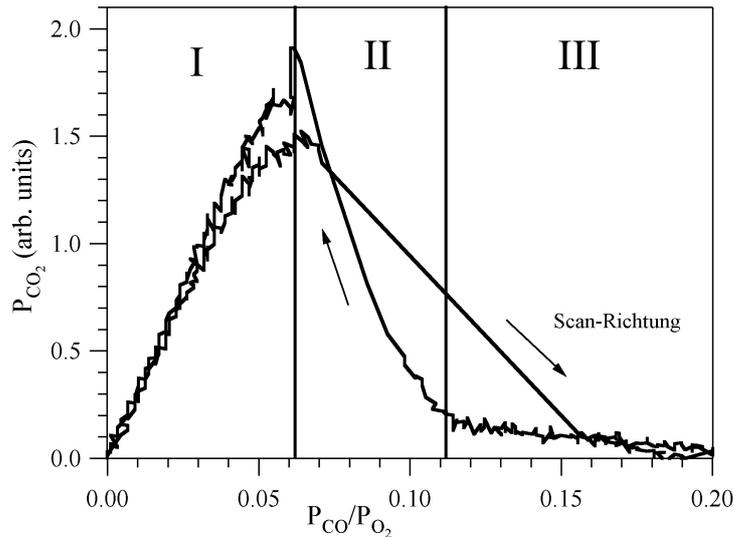


Abb. 56: CO₂-Partialdruck in Abhängigkeit vom CO/O₂-Verhältnis bei 500 K. Die Gebiete I, II, und III markieren Bereiche in welchen die Probe jeweils reaktiv, quasi-oszillatorisch, und CO-vergiftet ist.

Das Verhalten der modifizierten Platinprobe ähnelt dem bistabilen Verhalten von Pt(111). Die Reaktivität steigt für die reaktive Oberfläche linear mit dem CO/O₂-Verhältnis (I). Nach dem Übergang in die CO-vergiftete Oberfläche ist die Reaktivität gleich Null (III). Die Übergänge von der reaktiven zur CO-vergifteten Oberfläche und umgekehrt sind durch die senkrechten Trennlinien zwischen den Gebieten I und II sowie Gebieten II und III markiert. Aufgrund der zuvor diskutierten Kopplung von CO-Partialdruck und CO₂-Partialdruck kommt es hier beim Übergang des Oberflächenzustandes nicht zu einem senkrechten, sondern einem schrägen Verlauf der Kurve. Deutlicher Unterschied zu dem bistabilen Verhalten von Pt(111) ist hierbei, daß der kritische CO-Partialdruck für den Übergang von einer reaktiven zu einer CO-vergifteten Oberfläche kleiner ist als der für den umgekehrten Übergang. Gebiet III markiert den Bereich einer inversen Hysterese und deutet darauf hin, daß die Probe in diesem Bereich tatsächlich metastabil ist und daher oszillatorisches Verhalten zeigen sollte. Das beobachtete bistabile Verhalten wird hingegen durch die Kopplung von CO₂- und CO-Partialdruck verursacht. Durch die abrupte Änderung des CO-Partialdrucks im Übergangsbereich wird die Oberfläche aus dem Hysteresebereich heraus in die stabilen Gebiete I und III gedrängt. Die zuvor beobachteten Oszillationen sind auf einen breiteren Hysteresebereich zurückzuführen, da die Kurve innerhalb des oszillatorischen Gebietes verbleibt. Das Sputtern und Annealen führt jedoch so zu einer Verringerung des oszillatorischen Bereiches. Unterhalb einer kritischen Breite des Hysteresebereiches unterdrückt die Kopplung des CO₂- und des CO-Partialdrucks sodann die Oszillationen.

Ein ähnliches Verhalten zeigt die zur Reaktivität proportionale Oberflächentemperatur. In dem Moment, wo die Reaktionswärme nicht mehr zu vernachlässigen ist, kommt es zu einer von der Reaktivität der Probe abhängigen Oberflächentemperatur. Daran gekoppelt ist die CO-Desorptionswahrscheinlichkeit. Für eine reaktive Oberfläche ist die Reaktivität und damit die CO-Desorptionswahrscheinlichkeit proportional zum CO/O₂-Verhältnis. Dadurch wird das kritische CO/O₂-Verhältnis für den Übergang in eine CO-vergiftete Oberfläche zu höheren Werten verschoben und damit der reaktive Zustand stabilisiert. Nach dem Übergang kommt es zum Erliegen der Reaktion, zur Absenkung der Oberflächentemperatur und somit zu einer niedrigeren CO-Desorptionswahrscheinlichkeit. Dadurch wird nun wiederum der CO-vergiftete Zustand stabilisiert. Das heißt, eine proportional zur Reaktivität abhängige Proben temperatur stabilisiert den jeweiligen Zustand, wodurch ähnlich wie durch die reaktionsbedingten CO-Partialdruckänderungen Oszillationen unterdrückt werden.

Eine weitere Rolle spielt die elektrische Heizung, die bei konstantem Strom, konstanter Spannung und konstantem Widerstand betrieben werden kann. Dabei ist letztere nur mit einer gekoppelten Regelung realisierbar, was, wie zuvor beschrieben, unter bestimmten Bedingungen zu Oszillationen führen kann. Daher wurden bei den beobachteten Oszillationen nur konstante Spannungs- und konstante Stromregelung verwendet. Jede von diesen hat jedoch einen sehr unterschiedlichen Einfluß auf die Reaktion. Während bei konstanter Spannungsregelung (U) die Heizleistung (L) mit steigender Oberflächentemperatur, d.h. steigendem Widerstand (R), abnimmt ($L = U^2/R$), nimmt diese bei konstanter Stromregelung (I) zu ($L = I^2 \cdot R$). Eine konstante Spannungsregelung wirkt dadurch einem durch die Reaktion verursachten Temperaturanstieg entgegen, während die konstante Stromregelung den Temperaturanstieg verstärkt. Da die Unterdrückung der Oszillationen durch die Kopplung der Proben temperatur und der CO-Desorptionswahrscheinlichkeit vom Temperaturanstieg abhängig ist, sind Temperaturoszillationen bei konstanter Spannungsregelung wahrscheinlicher als bei konstanter Stromregelung. So wurden z.B. die in Abb. 55 beobachteten globalen Temperaturoszillationen nur bei konstanter Spannungsregelung beobachtet, während das System bei konstanter Stromregelung nur bistabil war.

Die Messungen an der polykristallinen Platinprobe zeigen, daß bei Reaktionsraten mit der gleichen Größenordnung wie die Pumprate die Partialdrücke der Reaktanden nicht konstant bleiben. Der zur Reaktivität invers proportionale CO-Partialdruck und die zur Reaktivität proportionale Oberflächentemperatur verursachen eine Stabilisierung des

Systems. Ist der oszillatorische Bereich schmal bzgl. des CO-Partialdrucks, so werden Oszillationen unterdrückt.

Versuche mit Pt(110) und Pt(100) haben gezeigt, daß die Musterbildung bei einer Pumprate von nur 2 l/s und der damit verbundenen Kopplung von CO₂- und CO-Partialdruck vollständig unterdrückt wurde, da der Hysteresebereich der Musterbildung sehr schmal bzgl. des CO-Partialdrucks ist. Die Probe verhält sich daher unter diesen Bedingungen ähnlich wie in Abb. 56 lediglich bistabil. Die auf polykristallinem Platin beobachteten Oszillationen können daher nicht durch die für die Musterbildung auf Pt(110) verantwortliche Kopplung des O₂-Haftkoeffizienten und der Rekonstruktion der Oberfläche verursacht werden. Die an dem modifizierten Platinstreifen mit zunehmender Anzahl von Sputter- und Anneal-Zyklen beobachtete Unterdrückung der Oszillationen deuten auf Verunreinigungen der Oberfläche hin, die durch den Reinigungsprozeß allmählich entfernt wurden. Für Verunreinigungen wie Silizium ist bekannt, daß diese oxidieren und so die Eigenschaften der Probenoberfläche verändern können [64, 137]. Die Oxidbildung während der Reaktion ist ein Modell, das oft auch zur Erklärung der Temperaturmuster unter Atmosphärendruck verwendet wird [69]. Die Oszillationen werden dabei durch periodische Oxidation und Reduktion der Oberfläche hervorgerufen. Eine Rückkopplung existiert zwischen der gebildeten Oxidmenge und dem O₂-Haftkoeffizient. Wichtig ist hierbei, daß das gebildete Oberflächenoxid anders als für die Messungen auf Pt(100) (s. 5.4) durch adsorbiertes CO wiederum reduziert wird. Ein periodischer Zyklus könnte sich folgendermaßen abspielen: In der reaktiven Phase wird die Verunreinigung, z.B. Silizium, allmählich oxidiert. Durch die Veränderung der Oberflächeneigenschaften sinkt der O₂-Haftkoeffizient, und es kommt zu einer CO-Vergiftung der Oberfläche. Dieser Zustand kann, wie bei den beobachteten globalen Oszillationen in Abb. 53, einige Minuten anhalten. Währenddessen kommt es zur allmählichen Reduktion des Oberflächenoxids durch CO. Der O₂-Haftkoeffizient steigt nun, und die Oberfläche wird wieder reaktiv. Die beobachteten Oszillationen könnten so durch die periodische Bildung eines Oberflächenoxids und dessen Kopplung zum O₂-Haftkoeffizienten im Rahmen der existierenden Modelle erklärt werden.

6.3.3 Temperaturfronten bei 0.7 mbar

Für den 2 mm breiten und 40 mm langen polykristallinen Streifen wurden bei einem O₂-Partialdruck von 0.7 mbar erstmalig Temperaturfronten beobachtet. In Abhängigkeit von der Heizspannung und dem CO-Partialdruck kam es dabei zu unterschiedlichen Arten der

Temperaturfronten, wie z.B. stehenden Wellen mit einem Knotenpunkt und lokalen Temperaturoszillationen in zwei räumlich getrennten Gebieten. Da die relativen Temperaturänderungen gegenüber den absoluten Temperaturen nur einige Prozent betragen, wurde das Hintergrundabzugsverfahren eingesetzt, wobei das Temperaturprofil zu Beginn der Oszillationen als Hintergrundbild gespeichert wurde. Die aufgezeichneten IR-Bilder entsprechen so nicht der absoluten Oberflächentemperatur (T), sondern lediglich deren relativer Temperaturänderung (ΔT). Durch das eingesetzte Hintergrundabzugsverfahren war eine Umrechnung der Intensitätsbilder in die entsprechenden Temperaturbilder nicht möglich. Die dargestellten Intensitätswerte entsprechen der vom Videoband digitalisierten Pixelintensität. Zur besseren Darstellung der Temperaturfronten wurden die Intensitätsprofile der Streifenmitte über die Zeit aufgetragen. Diese Darstellungsart wird auch als x-t-Diagramm bezeichnet.

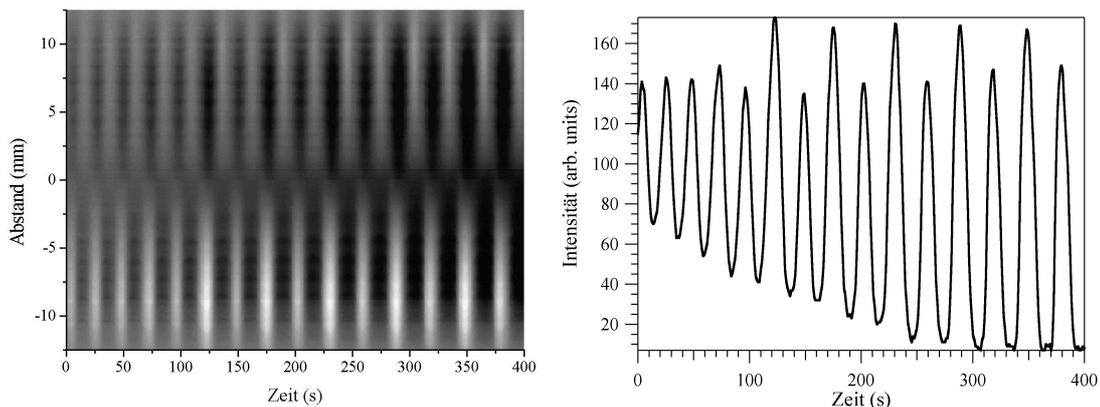


Abb. 57: Links: x-t-Diagramm der Proben temperatur entlang dem polykristallinen Platinstreifen. Zu erkennen ist die zeitliche Entwicklung einer stehenden Welle mit der Streifenmitte als Knoten. Rechts: Schnitt entlang der Zeitachse bei ca. -0.75 cm.

Ein Beispiel für die bei einem O_2 -Partialdruck von 0.5 mbar, einem CO-Partialdruck von 0.2 mbar und einer Heizspannung von 0.130 V aufgenommene stehende Welle zeigt Abb. 57 links. Der Knotenpunkt stellt hierbei die Probenmitte dar. Der Schnitt längs der Zeitachse (s. Abb. 57 rechte) zeigt eine zeitliche Zunahme der Oszillationsamplitude. Die Periode bleibt hingegen nahezu konstant und besitzt einen Wert von ca. 26 Sekunden. Bei ca. 100 Sekunden ist eine Aufspaltung in zwei unterschiedliche Amplituden zu beobachten, wodurch es im Rahmen des Einschwingverhaltens zu einer Bifurkation der Periode kommt. Für die in Abhängigkeit vom CO-Partialdruck und der Heizspannung gemessenen Temperaturfronten ließ sich keine Systematik erkennen, weshalb an dieser Stelle nur die stehenden Wellen exemplarisch aufgeführt wurden. Bezeichnend an den beobachteten Temperaturfronten war die feste Phasenbeziehung zwischen den unterschiedlichen

Gebieten. So schwingen die Gebiete rechts und links von der Probenmitte mit einer um 180° verschobenen Phase. Diese Phasenbeziehung kann jedoch nicht durch die Oxidbildung erklärt werden, da dadurch nicht notwendigerweise eine Synchronisation unterschiedlicher Gebiete erreicht wird. Eine Synchronisation kann jedoch durch eine Gasphasenkopplung hervorgerufen werden. Eine durch die Gasphasenkopplung hervorgerufene Synchronisation von Oszillationen wurde bereits auf polykristallinem Platin für die Bildung von globalen Oszillationen mit PEEM beobachtet [151].

6.3.4 Identifizierung von Pt(110)-Kristalliten in polykristallinem Platin

Um EMSI- und RAM-Messungen an polykristallinem Platin durchführen zu können, wurde ein $10 \times 10 \text{ mm}^2$ großes und 0.1 mm dickes Platinblech auf eine Oberflächenrauigkeit von ca. $3 \mu\text{m}$ poliert. Danach wurde das Blech in der Vakuumanlage auf ca. 1000 K erhitzt, um im Blech das Wachstum von Kristalliten zu induzieren, und anschließend durch etliche Sputter- und Anneal-Zyklen gereinigt. Erste RAM-Aufnahmen zeigten, daß einzelne Kristallite im Rohbild, d.h., ohne Hintergrundabzug, zu unterscheiden waren. Die Qualität dieser Bilder wurde jedoch durch Defekte und Polierstreifen beeinträchtigt. Messungen mit dem Hintergrundabzugsverfahren ergaben einen deutlich höheren Bildkontrast (s. Abb. 58).

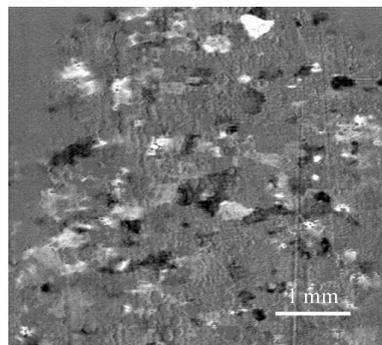


Abb. 58: RAM-Aufnahme von einem polierten polykristallinen Blech. Die hellen und dunklen Gebiete kennzeichnen unterschiedlich orientierte Pt(110)-Flächen.

Das Hintergrundbild wurde bei einer Probentemperatur von 500 K und einem O_2 -Partialdruck von $3.0 \cdot 10^{-4}$ mbar aufgenommen. Anschließend wurde mit dem Hintergrundabzugsverfahren ein Intensitätsoffset zu den Bildern addiert, um sowohl Intensitätszunahmen als auch Intensitätsabnahmen beobachten zu können. Die daraus resultierende Intensität entspricht dem Grauwert in der linken oberen Ecke von Abb. 58. Danach wurde ein CO-Partialdruck von $1.0 \cdot 10^{-4}$ mbar dosiert. Durch den Übergang von einer O-gesättigten in

eine CO-vergifteten Oberfläche wurden etliche der Kristallite sichtbar. Bei unter ähnlichen Bedingungen durchgeführten Messungen an Pt(100) und Pt(111) stellten sich deren Oberflächen, anders als die von Pt(110), als optisch isotrop heraus. Unter der Annahme, daß die Oberfläche bei der Kristallisation nur die niedrig-indizierten Platinoberflächen bildet [152], müssen die in Abb. 58 sichtbaren Gebiete Pt(110)-Kristalliten entsprechen. Deren Helligkeit wird durch die kristallographische Orientierung relativ zur Polarisation des einfallenden Lichtstrahls bestimmt. Pt(110)-Kristallite, die mit einer der kristallographischen Achsen parallel zur Polarisation orientiert sind, sind jedoch ähnlich wie Pt(100)- und Pt(111)-Kristallite nicht sichtbar. Die Gesamtfläche der beobachteten Pt(110)-Kristallite von ca. 50 % gegenüber der Gesamtoberfläche stimmt quantitativ mit den von Lauterbach *et al.* an einem polykristallinen Platinblech durchgeführten PEEM-Messungen überein [136]. Hierbei betrug die Gesamtfläche der Pt(110)-Kristallite 55 %, die der Pt(111)-Kristallite 35 % und die der Pt(100)-Kristallite 10 % gegenüber der Gesamtoberfläche. Die Orientierungen der Pt(110)-Kristallite in der Oberfläche wurden in diesen Messungen nicht quantifiziert.

6.4 Zusammenfassung

Die mit IRT durchgeführten Messungen zur CO-Oxidation auf polykristallinem Platin zeigten die Bildung von globalen Temperaturoszillationen in einem Druckbereich von 0.01 bis 0.1 mbar. Aufgrund der unter den experimentellen Bedingungen beobachteten Kopplung des CO- und des CO₂-Partialdrucks sowie der Kopplung der Temperatur und der Reaktivität der Probe kann das für die Musterbildung auf Pt(110) und Pt(100) verwendete Rekonstruktionsmodell als Ursache der Oszillationen ausgeschlossen werden. Ein Vergleich der gemessenen Oszillationen mit den aus dem Oxid-Modell gewonnenen Simulationen ergibt eine qualitative Übereinstimmung. Die Oszillationen werden dabei durch die periodische Bildung und Reduktion eines Oxids gebildet.

Bei einem Druck von ca. 0.7 mbar wurde erstmals die Bildung von Temperaturfronten beobachtet. Die dabei beobachtete Synchronisation unterschiedlicher Bereiche wurde auf die Gasphasenkopplung zurückgeführt.

RAM-Messungen an einer polykristallinen Platinoberfläche ermöglichten die Abbildung und Identifizierung von in der Oberfläche befindlichen Pt(110)-Kristalliten. Anhand der im RAM-Bild beobachteten Helligkeit kann die kristallographische Orientierung der Pt(110)-Kristallite bestimmt werden.

7 Mikrostrukturierte organische Monolagen auf GaAs

7.1 Entwicklung von Nanokontakten

Im Zuge der Miniaturisierung in der Halbleiterforschung konnten elektrische Schaltungen im nm-Bereich hergestellt werden [153-156]. Die dafür notwendigen elektrischen Kontakte haben jedoch noch laterale Ausmaße von mehreren μm . Die gesamte Schaltung hat damit eine 10^2 bis 10^4 mal größere Fläche als das tatsächliche Schaltelement. Zusätzlich besitzen die herkömmlich verwendeten Kontakte eine vertikale Ausdehnung von einigen 100 nm. Bei elektrischen Schaltungen mit vertikalem Stromfluß müssen daher die aktiven Gebiete weit unterhalb der Halbleiteroberfläche liegen. Neben der Miniaturisierung von elektrischen Schaltungen ist daher auch die Entwicklung von „Nanokontakten“ notwendig. Dabei müssen trotz der extremen Größenreduzierung weiterhin die technischen Anforderungen an einen elektrischen Kontakt, möglichst kleine Kontaktwiderstände bei gleichförmiger Kontaktfläche, erfüllt werden [157].

Ein neue Art von Ohmschem Kontakt wurde durch Molekularstrahlepitaxie von „low temperature grown GaAs“ (LTG:GaAs)-Schichten auf GaAs-Wafern entwickelt [158]. Durch die relativ niedrige Herstellungstemperatur von 520 bis 570 K besitzen diese LTG:GaAs-Schichten etwa 1–2 % Arsen im Überschuß. Aufgrund der niedrigen Konzentration an Minoritätsladungsträgern oxidiert die Oberfläche im Vergleich zu herkömmlichem GaAs nur sehr langsam [159, 160].

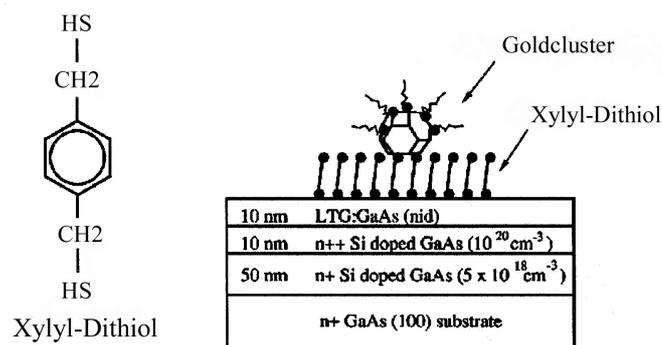


Abb. 59: Links: Chemische Formel von Xylyl-Dithiol. Rechts: Schematischer Querschnitt eines Nanokontakts [161]. Auf dem GaAs-Substrat befinden sich zwei mit unterschiedlichen Konzentrationen Si-dotierte GaAs-Schichten und eine LTG:GaAs-Schicht. Auf die Oberfläche wurden eine selbstorganisierte Xylyl-Dithiol-Schicht sowie 4 nm große Goldcluster aufgebracht.

Mit einer Schichtdicke von ca. 10 nm erfüllen die LTG:GaAs-Schichten die vertikalen Anforderungen an einen Nanokontakt. Um die laterale Ausdehnung ebenfalls auf den nm-

Bereich zu reduzieren, wurden 4 nm große Goldcluster aufgebracht. Als Bindeglied zwischen den Goldclustern und der LTG:GaAs-Schicht diente eine selbstorganisierte Monolage von Xylyl-Dithiol ($C_8H_{10}S_2$) (s. Abb. 59).

Mit einem Ellipsometer wurden die ellipsometrischen Größen Ψ und Δ mit und ohne Xylyl-Dithiol-Schicht bestimmt. Unter der Annahme, daß Xylyl-Dithiol transparent ist ($k = 0$), konnte eine Schichtdicke von 1.5 nm ermittelt werden. Dieser Wert stimmt quantitativ mit der theoretischen Längenausdehnung eines Xylyl-Dithiol-Moleküls überein. Der Kontaktwiderstand und die Stromdichte eines einzelnen Goldclusters wurden mit Hilfe der Spitze eines Rastertunnelmikroskops bestimmt. Die gemessenen Werte von ca. $1 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}^2$ und $1 \cdot 10^6 \text{ A/cm}^2$ sind mit denen großflächiger Kontakte vergleichbar. Die mit Goldclustern und Xylyl-Dithiol präparierten LTG:GaAs-Schichten erfüllen den Meßwerten zufolge die geometrischen und technischen Anforderungen an einen elektrischen Nanokontakt.

7.2 Mikrostrukturierte Ätzmasken

Der Einsatz von Xylyl-Dithiol als Ätzmaske bietet eine weitere interessante technische Anwendung. Heterostrukturen werden in der Halbleitertechnik durch gezieltes Ätzen und Dotieren von Oberflächen erzeugt. Die für die Strukturierung benötigten Ätzmasken werden meist mittels Elektronenstrahlithographie hergestellt.

Eine Alternative bietet das Auftragen von Ätzmasken mit Hilfe eines Stempels [162]. Dabei wird die gewünschte Struktur zunächst photolithographisch auf einen Siliziumwafer aufgetragen und anschließend naßchemisch in die Oberfläche geätzt. Die präparierte Gußform wird mit Polydimethylsiloxan ausgegossen. Der so hergestellte Elastomerstempel wird in eine Xylyl-Dithiol-Lösung eingetaucht und anschließend auf die LTG:GaAs-Oberfläche gedrückt. Da Xylyl-Dithiol gegenüber dem naßchemischen Ätzen mit einer $\text{HCl:H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ -Lösung resistent ist, bleiben die Xylyl-Dithiol-bedeckten Gebiete unbeeinträchtigt, während in den übrigen Gebieten die LTG:GaAs-Beschichtung abgetragen wird. Durch eine zeitliche Optimierung des Ätzprozesses, bei der nur die LTG:GaAs-Schicht entfernt wird, können Heterostrukturen im nm-Bereich präpariert werden.

Die Abb. 60 zeigt den mit Hilfe des EMSI-Instruments aufgenommenen Stempelabdruck der Xylyl-Dithiol-Ätzmaske. Hierbei sind die freien LTG:GaAs-Oberflächen (dunkel) deutlich gegen die mit Xylyl-Dithiol beschichteten Regionen (hell) abgegrenzt. Die nahezu konstante Intensität der hellen Gebiete deutet auf eine gleichmäßige Beschich-

tung mit Xylyl-Dithiol hin. Die optische Auflösung des EMSI-Instruments reicht jedoch nicht aus, um die Mikrostrukturen des Stempelabdrucks abzubilden.

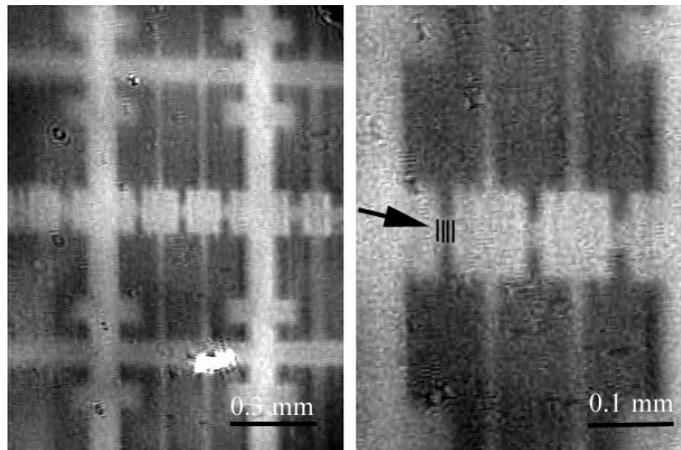


Abb. 60: Links: EMSI-Bild einer mikrostrukturierten Xylyl-Dithiol-Ätzmaske auf GaAs. Die hellen Gebiete sind Xyly-Dithiol-bedeckt während die dunklen Gebiete unbedeckt sind. Rechts: Ausschnittsvergrößerung vom linken Bild. Die schematisch eingezeichneten vier Linien (Pfeil) konnten mit EMSI nicht aufgelöst werden.

Die in Abb. 60 rechts zwischen den dunklen Spitzen befindlichen vier vertikal verlaufenden schwarzen Linien (vier durch den Pfeil markierten eingezeichneten Linien) besitzen eine nominelle Breite von $1\ \mu\text{m}$ und einen Abstand von $1\ \mu\text{m}$ und konnten nur mit dem Rastertunnelmikroskop aufgelöst werden. In Langzeitmessungen mit EMSI zeigte sich eine allmähliche Änderung und so ein Oxidieren der freien LTG:GaAs-Schicht, während die mit Xylyl-Dithiol beschichteten Gebiete über einen Zeitraum von mehreren Stunden stabil blieben. Die Beschichtung mit Xylyl-Dithiol führt demzufolge zu einer hinreichenden Passivierung der Oberfläche, was eine wichtige Voraussetzung für den Einsatz als Ätzmaske ist.

7.3 Zusammenfassung

Xylyl-Dithiol bietet vielfache Einsatzmöglichkeiten in der Halbleitertechnik. Durch die selbstorganisierenden Eigenschaften können einzelne Monolagen auf einem GaAs-Wafer abgeschieden werden. Die aufgetragenen Schichten dienen u.a. als Bindeglied zwischen Goldclustern und einer LTG:GaAs-Schicht. Durch seine elektrischen Eigenschaften können Nanokontakte hergestellt werden. Die mit Hilfe eines Stempels aufgetragenen Xylyl-Dithiol-Schichten haben sich auch als mikrostrukturierte Ätzmaske bewährt. Der Einsatz von EMSI ermöglicht gegenüber der Rastertunnelmikroskopie die direkte Untersuchung und Abbildung der organischen Schichten.

8 Zusammenfassung und Ausblick

8.1 Instrumentelle Weiterentwicklungen

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die optischen Abbildungsverfahren EMSI, RAM, und FTIR Imaging optimiert und weiterentwickelt.

Für EMSI konnte das Auflösungsvermögen systematisch verbessert werden. Durch die Einführung des Instrument-Parameters c wurde die Qualität der verwendeten optischen Komponenten in die Berechnung des Bildkontrasts einbezogen. Bei der Verwendung von Glan-Thompson-Prismen als Polarisator und Analysator wird c durch die optische Qualität des Kompensators bestimmt. Für den eingesetzten Polymer-Kompensator nimmt c einen Wert von ca. $7.7 \cdot 10^{-5}$ ein. Der optimale Bildkontrast und die entsprechenden Polarisator- und Analysator-Stellungen können anhand des Instrument-Parameters c und der durch die Oberfläche bestimmten ellipsometrischen Größen Ψ und Δ quantitativ berechnet werden.

Der instrumentelle Aufbau von RAM konnte durch den Einsatz eines Foster-Prismas unter gleichzeitiger Verbesserung des Auflösungsvermögens vereinfacht werden. Dies erlaubte erstmals eine Untersuchung der Reflexionsanisotropie bei senkrechtem Lichteinfall unter Verwendung polychromatischer Lichtquellen.

Die Konstruktion und der Aufbau eines neuartigen FTIR Imaging-Instruments wurden erfolgreich realisiert. Der Betrieb im „rapid scan“-Modus erlaubte die Untersuchung dynamischer Prozesse, da die Aufnahmezeiten in den Sekunden-Bereich reduziert werden konnten. Erste Messungen zur CO-Adsorption auf Trägerkatalysatoren demonstrierten das laterale und spektrale Auflösungsvermögen des Instruments. Anhand der CO-Schwingungsspektren konnte eine eindeutige laterale Unterscheidung zwischen Pt-SiO₂- und Cu-ZSM5-Trägerkatalysatoren getroffen werden.

8.2 Untersuchungen zur CO-Oxidation auf Platin

Mit RAM durchgeführte CO-Adsorptionsmessungen auf Pt(110) ergaben eine hohe Strukturempfindlichkeit der optischen Anisotropie. Diese nimmt für die rekonstruierte Oberfläche einen maximalen Wert ein, während die Aufhebung der Rekonstruktion eine deutliche Abnahme verursacht. Die Bildung einer 2×1 -p1g1-CO-Überstruktur führt wiederum zu einem Anstieg der optischen Anisotropie. Weiterhin besitzt RAM auch eine Adsorbatempfindlichkeit. Dabei führt die Adsorption von CO auf der rekonstruierten Oberfläche zu einer Absenkung der optischen Anisotropie, während es auf der nicht-

rekonstruierten Oberfläche zu einer Anhebung der optischen Anisotropie kommt. Bei der O₂-Adsorption kommt es zu einer stark ausgeprägten, zur O-Bedeckung proportionalen, Abnahme der optischen Anisotropie.

Die Musterbildung auf Pt(110) zeigt eine Temperaturabhängigkeit des Bildkontrasts in EMSI und RAM. Der optimale Bildkontrast bei EMSI wird durch die Temperaturabhängigkeit von $d\Delta$ bestimmt. Anders als bei EMSI kommt es bei RAM im Temperaturbereich zwischen 390 K und 500 K zu einer Inversion des Bildkontrasts. Die CO-vergifteten Bereiche erscheinen gegenüber den reaktiven Bereichen unterhalb 420 K hell, während sie oberhalb 460 K dunkel erscheinen. Der bei 473 K für die Musterbildung erreichte Bildkontrast beträgt ähnlich wie für EMSI mit bzw. ohne Hintergrundabzug ca. 0.7 und 0.15.

Pt(100) und Pt(111) verhalten sich im Rahmen des Auflösungsvermögens von RAM optisch isotrop. Auch wurde keine Änderung der optischen Anisotropie für die Musterbildung auf Pt(100) und Pt(111) beobachtet.

Die Verbesserung des Bildkontrasts von EMSI eröffnete neue Einblicke in die Abläufe der Musterbildung auf Pt(110). Mit EMSI bei 373 K ein sog. „Memory“-Effekt beobachtet werden. Dabei sind zuvor gewachsene reaktive Inseln auf einer anschließend CO-vergifteten Oberfläche weiterhin sichtbar. Die durch die reaktiven Inseln verursachte Rekonstruktion dieser Gebiete bleibt für die anschließend CO-vergiftete Oberfläche aufgrund der niedrigen Temperaturen für eine gewisse Zeit erhalten. Die dadurch hervorgerufene unterschiedliche Strukturierung der Oberfläche spiegelt sich in den beobachteten Schatten wider. Dabei wurde die zeitliche Intensitätsabnahme der Schatten mit der allmählichen Aufhebung der Rekonstruktion durch CO erklärt. Die zeitliche Ausbreitung der Schatten wurde auf schmale verbleibende reaktive Ringe zurückgeführt, deren Breite unterhalb des lateralen Auflösungsvermögens von EMSI lagen.

Mit EMSI und RAM simultan durchgeführte Messungen zur Musterbildung auf Pt(110) erlaubten erstmals die räumliche Trennung der Adsorbatbedeckung und der Oberflächenstruktur bei ca. 430 K. Dabei konnte die anhand von Simulationen beim Übergang von der CO-vergifteten in die reaktive Oberfläche berechnete zeitliche Verzögerung der Rekonstruktion qualitativ wiedergegeben werden.

Messungen zur Musterbildung auf Pt(100) im mbar-Druckbereich ergaben eine rasche Deaktivierung der Probe. Forcierte Oszillationen der Reaktionsrate zeigten eine zeitliche Zunahme der mit EMSI beobachteten Frontgeschwindigkeiten bei gleichzeitiger Abnahme des Bildkontrasts. Mit AES und TDS an der passivierten Oberfläche durchgeführte Mes-

sungen ergaben die Anwesenheit eines thermisch und chemisch stabilen Oberflächenoxids. Promotor für die Oxidbildung ist die durch die Musterbildung verursachte Änderung der Rekonstruktion.

Die Untersuchungen zur CO-Oxidation auf polykristallinem Platin zeigten die Bildung von globalen Temperaturoszillationen (0.01–0.1 mbar) und Temperaturfronten (0.7 mbar). Vergleiche mit an Einkristallen durchgeführten Messungen ergaben, daß das für die Musterbildung verwendete Rekonstruktions-Modell nicht für die beobachteten Temperaturoszillationen verantwortlich ist. Die globalen Oszillationen wurden hingegen auf die periodische Bildung und Reduzierung eines Oxids zurückgeführt. Die Synchronisation der beobachteten Temperaturfronten wurde durch eine Gasphasenkopplung verursacht.

Im Rahmen der Untersuchungen zur CO-Oxidation auf polykristallinem Platin wurden mit RAM einzelne Kristallite der Metalloberfläche abgebildet und als (110)-Flächen identifiziert. Die dabei gemessene Helligkeit der Kristallite wird durch deren kristallographische Orientierung relativ zur Polarisationsrichtung des einfallenden Strahls bestimmt.

Neben der CO-Oxidation auf Platin wurde EMSI erfolgreich zur zerstörungsfreien Abbildung von mikrostrukturierten Xylyl-Dithiol-Schichten auf GaAs eingesetzt. Dabei bietet EMSI gegenüber der Rastertunnelmikroskopie die Möglichkeit der direkten Abbildung der aufgetragenen organischen Strukturen.

Die mit den optischen Abbildungsverfahren durchgeführten Messungen eröffneten neue Einblicke in die CO-Oxidation auf Platin im Druckbereich von $3.0 \cdot 10^{-4}$ mbar. Die Messungen an Pt(100) und polykristallinem Platin im mbar-Druckbereich stellen eine Annäherung an die Realkatalyse dar und demonstrieren die Druckunabhängigkeit der optischen Abbildungsverfahren. Die für die CO-Oxidation in diesem Parameterbereich erstmals beobachtete Oxidbildung verdeutlicht die Druckabhängigkeit der Reaktionsabläufe heterogener Katalyseprozesse.

Ziel zukünftiger Arbeiten wird es sein, den Druckbereich weiter an die Bedingungen der Realkatalyse anzunähern und in diesem Zusammenhang die Möglichkeiten der optischen Meßverfahren voll auszuschöpfen. Die dynamischen Prozesse der Bildung von Oberflächenoxiden könnten durch den gezielten Einsatz der optischen Meßverfahren Gegenstand künftiger Untersuchungen sein.

9 Anhang

9.1 Literaturverzeichnis

- [1] J.M. Thomas and W.J. Thomas, "Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis". (1996), Weinheim: VCH.
- [2] J.W. Döbereiner, "Propriétés nouvelles et remarquables reconnues au sous oxide de platine, de sulfur oxide et a la poussière du même métal", *Annls. Chim. Phys.* **24**, (1823).
- [3] J.J. Berzelius, "Quelques ideés sur une nouvelle force agissant dans les combinaisons des corps organiques", *Annls. Chim. Phys.* **61**, (1836).
- [4] F. Haber and R. Le Rossignol, "Bestimmung des Ammoniakgleichgewichts unter Druck", *Z. f. Elektroch.* **14**, 181-200 (1908).
- [5] C.W. Hooper, "Ammonia Synthesis: Commercial Practice and Future Trends". Chapter in: "Catalytic Ammonia Synthesis" J. R. Jennings Eds. (1991) New York: Plenum press.
- [6] G. Ertl and H.H. Rotermund, "Spatio-temporal pattern formation in reactions at surfaces", *Curr. Op. in Sol. Stat. & Mat. Sci.* **1**, 617-621 (1996).
- [7] M.M. Slinko and N. Jaeger, "Oscillating Heterogeneous Catalytic Systems". (1994), Amsterdam: Elsevier.
- [8] R. Imbihl and G. Ertl, "Oscillatory kinetics in heterogeneous catalysis", *Chem. Rev.* **95**, 697-733 (1995).
- [9] H.H. Rotermund, G. Ertl, and W. Sesselmann, "Scanning photoemission microscopy of surfaces", *Surf. Sci.* **217**, L383-L390 (1989).
- [10] H.H. Rotermund, W. Engel, M. Kordesch, and G. Ertl, "Imaging of spatio-temporal pattern evolution during carbon monoxide oxidation on platinum", *Nature* **343**, 355-357 (1990).
- [11] S. Nettesheim, A. von Oertzen, H.H. Rotermund, and G. Ertl, "Reaction diffusion patterns in the catalytic CO oxidation on Pt(110): front propagation and spiral waves", *J. Chem. Phys.* **98**, 9977-9985 (1993).
- [12] P.H.F. Reijnen, U. van Slooten, A.P. de Jongh, J.H.M. Kuiper, and A.W. Kleyn, "A system for high pressure preparation and UHV characterisation of surface reactions", *Meas. Sci. Techn.* **1**, 1244-1246 (1990).
- [13] H.J. Krebs and H.J. Bonzel, "A model study of the hydrogenation of CO over polycrystalline iron", *Surf. Sci.* **88**, 269-283 (1979).
- [14] D.W. Blakely, E.I. Kozak, B.A. Sexton, and G.A. Somorjaj, "New instrumentation and techniques to monitor chemical surface reactions on single crystals over a wide

- pressure range (10^{-8} – 10^5) in the same apparatus", *J. Vac. Sci. Technol.* **13**, 1091-1096 (1976).
- [15] K.E. Keck, B. Kasemo, and A. Höglund, "UHV-compatible reaction cell for the combined high and low pressure studies of surface reaction", *Rev. Sci. Instrum.* **54**, 574-578 (1983).
- [16] G. Haas, R.U. Franz, H.H. Rotermund, R.M. Tromp, and G. Ertl, "Imaging surface reactions with light", *Surf. Sci.* **352-354**, 1003-1006 (1996).
- [17] G. Haas, T.D. Pletcher, G. Bonilla, T.A. Jachimowski, H.H. Rotermund, and J. Lauterbach, "Ellipsomicroscopy for surface imaging - a novel tool to investigate surface dynamics", *J. Vac. Sci. Technol. A* **16**, 1117-1121 (1998).
- [18] J. Dicke, H.H. Rotermund, and J. Lauterbach, "Ellipsomicroscopy for surface imaging: contrast mechanism, enhancement, and application to CO oxidation on Pt(110)", *J. Opt. Soc. Am. A* **17**, 135-141 (2000).
- [19] J. Dicke, P. Erichsen, J. Wolff, and H.H. Rotermund, "Reflection anisotropy microscopy: Improved setup and applications to CO oxidation on platinum", *Surf. Sci.* **462**, 90-102 (2000).
- [20] D.L. Adams, H.B. Nielsen, M.A. van Hove, and A. Ignatiev, "LEED study of the Pt(110)-(1x2) surface", *Surf. Sci.* **104**, 47-62 (1981).
- [21] N. Freyer, M. Kiskinova, G. Pirug, and H.P. Bonzel, "Oxygen adsorption on Pt(110)-(1x2) and Pt(110)-(1x1)", *Surf. Sci.* **166**, 206-220 (1986).
- [22] T. Gritsch, D. Coulman, R.J. Behm, and G. Ertl, "A scanning tunneling microscopy investigation of the $1 \times 2 \rightarrow 1 \times 1$ structural transformation of the Pt(110) surface", *Applied Physics A* **49**, 403-405 (1989).
- [23] K. Heinz, E. Lang, K. Strauss, and K. Müller, "Observation of the structural transition Pt(100) $1 \times 1 \rightarrow \text{hex}$ by LEED intensities", *Appl. Surf. Sci.* **11/12**, 611-624 (1982).
- [24] M.A. van Hove, R.J. Koestner, P.C. Stair, J.P. Biberian, L.L. Kesmodel, I. Bartos, and G.A. Somorjai, "The surface reconstruction of the (100) crystal faces of iridium, platinum and gold: I. Experimental observations and possible structural models", *Surf. Sci.* **103**, 189-217 (1981).
- [25] A. Borg, A.-M. Hilmen, and E. Bergene, "STM studies of clean, CO- and O₂-exposed Pt(100)-hex-R0.7", *Surf. Sci.* **306**, 10-20 (1994).
- [26] C.W. Tucker, "LEED study of CO adsorption on the (100) face of platinum", *Surf. Sci.* **2**, 516-521 (1964).
- [27] A.E. Morgan and G.A. Somorjai, "LEED studies of the adsorption of unsaturated hydrocarbons and CO on the platinum (111) and (100) single-crystal surfaces", *J. Chem. Phys.* **51**, 3309-3320 (1969).
- [28] J.M. Martinez and J.B. Hudson, "The adsorption and decomposition of CO on Pt(111)", *J. Vac. Sci. Technol.* **10**, 35-38 (1973).

- [29] D.M. Collins and W.E. Spicer, "The adsorption of CO, O₂ and H₂ on Pt: I. Thermal desorption spectroscopy studies", *Surf. Sci.* **69**, 85-113 (1977).
- [30] G. Ertl, M. Neumann, and K.M. Streit, "Chemisorption of CO on the Pt(111) surface", *Surf. Sci.* **64**, 393-410 (1977).
- [31] G. Blyholder, "Molecular orbital view of chemisorbed carbon monoxide", *J. Phys. Chem.* **68**, 2772-2778 (1964).
- [32] T.E. Jackman, J.A. Davies, D.P. Jackson, W.N. Unertl, and P.R. Norton, "The Pt(110) phase transition: A study by Rutherford backscattering, nuclear microanalysis, LEED and Thermal Desorption Spectroscopy", *Surf. Sci.* **120**, 389-412 (1982).
- [33] R. Imbihl, S. Ladas, and G. Ertl, "The CO-induced $1 \times 2 \sqrt{2} \times 1$ phase transition of Pt(110) studied by LEED and work function measurements", *Surf. Sci.* **206**, L903-L912 (1988).
- [34] T. Gritsch, D. Coulman, R.J. Behm, and G. Ertl, "Mechanism of the CO induced $1 \times 2 \sqrt{2} \times 1$ structural transformation of Pt(110)", *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1086-1089 (1989).
- [35] P.A. Thiel, R.J. Behm, P.R. Norton, and G. Ertl, "Mechanism of an adsorbate-induced surface phase transformation: CO on Pt(100)", *Surf. Sci.* **121**, L553-L560 (1982).
- [36] M.A. Barteau, E.I. Ko, and R.J. Madix, "The adsorption of CO, O₂ and H₂ on Pt(100)-(5x20)", *Surf. Sci.* **102**, 99-117 (1981).
- [37] C.T. Campbell, G. Ertl, H. Kuipers, and J. Segner, "A molecular beam study of the adsorption and desorption of oxygen from Pt(111) surfaces", *Surf. Sci.* **107**, 220-236 (1981).
- [38] H. Steininger, S. Lehwald, and H. Ibach, "Adsorption of oxygen on Pt(111)", *Surf. Sci.* **123**, 1-17 (1982).
- [39] R.W. McCabe and L.D. Schmidt, "Adsorption of H₂ and CO on clean and oxidized Pt(111)", *Surf. Sci.* **65**, 189-209 (1977).
- [40] H. Froitzheim and M. Schulz, "The kinetics of the adsorption and desorption of the system CO/Pt(111) derived from high resolved TREELS", *Surf. Sci.* **120**, 837-843 (1989).
- [41] P.J. Kisliuk, "The sticking probability of gases chemisorbed on the surfaces of solids", *J. Phys. Chem. Solids* **3**, 95-101 (1957).
- [42] A.N. Artsyukhovich, V.A. Ukraintsev, and I. Harrison, "Low temperature sticking and desorption dynamics of oxygen on Pt(111)", *Surf. Sci.* **347**, 303-318 (1996).
- [43] C.T. Campbell, G. Ertl, H. Kuipers, and J. Segner, "A molecular beam study of the catalytic oxidation of CO on Pt(111) surface", *J. Chem. Phys.* **73**, 5862-5873 (1980).
- [44] P.R. Norton, J.A. Davies, and T.E. Jackman, "Absolute coverages of CO and O on Pt(111): Comparison of saturation CO coverages on Pt(100), (110) and (111) surfaces", *Surf. Sci.* **122**, L593-L600 (1982).

- [45] J.L. Gland, B.A. Sexton, and G.G. Fischer, "Oxygen interactions with the Pt(111) surface", *Surf. Sci.* **95**, 587-602 (1980).
- [46] V.S. Sundram and P.H. Dawson, "Oxygen on Pt(110): Thermal enhancement of electron stimulated desorption", *Surf. Sci.* **146**, L593-L600 (1984).
- [47] R. Ducros and R.P. Merrill, "The interaction of oxygen with Pt(110)", *Surf. Sci.* **55**, 227-245 (1976).
- [48] P.R. Norton, K. Griffiths, and P.E. Bindner, "Interaction of O₂ with Pt(100)", *Surf. Sci.* **138**, 125-147 (1984).
- [49] K. Griffiths, T.E. Jackman, J.A. Davies, and P.R. Norton, "Interaction of O₂ with Pt(100): I. Equilibrium measurements", *Surf. Sci.* **138**, 113-124 (1984).
- [50] K. Christmann, "Introduction to Surface Physical Chemistry". *Topics in Physical Chemistry*; H. Baumgärtel, E. U. Franck, and W. Grünbein Eds. Vol. **1** (1991), Darmstadt: Steinkopff-Verlag.
- [51] R.L. Palmer and J.N. Smith, "Molecular beam study of CO oxidation on a (111) platinum surface", *J. Chem. Phys.* **60**, 63-75 (1974).
- [52] A.S. Mikhailov, "Foundations of Synergetics". (1991), Berlin: Springer.
- [53] C.M. Comrie and R.M. Lambert, "Chemisorption and surface structural chemistry of carbon monoxide on Pt(110)", *J. Chem. Soc. Faraday I* **72**, 1659-1669 (1976).
- [54] R.E.R. Colen, "Oxidation of CO on platinum surfaces: Copper modification and intermediate pressures", Ph.D. Thesis, Leiden University (1997).
- [55] V.P. Zhdanov and B. Kasemo, "Kinetic phase transition in simple reactions on solid surfaces", *Surf. Sci. Rep.* **20**, 111-189 (1994).
- [56] M. Eiswirth and G. Ertl, "Kinetic oscillations in the catalytic CO oxidation on a Pt(110) surface", *Surf. Sci.* **177**, 90-100 (1986).
- [57] G. Ertl, P.R. Norton, and J. Rüstig, "Kinetic oscillations in the platinum-catalysed oxidation of CO", *Phys. Rev. Lett.* **49**, 177-180 (1982).
- [58] U.F. Franck, Chapter in: "Temporal order" L. Rensing and N. I. Jaeger Eds. (1985) Berlin: Springer.
- [59] M. Eiswirth, P. Möller, K. Wetzl, R. Imbihl, and G. Ertl, "Mechanisms of spatial self-organization in isothermal kinetic oscillations during the catalytic CO oxidation on Pt single crystal surfaces", *J. Chem. Phys.* **90**, 510-521 (1989).
- [60] K. Krischer, M. Eiswirth, and G. Ertl, "Bifurcation analysis of an oscillating surface reaction model", *Surf. Sci.* **251**, 900-904 (1991).
- [61] K. Krischer, M. Eiswirth, and G. Ertl, "Oscillatory CO oxidation on Pt(110): Modeling of temporal self-organization", *J. Chem. Phys.* **96**, 9161-9172 (1992).

- [62] K. Krischer, "Nichtlineare Dynamik zweier Grenzflächenreaktionen: kinetische Oszillationen, Bifurkationen und deterministisches Chaos", Ph.D. Thesis, Freie Universität Berlin (1990).
- [63] H. Niehus and G. Comsa, "Surface and subsurface oxygen adsorbed on Pt(111)", *Surf. Sci.* **93**, L147-L150 (1980).
- [64] H.P. Bonzel, A.M. Franken, and G. Pirug, "The segregation and oxidation of silicon on Pt(111) or the question of the "platinum oxide"", *Surf. Sci.* **104**, 625-642 (1981).
- [65] A.L. Vishnevskii and V.I. Savchenko, "Self-oscillations in the rate of CO oxidation on Pt(110)", *Reaction Kinetics Catal. Lett.* **38**, 167-173 (1989).
- [66] D.T. Lynch and S.E. Wanke, "Oscillations during CO oxidation over supported metal catalysts: I. Influence of catalytic history on activity", *J. Catal.* **88**, 333-344 (1984).
- [67] T.H. Lindstrom and T.T. Tsotsis, "Reaction rate oscillations during CO oxidation over Pt/ γ -Al₂O₃: Experimental observation and mechanistic causes", *Surf. Sci.* **150**, 487-502 (1985).
- [68] R. Sant and E.E. Wolf, "FTIR studies of catalyst preparation effect on spatial propagation of oscillations during CO oxidation on Pt/SiO₂", *J. Catal.* **110**, 249-261 (1988).
- [69] B.C. Sales, J.E. Turner, and M.B. Maple, "Oscillatory oxidation of CO over Pt, Pd and Ir catalysts: Theory", *Surf. Sci.* **114**, 381-394 (1982).
- [70] M. Bär, Ch. Zülicke, M. Eiswirth, and G. Ertl, "Theoretical modeling of spatiotemporal self-organization in a surface catalyzed reaction exhibiting bistable kinetics", *Journal of Chemical Physics* **96**, 8595-8604 (1992).
- [71] M. Bär, "Räumliche Strukturbildung bei einer Oberflächenreaktion", Ph.D. Thesis, Freie Universität Berlin (1993).
- [72] G. Ertl and J. Küppers, "Low Energy Electrons and Surface Chemistry". (1985), Weinheim: VCH Publishers.
- [73] M. Henzler and W. Göpel, "Oberflächenphysik des Festkörpers". (1991), Stuttgart: Teubner.
- [74] I.F. Ferguson, "Auger Microprobe Analysis". (1989), New York: Adam Hilger.
- [75] L.E. Davis, N.C. MacDonald, G.E. Riach, and R.E. Weber, "Handbook of Auger Electron Spectroscopy". (1978), Eden Prairie: Perkin-Elmer Corporation.
- [76] A. Rothen, "Measurements of the thickness of thin films by optical means, from Rayleigh and Drude to Langmuir, and the development of the present ellipsometer", *Symp. Proc. on Ellipsometry in the measurement of surfaces and thin films Misc. Publ.* **256**, 7-21 (1964).
- [77] R. Sissingh, "Metingen over de Elliptische Polarisatie van het Licht", Ph.D. Thesis, Rijks Universiteit Leiden (1885).

- [78] L. Tronstad, "The investigation of thin surface films on metals by means of reflected polarized light", *Trans. Faraday Soc.* **29**, 502-514 (1932).
- [79] H. Arwin and D.E. Aspnes, "Unambiguous determination of thickness and dielectric function of thin films by spectroscopic ellipsometry", *Thin Solid Films* **113**, 101-113 (1984).
- [80] J.-T. Zettler, "Characterization of epitaxial semiconductor growth by reflectance anisotropy spectroscopy and ellipsometry", *Prog. Crystal Growth and Charact.* **35**, 27-98 (1997).
- [81] P. Drude, "Ueber Oberflächenschichten. I. Theil", *Ann. d. Phys. u. Chem.* **36**, 532-560 (1889).
- [82] P. Drude, "Ueber Oberflächenschichten. II. Theil", *Ann. d. Phys. u. Chem.* **36**, 865-897 (1889).
- [83] J.W. Rayleigh, *Phil. Mag.* **22**, (1892).
- [84] G.W.R. Leibbrandt, S. Deckers, M. Wiegel, and F.H.P.M. Habraken, "Ellipsometric, nuclear reaction analysis and high energy ion shadowing/blocking study of the oxidation of Fe(100)", *Surf. Sci. Lett.* **244**, L101-L106 (1991).
- [85] H. Albers, W.J.J. van der Wal, O.L.J. Gijzeman, and G.A. Bootsma, "Ellipsometry-LEED study of oxygen adsorption and the carbon monoxide-oxygen interaction on Ag(110)", *Surf. Sci.* **77**, 1-13 (1978).
- [86] S. Deckers, F.H.P.M. Habraken, W.F. van der Weg, and J.W. Geus, "Oxidation of clean and Pt-covered Ni(111)", *Appl. Surf. Sci.* **45**, 207-220 (1990).
- [87] A.R. Balkenende, H. den Daas, M. Huisman, O.L.J. Gijzeman, and J.W. Geus, "The interaction of NO, O₂ and CO with Cu(100) and Cu(110)", *Appl. Surf. Sci.* **47**, 341-353 (1991).
- [88] H.P.M. Habraken, G.A. Bootsma, P. Hofmann, S. Hachicha, and A.M. Bradshaw, "The adsorption and incorporation of oxygen on Cu(110) and its reaction with carbon monoxide", *Surf. Sci.* **88**, 285-298 (1979).
- [89] E.H. Voogt, A.J.M. Mens, O.L.J. Gijzeman, and J.W. Geus, "Adsorption of oxygen and surface oxide formation on Pd(111) and Pd foil studied with ellipsometry, LEED, AES, and XPS", *Surf. Sci.* **373**, 210-220 (1997).
- [90] M. Erman and J.B. Theeten, "Spatially resolved ellipsometry", *J. Appl. Phys.* **69**, 859-873 (1986).
- [91] A.-H. Liu, P.C. Wayner, and J.L. Plawsky, "Image scanning ellipsometry for measuring nonuniform film thickness profiles", *Appl. Opt.* **33**, 1223-1229 (1994).
- [92] K. Löschke, "Microscopy with an ellipsometric arrangement", *Kristall und Technik* **14**, 717-720 (1979).
- [93] M. Stenberg, T. Sandström, and L. Stibler, "A new ellipsometric method for measurements on surfaces and surface layers", *Mat. Sci. Eng.* **42**, 65-59 (1980).

- [94] D. Beaglehole, "Performance of a microscopic imaging ellipsometer", *Rev. Sci. Instrum.* **59**, 2557-2559 (1988).
- [95] K.R. Neumaier, G. Elender, E. Sackmann, and R. Merkel, "Ellipsometric microscopy", *Europhys. Lett.* **49**, 14-19 (2000).
- [96] A. Rothen, "The ellipsometer, an apparatus to measure thicknesses for thin surface films", *Rev. Sci. Instrum.* **16**, 26-30 (1945).
- [97] J. Lauterbach and H.H. Rotermund, "Spatio-temporal pattern formation during the catalytic oxidation of CO on Pt(100)", *Surf. Sci.* **311**, 231-246 (1994).
- [98] E. Hecht, "Optik". (1994), Bonn: Addison Wesley.
- [99] R.M.A. Azzam and N.M. Bashara, "Ellipsometry and Polarized Light". (1977), Amsterdam: North-Holland.
- [100] R.J. Archer and C.V. Shank, "Ellipsometry with non-ideal compensators", *J. Opt. Soc. Am.* **57**, 191-194 (1967).
- [101] F.L. McCrackin, "Analyses and corrections of instrumental errors in ellipsometry", *J. Opt. Soc. Am.* **60**, 57-63 (1970).
- [102] R.M.A. Azzam and N.M. Bashara, "Specimen coherent scattering and compensator defects in ellipsometry", *J. Opt. Soc. Am.* **1971**, 1236-1239 (1971).
- [103] R. J. Archer, "Determination of the properties of films on silicon by the method of ellipsometry", *J. Opt. Soc. Am.* **52**, 970-977 (1962).
- [104] J. Humlicek, "Sensitivity extrema in multiple-angle ellipsometry", *J. Opt. Soc. Am. A* **2**, 713-722 (1985).
- [105] W.H. Weedon, S.W. McKnight, and A.J. Devaney, "Selection of optimal angles for inversion of multiple-angle ellipsometry and reflectometry equations", *J. Opt. Soc. Am. A* **8**, 1881-1891 (1991).
- [106] R.M.A. Azzam, "Return-path ellipsometry and a novel normal-incidence null ellipsometer (NINE)", *Opt. Act.* **24**, 1039-1049 (1977).
- [107] D.E. Aspnes, J.P. Harbinson, A.A. Studna, and L.T. Florez, "Application of reflectance difference spectroscopy to molecular-beam epitaxy growth of GaAs and AlAs", *J. Vac. Sci. Technol. A* **6**, 1327-1332 (1988).
- [108] A. Borg, O. Hunderi, W. Richter, J. Rumberg, and H.J. Venvik, "The optical anisotropy of Pt(100) studied by reflection anisotropy spectroscopy", *Phys. Stat. Sol. (a)* **152**, 77-84 (1995).
- [109] S.M. Scholz, F. Mertens, K. Jacobi, R. Imbihl, and W. Richter, "Reflectance anisotropy on a metal surface: Rhodium(110)", *Surf. Sci.* **340**, L945-L948 (1995).
- [110] W.L. Mochan, R.G. Barrera, Y. Borenzstein, and A. Tadjeddine, "Optical reflectance anisotropy of Ag and Au(110) single crystals", *Physica A* **207**, 334-339 (1994).

- [111] P. Hofmann, K. C. Rose, V. Fernandez, A.M. Bradshaw, and W. Richter, "Study of surface states on Cu(110) using optical reflectance anisotropy", *Phys. Rev. Lett.* **75**, 2039-2042 (1995).
- [112] V. Fernandez, D. Pahlke, N. Esser, K. Stahrenberg, O. Hunderi, A.M. Bradshaw, and W. Richter, "Study of clean and oxygen-covered Ag surfaces using optical reflectance anisotropy", *Surf. Sci.* **377**, 388-392 (1997).
- [113] H.H. Rotermund, G. Haas, R.U. Franz, R.M. Tromp, and G. Ertl, "Imaging pattern formation in surface reactions from ultra-high vacuum to atmospheric pressures", *Science* **270**, 608-610 (1995).
- [114] L.V. Foster, "A polarizing vertical illuminator", *J. Opt. Soc. Am.* **28**, 124-126 (1938).
- [115] V.V. Barelko, I.I. Kurachka, A.G. Merzhanov, and K.G. Shkadinskii, "Investigation of travelling waves on catalytic wires", *Chem. Eng. Sci.* **33**, 805-811 (1978).
- [116] H. Gobrecht, "Lehrbuch der Experimentalphysik". (1974), Berlin: Walter de Gruyter.
- [117] R.C. Weast, "Handbook of Chemistry and Physics". (1976), Cleveland: CRC Press.
- [118] F. Qin and E.E. Wolf, "Spatially resolved infrared spectroscopy: a novel technique for in situ study of spatial surface coverage during CO oxidation on supported catalysts", *Catal. Lett.* **39**, 19-25 (1996).
- [119] P.R. Griffiths and J.A. De Haseth, "Fourier Transform Infrared Spectroscopy". (1986), New York: Wiley.
- [120] P.J. Treado, I.W. Levin, and E.N. Lewis, "Indium-antimonide (InSb) focal-plane array (FPA) detection for near-infrared imaging microscopy", *Appl. Spectrosc.* **48**, 607-615 (1994).
- [121] E.N. Lewis, P.J. Treado, R.C. Reeder, G.M. Story, A.E. Dowrey, C. Marcott, and I.W. Lewin, "Fourier-transform spectroscopic imaging using an infrared focal-plane array detector", *Anal. Chem.* **67**, (1995).
- [122] E.N. Lewis, A.M. Gorbach, C. Marcott, and I.W. Levin, "High-fidelity Fourier transform infrared spectroscopic imaging of primate brain tissue", *Appl. Spectrosc.* **50**, 263-269 (1996).
- [123] L.H. Kidder, V.F. Kalasinsky, J.L. Luke, I.W. Levin, and E.N. Lewis, "Visualization of silicone gel in human breast tissue using new infrared imaging spectroscopy", *Nature Medicine* **3**, 235-237 (1997).
- [124] S.-J. Oh and J.L. Koenig, "Phase and curing behavior of polybutadiene/diallyl phthalate blends monitored by FT-IR imaging using focal-plane array detection", *Anal. Chem.* **70**, 1768-1772 (1998).
- [125] R. Bhargava, S.Q. Wang, and J.L. Koenig, "FT-IR imaging of the interface in multicomponent systems using optical effects induced by differences in refractive index", *Appl. Spectrosc.* **52**, 323-328 (1998).

- [126] R.K. Brandt, R.S. Sorbello, and R.G. Greenler, "Site-specific, coupled-harmonic-oscillator model of carbon-monoxide adsorbed on extended, single-crystal surfaces and on small crystals of platinum", *Surf. Sci.* **271**, (1992).
- [127] J. Lauterbach, G. Bonilla, and T.D. Pletcher, "Non-linear phenomena during CO oxidation in the mbar pressure range: a comparison between Pt/SiO₂ and Pt(100)", *Chem. Eng.* **54**, 4501-4512 (1999).
- [128] G. Bonilla, T.D. Pletcher, G. Haas, and J. Lauterbach, "Unsteady state behavior of CO oxidation over a supported Pt catalyst in the millibar range", *React. Kinet. Catal. Lett.* **65**, 3-8 (1998).
- [129] R.K. Brandt, M.R. Hughes, L.P. Bourget, K. Truszkowska, and R.G. Greenler, "The interpretation of CO adsorbed on Pt/SiO₂ of 2 different particle-size distributions", *Surf. Sci.* **286**, 15-25 (1993).
- [130] B.N.J. Persson and R. Ryberg, "Vibrational interaction between molecules adsorbed on a metal-surface - the dipole-dipole interaction", *Phys. Rev. B* **24**, 6954-6970 (1981).
- [131] R.M. Ziff, E. Gulari, and Y. Barshad, "Kinetic phase transition in an irreversible surface-reaction model", *Phys. Rev. Lett.* **56**, 2553-2556 (1986).
- [132] D.A. Browne, B. Yu, and P. Kleban, "Critical phenomena in nonequilibrium phase transitions", *Appl. Phys. A* **51**, 194-202 (1990).
- [133] G. Haas, "Musterbildung in der heterogenen Katalyse - Vom Hochvakuum zum Atmosphärendruck", Ph.D. Thesis, Freie Universität Berlin (1997).
- [134] M. Falcke, M. Bär, H. Engel, and M. Eiswirth, "Traveling waves in the CO oxidation on Pt(110): Theory", *J. Chem. Phys.* **97**, 4555-4563 (1992).
- [135] H.H. Rotermund, S. Jakubith, A. von Oertzen, and G. Ertl, "Imaging of spatial pattern formation in an oscillatory surface reaction by scanning photoemission microscopy", *J. Chem. Phys.* **91**, 4942-4948 (1989).
- [136] J. Lauterbach, "Untersuchungen zur Musterbildung bei katalytischen Oberflächenreaktionen", Ph.D. Thesis, Freie Universität Berlin (1994).
- [137] H. Niehus and G. Comsa, "Bulk dissolved Si as a cause of the "oxide" formation on Pt(111) surfaces", *Surf. Sci.* **102**, L14-L20 (1981).
- [138] R.W. McCabe and L.D. Schmidt, "Adsorption of H₂ and CO on clean and oxidized Pt(110)", *Surf. Sci.* **60**, 85-98 (1976).
- [139] C.E. Smith, J.B. Biberian, and G.A. Somorjai, "The effect of strongly bound oxygen on the dehydrogenation and hydrogenation activity and selectivity of platinum single crystal surfaces", *J. Catal.* **57**, 426-443 (1979).
- [140] J. Lauterbach, K. Asakura, and H.H. Rotermund, "Subsurface oxygen on Pt(100): kinetics of the transition from chemisorbed to subsurface state and its reaction with CO, H₂ and O₂", *Surf. Sci.* **313**, 52-63 (1994).

- [141] H.H. Rotermund, J. Lauterbach, and G. Haas, "The formation of subsurface oxygen on Pt(100)", *Applied Physics A* **57**, 507-511 (1993).
- [142] T. Matsushima, D.B. Almy, and J.M. White, "The reactivity and Auger chemical shift of oxygen adsorbed on Pt", *Surf. Sci.* **67**, 89-108 (1977).
- [143] A. von Oertzen, A. Mikhailov, H.H. Rotermund, and G. Ertl, "Subsurface oxygen formation on the Pt(110) surface: Experiments and mathematical modelling", *Surf. Sci.* **350**, 259-270 (1996).
- [144] B. Carriere, P. Legare, and G. Maire, "Etude de l'interaction de l'oxygene avec des surfaces monocristallines de platine par diffraction des electrons lents et spectroscopie auger", *Journal de Chimie Physique* **71**, 355-365 (1974).
- [145] R.E.R. Colen, J. Christoph, F. Peña, and H.H. Rotermund, "Oxidation of CO on Pt(111) at intermediate pressures.", *Surf. Sci.* **408**, 310-316 (1998).
- [146] A.K. Galwey, P. Gray, J.F. Griffiths, and S.M. Hasko, "Surface retexturing of Pt wires during the catalytic oxidation of CO", *Nature* **313**, 668-671 (1985).
- [147] M.A.A. Cardoso and D. Luss, "Stability of catalytic wires", *Chem. Eng. Sci.* **24**, 1699-1710 (1969).
- [148] K.F. Jensen and W.H. Ray, "A microscopic model for catalytic surfaces - I. Catalytic wires and gauzes", *Chem. Eng. Sci.* **35**, 2439-2457 (1980).
- [149] G. Philippou, F. Schultz, and D. Luss, "Spatiotemporal temperature patterns on an electrically heated catalytic ribbon", *J. Phys. Chem.* **95**, 3224-3229 (1991).
- [150] L. Lobban, G. Philippou, and D. Luss, "Standing temperature waves on electrically heated catalytic ribbons", *J. Phys. Chem.* **93**, 733-736 (1989).
- [151] J. Lauterbach and H.H. Rotermund, "Gas-phase coupling in the CO oxidation reaction on polycrystalline platinum", *Catal. Lett.* **27**, 27-32 (1994).
- [152] J. Lauterbach, G. Haas, H.H. Rotermund, and G. Ertl, "Spatio-temporal pattern formation on polycrystalline platinum surfaces during the catalytic CO oxidation", *Surf. Sci.* **294**, 116-130 (1993).
- [153] D.L. Klein, R. Roth R, A.K.L. Lim, A.P. Alivisatos, and P.L. McEuen, "A single-electron transistor made from a cadmium selenide nanocrystal", *Nature* **389**, 699-701 (1997).
- [154] A.N. Korotkov, "Molecular Electronics". (1997), Oxford: Blackwell Science.
- [155] D. Goldhaber-Gordon, H. Shtrikman, D. Mahalu, D. Abusch-Magder, U. Meirav, and M.A. Kastner, "Kondo effect in a single-electron transistor", *Nature* **391**, 156-159 (1998).
- [156] H.I. Lee, S.S. Park, D.I. Park, S.H. Hahm, and J.H. Lee, "Nanometer-scale gap control for low voltage and high current operation of field emission array", *J. Vac. Sci. Technol. B* **16**, 762-764 (1998).

- [157] A.G. Baca, F. Ren, J.C. Zolper, R.D. Briggs, and S.J. Pearton, "A survey of ohmic contacts to III-V compound semiconductors", *Thin Solid Films* **308**, 599-606 (1997).
- [158] M.R. Melloch, J.M. Woodall, E.S. Harmon, N. Otsuka, F.H. Pollak, D.D. Noltre, R.M. Feenstra, and M.A. Lutz, "Low-temperature-grown III-V materials", *Annu. Rev. Materi. Sci.* **25**, 547-600 (1995).
- [159] S. Hong, R. Reifenberger, D.B. Janes, D. McInturff, and F.M. Woodall, "Stability of a low-temperature grown GaAs surface layer following air exposure using tunneling microscopy", *Appl. Phys. Lett.* **68**, 2258-2260 (1996).
- [160] T.B. Ng, D.B. Janes, D. McInturff, and J.M. Woodall, "Inhibited oxidation in low-temperature grown GaAs surface layers observed by photoelectron spectroscopy", *Appl. Phys. Lett.* **69**, 3551-3553 (1996).
- [161] T. Lee, J. Liu, D.B. Janes, V.R. Kolagunta, J. Dicke, R.P. Andres, J. Lauterbach, M.R. Melloch, D. McInturff, J.M. Woodall, *et al.*, "An ohmic nanocontact to GaAs", *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2869-2871 (1999).
- [162] D.B. Janes, R.R. Kolagunta, M. Batistuta, B.L. Walsh, R.P. Andres, L. Liu, J. Dicke, J. Lauterbach, T. Pletcher, E.H. Chen, *et al.*, "Nanoelectric device applications of a chemically stable GaAs structure", *J. Vac. Sci. Technol. B* **17**, 1773-1777 (1999).

9.2 Verwendete Abkürzungen

AES	Auger Electron Spectroscopy
CCD	Charge Coupled Device
ε	Emissionsgrad
EMSI	Ellipsomicroscopy for Surface Imaging
FPA	Focal Plane Array
FTIR (Imaging)	Fourier Transform Infrared (Imaging)
IR	Infrarot (infrared)
IRT	Infrared Thermography
L	Langmuir
LEED	Low-Energy Electron Diffraction
LEEM	Low-Energy Electron Microscopy
ML	Monolage
PEEM	Photoemission Electron Microscopy
RAM	Reflection Anisotropy Microscopy
RAS	Reflectance Anisotropy Spectroscopy
RDS	Reflectance Difference Spectroscopy
SNR	Signal to Noise Ratio
TDS	Thermal Desorption Spectroscopy
UHV	Ultrahochvakuum

9.3 Veröffentlichungen

1. J. Dicke, P. Erichsen, J. Wolff, and H.H. Rotermund, "Reflection anisotropy microscopy: Improved setup and applications to CO oxidation on platinum", *Surf. Sci.* **462**, 90-102 (2000).
2. J. Dicke, H.H. Rotermund, and J. Lauterbach, "Formation of surface oxides on Pt(100) during CO oxidation in the mbar pressure range", *Surf. Sci.* **454**, 352-357 (2000).
3. J. Dicke, H.H. Rotermund, and J. Lauterbach, "Ellipsomicroscopy for surface imaging: Contrast mechanism, enhancement, and application to CO oxidation on Pt(110)", *J. Opt. Soc. Am. A* **17**, 135-141 (2000).
4. D.B. Janes, R.R. Kolagunta, M. Batistuta, B.L. Walsh, R.P. Andres, L. Liu, J. Dicke, J. Lauterbach, T. Pletcher, E.H. Chen *et al.*, "Nanoelectric device applications of a chemically stable GaAs structure", *J. Vac. Sci. Technol. B* **17**, 1773-1777 (1999).
5. T. Lee, J. Liu, D.B. Janes, V.R. Kolagunta, J. Dicke, R.P. Andres, J. Lauterbach, M.R. Melloch, D. McInturff, J.M. Woodall *et al.*, "An ohmic nanocontact to GaAs", *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2869-2871 (1999).

9.4 Lebenslauf

Name: Jan Pawel Heumann (geb. Dicke)
Geburtsdatum: 22.03.1971
Geburtsort: Berlin
Eltern: Klaus-Günther Dicke
Antje Dicke

08/1977 - 07/1983 Rothenburg-Grundschule, Berlin

08/1983 - 07/1987 Fichtenberg-Gymnasium, Berlin

09/1987 - 08/1989 Dunwoody Highschool, Atlanta/Georgia, USA

09/1989 - 08/1990 Georgia Institute of Technology, Atlanta/Georgia, USA

10/1990 - 03/1997 Technische Universität Berlin
Fachbereich Physik

23.10.1992 Vordiplom

04/1995 - 02/1997 Hahn-Meitner Institut, Berlin
Diplomarbeit unter Prof. Dr. F. Mezei
„Strukturanalyse von Dünnschichtsystemen“

19.03.1997 Diplom

04/1997 - Arbeit zur vorliegenden Dissertation am
Fritz-Haber-Institut der MPG
unter Leitung von
Prof. Dr. G. Ertl und
Priv.-Doz. Dr. H.H. Rotermund

Danksagung

Auf der Suche nach einer Promotionsstelle im März '97 wollte ich eigentlich mir die Berliner Forschungslandschaft einmal anschauen. Der erste informell geplante Besuch am Fritz-Haber-Institut wurde durch die zufällige Anwesenheit von Prof. Ertl und Butt Rotermund sogleich zu einem freundlichen Vorstellungsgespräch, an dessen Ende wir uns einig wurden, daß ich schon Mitte April anfangen würde. Und so habe ich einige der anderen Berliner Forschungsinstitute erst viel später kennengelernt.

Die 3 Jahre am Fritz-Haber-Institut sind am Ende wie im Flug vergangen. Das schön gelegene Gelände mit seinen eindrucksvollen Gebäuden, welches eine angenehme Arbeitsumgebung herstellen, und die freundliche Arbeitsatmosphäre, geprägt durch die Mitarbeiter der Abteilung PC, werden mir in guter Erinnerung bleiben.

Mein Dank gilt besonders:

Herrn Prof. Dr. G. Ertl für die Möglichkeit am Fritz-Haber-Institut zu promovieren und für die hervorragenden Arbeitsbedingungen.

Butt Rotermund für die umfangreiche Einführung in die Vielfalt und experimentelle Komplexität der Oberflächenphysik, für die Möglichkeit acht Monate während der Promotion an der Purdue University am „Imaging FTIR“-Projekt mitzuarbeiten und für das Korrekturlesen meiner Doktorarbeit.

Jochen Lauterbach für achte interessante Monate an der Purdue University und für die Unterstützung bei meinen ersten Veröffentlichungen.

Dan Luss für die zahlreichen Diskussionen, durch dessen Anregungen die Messungen an polykristallinen Platin zustande gekommen sind.

Roderik Colen für die Einweisung in die Komplexität von Vakuumanlagen und die geduldige Einführung in die CO-Oxidation auf Platin.

Patrik Erichsen und Janpeter Wolff für die einmalige Atmosphäre im gemeinsamen Arbeitszimmer und für die vielfältigen Diskussionen, sei es auf dem Gebiet der Optik oder der Theorie. Außerdem werde ich das „Descenten“ vermissen.

Michael Pollmann, Dieter Bauer und den übrigen Mitarbeitern der AG Rotermund für die freundlichen Arbeitsatmosphäre, zu der sie maßgeblich beigetragen haben.

Klaus Grabitz für die Einweisung in die Doktorandenwerkstatt und die unendliche Hilfsbereitschaft bei der Realisierung von konstruktiv absurden Ideen.

Inge Reinhard für das unglaublich schnelle Korrekturlesen meiner Doktorarbeit und die vielen herzlichen Einladungen auf eine Tasse Kaffee.

Schließlich möchte ich mich bei meiner Freundin und Frau Carola für die seelische Unterstützung, ohne die diese Arbeit nicht zustande gekommen wäre, das geduldige Korrekturlesen und die vielen Verbesserungsvorschläge zu meiner Arbeit bedanken. Meinen Eltern danke ich dafür, daß sie mir mein Studium und somit auch diese Doktorarbeit ermöglicht haben.