

# Kapitel 4

## Charakterisierung der Probe

Aluminiumoxidfilme lassen sich auf verschiedene Arten und auf verschiedenen Unterlagen erzeugen. Die dabei erzeugten Filme lassen sich durch unterschiedliche Terminierungen, Dicken und kristallografische Orientierungen kennzeichnen [108–112]. Dieses Kapitel beinhaltet die Präparation eines  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Films auf NiAl(110)-Kristallen. Anschließend werden die Deponierung von Palladiumpartikeln und zusätzliche für die Arbeit grundlegende CO- und Methanol-Adsorbateigenschaften besprochen.

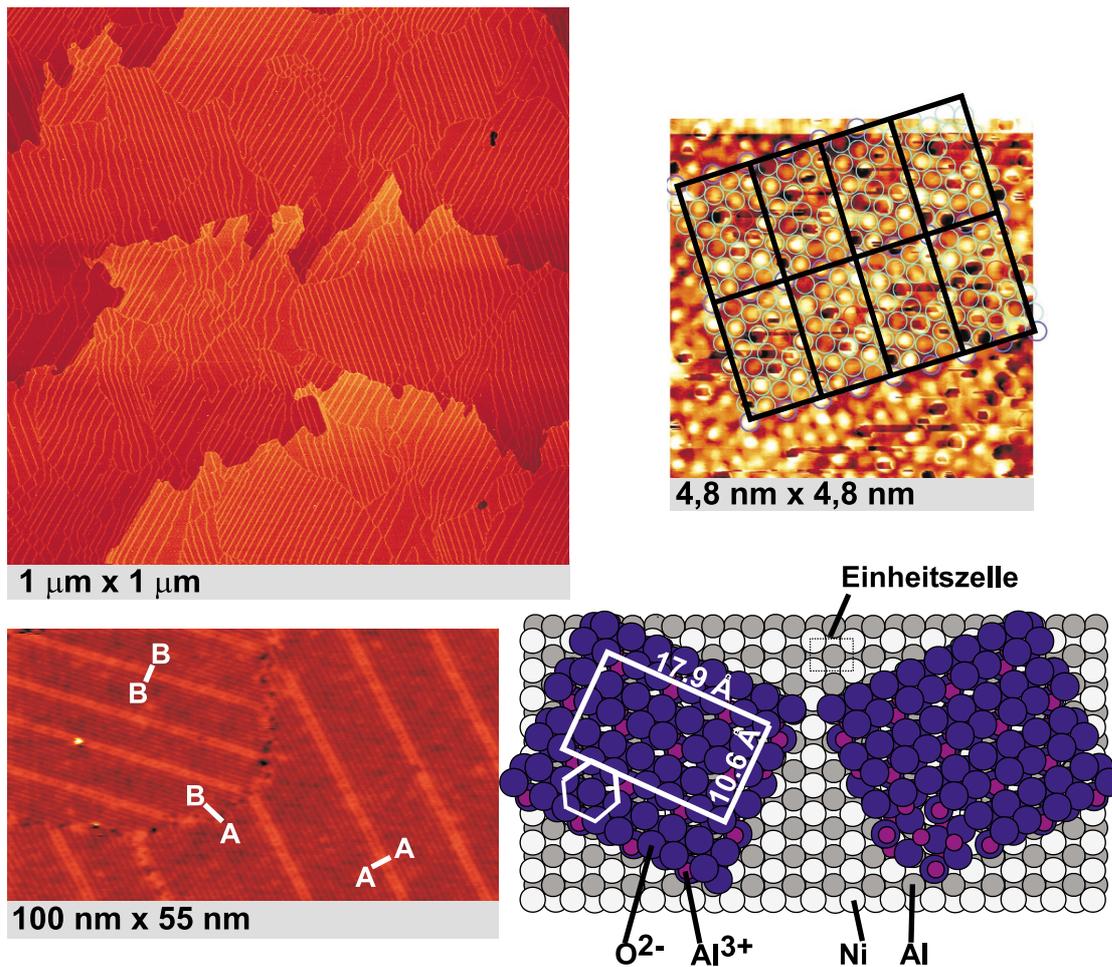
Im Gegensatz zu Aluminiumoxidkristallen bietet die Wahl des metallgetragenen Films einige Vorteile: (a) die Metallunterlage verhindert das elektrostatische Aufladen der Oberfläche. Bestimmte Oberflächenmessmethoden wie *STM* oder *XPS* werden dadurch nutzbar; (b) der hohe Schmelzpunkt des NiAl-Kristalls gegenüber Aluminiumsubstraten macht es möglich, bei hohen Temperaturen zu präparieren und (c) die Oberflächenstruktur ist genau definiert.

### 4.1 Aluminiumoxidfilm

Die Präparationsschritte lassen sich in [24, 108, 109, 113–115] nachlesen. Nach Reinigung der Oberfläche durch Sputtern mit Argon und Ausheilen der Fehlstellen, wird die Probe durch Anbieten von molekularem Sauerstoff mit dem Gasdosierer oxidiert (etwa 500 L bei 530 K). Wiederum muss die Oberfläche ausgeheilt werden. Die Oxidation wird in der Regel wiederholt, um sicher zu sein, dass es keine nichtoxidierten Bereiche im Film gibt. Abbildung 4.1 zeigt ein *STM*-Bild der sauberen Oberfläche. Bei allen Angaben sei auf die Schwierigkeit bei der Aufnahme von *STM*-Bildern an Oxidschichten hingewiesen [116]. Die Tunnelelektronen stammen sowohl aus der Oxidschicht wie der Metallunterlage. Deshalb ist eine direkte geometrische Interpretation mit Vorsicht zu genießen. Es zeigt sich aber, dass dieser Effekt durch die Messung bei verschiedenen Tunnelspannungen quantifizierbar ist.

Der Film lässt sich wie folgt charakterisieren:

- Dickenmessungen ergeben etwa  $5 \text{ \AA}$ . Dies entspricht zwei Sauerstoff-Aluminium-Doppellagen [109, 115].



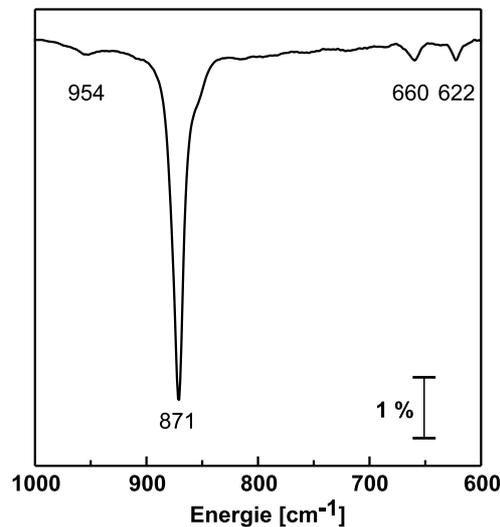
**Abbildung 4.1:** STM-Bild der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Oberfläche links. Rechts eine schematische Zeichnung der erkannten Struktur und ein Bild mit atomarer Auflösung. Die Oberfläche ist sauerstoffterminiert, die typischen Defekte (Domänengrenzen) zeigt das Bild unten links [108, 117].

- In der Oberfläche befinden sich keine Nickelverunreinigungen [108].
- Die Defektstruktur ist neben dem Auftreten von Punktdefekten gekennzeichnet durch ein Netzwerk von Antiphasen- und Reflexionsdomänengrenzen. Die Punktdefektdichte wurde mit  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$  abgeschätzt, die Breite der Domänenstreifen mit 100–200 Å. Die Domänen sind dabei auf eine laterale Verschiebung der Oxidbereiche zurück zu führen [108].
- Bei den hier zugänglichen Temperaturen ( $> 90 \text{ K}$ ) adsorbiert kein einfaches Molekül, insbesondere kein Kohlenmonoxid [51].

Die elektronische Struktur wurde mit Photoemissionsspektroskopie vermessen [118, 119]. Dabei kann Oberflächensauerstoff von dem tiefer liegendem getrennt werden. Die Lage der Maxima im Spektrum entspricht ansonsten dem des  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Volumenkristalls.

Im Oberflächenfilm lassen sich Phononen mit *HREELS*- und *IR*-Messungen nachweisen [120–122]. Das für diese Arbeit wichtigste Absorptionsmaximum befindet sich bei

850 – 880  $\text{cm}^{-1}$ . Die Absorptionen können durch Mehrfachanregungen auch bei 1270, 1470 und 1710  $\text{cm}^{-1}$  nachgewiesen werden. Erklärt werden sie durch Fuchs-Kliewer-Phononen im  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Film. Ein *IR*-Spektrum zeigt Abbildung 4.2.



**Abbildung 4.2:** *IR*-Spektrum der im Aluminiumoxidfilm auftretenden Fuchs-Kliewer-Phononen  $\text{NiAl}(110)/\text{Al}_2\text{O}_3$  [51].

Diese Phononen werden auch in anderen dünnen dielektrischen Filmen nachgewiesen. Im Fall von Aluminiumoxidfilmen ist die Lage der Maxima sehr ähnlich [121, 123–126], die genaue Natur der Schwingung ist aber trotzdem umstritten. Es sei darauf hingewiesen, dass die Lage der Absorptionsmaxima außerdem stark bedeckungsabhängig ist. Dadurch kann es insbesondere bei der Messung von Differenzspektren (vergleiche Kapitel 2.1.1) zu „scheinbaren“ Maxima kommen, die nicht direkt durch die Adsorption von Gasteilchen zustande kommen, sondern vielmehr durch die Verschiebung einer bereits vorhandenen Absorptionen.

## 4.2 Palladium-Deponate

Neben anderen Übergangsmetallen gibt bereits vielfältige Erfahrungen mit Palladiumdeponaten auf oxidischen Oberflächen [6, 51, 127–130]. Deshalb will ich hier nur in soweit auf den Nukleationsprozess eingehen, dass die Charakteristika der verwendeten Palladiumpartikel deutlich werden.

Entscheidend für die Art des Wachstums von Adsorbatpartikeln sind verschiedene Faktoren:

- Nach der Adsorption kann das Metallatom bei den hier betrachteten Temperaturen zunächst auf der Oberfläche diffundieren.
- Einen festen Platz kann das Adsorbat durch die Keimbildung mehrerer Atome ohne Beteiligung des Substrats finden (*homogene Nukleation*) oder durch die zunächst mo-

noatomare Nukleation an einem Oberflächenplatz (*heterogene Nukleation*). Da die Bindungsenergien an ausgewählten Defektplätzen höher sind als auf regulären Stellen, kondensieren die Metallatome an ersteren. Als Defekte wurden Stufen im Oxidfilm, die durch die gestufte NiAl-Oberfläche zustande kommen, Domänengrenzen zwischen den Reflexionszonen und Antiphasenbereichen identifiziert. Letztere haben einen Zwischenraum von etwa 100 Å. Die Defektdichte ist bei ausreichender Diffusionsgeschwindigkeit dementsprechend bestimmend für die Inseldichte auf der Oberfläche, da bei dem hier betrachteten System keine Abhängigkeit der Inseldichte von den Flussbedingungen fest gestellt werden konnte. Es liegt also heterogene Nukleation vor.

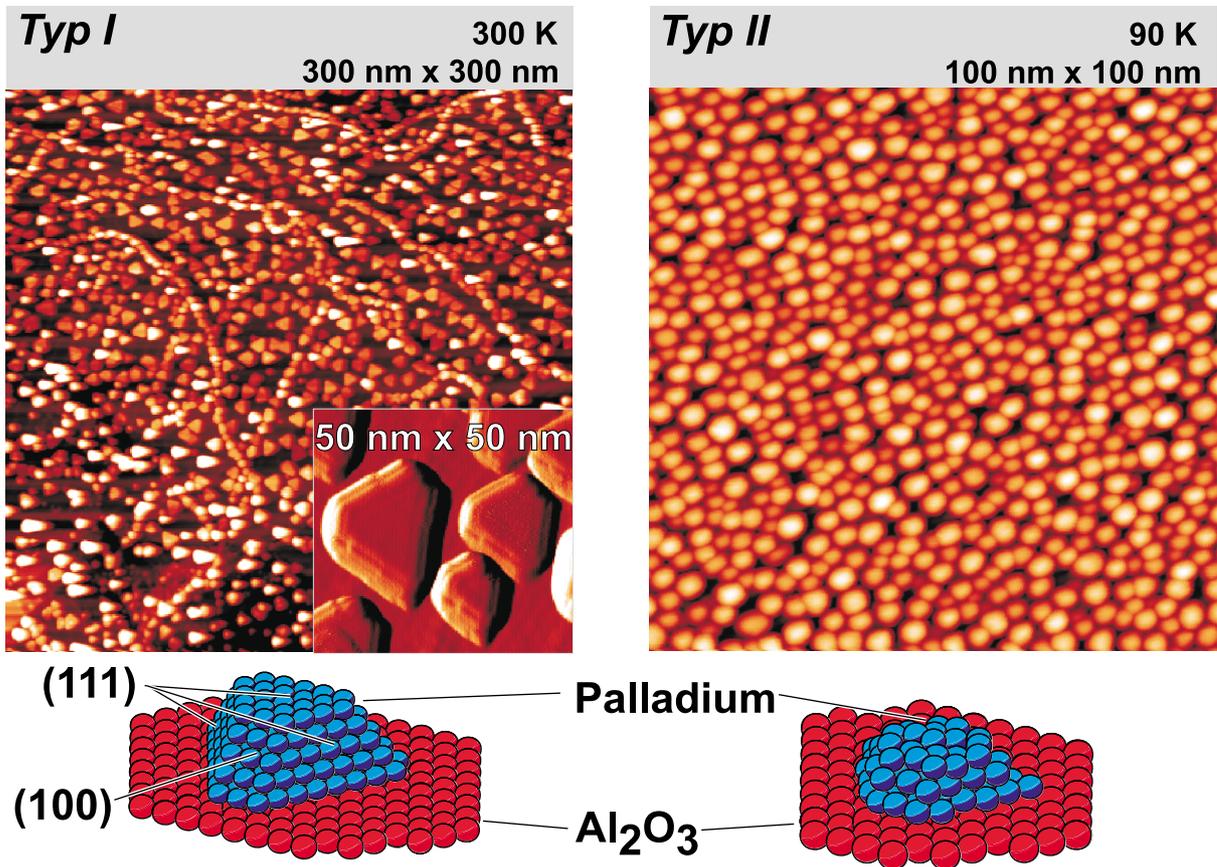
- Ein fest sitzendes Metallatom kann nun diffundierende Metallatome an sich binden. Die Art des Wachstums der entstehenden Cluster hängt dabei entscheidend von der Wechselwirkung der Adsorbate untereinander sowie zum Substrat ab. Die Thermodynamik gibt vor, dass sich die Oberflächen- beziehungsweise Grenzflächenenergien des Gesamtsystems minimieren müssen. Es ergibt sich also ein dreidimensionales Wachstum dann, wenn gilt:  $\gamma_A + \gamma_{AS} > \gamma_S$ , wobei  $\gamma$  die Oberflächenspannung bezeichnet,  $A$  das Adsorbat,  $S$  das Substrat und  $AS$  die Grenzfläche zwischen beiden. Andernfalls bilden sich flache Inseln. Es sei nur angemerkt, dass der Wachstumsmodus kinetisch determiniert sein kann, das heißt das „Springen“ von Inselrandatomen auf die Insel kinetisch behindert wird, was auch bei favorisiertem dreidimensionalem Wachstum zu flachen Inseln führen kann.
- Bei hohen Bedeckungen können die einzelnen Partikel zusammenwachsen. Man spricht von *Koaleszenz*.

In dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Wachstumsbedingungen mit unterschiedlichen Aufdampfmengen verwendet. Sie werden in Zukunft Typ I und Typ II genannt. Die Bedingungen sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

	Typ I	Typ II
Aufdampftemperatur	300 K	90 K
Aufdampftrate [Atome $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ]	$9 \cdot 10^{12}$	$(5 - 9) \cdot 10^{12}$
Inseldichte [ $\text{cm}^{-2}$ ]	$1,0(\pm 0,2) \cdot 10^{12}$	$6,5(\pm 2,0) \cdot 10^{12}$
Pd-Bedeckung [Atome $\text{cm}^{-2}$ ]	$2,7 \cdot 10^{15}$	$0,7 \cdot 10^{15}$
Pd-Atome je Insel	$\sim 2700$	$\sim 100$
Inseldurchmesser	5,5 nm	1,8 nm
Anteil der bedeckten $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche	20( $\pm 2$ ) %	15( $\pm 5$ ) %
Anteil Pd-Atome an der Oberfläche	20( $\pm 3$ ) %	60( $\pm 10$ ) %
aufgedampfte Menge Pd (Schichtdicke)	4 Å	1 Å

**Tabelle 4.1:** Parameter der aufgewachsenen Palladiumdeponate auf  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$ .

Die entsprechenden Aggregate wurden eingehend charakterisiert (zum Beispiel [6]). *STM*-Bilder finden sich in Abbildung 4.3.



**Abbildung 4.3:** *STM*-Bilder der verwendeten Pd-Deponate auf  $\text{NiAl}(110)/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Links: aufgewachsen bei 300 K [6], rechts bei 90 K [51]. Durch die Faltung der Spitzen- mit der Partikelform wirken alle Oberflächenobjekte größer als sie in Wirklichkeit sind (etwa Faktor 2).

Die beiden Typen lassen sich hauptsächlich durch die geometrische Struktur der Deponate unterscheiden, wobei anzumerken ist, dass die aufgedampfte Menge Palladium so gewählt ist, dass ungefähr die gleiche Dichte an Oberflächen-Pd-Atomen erreicht wird. Damit werden Adsorptions-, Reaktions- und Infrarotexperimente quantitativ und qualitativ vergleichbar. Während die bei 300 K deponierten Cluster kristallin wachsen und dabei die kristallografischen (111) und in geringem Maße (100)-Facetten exponieren (siehe Schema in Abbildung 4.3), zeichnen sich die bei 90 K aufgewachsenen durch eine unregelmäßige Struktur aus. Hier lässt sich keine geordnete Oberfläche feststellen, so dass von *defektreichen* Partikeln gesprochen wird. Diese Ergebnisse sind *STM*-Messungen zu verdanken [130]; die (100)-Facetten ergeben durch die Konstruktion der Partikel nach Wulff [131].

## 4.3 Stabilisierung

Die aufgebrauchten Deponate sind bis zu etwa 550 K stabil bezüglich Morphologie und elektronischer Struktur [6, 132]. Bei Anwesenheit von Sauerstoff oberhalb von 400 K wird die Strukturuntersuchung aufgrund des Wachstums der Oxidschicht schwierig. Die Auflösung der *STM*-Bilder verringert sich [64]. CO-Oxidationsexperimente mit sauerstoffvorbedeckter Probe zeigen, dass die freigesetzte Menge CO<sub>2</sub> nach einigen Reaktionsexperimenten steigt. Das ließe auf eine höhere Sättigungsbedeckung mit Sauerstoff schließen. Durch umfangreiche *XPS*- und Haftkoeffizientmessungen [64, 81] wurde aber ermittelt, dass die Dicke des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Films zunimmt. Deshalb wird in den ersten CO-Oxidationsexperimenten ein Anteil des Sauerstoffs für die weitere Oxidation der Oberfläche benötigt, so dass die für die CO-Oxidation freie Menge an Sauerstoff abnimmt. Die Dicke des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Films erschwert die Aufnahme von *STM*-Bildern, weshalb eine Veränderung der Struktur der Pd-Deponate grundsätzlich nicht ausgeschlossen werden kann. Die Art des Wachstums der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht (nach oben oder nach unten) ist deshalb ungeklärt. Wie CO-Adsorptionsexperimente mit *IR*-Spektroskopie zeigen, ändert sich die Anzahl der Oberflächen-Pd-Atome aber nicht. Es sollte darauf hingewiesen werden, dass Einlagerung von Sauerstoff in die Pd-Partikel [80, 133] (*subsurface*) nicht beobachtet werden konnte, aber auch nicht völlig ausgeschlossen werden kann. Die Stabilisierung der Partikel im Rahmen dieser Experimente geschieht mit 500 L Sauerstoff bei 500 K. Die folgende Aufnahme von Sauerstoff ist vernachlässigbar gering, was bei CO-Experimenten über einige Stunden hinweg demonstriert wurde.

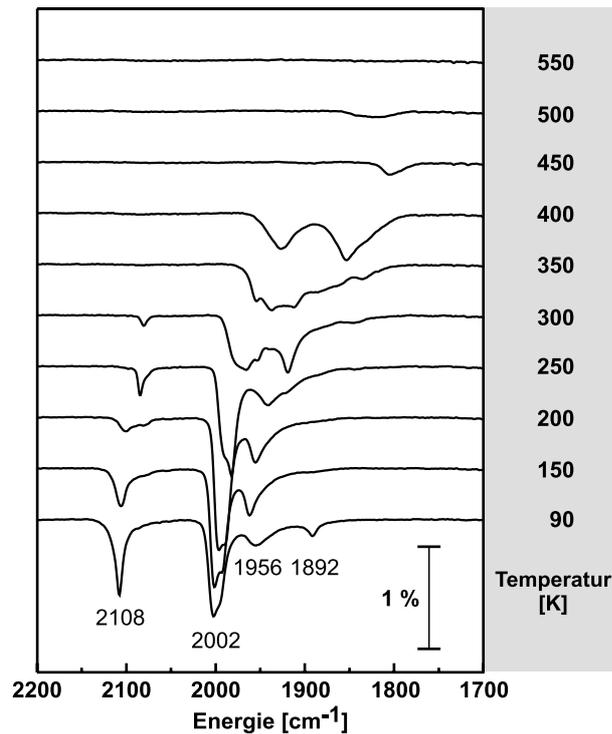
## 4.4 Interpretation der Infrarot-Absorptionsmaxima

Zur Erleichterung der Interpretation der gezeigten Infrarotspektren werde ich kurz auf die Identifikation der gefundenen Maxima eingehen. Da hier ein System mit vielen verschiedenen Adsorptionsplätzen benutzt wird, ist dies zum Teil nicht einfach. Für den Fall von Methanol kommt zusätzlich hinzu, dass sich das Molekül auf der Oberfläche umwandeln kann. Als wichtigste Adsorptionsplätze seien genannt: (a) die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Oberfläche; (b) die Pd(111)-Oberfläche; (c) die Pd(100)-Oberfläche; (d) Kanten- und Eckplätze der Partikel und (e) der Übergang Partikel-Substrat. Wie folgende Beschreibung verdeutlicht ist auch die Koordination des bindenden Moleküls für die Schwingungsfrequenz wichtig.

### 4.4.1 Kohlenmonoxid

Je nach Bedeckung der Oberfläche können unterschiedliche Adsorptionsplätze separiert werden (siehe Abbildung 4.4). Dabei sei nochmals darauf hingewiesen, dass CO oberhalb von 60 K nicht auf der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Oberfläche adsorbiert.

Die Zuordnung der Bindungsplätze ist sehr gut anhand von Einkristallmessungen bekannt [134]. Bei niedrigen Bedeckungen (hier: hohe Temperaturen; vergleiche Desorptionsmaximum in *TDS*-Messungen bei etwa 460 K [135]) adsorbiert CO zunächst dreifach ge-



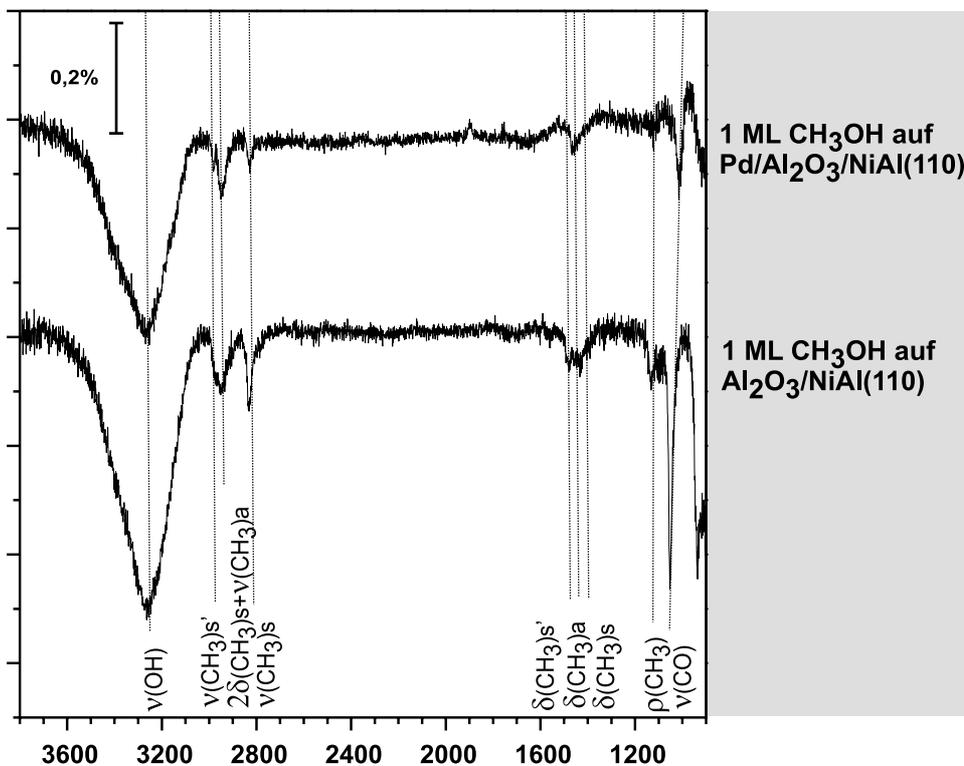
**Abbildung 4.4:** IR-Spektren bei Sättigungsbedeckung mit CO am System Typ I (Exposition bei 300 K). Bei niedrigen Bedeckungen (hohen Temperaturen) werden zunächst die Mulden- und die Brückenplätze besetzt, erst anschließend die terminal gebundenen [51].

bunden in Muldenplätzen (Photoelektronen-Beugungsmessungen nehmen fcc-Plätze an) ( $\tilde{\nu} \cong 1850 \text{ cm}^{-1}$ ). Erhöht sich die Bedeckung, werden zunächst die hcp-Muldenplätze besetzt ( $\tilde{\nu} \cong 1900 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ ), anschließend zweifach gebundene Brückenplätze  $\tilde{\nu} \cong 2000 \text{ cm}^{-1}$ , bevor einfach gebundenes CO terminal in Koexistenz mit muldengebundenen vorliegt ( $\tilde{\nu} \cong 2060 \text{ cm}^{-1}$ ). Dabei ist speziell im Bereich der verbrückten CO eine Verdrängung der ursprünglich dreifach gebundenen CO festzustellen. Die zusätzlichen Maxima bei hohen Bedeckungen im Brücken- und Muldenbereich ( $\tilde{\nu} \cong 2002, 1956$  und  $1892 \text{ cm}^{-1}$ ) werden mit CO auf geordneten Facetten oder Kanten der Partikel erklärt [136, 137]. Es sei darauf hingewiesen, dass CO auf der Pd(100)-Oberfläche kaum beobachtet werden konnte. Das liegt zum einen an der Oberflächen-Auswahlregel an diesen schrägen Facetten, zum anderen an der Tatsache, dass die Lage der Maxima sehr ähnlich denen der Pd(111)-Oberfläche ist.

Bei den Pd-Partikeln des Typs II lässt sich in soweit ein Unterschied feststellen, dass alle Absorptionsmaxima wesentlich breiter sind. Die Ursache ist in der defektreichen Oberfläche zu suchen, die ein weites Spektrum unterschiedlicher Koordinationen und Wechselwirkungen zulässt.

## 4.4.2 Methanol

Die Schwierigkeit bei der Interpretation der Absorptionsmaxima von Methanol ist vielgestaltig: (a) Methanol adsorbiert bei Temperaturen unterhalb von 140 K sowohl auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wie auf Pd; (b) die Anzahl der beobachtbaren Schwingungen ist weit höher als bei CO und (c) die Schwingungen können miteinander wechselwirken (siehe Kapitel 2.1.1). Die Stärke der Dipolaktivität der Schwingungen ist im Allgemeinen geringer als die der CO-Streckschwingung, weshalb viele Maxima eine geringe Intensität haben. Abbildung 4.5 zeigt das IR-Spektrum von  $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  Methanol adsorbiert auf sauberem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit stabilisierten Pd-Partikeln des Typs I.



**Abbildung 4.5:** IR-Spektren von einer Monolage adsorbierten Methanols auf zwei verschiedenen Oberflächen: der sauberen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche und den frisch präparierten Pd-Partikeln (Typ I). Die identifizierten Schwingungen sind eingezeichnet. Die Adsorption wie die Messung wurde bei 90 K durchgeführt.

Streckschwingungen werden mit  $\nu$  bezeichnet, Kippschwingungen mit  $\delta$  und die sogenannte *rocking*-Schwingung mit  $\rho$ . Die Symmetrie der Schwingung ist mit *a* für asymmetrisch und *s* für symmetrisch gekennzeichnet. Die Auflistung der gefundenen Schwingungen findet sich in Tabelle 4.2.

Die Adsorption von Methanol wurde bereits mit *TDS* und *HREELS* an Aluminiumoxidoberflächen untersucht [138, 139]. Dabei wurden ähnliche Schwingungsfrequenzen ermittelt wie an unserem Probensystem. Die Literatur bietet außerdem eine reichhaltige Auswahl von Infrarotmessungen an verschiedenen Oberflächen. Dabei wurden sowohl

Bezeichnung	Erklärung	Lage [ $\text{cm}^{-1}$ ]
$\nu(\text{OH})$	Streckschwingung O–H	3100 – 3500
$\nu(\text{CH}_3)s'$	symmetrische Streckschwingung $\text{CH}_3$	2990
$2\delta(\text{CH}_3)s + \nu(\text{CH}_3)a$	<i>Fermiresonanz</i> zwischen der symmetrischen Biegeschwingung $\text{CH}_3$ und der asymmetrischen Streckschwingung $\text{CH}_3$	2960
$\nu(\text{CH}_3)s$	symmetrische Streckschwingung $\text{CH}_3$	2840
$\delta(\text{CH}_3)s'$	symmetrische Biegeschwingung $\text{CH}_3$	1560
$\delta(\text{CH}_3)a$	asymmetrische Biegeschwingung $\text{CH}_3$	1480
$\delta(\text{CH}_3)s$	symmetrische Biegeschwingung $\text{CH}_3$	1430
$\rho(\text{CH}_3)$	<i>rocking</i> -Schwingung $\text{CH}_3$	1130
$\nu(\text{CO})$	Streckschwingung C–O	1020 – 1040

**Tabelle 4.2:** Identifikation der Absorptionsmaxima von Methanol auf einer Pd-Oberfläche.

Methanol- wie Methoxy-Spezies angenommen. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die hier gefundenen Absorptionen gut mit den Einkristallmessungen übereinstimmen: C–O-Schwingungen wurden auf Pd(110) [140] und Pd(100) [141, 142] identifiziert, Methoxy-Spezies auf Pd(111) [143], Pd(100) [141, 142] und Pd(110) [140]. Für die Absorptionsmaxima von  $\text{CH}_3$ -Spezies auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  siehe [144] und dort enthaltene Referenzen. Nähere Erläuterungen zur Trennung der Methoxy- und Methanol-Absorptionsmaxima, dem Einfluss der Bedeckung sowie von Vorbedeckungen mit anderen Adsorbaten (O, CO) und die Schwingungsfrequenzen bei Verwendung von deuteriertem Methanol (zum Beispiel  $\text{CD}_3\text{OD}$ ) finden sich in Kapitel 6.

## 4.5 CO-Desorption

Durch Molekularstrahlexperimente am getragenen Modellsystem [64, 98] wie an Einkristallen [29, 97] konnte die Desorptionsenergie mit  $E_{des} = 136 \pm 9 \text{ kJ/mol}$  und ein Präexponentialfaktor von  $\nu_{des} = 10^{14,9 \pm 0,9} \text{ s}^{-1}$  bestimmt werden. Gemessen wird hierbei die temperaturabhängige Residenzzeit von CO auf einer gesättigten Oberfläche. Diese Werte gelten streng genommen nur für niedrige Bedeckungen ohne Wechselwirkung der CO untereinander. Dieselben Experimente zeigen auch, dass die Desorptionsenergie für hohe Bedeckungen sinkt. Eine Quantifizierung ist aber nicht möglich. Die Residenzzeit von CO liegt damit bei niedrigen Bedeckungen unter Reaktionsbedingungen zwischen 160 s bei 415 K und 2,4 s bei 465 K.

## 4.6 CO-Oxidation

Speziell die CO-Oxidation wurde eingehend sowohl bei Pd(111)-Einkristallen [29,145] wie beim getragenen Modellsystem [25,64,82,98,146,147] untersucht. Durch die Verwendung von Molekularstrahltechniken kann die Aktivierungsbarriere und der Präexponentialfaktor für die CO-Oxidation für verschiedene Adsorbatbedeckungen bestimmt werden. Dazu ist lediglich die Messung der Ratenkonstante bei verschiedenen Temperaturen notwendig. Die Belegungen werden durch die bekannten Flussbedingungen der Strahlen berechnet (vergleiche Kapitel 3.2.4). Im Einklang mit den Einkristalldaten werden für hohe Sauerstoffbedeckungen  $E_{LH} = 62 \pm 8$  kJ/mol, für hohe CO-Belegungen  $E_{LH} = 58 \pm 6$  kJ/mol mit einem Präexponentialfaktor von  $\nu_{LH} = 10^{7,0 \pm 1,0} \text{s}^{-1}$  ermittelt. Auf Proben des Typs II wurden keine Abweichungen festgestellt.