

# Kapitel 5

## Messungen an Pd(111)

### 5.1 Einführung

Als erste Anwendung des Nd:YAG-Spektrometers wurde die Untersuchung der Adsorption von Kohlenmonoxid auf Pd(111) gewählt. Dies geschah im wesentlichen aus drei Gründen. Untersuchungen des Systems CO auf Pd(111) ergänzen unsere in Kapitel 6 vorgestellten Untersuchungen am komplexeren Modellkatalysatorsystem Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110). In der Oberflächenwissenschaft ist CO/Pd(111) eines der meistuntersuchten Systeme und kann daher allein wegen der Fülle an Literaturdaten als Testfeld eines neuen Meßaufbaus dienen. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen an adsorbiertem Kohlenmonoxid haben zum einen einen starken Anwendungsbezug, ihre Vielzahl ist aber auch im großen dynamischen Dipolmoment der CO-Streckschwingung und der damit verbundenen großen Signalstärke begründet, die CO/Pd(111) für das SFG-Experiment zusätzlich interessant macht.

CO auf Pd(111) war wiederholt mit IRAS, LEED und TPD untersucht worden, so in den Gruppen von Bradshaw [131, 132, 133], Hoffmann [62], Ertl [134, 135], Somorjai [136], Goodman [137, 138] und Yates [139]. Nicht zuletzt existieren einige wenige SFG-Daten der Gruppe von Bourguignon [140, 110]. Das System besitzt eine Vielzahl von geordneten Adsorbatstrukturen, u.a. eine  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  bei einer Bedeckung von 0.33 Monolagen (ML), eine  $c(4 \times 2)$  bei 0.5 ML, eine  $(4\sqrt{3} \times 8)$ rect bei 0.63 ML und eine  $(2 \times 2)$  bei 0.75 ML.

### 5.2 Präparation

Die untersuchten Pd(111)-Einkristalle in Form einer Scheibe von ca. 10 mm Durchmesser und einer Dicke von 2–3 mm waren mit Standardtechniken geschnitten und poliert worden. Die Oberflächenpräparation vor Experimenten bestand aus schnellem Heizen (Flash) auf 1250 K, ca. einstündigem Sputtern bei Raumtemperatur mit Ar<sup>+</sup>-Ionen (Argondruck etwa  $3 \times 10^{-4}$  mbar, Strahlenergie ca. 700 V), Ausheilen bei 1200 K, Oxidation beim Abkühlen zwischen 1200 K und 600 K in  $5 \times 10^{-7}$  mbar O<sub>2</sub> und einem letzten Flash auf 1200 K. Ordnung und Reinheit der Oberflächen wurden immer mit LEED und AES

überprüft, z.T. zusätzlich mit TPD.

### 5.3 Hochvakuummessungen

Nach der IRAS-Studie von Tüshaus et al. [131, 141] adsorbiert CO anfänglich in dreifach koordinierten Muldenplätzen (hollow) mit Schwingungsfrequenzen von  $1830\text{ cm}^{-1}$  bis  $1900\text{ cm}^{-1}$ . Bei einer Bedeckung von einer halben Monolage findet sich eine Resonanz bei etwa  $1920\text{ cm}^{-1}$ , die aufgrund ihrer Frequenz ursprünglich brückengebundenem CO (bridge) zugeordnet worden war. Mittlerweile wurde in Photoelektronenbeugungsmessungen [142] gezeigt, daß CO auch bei dieser Bedeckung noch in Muldenplätzen adsorbiert. Dies wurde in Photoemissionsmessungen [143] und Dichtefunktionaltheorierechnungen [144] bestätigt. Zwischen 0.6 und 0.7 ML Bedeckung ist CO bevorzugt brückengebunden ( $\approx 1960\text{ cm}^{-1}$ ), zu einem kleineren Anteil linear gebunden (on-top,  $\approx 2090\text{ cm}^{-1}$ ). Bei Vergrößerung der Bedeckung nimmt das Signal von brückengebundenem CO ab, während das von linear gebundenem ( $\approx 2110\text{ cm}^{-1}$ ) zunimmt, außerdem bildet sich wieder muldengebundenes CO ( $\approx 1895\text{ cm}^{-1}$ ). Bei einer Bedeckung von  $\theta = 0.75$  beobachtet man mit IRAS zwei etwa gleichintensive Banden von hollow- und on-top-CO, mit LEED das Beugungsbild einer  $(2 \times 2)$ -Überstruktur. Im folgenden wird v.a. der zuletzt beschriebene Übergang von einer Struktur, deren Schwingungsspektrum bridge- und on-top-Spezies zeigt, zu einer, an der nur hollow- und on-top-Signale zu beobachten sind, von Interesse sein.

In Abbildung 5.1 ist eine Serie von SFG-Spektren gezeigt, die mit dem Nd:YAG-Lasersystem an CO/Pd(111) gemessen wurde. Die auf den sauberen Pd(111)-Kristall bei einer Temperatur von 95 K aufgebrachte CO-Menge wurde schrittweise erhöht und jeweils ein SFG-Spektrum bei der angegebenen Gesamtexposition gemessen. Durch Aufnahme von TPD-Spektren (eine entsprechende Serie findet sich in Abbildung 5.2) läßt sich die Bedeckung in Abhängigkeit von der angebotenen CO-Dosis kalibrieren, ungefähre Angaben wurden in Abbildung 5.1 eingetragen. In den SFG-Spektren findet sich im wesentlichen der eben für die IRAS-Spektren beschriebene Sachverhalt [131, 133]. Das anfänglich detektierte Signal im hollow-Bereich (ca.  $1840\text{ cm}^{-1}$ ) – nur als leichter Knick im Spektrum auszumachen – verschiebt sich mit zunehmender Bedeckung zu höheren Wellenzahlen. Bis zu einer Bedeckung von ca. 0.6 ML hat sich ein SFG-Spektrum mit einer intensiven Bande im bridge- ( $\approx 1950\text{ cm}^{-1}$ ) und einer deutlich kleineren im on-top-Bereich ( $\approx 2090\text{ cm}^{-1}$ ) ausgebildet. Bei weiterer Dosierung nimmt diese stärker zu, ihr Zentrum verschiebt sich zu größeren Wellenzahlen, und neben der bridge-Bande bildet sich eine zweite im hollow-Bereich aus (ca.  $1890\text{ cm}^{-1}$ ). In einem CO-Hintergrunddruck von erst  $10^{-8}$  mbar, dann  $10^{-6}$  mbar dominiert ein intensives on-top-Signal bei ca.  $2103\text{ cm}^{-1}$  das Spektrum, während sich ein kleines hollow-Signal ausgebildet hat und ein Rest des bridge-Signals bei  $1940\text{ cm}^{-1}$  zurückbleibt. Obwohl in diesem Spektrum bereits der oben erwähnte Übergang zur hollow/on-top-Struktur beginnt, erhält man eine noch deutlichere Ausprägung, wenn durch Aufheizen und Abkühlen im Hintergrunddruck eine bessere Ordnung des Adsorbats induziert wird.

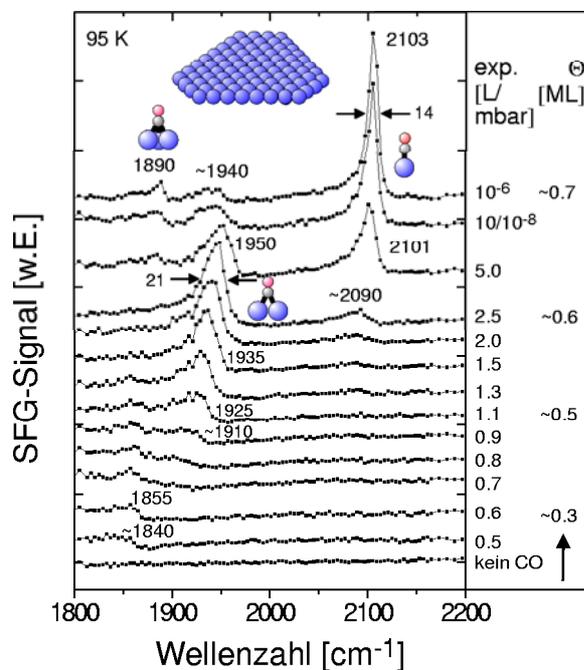


Abbildung 5.1: 95 K–Belegungsserie von CO auf Pd(111). In der linken Spalte steht die Exposition in Langmuir, in der rechten die ungefähre Bedeckung in Monolagen.

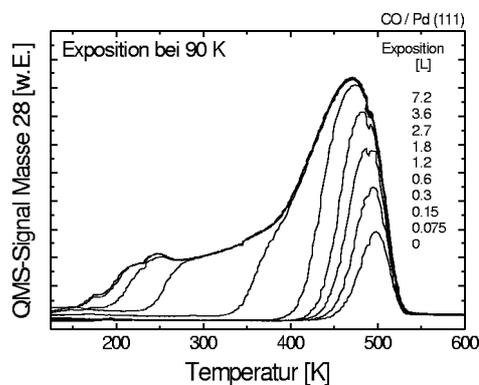


Abbildung 5.2: TPD–Spektren der angegebenen, bei 90 K dosierten CO–Expositionen. Der Verlauf der Kurven entspricht weitestgehend dem aus der Literatur bekannten [137, 139].

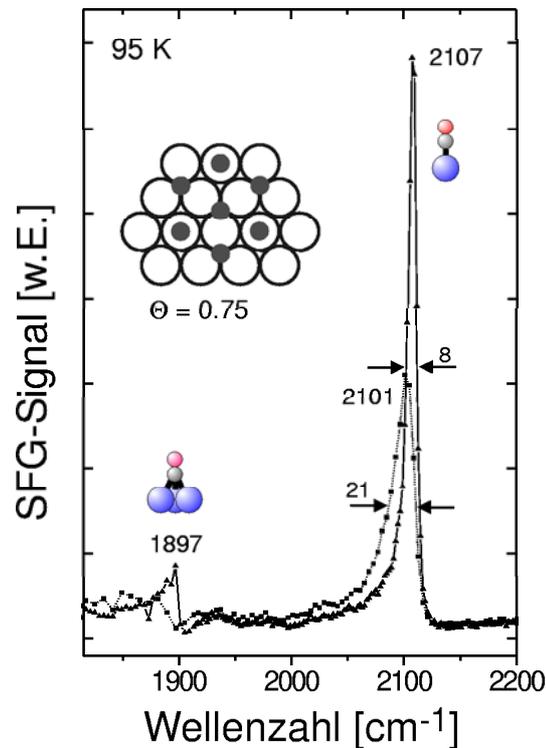


Abbildung 5.3: Bei 95 K aufgenommene SFG-Spektren, nach der direkten Exposition von  $10^{-6}$  mbar CO auf die saubere Oberfläche (Punktlinie) und nach dem Heizen auf 700 K und Wiederabkühlen in  $10^{-6}$  mbar CO (durchgezogene Linie).

Ein entsprechender Vergleich ist in Abbildung 5.3 möglich, wo ein Spektrum gezeigt ist, das nach der direkten Exposition der leeren Oberfläche bei 95 K in einem Hintergrundsdruck von  $10^{-6}$  mbar gemessen und eines, das unter gleichen Bedingungen, aber nach Heizen auf 700 K und Wiederabkühlen in demselben Hintergrundsdruck aufgenommen wurde. Man erkennt eine deutlich stärkere Ausbildung des hollow-Signals und eine nochmalige Vergrößerung der on-top-Linie, die mit einer Verkleinerung ihrer Breite einhergeht. Eine systematische Untersuchung dieser Vorgänge wurde durchgeführt, indem die Pd(111)-Oberfläche in einem Hintergrundsdruck von  $10^{-6}$  mbar CO schrittweise abgekühlt wurde. Nach jeder Temperaturerniedrigung wurde ein SFG-Spektrum aufgenommen. Die resultierende Serie von Spektren ist in Abbildung 5.4 abgedruckt. Sie läßt sich analog der Belegungsserie in Abbildung 5.1 verstehen, da auch hier die Bedeckung schrittweise erhöht wurde, jedoch nicht durch isotherme Adsorption zunehmender CO-Mengen, sondern durch Einstellung der zu einer gegebenen Temperatur und einem gegebenen Hintergrundsdruck gehörenden Gleichgewichtsbedeckung. Mit fallender Temperatur und damit höherer Bedeckung vollzieht sich daher die schon im Zusammenhang mit Abbildung 5.1 beschriebene Entwicklung des Spektrums. Bei 190 K hat sich wiederum die bekannte Struktur mit dem großen bridge-Signal und dem kleineren on-top-Signal (hier bei  $1955\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $2087\text{ cm}^{-1}$ ) eingestellt. Bei weiterem Abkühlen erfolgt die Transform-

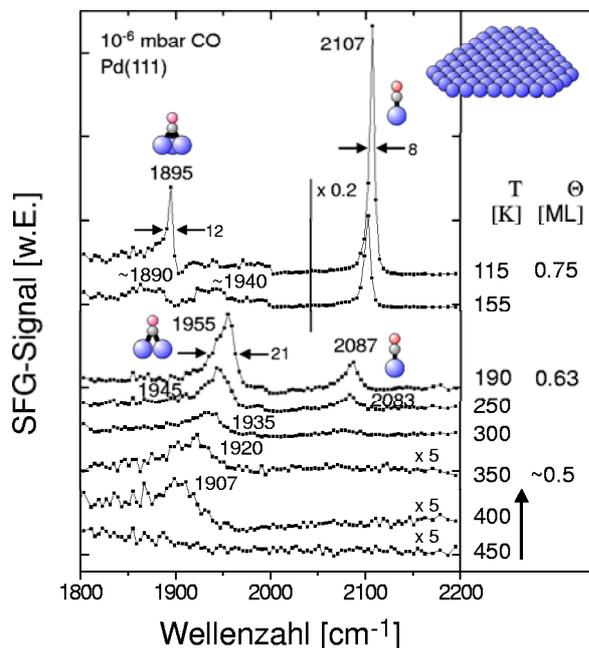


Abbildung 5.4: SFG-Spektren von  $10^{-6}$  mbar CO auf Pd(111). Die Spektren wurden beim schrittweisen Abkühlen von 450 K aufgenommen. Ungefähre Bedeckungen sind rechts angegeben.

mation in ein Spektrum (hier bei 115 K aufgenommen), das nur noch ein hollow-Signal bei  $1895\text{ cm}^{-1}$  und ein on-top-Signal bei  $2107\text{ cm}^{-1}$  enthält. Dies zeichnet sich wiederum durch seine große Signalstärke und kleine Linienbreite aus, die aus der beim Abkühlen im Hintergrunddruck induzierten hohen Ordnung der CO-Schicht resultieren. Seine höhere Frequenz ist v.a. Folge der stärkeren Dipolkopplung aufgrund der höheren on-top-Besetzung [141].

Um die SFG-Spektren mit den vorliegenden Adsorbatstrukturen zu korrelieren, wurden nach Anwendung der gleichen Prozedur LEED-Beugungsbilder aufgenommen, für das Abkühlen im Hintergrunddruck bis auf eine Temperatur von 190 K sowie von 100 K, sie finden sich in Abbildung 5.5. In Abbildung 5.5a ist das LEED-Beugungsbild der reinen Pd(111)-Oberfläche gezeigt. Nach dem beschriebenen Abkühlen im Hintergrunddruck von 700 K auf 190 K ergibt sich das Beugungsbild in Abbildung 5.5b, das sich unter Bestrahlung durch die LEED-Elektronenkanone in Kürze in das in Abbildung 5.5c abgebildete, an eine Blüte erinnernde Muster umwandelt. Ein Ausschnitt aus einer in den Referenzen [135, 132] vorgeschlagenen, dieses Beugungsbild liefernden Realraumstruktur mit einer Bedeckung von 0.63 ML ist daneben abgebildet. Kühlt man wie beschrieben im Hintergrunddruck auf 100 K ab, ergibt sich das Beugungsbild einer  $(2 \times 2)$ -Überstruktur (Abbildung 5.5d). Heizen auf 190 K (Abbildung 5.5e) erzeugt ein dem zuerst diskutierten Beugungsbild in Abbildung 5.5b entsprechendes Muster. Anhand des benachbart abgebildeten vorgeschlagenen Realraummodells mit einer Bedeckung von 0.75 ML [135, 132] läßt sich abzählen, daß sich in der  $(2 \times 2)$ -Struktur doppelt so viele muldengebundene

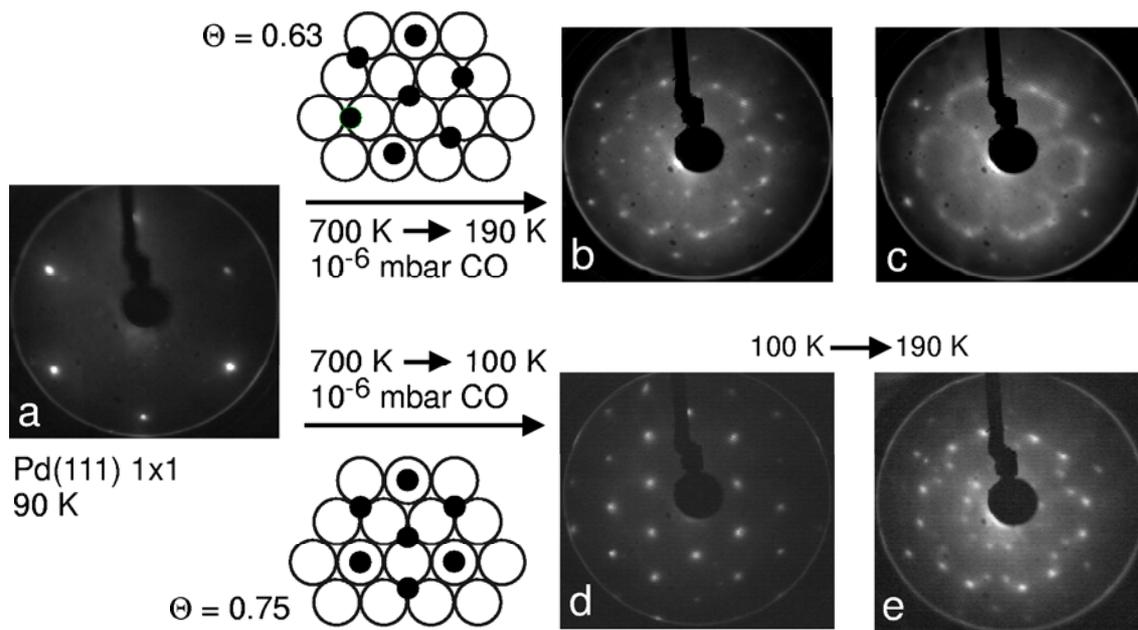


Abbildung 5.5: LEED-Bilder von CO-Überstrukturen auf Pd(111): a)  $(1 \times 1)$  der sauberen Pd(111)-Oberfläche; b) nach dem Abkühlen der Oberfläche von 700 K auf 190 K in  $10^{-6}$  mbar CO, resultierende Bedeckung 0.63 ML. Diese Struktur wandelt sich unter dem LEED-Elektronenstrahl in wenigen Sekunden in das Beugungsbild c) um. Eine  $(2 \times 2)$ -Struktur mit 0.75 ML Bedeckung entsteht durch Abkühlen der Oberfläche von 700 K auf 100 K in  $10^{-6}$  mbar CO (Beugungsbild d). Die zugehörigen Strukturmodelle, adaptiert aus [139], sind auch gezeigt (kleine Kreise: CO; große Kreise: Pd).

CO-Moleküle wie linear gebundene befinden. Das in IRAS-Spektren [131, 62, 137] gefundene Intensitätsverhältnis des hollow- zum on-top-Signal ist im Vergleich dazu ca. 1:1, die Signalstärke der muldengebundenen Moleküle demnach um einen Faktor 2 kleiner. Der Unterschied in den Signalstärken ist im entsprechenden SFG-Spektrum in Abbildung 5.4 noch ausgeprägter, in dem die Signalthöhe, falls man das Intensitätsmaximum der Banden heranzieht, für das linear gebundene CO etwa zehnmal größer ist als für das muldengebundene. Noch deutlicher sieht man den Unterschied der Signalstärken in Abbildung 5.6, in der typische SFG-Spektren der bridge/on-top- und der hollow/on-top-Struktur (Kurven a und b) abgedruckt sind. Obwohl dieses aus den Spektren abgelesene Verhältnis beider Signale aufgrund der Nichtlinearität der SFG-Spektroskopie das wirkliche – das durch die Amplituden der Resonanzen gegeben ist (s. Gl. 2.53) – überschätzt, bleibt dennoch ein Unterschied zum IR-Spektrum bestehen, der auf andere Ursachen zurückgeführt werden muß. In Abbildung 5.6 beispielsweise beträgt das Amplitudenverhältnis der hollow/on-top-Struktur ca. 1:4. Die Beobachtung, daß das SFG-Signal von einfachkoordiniertem, linear gebundenem CO größer ist als das von mehrfach koordiniertem, wurde auch für CO/Pt(111) [125, 2, 124] gemacht. Da wegen der Nähe beider Resonanzen ein signifikanter Unterschied in den linearen Fresneffaktoren ausgeschlossen wird, ist sie v.a. auf den gegenüber der IR-Spektroskopie zusätzlichen Beitrag der Ramanhyperpolarisierbarkeit (s. Kap. 2) in  $\chi^{(2)}$  zurückzuführen, die demnach für das muldengebundene CO wahrscheinlich kleiner ist. Ein für die geringe Signalstärke des hollow-Signals im Falle

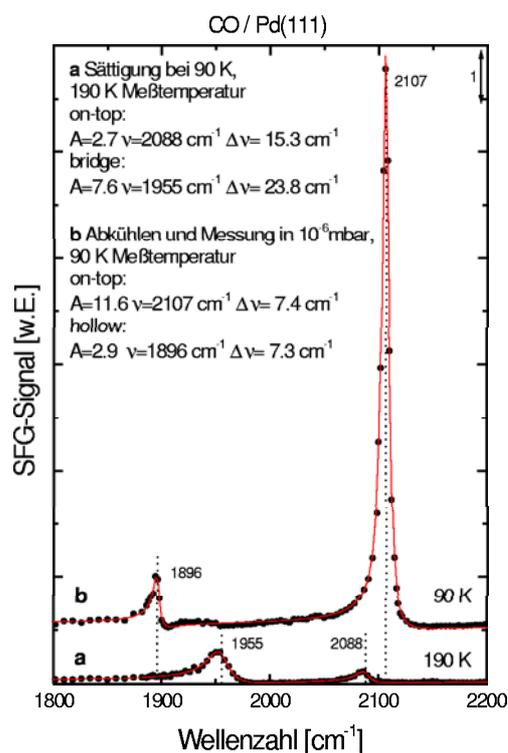


Abbildung 5.6: Typische Spektren der bridge/on-top und hollow/on-top-Struktur im Vergleich. Die durchgezogenen Kurven wurden in einer Fitprozedur ermittelt, die zugehörigen Parameter sind mit weiteren Einzelheiten im Diagramm eingetragen.

CO/Pt(111) angeführter [114] weiterer Grund hätte eine destruktive Interferenz zwischen den zum *ppp*-SFG-Signal beitragenden Suszeptibilitätskomponenten (s. Abschnitt 2.4.3) sein können, die für das *ssp*-Signal nicht auftritt. Allerdings konnte in polarisations-abhängigen Messungen an CO/Pd(111) in der *ssp*-Anordnung (Kapitel 7) kein größeres hollow-Signal detektiert werden, so daß dieser Effekt hier scheinbar keine Rolle spielt. Diese Diskussion macht deutlich, daß eine quantitative Interpretation der SFG-Spektren, v.a. von den Signalhöhen ausgehend, schwierig ist. Für das vorliegende System ermöglicht aber die starke Bedeckungsabhängigkeit der Schwingungsfrequenzen eine näherungsweise Bestimmung der vorliegenden Bedeckung aus dem SFG-Spektrum. Die in Abbildung 5.4 angegebenen, aus dem Spektrum abgelesenen Linienbreiten und die mittels Kurvenanpassung bestimmten in Abbildung 5.6 sind vergleichbar mit solchen aus IRAS-Untersuchungen an demselben System [62, 131] und als obere Grenzen zu verstehen, da keine Entfaltung mit der auflösungsbestimmenden OPG-Linienbreite vorgenommen wurde.

Ein Signal bei  $2158 \text{ cm}^{-1}$ , das linear gebundenem CO auf Defektplätzen [137] bzw. an Antiphasendomängengrenzen des Adsorbats [140, 110] zugeordnet worden war, konnte in fast allen hier gezeigten Spektren nicht gefunden werden. Es wird in Abschnitt 5.6 behandelt.

Insgesamt findet sich also eine sehr gute Übereinstimmung mit bisherigen Untersuchungen, die als erfolgreicher Test des neuen SFG-Aufbaus verstanden werden kann.

Insbesondere wurden die verbesserte Auflösung und der größere IR-Frequenzbereich des Nd:YAG-Spektrometers demonstriert, der nun auch die Untersuchung des hollow-Bereichs ermöglicht.

Eine interessante Eigenschaft des Systems CO/Pd(111) ist der beschriebene Übergang vom bridge/on-top- zum hollow/on-top-Schwingungsspektrum, d.h. die Ausbildung der  $(2 \times 2)$ -Überstruktur mit einer Bedeckung von 0.75 ML. So wie in dieser Arbeit (in Abbildung 5.3) war mehrfach beobachtet worden [139, 137, 138], daß Unterschiede in der Ordnung der CO-Adsorbatschicht bei Temperaturen kleiner als etwa 200 K bestehen, je nachdem wie sie präpariert wird. Es stellt sich die Frage, ob das in Abbildung 5.3 gezeigte, nach der direkten Dosierung bei 95 K nicht voll ausgebildete hollow/on-top-Spektrum von einer Übergangsstruktur der gesamten Adsorbatschicht herrührt, deren Ordnung von beiden Grenzstrukturen verschieden ist oder eine Superposition der Signale von Bereichen mit einer regulären bridge/on-top- bzw. hollow/on-top-Besetzung ist. Die in Abbildung 5.7 abgedruckten Spektren zeigen, daß wahrscheinlich eher letzteres der Fall ist.

Die Pd(111)-Oberfläche war bei 105 K mit CO gesättigt worden und wurde dann schrittweise bis zu einer Temperatur von 540 K geheizt, unter Aufnahme von SFG-Spektren. Im ersten bei 105 K gemessenen Spektrum scheint der on-top-Peak aus zwei Komponenten zu bestehen, deren eine die scharfe on-top-Linie der hollow/on-top-Struktur bei ca.  $2105 \text{ cm}^{-1}$ , deren andere die breite der bridge/on-top-Struktur bei ca.  $2082 \text{ cm}^{-1}$  ist. Im hollow/bridge-Bereich erkennt man eine Doppelstruktur, die als in der Frequenz nebeneinander liegende hollow- und bridge-Signale zu interpretieren ist oder als destruktive Interferenz zwischen einem (breiten) bridge-Signal und einem scharfen hollow-Dip bei  $1896 \text{ cm}^{-1}$ . Diese Beobachtungen deuten darauf hin, daß Bereiche der hollow/on-top- und der bridge/on-top-Struktur koexistieren.<sup>1</sup> Nach dem Heizen auf 155 K hat die hollow/on-top-Komponente im Spektrum stark abgenommen, die weiteren Spektren bei höheren Temperaturen folgen im wesentlichen den entsprechenden der Abkühlserie in Abbildung 5.4, die bestehenden Unterschiede, insbesondere der dort schon bei 155 K vollzogene Übergang zur  $(2 \times 2)$ -Struktur, sind Folge des dort verwendeten Hintergrunddrucks von  $1 \times 10^{-6}$  mbar. Dies läßt sich anhand der nach der Heizserie in Abbildung 5.7 aufgenommenen Abkühlserie in Abbildung 5.8 zeigen, bei der ein kleinerer Hintergrunddruck von  $1 \times 10^{-8}$  mbar eingestellt wurde. Wie in Abbildung 5.7 erfolgt erst zwischen 155 K und 105 K der Schritt zur ausgeprägten hollow/on-top-Komponenten. Die Tatsache, daß sie im diskutierten 105 K-Spektrum weniger deutlich sichtbar ist als in Abbildung 5.7, folgt wahrscheinlich daraus, daß dort bei der Sättigung ein etwas höherer Druck verwendet wurde.

Eine noch genauere Verfolgung der beschriebenen Sachverhalte ist in Abbildung 5.9 möglich. Wiederum wurde eine CO-Sättigungsbelegung einer Heizserie unterzogen, diesmal mit einer größeren Anzahl von Heizschritten, welche die Umwandlung nochmals besser auflöst. In den oberen vier Meßkurven läßt sich speziell die Abnahme des on-top-

<sup>1</sup>Mittlerweile haben weitere Experimente von M. Morkel [145] ergeben, daß ohne die Ordnung der Adsorbatschicht durch Abkühlen im Hintergrunddruck auch im LEED-Beugungsbild eine Überlagerung beider Strukturen, d.h. der  $(2 \times 2)$ - und der 0.63 ML-Struktur zu sehen ist.

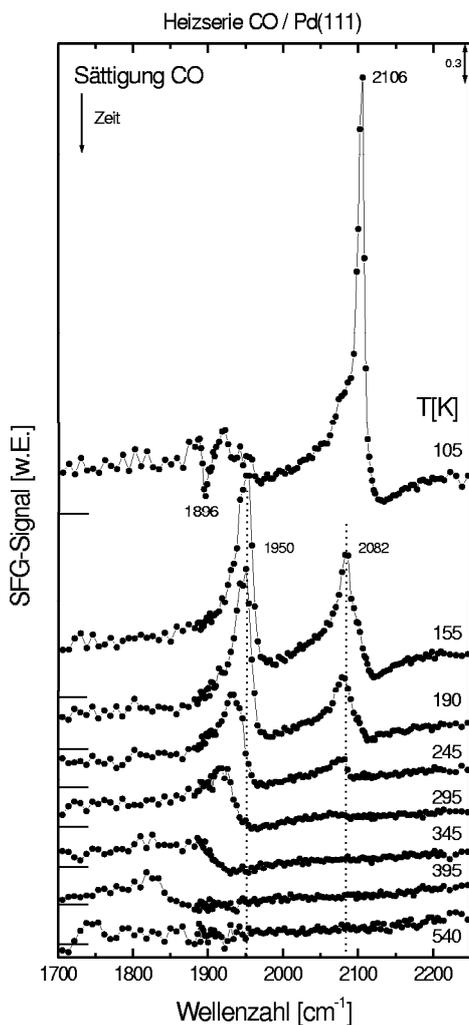


Abbildung 5.7: Heizserie einer Sättigungsbelegung CO, die bei 105 K dosiert wurde. Die y-Achsenmarkierungen geben die Nulllinie.

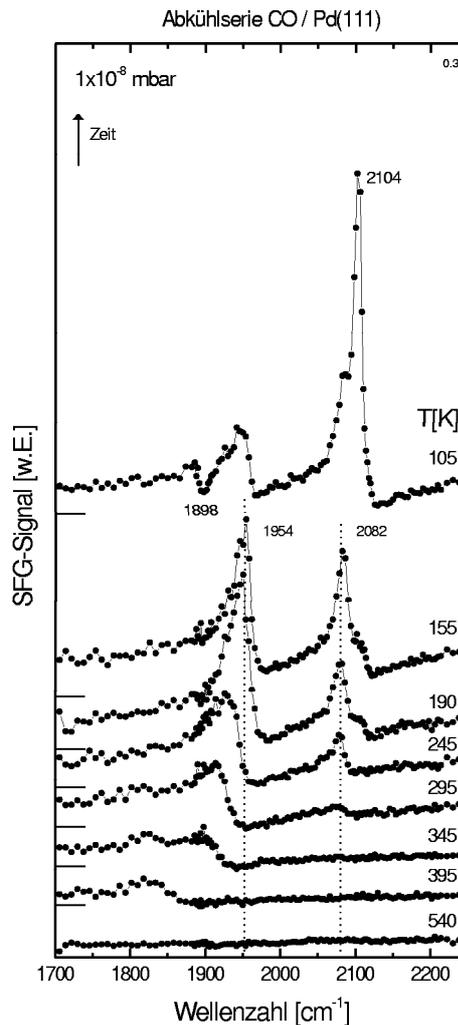


Abbildung 5.8: Im Anschluß an die Heizserie links aufgenommene Abkühlserie in  $1 \times 10^{-8}$  mbar CO.

Signals der  $(2 \times 2)$ -Struktur verfolgen, der Großteil des Übergangs vollzog sich bereits beim Halten der Temperatur bei 145 K. Nach dem Heizen auf 300 K wurde auf 90 K abgekühlt und nochmals nachbelegt, siehe Abbildung 5.10, wobei sich wiederum das Signal des linear gebundenen CO bei  $\approx 2105 \text{ cm}^{-1}$  herausbildete. Erneut zeigt sich, daß auch in einem Hintergrunddruck von  $1.5 \times 10^{-6}$  mbar bei 90 K die perfekte hollow/on-top-Struktur nicht zu erreichen ist (Kurve g), wenn bei festgehaltener Temperatur dosiert wird, sondern nur, wenn in einem Hintergrunddruck dieser Größenordnung abgekühlt wird – hier von 210 K (Kurve h) – so daß sich die Adsorbatschicht ordnen kann.

Verschiedene Präparationen der CO-Schicht führen auch in den TPD-Spektren zu Unterschieden [137]. In Abbildung 5.11 sind drei TPD-Spektren gezeigt, vor deren Aufnahme die Pd(111)-Oberfläche jeweils mit CO gesättigt worden war. Kurve a ist das TPD-Spektrum, das sich nach dem Abkühlen von 600 K im CO-Hintergrunddruck er-

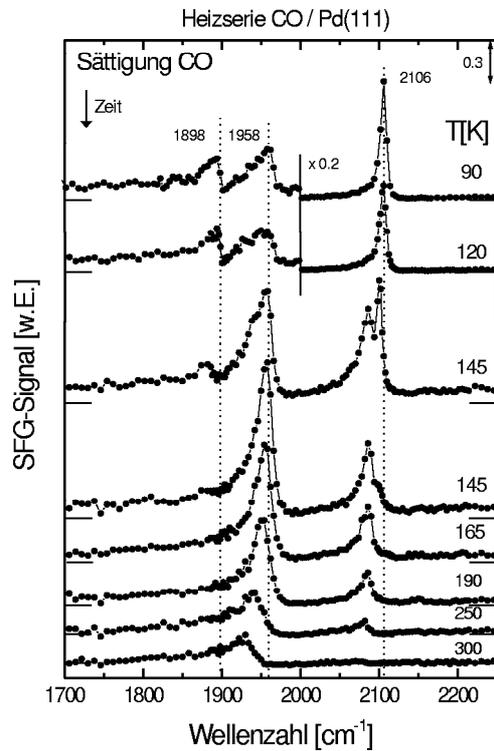


Abbildung 5.9: Heizserie einer Sättigungsbelegung CO, die bei 90 K dosiert wurde. Die y-Achsenmarkierungen geben die Nulllinien.

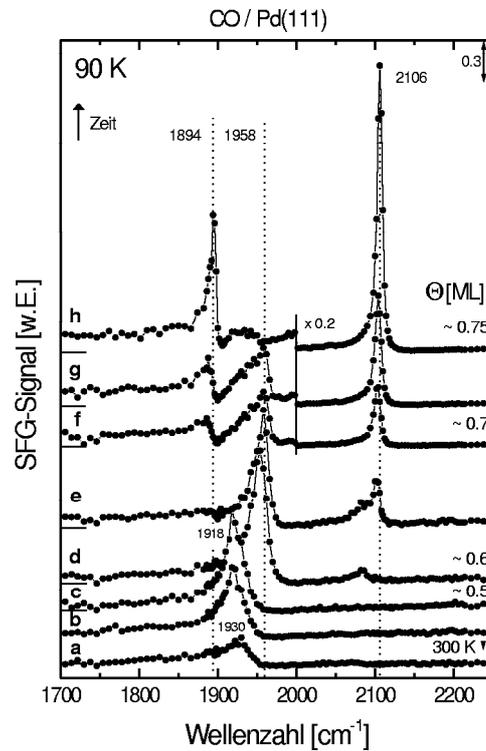


Abbildung 5.10: Belegungsreihe, nach der Serie links aufgenommen. a) 300 K-Spektrum, b) Abkühlen auf 90 K, nachdosiert: c) 0.1 L, d) 1 L, e) 1.5 L, f) 4.6 L (Werte aus experimentellen Gründen nach Abbildung 5.1 reskaliert), g) Hintergrunddruck  $1.5 \times 10^{-6}$  mbar, h) Heizen auf 210 K, dann Abkühlen in  $1.5 \times 10^{-6}$  mbar.

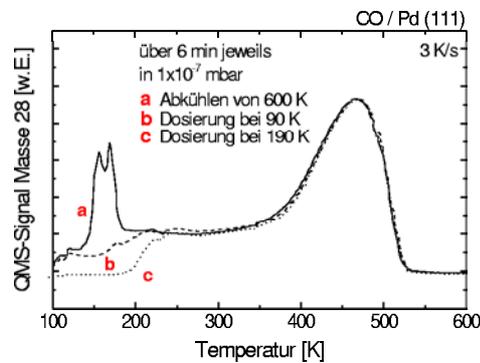


Abbildung 5.11: TPD-Spektren: a) von 600 K in  $1 \times 10^{-7}$  mbar abgekühlt b) bei 90 K dosiert c) bei 190 K dosiert.

gibt, Kurve b das einer CO-Sättigungsbelegung, die bei 90 K aufgebracht wurde, und Kurve c ist das TPD-Spektrum einer bei 190 K auf den Pd(111)-Kristall dosierten CO-Sättigungsbelegung. Kurve a zeigt gegenüber Kurve b ein zusätzliches, charakteristisches Desorptionssignal zwischen 150 K und 200 K. Setzt man für die Sättigungsbelegung bei 190 K (Kurve c) eine Bedeckung von  $\theta = 0.63$  ML an, so erhält man aus der Integration der Kurve b für eine Sättigung bei 90 K eine Bedeckung von  $\theta = 0.67$  ML. Für das Abkühlen im Hintergrunddruck auf 90 K (Kurve c) ergibt sich eine Bedeckung von  $\theta = 0.75$  ML, was mit den zu erwartenden 0.75 ML für die  $(2 \times 2)$ -Struktur übereinstimmt, so daß sich die im LEED gefundene dichtere  $(2 \times 2)$ -Struktur auch tatsächlich mit einer höheren Bedeckung im TPD-Spektrum korrelieren läßt. Zieht man die SFG-Spektren heran, könnte man in einer groben Analogie demnach das Desorptionssignal zwischen 150 K und 200 K den aus der hollow/on-top-Struktur desorbierenden Molekülen zuordnen.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß ein Abkühlen in Hintergrunddrücken von etwa  $1 \times 10^{-7}$  mbar bis  $1 \times 10^{-6}$  mbar CO, von SFG-Spektren, LEED-Beugungsbildern und TPD-Spektren her geurteilt, die beste Ausbildung der  $(2 \times 2)$ -Struktur ergibt und die bei niedrigeren Drücken oder bei direkter Exposition erhaltenen schlechter ausgebildeten Strukturen aus einer Koexistenz von Bereichen mit einer niedrigeren Bedeckung resultieren. Demnach ist es entscheidend, daß während der Auffüllung der  $(2 \times 2)$ -Struktur noch eine möglichst hohe Mobilität der CO-Moleküle gewährleistet ist und daß ein ausreichend hoher Fluß von CO-Molekülen auf die Oberfläche auftrifft, um die  $(2 \times 2)$ -Struktur der Adsorbatschicht zu komplettieren, bevor ein Nichtgleichgewichtszustand mit Bereichen kleinerer Bedeckung eingefroren wird.<sup>2</sup>

## 5.4 Hochdruckserien

Kohlenmonoxid auf Pd(111) hat sich im Ultrahochvakuum als System dargestellt, auf dem bei hohen Bedeckungen ein interessanter Übergang von der 0.63 ML-Struktur mit dem Beugungsbild in Abbildung 5.5 und dem charakteristischen bridge/on-top-Spektrum (s. 190 K-Kurve in Abbildung 5.4) zur  $(2 \times 2)$ -Struktur mit einer Bedeckung von 0.75 ML und dem hollow/on-top-Spektrum stattfindet. Während bei den im letzten Abschnitt präsentierten Experimenten die hohe Bedeckung v.a. durch Adsorption bei tiefen Temperaturen erreicht wurde, soll nun überprüft werden, ob der gleiche Übergang auch bei höheren Temperaturen – jetzt jedoch durch die Verwendung hoher Gasdrücke – erzwungen werden kann.

---

<sup>2</sup>Mglw. spielen bei der Behinderung der Ausbildung der  $(2 \times 2)$ -Struktur auch adsorbierte Restgasmoleküle, bspw. Wasser bzw. Wasserstoff, eine Rolle. Sie hätten während der Präparationsprozedur beim Abkühlen in höheren CO-Hintergrunddrücken weniger Zeit zu adsorbieren und die vollständige Ausbildung der  $(2 \times 2)$ -Struktur zu verhindern. Weitere Koadsorptionsexperimente von M. Morkel [145] zeigen, daß das SFG-Spektrum der  $(2 \times 2)$ -Struktur stabil gegenüber später dosiertem Wasser ist, wahrscheinlich wegen ihrer hohen Bedeckung, während vorher adsorbierter Wasserstoff die Ausbildung eines on-top-Peaks verhindert.

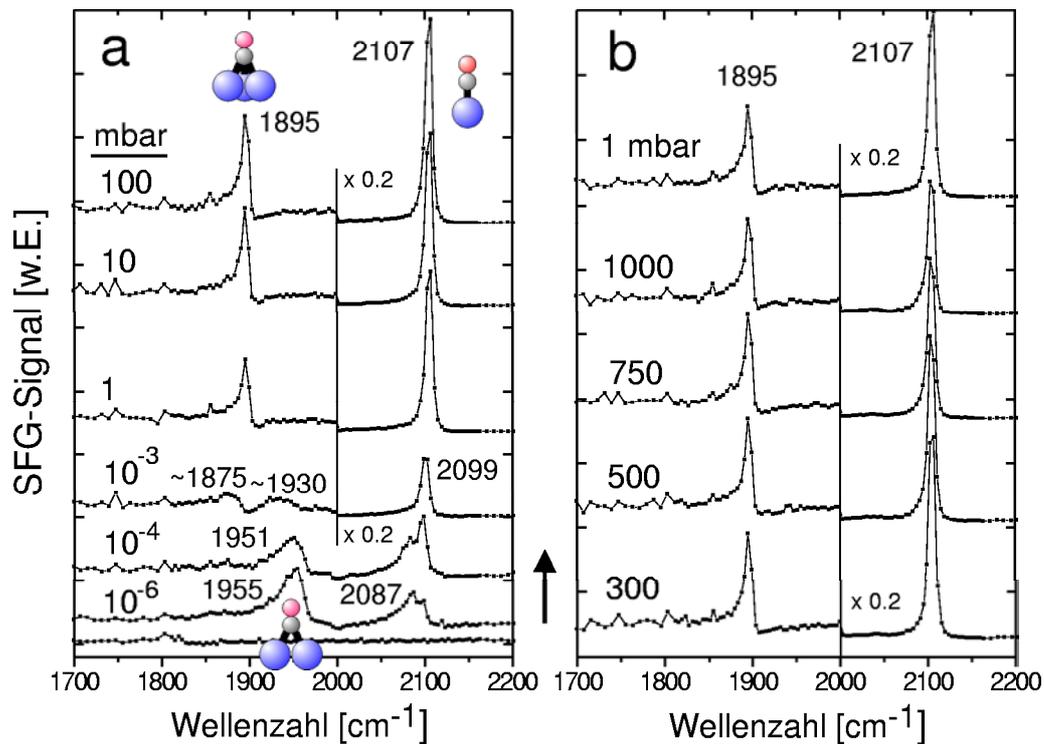


Abbildung 5.12: SFG-Spektren der CO-Adsorption auf Pd(111) bei 190 K und Drücken von  $10^{-6}$  mbar bis 100 mbar a) und von 300 bis 1000 mbar b). Das nach der Hochdruckexposition aufgenommene 1 mbar-Spektrum demonstriert die Reversibilität.

#### 5.4.1 Messungen bei 190 K und 300 K

Eine bei 190 K in CO-Hintergrunddrücken von  $10^{-6}$  mbar bis 1000 mbar aufgenommene Serie von SFG-Spektren ist in den Abbildungen 5.12a,b abgedruckt. Das unterste Spektrum in Abbildung 5.12a wurde ohne Dosierung von CO gemessen und zeigt im wesentlichen einen kleinen nichtresonanten Hintergrund, der bei  $1800 \text{ cm}^{-1}$  ein schwaches hollow-Signal von aus dem Restgas adsorbiertem CO aufweist, von seiner Frequenz her beurteilt einer Bedeckung von etwa 0.1 ML entsprechend [133]. Beim Einlassen eines CO-Hintergrunddrucks von  $10^{-6}$  mbar erhielt man das bekannte bridge/on-top-Spektrum. Bei Steigerung des Drucks auf  $10^{-4}$  mbar wuchs ein kleines Signal bei der Frequenz der on-top-Schwingung der  $(2 \times 2)$ -Struktur heraus, während beim Einlassen von  $10^{-3}$  mbar der Übergang zu dieser Struktur schon weit fortgeschritten war. Ab 1 mbar lag bereits das perfekte hollow/on-top-Spektrum vor, das sich bei Erhöhung des Drucks nur noch hinsichtlich einer fortgesetzten Vergrößerung beider Banden änderte, die ab 100 mbar zum Stillstand kam. Eine erneute Abnahme des on-top-Peaks oberhalb 300 mbar ist auf eine nicht perfekte Kompensation der CO-Gasphasenabsorption zurückzuführen (siehe Abschnitt 5.4.2). Nach der Exposition von 1000 mbar CO wurde die Gasphase wieder abgepumpt, wonach sich das vorher aufgenommene 1 mbar-Spektrum perfekt reproduzieren ließ.

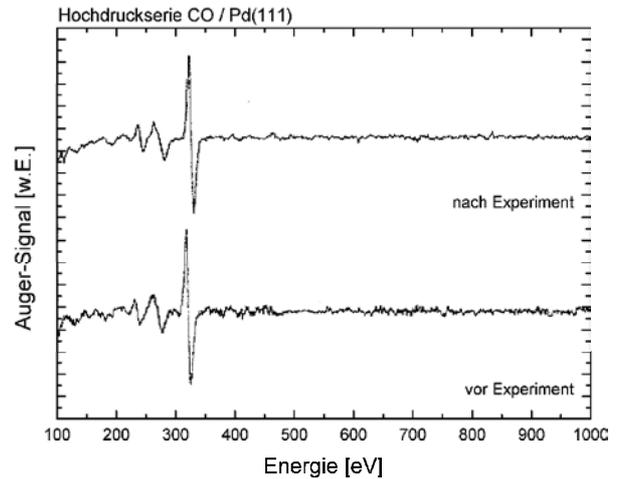
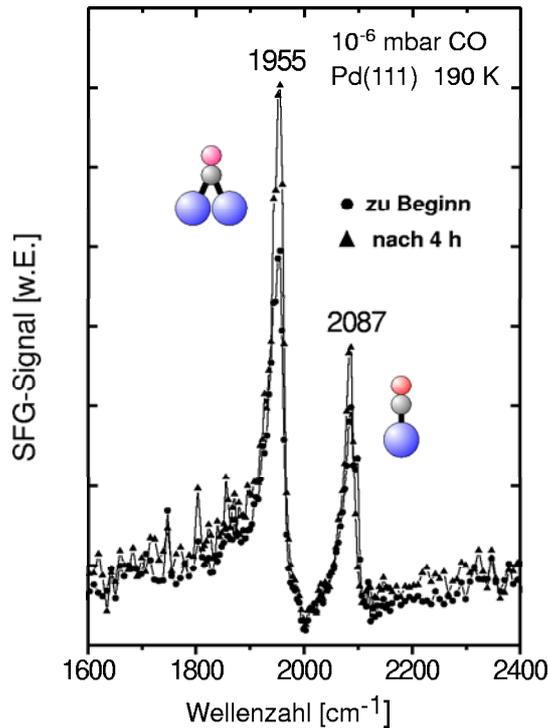


Abbildung 5.13: Vor und nach der Hochdruckserie in Abbildung 5.12 aufgenommene  $10^{-6}$  mbar-Spektren. Die weitgehende Übereinstimmung demonstriert die Reversibilität.

Abbildung 5.14: Vor und nach der 190 K-Hochdruckserie in Abbildung 5.12 aufgenommene Augerspektren.

Das Evakuieren in den  $10^{-6}$  mbar-Bereich ergab die weitgehende Wiederherstellung des vor den Hochdruckkurven gemessenen Spektrums gleichen Drucks, siehe Abbildung 5.13. Kleine Unterschiede – hier eine Signalvergrößerung – werden eher leichten experimentellen Drifts als Änderungen der Oberfläche zugeschrieben – obwohl diese in Anbetracht der Zeitskalen der Experimente nicht völlig auszuschließen wären. Um die Sauberkeit der Oberfläche zu kontrollieren, wurden vor und nach dem Experiment Auger-Spektren aufgenommen, die in Abbildung 5.14 abgedruckt sind. Im Rahmen der Meßgenauigkeit lassen sich darin keine Verunreinigungen feststellen.<sup>3</sup> Das nach dem Evakuieren aufgenommene LEED-Bild war identisch mit dem in Abbildung 5.5b, nach dem Heizen im Vakuum auf 700 K und Abkühlen auf 90 K wurde ein  $(1 \times 1)$ -Beugungsbild erhalten. Insgesamt wurden keine Hinweise auf Oberflächenrestrukturierungen gefunden.

Vergleicht man die Spektren der Hochdruckserie in Abbildung 5.12 mit denen der Hochvakuumserien, z.B. der in Abbildung 5.4 auf S. 71, miteinander, so stellt man eine sehr große Ähnlichkeit fest. Tatsächlich stimmen die bei Drücken oberhalb 1 mbar aufgenommenen Spektren mit hollow- und on-top-Signal praktisch vollständig mit dem hollow/on-top-

<sup>3</sup>Mögliche Verunreinigungen wären z.B. Nickel bei ca. 850 eV (s. Abschnitt 5.4.3) oder Kohlenstoff, der vom intensiven Pd-Signal bei ca. 280 eV überlagert ist und im AES daher nur beim Vorliegen großer Mengen detektiert werden kann.

Spektrum der wohlgeordneten ( $2 \times 2$ )–Struktur überein, so daß es naheliegt, anhand der SFG–Spektren davon auszugehen, daß auch unter diesen Hochdruckbedingungen die gleiche Adsorbatstruktur vorliegt. Insbesondere ist im Spektrum kein Hinweis auf die Ausbildung einer eigenen „Hochdruckspezies“ festzustellen. Unter unseren experimentellen Bedingungen findet demnach keine Modifikation der Pd(111)–Oberfläche bei hohen CO–Drücken statt. Die Untersuchung der Spektren auf Anzeichen solcher Hochdruckspezies und Restrukturierungen ist von Interesse, da sie u.a. bei der Katalyse von Reaktionen eine Rolle spielen könnten. In der Literatur finden sich Beispiele für die Restrukturierung bzw. Aufrauung der Pt(111)–Oberfläche [1, 3, 117] und die Umstrukturierung von Nanopartikeln [146, 147].

Das 10 mbar–Spektrum in Abbildung 5.12 stimmt – abgesehen von den Signalhöhen, s.o. – sehr gut mit einem am gleichen System unter vergleichbaren Bedingungen aufgenommenen IRAS–Spektrum von Kuhn, Szanyi und Goodman [137] überein. Um unter hohem Druck (dort 10 Torr) messen zu können, ohne durch die Gasphasenabsorption gestört zu werden, wurde von ihnen ein IRAS–Referenzspektrum im gleichen Druck bei einer Temperatur von 1000 K aufgenommen, bei der nur sehr wenig CO auf der Oberfläche haften bleiben sollte. Daher enthielt dieses Referenzspektrum nur noch die Absorption durch die Gasphase und konnte zur Kompensation der Spektren einer im Anschluß aufgenommenen Abkühlserie verwendet werden. Auf diese Weise konnten Kuhn et al. die Umwandlungstemperatur zwischen bridge–/on–top– und hollow/on–top–Struktur als Funktion des Drucks messen, was ihnen ermöglichte, ein Phasendiagramm dieser Adsorbatstrukturen zu erstellen [137]. Aus diesen Daten kann man für eine Temperatur von 190 K einen Umwandlungsdruck von ca. 0.1 mbar entnehmen, in Übereinstimmung mit den hier behandelten Messungen, die eine Umwandlung bei einem CO–Partialdruck zwischen  $10^{-3}$  mbar und 1 mbar ergeben. Kuhn et al. nahmen keine IRAS–Spektren oberhalb eines Drucks von 10 Torr auf, extrapolierten aus ihrem Phasendiagramm jedoch zu höheren Drücken und damit höheren Temperaturen. Für eine Oberflächentemperatur von 300 K sollte die Umwandlung bei etwa 650 mbar stattfinden.

In Abbildung 5.15 ist eine bei 300 K und bei Drücken bis zu 1000 mbar gemessene Serie von SFG–Spektren abgedruckt. Die ohne CO–Belegung aufgenommene Meßkurve (nr bg) zeigt kein resonantes Signal. In Übereinstimmung mit dem 300 K–Spektrum der Heizserie in Abbildung 5.4 ergibt sich bei einem Hintergrunddruck von  $1 \times 10^{-6}$  mbar eine Bedeckung von ca. 0.5 ML. Um ein der 0.63 ML–Bedeckung entsprechendes Spektrum zu erhalten– mit dem bridge–Signal bei  $1951 \text{ cm}^{-1}$  und dem on–top–Signal bei  $2083 \text{ cm}^{-1}$  –, ist bei dieser Temperatur ein CO–Druck von 100 mbar nötig. Bei einem Druck von 200 mbar nimmt die Signalhöhe des bridge–Signals ab, und es bildet sich ein höherfrequentes on–top–Signal aus –, der Übergang zur hollow/on–top–Struktur beginnt. Zwischen 400 mbar und 700 mbar zeigt sich im hollow/bridge–Bereich die auch in Abbildung 5.4 beobachtete Doppelstruktur. Das beim höchsten Druck von 1000 mbar gemessene Spektrum entspricht einer Struktur, bei der der Übergang noch nicht zur Gänze vollzogen ist. Insgesamt ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit der Vorhersage von Kuhn

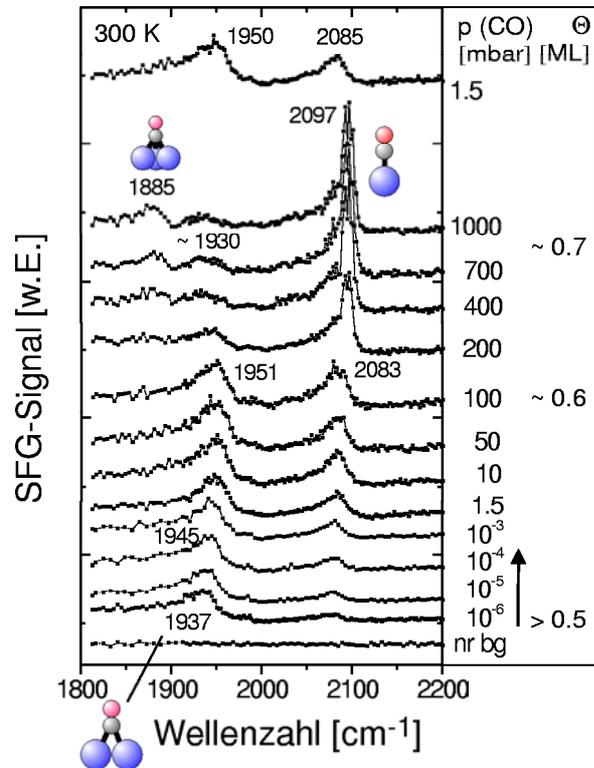


Abbildung 5.15: Bei 300 K und Drücken von  $10^{-6}$  mbar bis 1000 mbar gemessene SFG-Spektren. Das oberste, wieder bei 1.5 mbar aufgenommene Spektrum demonstriert die Reversibilität.

et al. [137].<sup>4</sup> Nach Messung des 1000 mbar-Spektrums wurde erneut bei 1 mbar gemessen, wobei wie im Fall der 190 K-Hochdruckserie eine sehr gute Übereinstimmung mit dem vorher aufgenommenen Spektrum gleichen Drucks gefunden wurde. Auch hier ist also eine gute Reversibilität festzustellen, die eine permanente Oberflächenrestrukturierung ausschließen läßt. Im Augerspektrum wurden wiederum im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Verunreinigungen gefunden.

Insgesamt wurden also unter den hier behandelten Hochdruckbedingungen gegenüber den Hochvakuummessungen keine neuen Resonanzen in den SFG-Spektren beobachtet. Insbesondere wurden keine Hinweise auf das Auftreten von neuen Hochdruckspezies oder auf eine Oberflächenrestrukturierung gefunden. Sowohl unter UHV- als auch unter Hochdruckbedingungen finden sich für CO/Pd(111) die gleichen Strukturen. Für das System CO/Pd(111) bei den bisher behandelten Drücken und Temperaturen wäre demnach eine Extrapolation von Hochvakuummessungen auf Hochdruckmessungen möglich.

<sup>4</sup>Der aus dem Phasendiagramm in Ref. [137] bestimmte Druck des Übergangs – etwa 650 mbar – hängt stark von der Temperatur ab und kann – allein im Rahmen der Fehlerbalken – nicht viel besser als auf eine Größenordnung genau bestimmt werden.

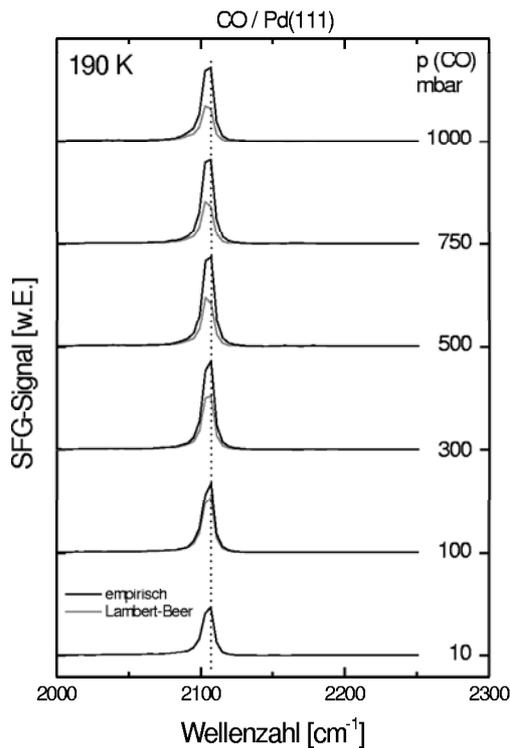


Abbildung 5.16: 190 K-Hochdruckserie aus Abbildung 5.12: Vergleich der bisher verwendeten Gasphasenkorrektur unter Annahme der Gültigkeit des Lambert-Beer-Gesetzes (grau) und Korrektur mit aus Messungen am  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Film erhaltenen empirischen Parametern (schwarz, s. Kap. 6).

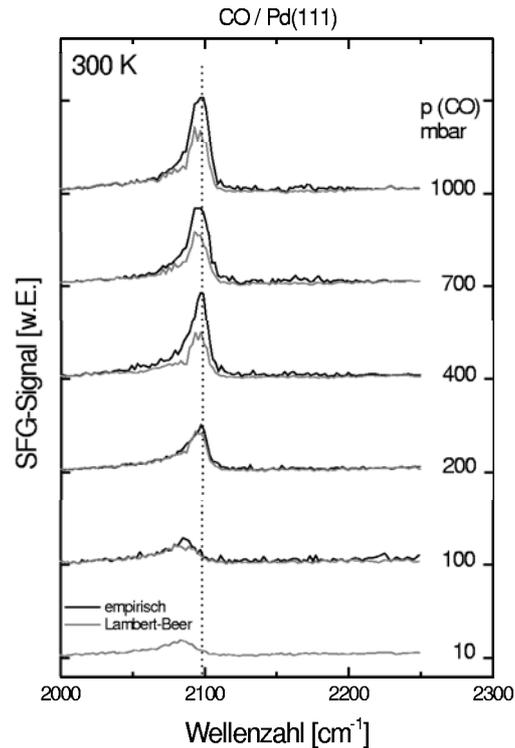


Abbildung 5.17: 300 K-Hochdruckserie aus Abbildung 5.15: Vergleich der bisher verwendeten Gasphasenkorrektur unter Annahme der Gültigkeit des Lambert-Beer-Gesetzes (grau) und Korrektur mit aus Messungen am  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Film erhaltenen empirischen Parametern (schwarz, s. Kap. 6).

### 5.4.2 Empirische Gasphasenkompensation

Im Zusammenhang mit den im letzten Abschnitt behandelten Hochdruckserien wurde erwähnt, daß die Abnahme der on-top-Resonanz bei Drücken oberhalb ca. 500 mbar der nicht perfekten Gasphasenkompensation zuzuschreiben sei. Nach den Untersuchungen am Pd(111)-Einkristall wurde in Verbindung mit den Messungen am Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ /NiAl(110)-Modellkatalysatorsystem die bisherige Gasphasenkorrektur überprüft, die auf der Verwendung des Lambert-Beer-Gesetzes beruht. Dabei wurde festgestellt, daß diese zumindest bei jenem System keine vollständige Kompensation der CO-Gasphasenabsorption in den SFG-Spektren gewährleistete. Daraufhin wurde anhand von Messungen am dünnen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Film eine verbesserte empirische Kompensation entwickelt, die letztlich die Notwendigkeit einer stärkeren Korrektur als der bisherigen nahelegte. Sie wird in Kapitel 6 beschrieben. Obwohl die Verwendbarkeit jener Kompensation bei den vorliegenden Daten für die Pd(111)-Oberfläche nicht völlig gesichert ist, wurde sie dennoch zum Vergleich auf die Spektren der schon besprochenen Hochdruckserien angewendet. Das Ergebnis findet sich in den Abbildungen 5.16/5.17. Links sind die Hochdruckspektren der 190 K-Serie aus Abbildung 5.12, rechts die der 300 K-Serie aus Abbildung 5.15 gezeigt. Es werden

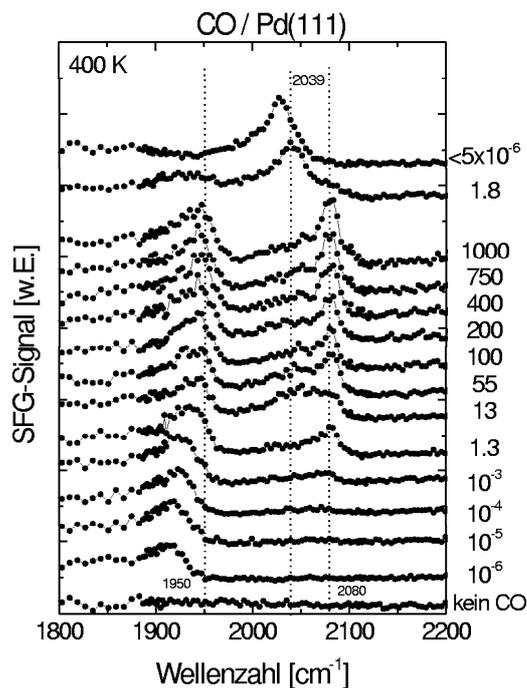


Abbildung 5.18: Hochdruckserie bei 400 K, nach der Messung bleibt nur noch ein schwaches Signal zurück, welches sich deutlich vom ursprünglichen Pd(111)-Spektrum unterscheidet. Im Augerspektrum wurden nach dem Abpumpen Nickelverunreinigungen gefunden (s. Abbildung 5.19).

nur die on-top-Signale verglichen, der Bereich unterhalb  $2000 \text{ cm}^{-1}$  wird nicht von der Gasphasenabsorption beeinträchtigt und daher auch nicht modifiziert. Die grauen Kurven sind die bisherigen unter Anwendung des Lambert-Beer-Gesetzes korrigierten Spektren, während die schwarzen Kurven mithilfe der empirischen Parameter korrigiert wurden. In der Tat ergibt der Vergleich, daß die schwarzen Kurven für die 190 K-Serie nur eine schwache Verkleinerung des on-top-Signals bei hohen Gasdrücken zeigen, für die 300 K-Serie ergibt sich ein leichtes Anwachsen des on-top-Peaks, der größer ist als in den grauen Kurven. Insgesamt stimmen die mit der empirischen Korrektur ermittelten Kurven daher besser mit dem erwarteten Verhalten überein, jedoch ist der Unterschied, was die Interpretation der Spektren angeht – in Kenntnis der Problematik – nicht gravierend.

### 5.4.3 Auftreten von Nickelkontaminationen

Die im letzten Abschnitt präsentierten, bei 190 K und 300 K aufgenommenen Hochdruckserien zeigten nach dem Abpumpen der Hochdruckatmosphäre eine sehr gute Reversibilität der Hochvakuumspektren. In einer 400 K-Hochdruckserie wurde eine Verletzung dieser Reversibilität gefunden, die auf Nickelkontaminationen zurückzuführen ist. In Abbildung 5.18 sind die Spektren dieser Serie abgedruckt. Das in einem Hintergrunddruck von  $10^{-6}$  mbar aufgenommene Spektrum zeigt einen bridge-Peak bei ca.

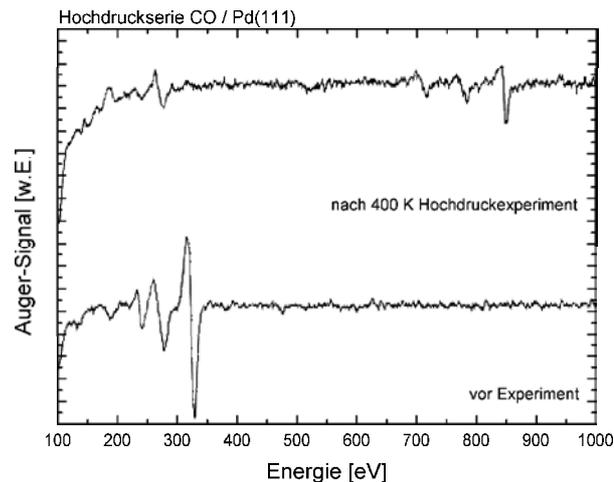


Abbildung 5.19: Vor und nach der 400 K-Hochdruckserie in Abbildung 5.18 aufgenommene Augerspektren. Nach dem 400 K-Hochdruckexperiment wurden Signale von Nickel (ca. 700–900 eV) und Kohlenstoff (ca. 280 eV) gemessen, während das von Palladium (ca. 200–350 eV) fast völlig ausgelöscht war.

1910  $\text{cm}^{-1}$  und entspricht der 400 K-Kurve der Abkühlserie in Abbildung 5.4. Der Entwicklung der 300 K-Hochdruckserie in Abbildung 5.15 folgend, jedoch jeweils bei entsprechend höherem Druck, bildet sich hier bis 1.3 mbar ein kleiner on-top-Peak aus. Im Gegensatz zu den anderen Messungen erscheint bei 13 mbar eine niederfrequente Schulter, die mit zunehmendem Druck wieder abnimmt, während sich das on-top-Signal bei ca. 2080  $\text{cm}^{-1}$  ab 55 mbar wieder herausbildet. Danach bleibt es etwa konstant, während sich der bridge-Peak insgesamt etwas vergrößert und zu höheren Wellenzahlen verschiebt. Die Entwicklung von bridge- und on-top-Signal entspricht etwa der, die man anhand der 300 K-Serie von Pd(111) erwartet hätte, der Übergang wird nicht erreicht, es wird lediglich die Bedeckung der Oberfläche durch den zunehmenden Druck erhöht. Nach dem Abpumpen auf 1.8 mbar bleibt ein on-top-Signal bei 2039  $\text{cm}^{-1}$  zurück und eine sehr schwache und breite Bande im bridge-Bereich mit einem Zentrum bei ca. 1930  $\text{cm}^{-1}$ . Mit dem Evakuieren in den  $10^{-6}$  mbar-Bereich verschiebt sich der on-top-Peak zu 2027  $\text{cm}^{-1}$ , während die bridge-Bande bei 1875  $\text{cm}^{-1}$  allenfalls zu erahnen ist. Vergleicht man die beiden Spektren mit den entsprechenden, vor der Hochdruckexposition aufgenommenen, ist die bislang gefundene Reversibilität nach dem Abpumpen hier verletzt, so daß Änderungen der Oberfläche eingetreten sein müssen. Nach der Hochdruckserie wurde mit der Augerspektroskopie eine beträchtliche Menge Nickel auf der Oberfläche nachgewiesen, außerdem ein Signal von Kohlenstoff, während das Palladium-Signal fast vollständig ausgelöscht war, siehe Abbildung 5.19.

In der Tat ähneln die obersten beiden SFG-Spektren in Abbildung 5.18, von den beobachteten Frequenzen und vom Größenverhältnis der Peaks her, IRAS-Spektren von CO/Ni(100) [56]. Ursache der Kontamination der Oberfläche mit Nickel ist das flüchtige Nickelcarbonyl  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ , welches bei der Reaktion von Kohlenmonoxid mit Nickel entsteht, in diesem Fall v.a. in der Edelstahlgasflasche, und sich auf der Oberfläche unter Ablagerung von dispergiertem elementarem Nickel zersetzt. Zur Beseitigung dieser

Verunreinigung im dosierten Gas war eine mit einem Gemisch aus  $\text{LN}_2$  und Ethanol gefüllte Kühlfalle eingesetzt worden, die bei einer Temperatur von ca. 170 K das  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  ausfrieren sollte. Scheinbar war sie bei dieser einzelnen Meßserie nicht ausreichend, eine Kontamination der Probe zu verhindern. Es ist daher anzunehmen, daß die beiden nach dem Abpumpen gemessenen SFG-Spektren vom Nickel beeinflusst sind, die Oberfläche im Sinne einer Bildung von Nickel-Inseln, einer Pd-Ni-Legierung oder gar eines Nickel-Films modifiziert ist. Hammoudeh [148] fand in IRAS-Messungen bei der längeren Exposition eines Pd(111)-Kristalls bei einer Temperatur von 470 K in einem Druck von  $1 \times 10^{-4}$  Torr CO die Ausbildung eines ähnlichen Schwingungsspektrums. Er führte die Änderung auf eine Dissoziation des CO und folgende C-Ablagerung zurück. Einen weiteren Beitrag zum Signal könnten demnach Stellen auf der Oberfläche liefern, die mit Kohlenstoff aus einer CO-Dissoziation verunreinigt sind.<sup>5</sup>

In den SFG-Spektren wird der Beitrag der Verunreinigungen erst dann sichtbar, wenn die CO-Bedeckung reduziert ist, d.h. beim Abpumpen. Das Augerspektrum wurde erst nach dem Abschluß der Meßserie aufgenommen, somit ist der genaue Zeitpunkt, an dem die Ni-Verunreinigungen die dort beobachtete Stärke erreicht hatten, nicht zu bestimmen. Geht man davon aus, daß Verunreinigungen bereits vor dem Abpumpen auftreten, also schon in den Hochdruckspektren der Serie sowohl Pd(111)- als auch Ni-Regionen vorliegen, besteht die Möglichkeit, daß beide Regionen im Hochdruck ein erstaunlich ähnliches SFG-Spektrum haben, so daß beide zum sichtbaren Signal beitragen könnten oder daß das Signal der kontaminierten Regionen bei hohen Drücken von dem der reinen Pd(111)-Oberfläche dominiert wird, so daß es nicht sichtbar im Spektrum hervortritt.

Um eine weitere Verbesserung der Gasreinigung zu erzielen, wurde später eine mit reinem  $\text{LN}_2$  gefüllte Kühlfalle verwendet, außerdem eine Carbonylabsorberkartusche (Millipore) in den Gasrechen eingebracht. Die Wirksamkeit dieser Kombination demonstriert Abbildung 5.20. Mit einem differentiell gepumpten Massenspektrometer wurde das CO-Gas vor der Dosierung völlig ohne (Kurve 1) und mit der verbesserten Gasreinigung analysiert (Kurve 2). Ohne die Gasreinigung erkennt man deutliche Ausschläge bei den Massen der aufgeführten Nickelcarbonyle, mit der Gasreinigung eine gänzliche Unterdrückung im Rahmen des Signal/Rauschverhältnisses. Auch vor der Installation dieser verbesserten Gasreinigung war die Wirksamkeit der Ethanol/ $\text{LN}_2$ -Kühlfalle anhand der Augerspektren nach den Hochdruckspektren verifiziert worden.

Bei der hier beschriebenen Hochdruckserie scheint demnach die hohe Temperatur für die Verunreinigung verantwortlich gewesen zu sein. Möglicherweise verursachte die hohe Temperatur eine beschleunigte Zersetzung der immer noch in der Gasphase vorhandenen Nickelcarbonylsuren auf der Oberfläche, oder das durch die höhere Proben temperatur geheizte CO-Gas konnte Nickel in Form von Nickelcarbonylen bspw. aus dem Edelstahlkühlfinger freisetzen. Trotz ihrer Ausnahmestellung demonstriert diese Meßserie, daß bei der Durchführung von Hochdruckexperimenten größte Sorgfalt bei der Gasreinigung angebracht ist.

---

<sup>5</sup>In [148] finden sich jedoch keine eine Nickelkontamination ausschließenden Augerspektren, es wurde aber nach den dortigen Angaben eine sehr gute Gasreinigung durchgeführt.

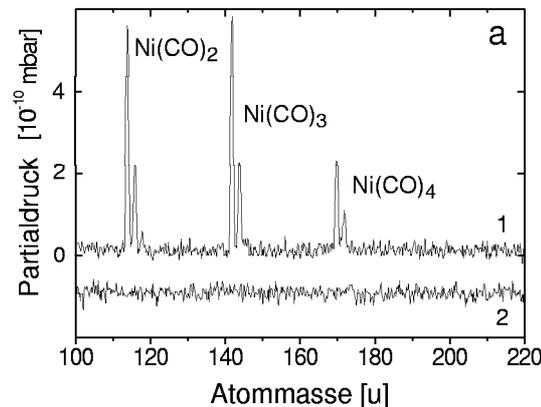


Abbildung 5.20: Wirksamkeit der Gasreinigung mit Carbonylabsorberkartusche und  $\text{LN}_2$ -Kühlfalle. Massenspektrum der Zusammensetzung des CO im Nickelcarbonylbereich: (1) CO direkt aus der Gasflasche, (2) CO nach der Reinigung. Aus [145].

## 5.5 Defektreiche Pd(111)–Oberflächen

Defektreiche Pd(111)–Oberflächen können ein Bindeglied zwischen der in den letzten Abschnitten behandelten wohlgeordneten Pd(111)–Oberfläche mit einer verhältnismäßig geringen Defektdichte und den in Kapitel 6 zu besprechenden Nanopartikeln, die gleichsam schon in ihrer Idealstruktur Defekte enthalten, darstellen, auch was das Verständnis der beobachteten Schwingungsspezies angeht: In SFG–Spektren von defektreichen Pd(111)–Einkristallen tritt eine mit Defekten im Zusammenhang stehende Resonanz auf, die auch in den Spektren der Nanopartikel vorliegt.

Abbildung 5.21 zeigt eine Abkühlserie der CO–Adsorption auf einer defektreichen Pd(111)–Einkristalloberfläche in einem Hintergrunddruck von  $10^{-6}$  mbar.<sup>6</sup> Diese Oberfläche war rein, d.h. sie zeigte keine Verunreinigungen im Augerspektrum, lieferte jedoch ein diffuses  $(1 \times 1)$ –LEED–Beugungsbild mit breiten Reflexen, was auf eine erhöhte Defektkonzentration, zumindest auf eine schlechte Fernordnung, schließen ließ. Die Spektren stimmen im wesentlichen mit denen der wohlgeordneten Pd(111)–Oberfläche überein, bis auf das Auftreten einer zusätzlichen Resonanz. Im 300 K–Spektrum liegt ihre Frequenz bei  $1980 \text{ cm}^{-1}$ , mit abnehmender Temperatur wandert sie erst an Intensität gewinnend zu höheren Wellenzahlen, um dann bei 150 K, dem Verhalten des regulären bridge–Peaks folgend, ihre Stärke zu reduzieren und zu kleineren Wellenzahlen zu schieben. Mit dem Übergang zur hollow/on–top–Struktur findet sich im niederfrequenten Bereich des 105 K–Spektrums nur noch die hollow–Resonanz. In der nach dem Wiederaufheizen auf 200 K gemessenen Kurve sind beide bridge–Spezies wieder ausgebildet. Daraus, daß die zweite höherfrequente bridge–Resonanz nur auf der defektreichen Pd(111)–Oberfläche sichtbar ist, schließt man, daß sie im Zusammenhang mit CO–Molekülen steht, die an bzw. auf Defekten adsorbiert sind, z.B. an Stufenkanten.

<sup>6</sup>Als Vergleich kann die entsprechende Abkühlserie der wohlgeordneten Pd(111)–Oberfläche in Abbildung 5.4 auf S. 71 dienen.

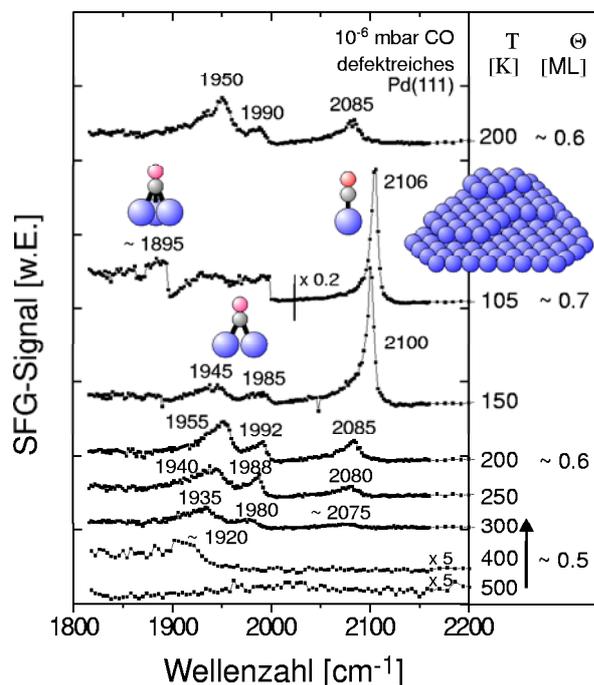


Abbildung 5.21: Abkühlserie in  $10^{-6}$  mbar CO auf der defektreichen Pd(111)-Oberfläche. Rechts sind ungefähre Bedeckungen angegeben. Im Vergleich zur wohlgeordneten Pd(111)-Oberfläche (vgl. Abbildung 5.4) findet sich ein zusätzliches Signal bei 1800–1990  $\text{cm}^{-1}$ .

Wegen der Vielzahl der Effekte, die die Frequenz der CO-Streckschwingung beeinflussen [62, 63], ist es mit Schwierigkeiten verbunden, aus ihr die Identität des Adsorptionsplatzes zu folgern, speziell bei ungeordneten Systemen wie defektreichen Oberflächen oder Nanopartikeln. Auf der einen Seite kann man unter Vernachlässigung der Kopplungen der CO-Moleküle untereinander auf die lokale Umgebung des Adsorbats schließen und einen bestimmten Bindungsplatz – etwa an einer Stufe – für das Auftreten einer Frequenz verantwortlich machen wollen und sie unter Heranziehen passender Einkristalldaten interpretieren. So wurden zur Frequenz der hier vorliegenden Defektspezies von ca. 1980–1990  $\text{cm}^{-1}$  passende, brückengebundene CO-Spezies auch auf Pd(100) [132, 149, 150], Pd(110) [151, 152, 153], Pd(210) [132, 62] und rauhen, dünnen Palladiumfilmen [62, 153] beobachtet. Andererseits entstehen bei der realistischen Annahme einer Dipolkopplung der CO-Moleküle untereinander neue Normalmoden des Ensembles, die sich in ihrer Frequenz von der eines isolierten Moleküls (*singleton*) unterscheiden. In diesem Fall können nur Modellrechnungen eine tiefere Einsicht geben. Greenler und Mitarbeiter [154] führten solche Rechnungen für auf Stufenkanten linear gebundene CO-Moleküle durch, die an CO-Moleküle auf den Terrassen koppeln, und fanden ein durch die Wechselwirkung geändertes Frequenzspektrum. Demnach ist beides, die lokale Umgebung wie auch die Kopplung mit den anderen Molekülen, zu berücksichtigen. Erschwert wird die Zuordnung zudem durch mögliche Intensitätstransfers, die das Signal von Schwingungsspezies kleiner Konzentration auf Kosten der Majoritätsspezies beträchtlich verstärken können

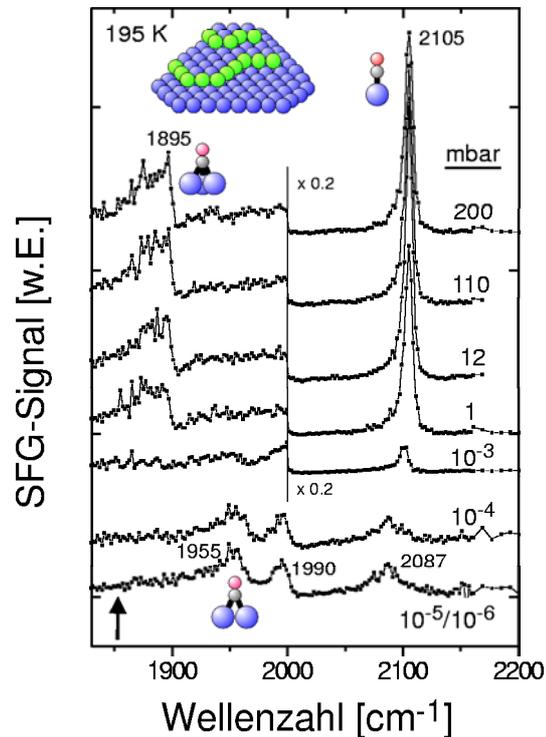


Abbildung 5.22: 195 K-Hochdruckserie auf der defektreichen Pd(111)-Oberfläche. Auch hier findet sich ein zusätzliches Signal bei  $1990\text{ cm}^{-1}$ .

[63]. Auch in den SFG-Spektren von Pd-Nanopartikeln, die in Kapitel 6 behandelt werden, findet man brückengebundenes CO bei einer höheren Frequenz als auf der reinen Pd(111)-Oberfläche, was mit der Heterogenität der Partikel im Zusammenhang steht. Führt man den Übergang von der bridge/on-top- zur hollow/on-top-Struktur nicht durch Abkühlen, sondern mittels einer Hochdruckexposition bei 195 K durch, siehe Abbildung 5.22, beobachtet man wiederum, daß ungeachtet des Auftretens der CO-Defektspezies bei  $1990\text{ cm}^{-1}$  der Übergang selbst nicht beeinträchtigt wird. Der Übergang scheint sich also trotz Anwesenheit von Defekten nicht von dem der wohlgeordneten Pd(111)-Oberfläche zu unterscheiden. Dies kann an der immer noch verhältnismäßig kleinen Konzentration der Defekte liegen, die durch deren – wahrscheinlich durch einen Intensitätstransfer verstärktes – großes SFG-Signal überschätzt wird.

Um eine defektreiche Oberfläche gezielt herzustellen, wurde eine wohlgeordnete Pd(111)-Oberfläche ohne Defektspezies bei tiefer Temperatur gesputtert ( $700\text{ eV Ar}^+$ -Ionen bei 100 K), ohne sie danach auszuheilen. Abbildung 5.23 zeigt eine Serie von SFG-Spektren, die von der CO-Adsorption auf dieser Oberfläche aufgenommen wurden. Bei  $10^{-6}\text{ mbar}$  CO und 200 K (Kurve a) wurde im on-top-Bereich eine breite Bande, im bridge-Bereich die Defektspezies bei  $1990\text{ cm}^{-1}$  auf einem breiten, zu kleineren Wellenzahlen abnehmenden Hintergrund gefunden. Heizen auf 300 K führte v.a. zu einer weiteren Vergrößerung der Defektspezies. Nach dem Heizen auf 600 K bildete sich ein Spektrum aus, das den bei

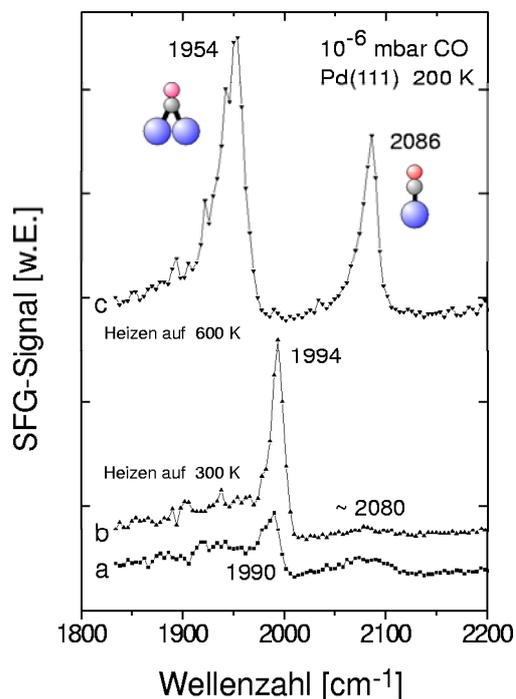


Abbildung 5.23: *Effekt des Sputterns auf die 200 K-SFG-Spektren von CO auf Pd(111): a)  $10^{-6}$  mbar CO auf der gesputterten Oberfläche, b) nach dem Ausheilen bei 300 K. Die beobachtete Bande bei ca.  $1990 \text{ cm}^{-1}$  ist charakteristisch für Defekte. Nach dem Ausheilen bei 600 K (c) erhält man das Spektrum der wohlgeordneten Pd(111)-Oberfläche.*

dieser Temperatur auf der glatten Pd(111)-Oberfläche aufgenommenen Spektren entspricht. Demnach war es möglich, die durch das Sputtern verursachte Unordnung bei 600 K auszuheilen. An einer in gleicher Weise gesputterten Pd(111)-Oberfläche aufgenommene CO-TPD-Spektren zeigten für das erste Heizen bis 600 K eine leichte Schulter des regulären CO-Desorptionssignals bei höheren Temperaturen (ca. 550 K), die im Zusammenhang mit den Defekten stehen könnte. Bei erneutem Heizen trat sie nicht mehr auf, was mit den Beobachtungen in den SFG-Spektren übereinstimmt. Im Gegensatz dazu scheinen die auf einer Pt(111)-Oberfläche durch Sputtern erzeugten Defekte auch bei mehrfachem Heizen auf 600 K bestehen zu bleiben, wie von uns in TPD-Experimenten beobachtet (s. Kapitel 4).

## 5.6 CO-Signal bei ca. $2156 \text{ cm}^{-1}$

Von einer weiteren Schwingungsspezies, die im Zusammenhang mit Defekten oder Verunreinigungen stehen könnte, wird in den Referenzen [137, 140, 110] berichtet, wobei letztere eine ausführliche Untersuchung ihres Verhaltens enthält, in den dort gezeigten IRAS-Spektren ist sie deutlich sichtbar. Als Erklärung dieser Spezies, deren Frequenz größer als die CO-Gasphasenfrequenz von  $2143 \text{ cm}^{-1}$  ist, wurde neben CO auf Defektplätzen oder

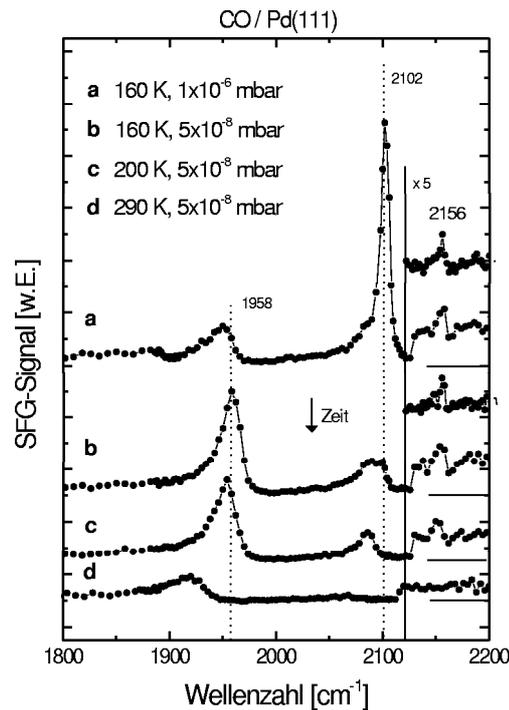


Abbildung 5.24: CO-Heizserie nach  $C_2H_4$ -Experiment. Hier ist ein schwaches, zusätzliches on-top-Signal bei ca.  $2156\text{ cm}^{-1}$  sichtbar.

an Antiphasendomängengrenzen auch die gleichzeitige Adsorption zweier CO-Moleküle auf einem Pd-Atom vorgeschlagen [110]. In fast allen im Rahmen dieser Arbeit aufgenommenen Spektren wurde dieses Signal nicht beobachtet, was an der besseren Ordnung des Adsorbats liegen kann, mglw. aber auch in einer sehr kleinen Signalstärke begründet ist. Eine Ausnahme stellen die Spektren in Abbildung 5.24 dar. Sie wurden nach vorausgegangenen Experimenten, bei denen kleine Mengen Ethylen adsorbiert worden waren, gemessen. Es trat ein schwaches Signal bei  $2156\text{ cm}^{-1}$  auf, welches im Einklang mit Ref. [140] bei einer Proben temperatur von 290 K nicht mehr sichtbar war. Die Tatsache, daß vorher Ethylen adsorbiert wurde, kann, da nicht systematisch nach dieser Spezies gesucht wurde, allenfalls als schwacher Hinweis darauf gewertet werden, daß sie auch mit Kohlenstoffverunreinigungen im Zusammenhang stehen könnte.

## 5.7 Stabilisierungsprozedur auf Pd(111)

Eine in unserer Abteilung in den letzten Jahren verfolgte Strategie war die Verbesserung der thermischen Stabilität des Pd/ $Al_2O_3$ /NiAl(110)-Modellkatalysators mittels einer Stabilisierungsprozedur [155, 156]. Da diese auch bei einem Teil der in Kapitel 6 besprochenen Nanopartikelpräparationen angewandt wurde, lag es nahe, in einem Vergleichsexperiment etwaige Auswirkungen auf den Pd(111)-Kristall zu testen. In diesem Abschnitt wird gezeigt, daß diese zu vernachlässigen sind.

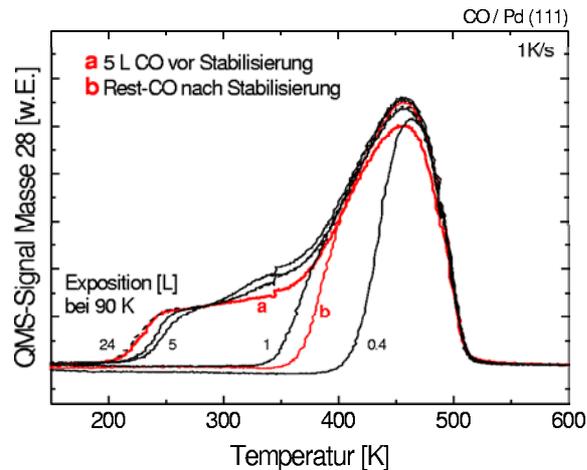


Abbildung 5.25: TPD-Spektren vom Pd(111)-Kristall, der der für die Pd-Nanopartikel entwickelten Stabilisierungsprozedur unterzogen wurde. Vor der Stabilisierung wurden a) 5 L CO adsorbiert, danach überschüssiger Sauerstoff mit CO abreagiert und der Rest b) desorbiert. Die Zahlenwerte geben die Expositionen der nächstliegenden Kurven.

Im Rahmen der Stabilisierungsprozedur wurde der Pd(111)-Kristall bei Raumtemperatur einer Sauerstoffatmosphäre von  $5 \times 10^{-5}$  mbar ausgesetzt, in dieser auf 500 K aufgeheizt, dort weitere 7 Minuten gehalten und dann auf 400 K abgekühlt. Nun wurde die Sauerstoffzufuhr abgestellt und nach dem vollständigen Abpumpen 5 L CO adsorbiert, um überschüssigen Sauerstoff abzureagieren, danach auf 90 K abgekühlt.

Zum Vergleich zwischen reiner Pd(111)-Oberfläche und „stabilisierter“ wurden vorher und nachher TPD-Spektren aufgenommen, die in Abbildung 5.25 abgedruckt sind. Kurve a wurde *vor* der Stabilisierungsprozedur nach Adsorption von 5 L CO, Kurve b *direkt nach* der Prozedur aufgenommen, sie zeigt daher die Desorption des nicht bei der Abreaktion des restlichen Sauerstoffs verbrauchten CO. Die anderen, in der Folge gemessenen Kurven wurden nach Adsorption der jeweils angegebenen Menge CO erhalten. Alle entsprechen in ihrem Verlauf den TPD-Spektren der reinen, nicht stabilisierten Pd(111)-Oberfläche, siehe Abbildung 5.2 auf S. 69. Die leichte Differenz zwischen der vorher aufgenommenen Kurve a und den später aufgenommenen Spektren – v.a. im Verlauf um 350 K – ist innerhalb der üblicherweise beobachteten Variationen und eventuell in einem zusätzlichen Reinigungseffekt der Stabilisierungsprozedur begründet. Aus den TPD-Spektren lassen sich daher keine signifikanten Änderungen der Pd(111)-Oberfläche durch die oben beschriebene Prozedur ableiten.

In Abbildung 5.26 sind SFG-Spektren dargestellt, die vor und nach der Anwendung der Stabilisierungsprozedur auf die reine Pd(111)-Oberfläche in einem CO-Hintergrunddruck von  $1 \times 10^{-6}$  mbar bei 205 K aufgenommen wurden. Das direkt nach der Prozedur aufgenommene Spektrum (Kurve b) ist für Druck und Temperatur typisch und stimmt sehr gut mit der vorher aufgenommenen Kurve a überein, bis auf eine 30-prozentige Signalzunahme, die vermutlich experimentelle Ursachen hat oder wiederum dem Reinigungseffekt der Behandlung zuzuschreiben ist. Auch erneutes Heizen auf 600 K ändert nichts am

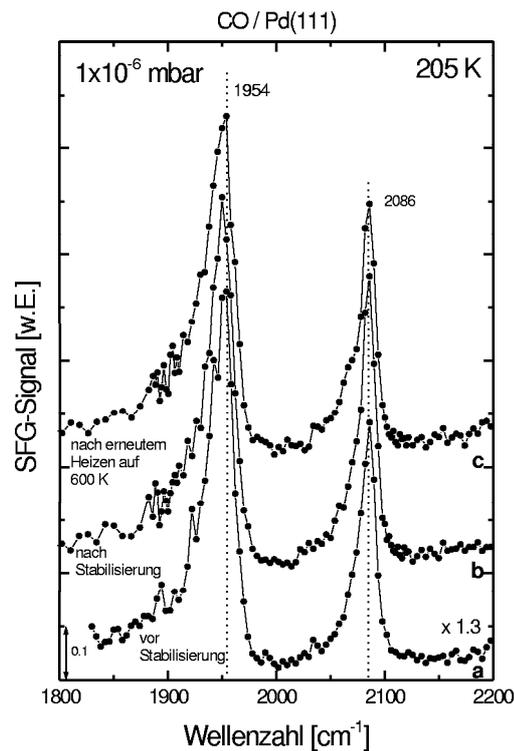


Abbildung 5.26: Vergleich der Spektren a) vor der Stabilisierungsprozedur, b) nach der Stabilisierung, c) nach erneutem Heizen auf 600 K. Die Kurven stimmen bis auf eine 30-prozentige Signalzunahme nach der Stabilisierung hervorragend überein.

Spektrum (Kurve c).

Beide Methoden ergeben also keine Unterschiede zwischen reiner und der Stabilisierungsprozedur unterzogener Pd(111)-Oberfläche. Zheng und Altmann [157] beobachteten, daß das Einwirken einiger tausend Langmuir großer Expositionen von  $\text{O}_2$  auf eine Pd(111)-Oberfläche bei einer Temperatur von ca. 500 K eine über die gewöhnliche O-Sättigungsbedeckung von 0.25 ML hinausgehende maximale Bedeckung der Pd(111)-Oberfläche mit 0.37 ML O ergibt. V.a. bei Verwendung des stärkeren Oxidationsmittels  $\text{NO}_2$  fanden sie im STM eine beginnende sauerstoffinduzierte Freisetzung von Pd aus der Oberfläche. Obwohl solche Effekte nicht gänzlich ausgeschlossen werden können, sind sie in unserem Fall nicht zu detektieren. Aus den vorliegenden Messungen läßt sich schließen, daß die Stabilisierung des Systems Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ /NiAl(110) auf einer sauerstoffinduzierten Modifikation nicht der Palladiumpartikel, sondern eher des dünnen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Films beruht. Dies ist mit dem in unserer Abteilung vorgeschlagenen Mechanismus der Stabilisierung in Übereinstimmung, der aus der Dissoziation des  $\text{O}_2$  auf den Pd-Partikeln, der Diffusion der Sauerstoffatome durch die Partikel und den ursprünglichen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Film und der weiteren Oxidation der NiAl-Unterlage besteht [156].