

Kapitel 5

Die Vorbereitung der Experimente

In diesem Kapitel sollen alle verwendeten Probenkristalle, deren kristallographische Struktur und Präparation vorgestellt werden. Darüber hinaus wird in Abschnitt 5.4 die Problematik der Reinheit der verwendeten Gase, insbesondere bei Messungen unter Hochdruckbedingungen erläutert, in Abschnitt 5.5 werden vorbereitende SFG-Messungen vorgestellt.

5.1 Der Probeneinkristall Ni(100)

Die ersten SFG-Spektren wurden auf einem Ni-Einkristall mit einer (100)-Orientierung der Oberfläche gemessen. Zur Präparation dieses Kristalls wurde die folgende Prozedur verwendet:

- Eine Stunde Argonionenbeschuss bei einem Argondruck von $2 \cdot 10^{-4}$ mbar, einer Ionenenergie von 1 keV und einer Kristalltemperatur von 300 K.
- 10 Minuten Ausheilen des Kristalls bei einer Temperatur von 1200 K.
- War in einem anschließend aufgenommenen Augerelektronenspektrum oder in einem temperaturgesteuerten Desorptionsspektrum (siehe Abschnitt 6.1) Kohlenstoff nachweisbar, wurde der Kristall 5 Minuten bei einem Sauerstoffdruck von 10^{-6} mbar und einer Kristalltemperatur von 570 K oxidiert und der gesamte Vorgang wiederholt.
- War eine Oxidation des Kristalls notwendig, wurde der nun auf der Oberfläche

vorhandene Sauerstoff durch eine Reduktion des Kristalls entfernt. Dazu wurde der Kristall 30 Minuten in einer Wasserstoffatmosphäre von 10^{-6} mbar auf eine Temperatur von 750 K geheizt.

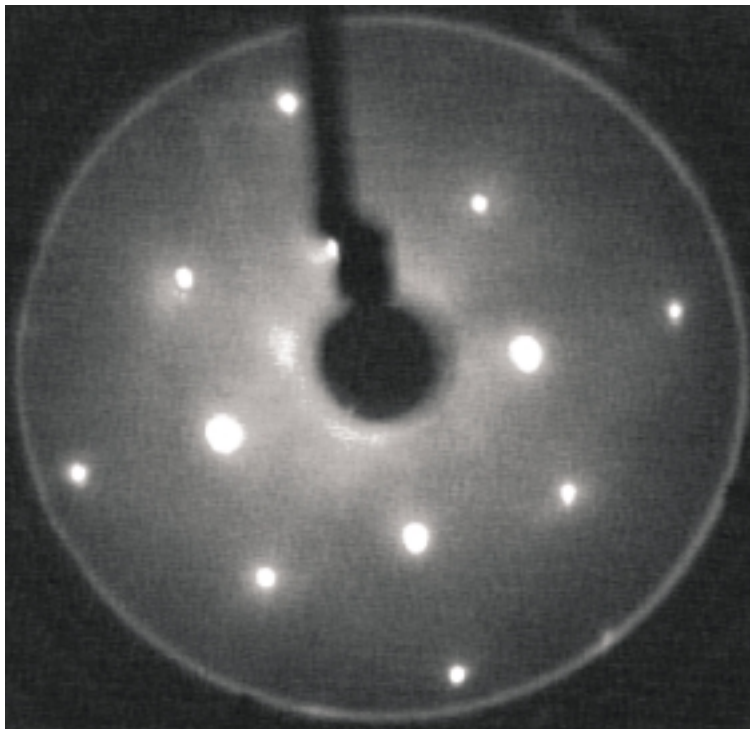


Abbildung 5.1: LEED-Bild des sauberen Ni(100)-Kristalls aufgenommen mit einer Elektronenenergie von 220 eV.

Abbildung 5.1 zeigt ein LEED-Bild eines erfolgreich präparierten Kristalls, Abbildung 5.2 das dazu gehörige Augerelektronenspektrum. Im Laufe der durchgeführten Experimente stellte sich heraus, dass der Kristall schon bei der Dosierung geringer Mengen CO sehr schnell mit Kohlenstoff kontaminiert wurde. Dieser Kohlenstoff ordnet sich in einer $c(2 \times 2)$ -Struktur regelmäßig auf der Nickeloberfläche an und verhindert die Adsorption von CO auf bestimmten Adsorptionsplätzen. Dies wird in Abschnitt 6 näher beschrieben. In Abbildung 5.3 ist ein LEED-Bild eines derart verschmutzten Kristalls dargestellt. Wurde ein solches LEED-Bild nach der Präparation oder während der Messungen auf dem Ni(100)-Kristall beobachtet, wurde die Präparation wiederholt.

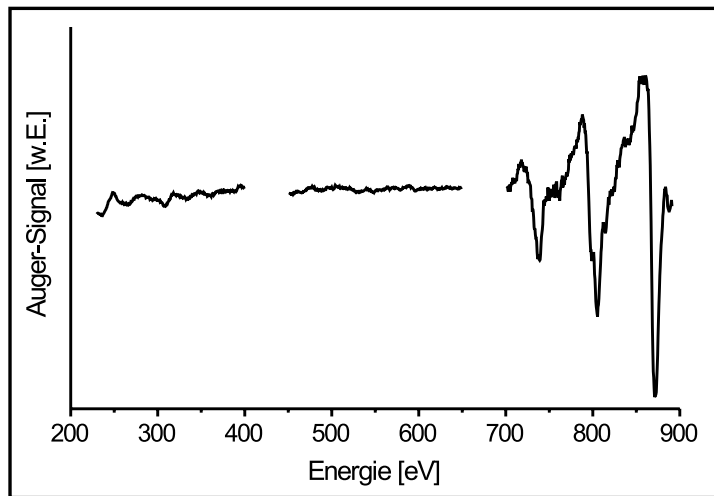


Abbildung 5.2: Augerelektronenspektrum des sauberen Ni(100)-Kristalls. Es wurden nur die im Bezug auf mögliche Kontaminationen interessanten Energiebereiche gemessen, daher die Unterbrechungen im Spektrum.

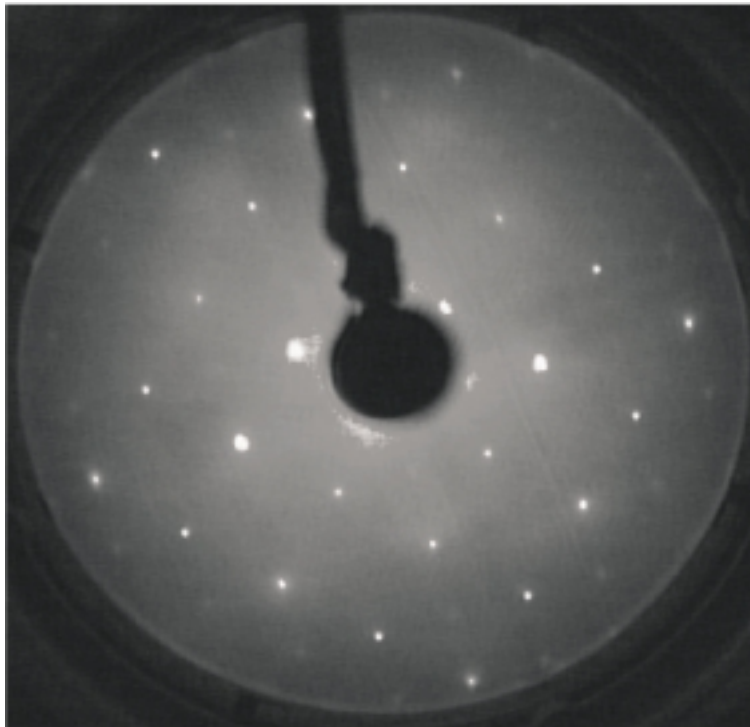


Abbildung 5.3: LEED-Bild des mit Kohlenstoff kontaminierten Ni(100)-Kristalls aufgenommen bei einer Elektronenenergie von 220 eV. Alle in Abbildung 5.1 nicht vorhandenen Reflexe gehören zu der durch den Kohlenstoff gebildeten $c(2 \times 2)$ Überstruktur.

5.2 Der Probeneinkristall Pt(111)

Der Platinkristall ist am einfachsten von allen verwendeten Proben zu präparieren. Zur Präparation wurde die folgende Prozedur verwendet:

- 30 Minuten Argonionenbeschuss bei einem Argondruck von $2 \cdot 10^{-4}$ mbar, einer Ionenenergie von 1 keV und einer Kristalltemperatur von 300 K.
- 3 Minuten Ausheilen des Kristalls bei einer Temperatur von 1200 K.

Nach diesen beiden Präparationsschritten war der Platinkristall im Allgemeinen sauber (gemessen mit AES) und hatte eine wohldefinierte Oberfläche (gemessen mit LEED). Lediglich unmittelbar nach dem Neueinbau des Kristalls waren Spuren von Kohlenstoff auf der Oberfläche nachweisbar. Dann wurde der Kristall 20 Minuten bei einem Sauerstoffdruck von 10^{-6} mbar und einer Temperatur von 700 K oxidiert und die Präparation wiederholt.

Das LEED-Bild und das dazugehörige Augerelektronenspektrum sind in Abbildung 5.4 und 5.5 gezeigt. Der Pt(111)-Kristall ist gegen Verunreinigungen wesentlich unempfindlicher als der Ni(100)-Kristall und damit für Messungen bei hohen CO-Drücken bedeutend besser geeignet. Neben den Messungen auf der idealen Pt(111)-Oberfläche wurden auch Messungen auf einer defektreichen Pt(111)-Oberfläche durchgeführt. Um eine solche Oberfläche zu erzeugen, wurde die präparierte Oberfläche 30 Minuten mit Argonionen bei einem Argondruck von $2 \cdot 10^{-4}$ mbar, einer Ionenenergie von 1 keV und einer Kristalltemperatur von 300 K beschossen. Im LEED-Bild äußerte sich die dadurch entstehende Unordnung der Oberfläche durch einen Anstieg der diffusen Hintergrundhelligkeit.

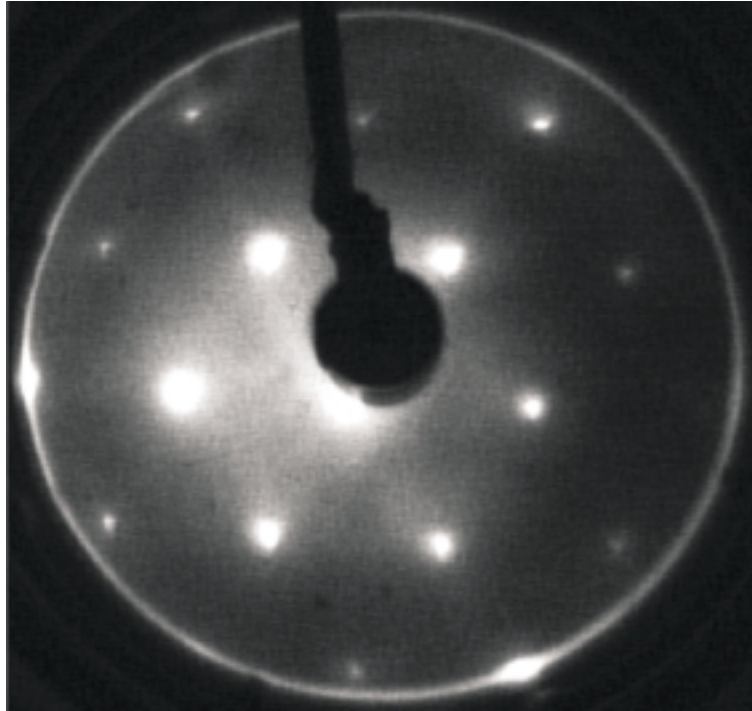


Abbildung 5.4: LEED-Bild des sauberen Pt(111)-Kristalls aufgenommen mit einer Elektronenenergie von 220 eV.

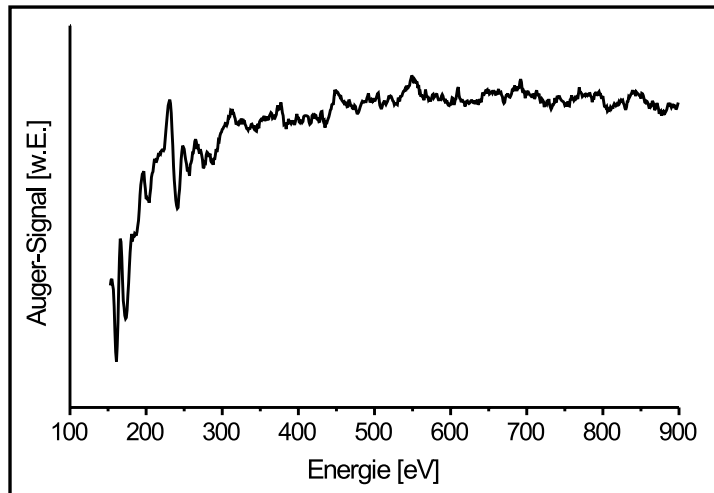


Abbildung 5.5: Augerelektronenspektrum des sauberen Pt(111)-Kristalls.

5.3 Der Modellkatalysator Pd/Al₂O₃ /NiAl(110)

Das Modellkatalysatorsystem Pd/Al₂O₃ /NiAl(110) muss im Gegensatz zu den oben beschriebenen Einkristallen in mehreren Schritten hergestellt werden. Zunächst muss eine saubere und wohldefinierte Oberfläche des NiAl(110) präpariert werden. Danach wird diese oxidiert. Auf das entstandene Al₂O₃ wird dann das Palladium aufgebracht. Das genaue Vorgehen ist sehr ausführlich in [20] beschrieben, hier sollen nur die wesentlichen Schritte erläutert werden.

Die Präparation des NiAl(110)

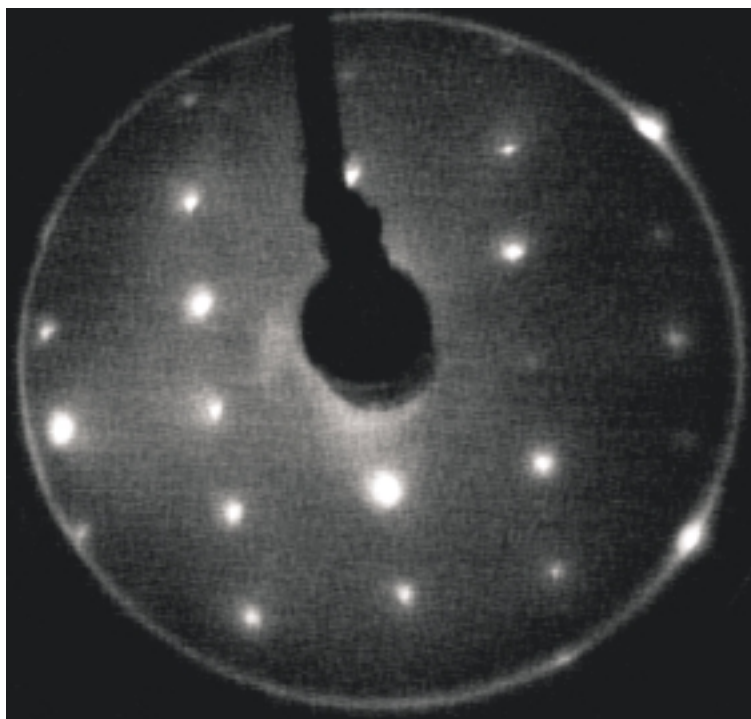


Abbildung 5.6: LEED-Bild des sauberen NiAl(110)-Kristalls aufgenommen mit einer Elektronenenergie von 175 eV.

Die Präparation des NiAl(110) erfolgt in folgenden Schritten:

- 45 Minuten Argonionenbeschuss mit einer Ionenenergie von 1 keV und einer Kristalltemperatur von 700 K bei einem Argongasdruck von $2 \cdot 10^{-4}$ mbar.

- 20 Minuten Ausheilen der Oberfläche bei 1200 K zur Ordnung der Oberfläche und Wiederherstellung der richtigen Stöchiometrie.

Ein LEED-Bild der reinen NiAl(110)-Oberfläche ist in Abbildung 5.6 dargestellt.

Die Herstellung des Al₂O₃

Unmittelbar nach der Präparation der reinen NiAl(110)-Oberfläche wird diese 10 Minuten lang bei einem Sauerstoffdruck von 10^{-5} mbar und einer Kristalltemperatur von 500 K oxidiert. Der dann ungeordnete Oxidfilm wird durch 3-minütiges Ausheilen bei 1200 K geordnet. Das recht komplexe LEED-Bild des reinen geordneten Al₂O₃-Films ist in Abbildung 5.7 gezeigt, eine schematische Darstellung des Oxidfilms auf dem NiAl(110)-Kristall in Abbildung 5.8. Mittels Augerelektronenspektroskopie wurde der Film auf Kohlenstoffkontaminationen untersucht. Waren diese vorhanden, wurde die gesamte Präparation wiederholt.

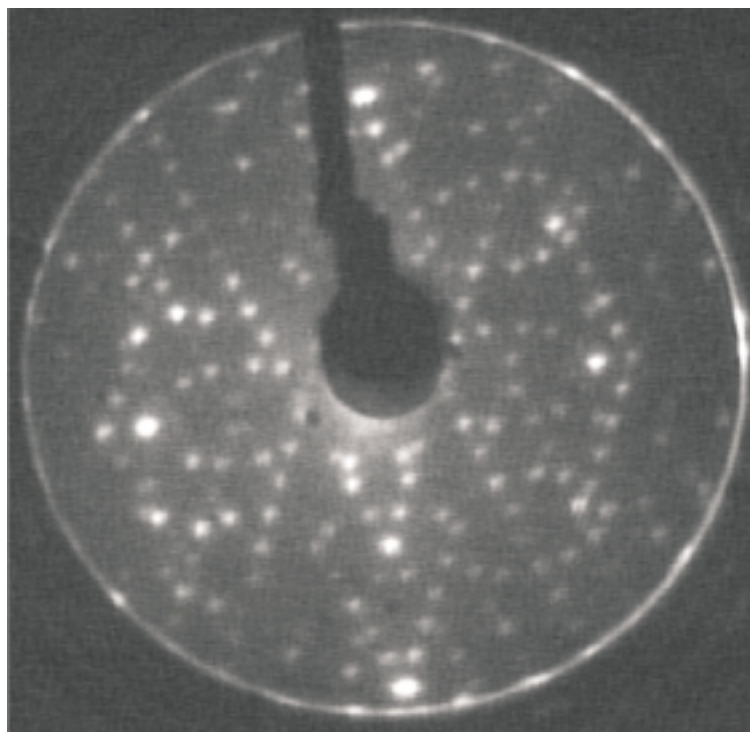


Abbildung 5.7: LEED-Bild der sauberen Al₂O₃-Oberfläche aufgenommen mit einer Elektronenenergie von 85 eV.

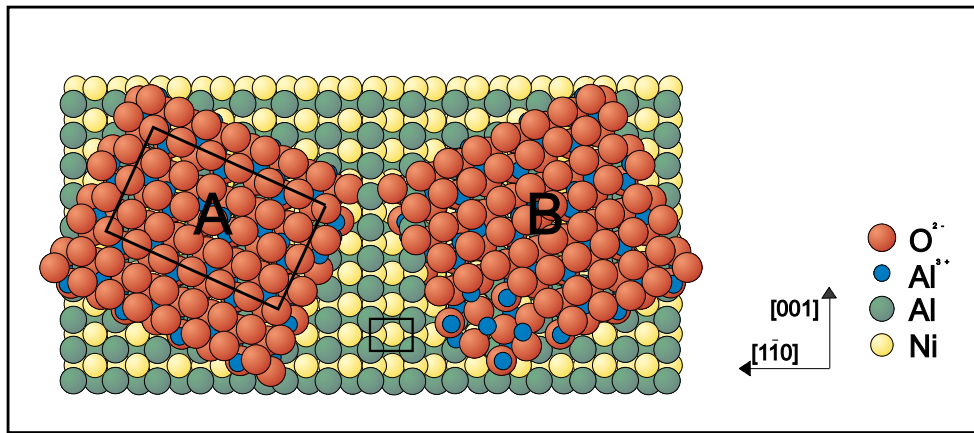


Abbildung 5.8: Schematische Darstellung der Al₂O₃ /NiAl-Oberfläche. Das Al₂O₃ ordnet sich in zwei Rotationsdomänen auf dem NiAl an. Eingezeichnet sind auch die Elementarzellen des Al₂O₃ und des NiAl (aus [20]).

Das Aufbringen der Pd-Partikel

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Präparationen von Pd-Partikeln auf das Al₂O₃ aufgebracht. Durch Variation der Menge des aufgetragenen Metalls und der Kristalltemperatur während des Aufbringens lässt sich die Größe der aufgetragenen Teilchen variieren. Eine genaue Beschreibung der Abhängigkeiten findet sich ebenfalls in [20, 21]. Bei den in dieser Arbeit vorgestellten Messungen wurde das Palladium mit einem Elektronenstrahlverdampferofen unter folgenden Bedingungen deponiert:

- Bei einer Kristalltemperatur von 90 K und einem Fluss von 2 Å/min wurden 4 Å Pd aufgebracht. Dies führt zu einer mittleren Partikelgröße von 3 nm, einer mittleren Teilchenzahl von 300 Atomen pro Partikel und einer Partikeldichte von $10^{13}/\text{cm}^2$.
- Bei einer Kristalltemperatur von 300 K und einem Fluss von 2 Å/min wurden 4 Å Pd aufgebracht. Dies führt zu einer mittleren Partikelgröße von 6 nm, einer mittleren Teilchenzahl von 3000 Atomen pro Partikel und einer Partikeldichte von $5 \cdot 10^{11}/\text{cm}^2$.

Als Ergebnis beider Präparationen erhält man Nanopartikel, deren Form und Struktur in SPA-LEED- [47], XPS- [48] und STM-Untersuchungen [49] bestimmt wurde. Für die Partikel mit einem mittleren Durchmesser von 6 nm ergibt sich eine Partikelform

eines halbierten Kuboktaeders in (111)-Orientierung. Dabei entsteht eine ausgedehnte (111)-Facette parallel zur Al_2O_3 -Unterlage und sowohl (111)- als auch (100)-Facetten an den Seiten des Partikels, wobei die (100)-Facetten einen weitaus geringeren Teil der Oberfläche ausmachen. Diese Geometrie entspricht exakt der erwarteten Gleichgewichtsgeometrie für deponierte Nanopartikel mit (111)-Orientierung [44]. Die Partikel mit einem mittleren Durchmesser von 3 nm sind dagegen weniger geordnet und besitzen eine defektreiche Oberfläche. Rastertunnelmikroskopbilder beider Präparationen sind in Abbildung 5.9 und Abbildung 5.10 gezeigt (entnommen aus [20]).

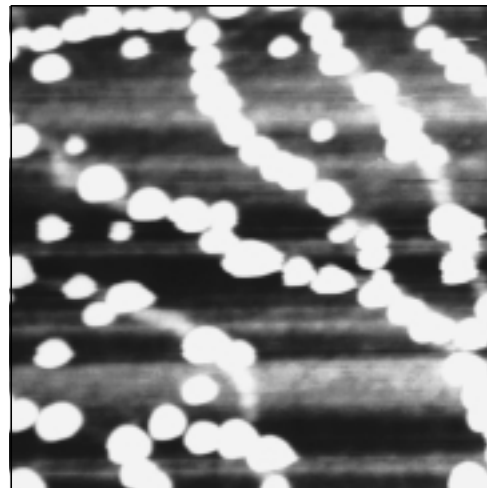
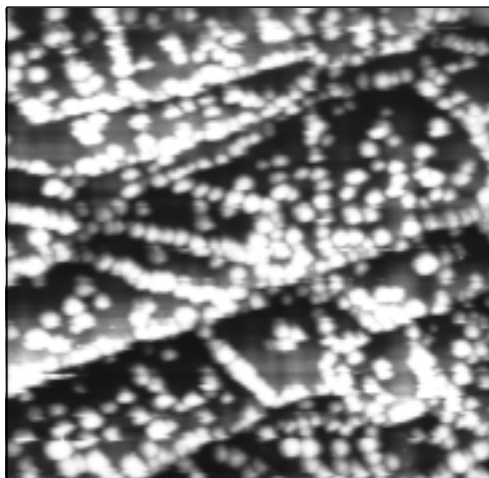


Abbildung 5.9: STM-Abbildung des $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(100)$ nach Pd-Deposition bei 90 K (CCT, ca. $700 \times 700 \text{ \AA}^2$, 1.6 V, 2.2 nA).

Abbildung 5.10: STM-Abbildung des $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(100)$ nach Pd-Deposition bei 300 K (CCT, ca. $480 \times 480 \text{ \AA}^2$, 7.3 V, 0.5 nA).

5.4 Die Reinheit der verwendeten Gase

Die Präparation aller vermessenen Proben findet im UHV bei einem Basisdruck von $2 \cdot 10^{-10}$ mbar statt. Dies ist notwendig, um eine ungewollte und undefinierte Adsorption von Gasmolekülen an den Probenkristallen zu verhindern. Werden zur Kristallpräparation oder während einer Messung Gase in die UHV-Kammer eingelassen, müssen diese eine hohe Reinheit besitzen, um weiterhin die undefinierte Einwirkung von Verunreinigungen auf die Probenoberfläche zu verhindern. So hat beispielsweise das zum Ionenbeschuss der Probe eingesetzte Argon eine Reinheit von 10^{-6} . Bei einem eingestellten Gasdruck von 10^{-4} mbar ergibt sich daher ein Partialdruck der Verunrei-

nigungen von 10^{-10} , was UHV-Niveau entspricht. CO dagegen lässt sich nur mit einer Reinheit von $4 \cdot 10^{-5}$ beschaffen. Bei Messungen mit CO-Drücken oberhalb von 10^{-5} mbar können Verunreinigungen daher eine signifikante Konzentration erreichen. Besonders kritisch wird dies bei Messungen im Bereich oberhalb von 10^{-2} mbar, da

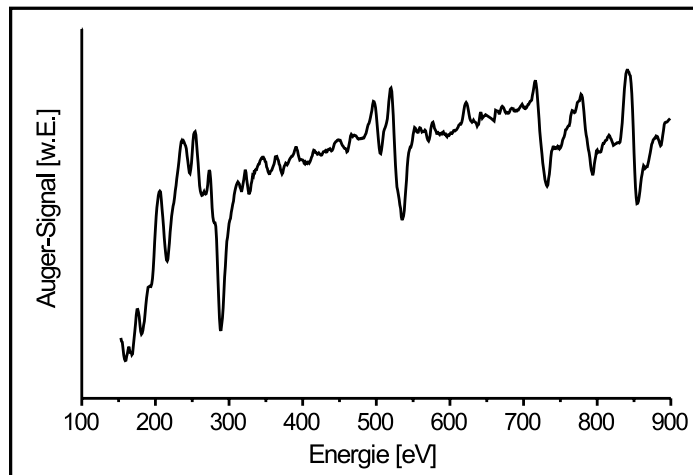


Abbildung 5.11: Augerelektronenspektrum des Pt(111)-Kristalls nach Hochdruckmessungen ohne die Verwendung einer Kühlfalle in der CO-Leitung. Deutlich sind die für Nickel charakteristischen Signale im Bereich zwischen 700 und 900 eV zu erkennen. Das Signal bei 520 eV stammt vom Sauerstoff des noch adsorbierten CO.

eine Konzentration der Verunreinigungen von $\sim 10^{-6}$ mbar eine Oberfläche innerhalb von Sekunden vollständig bedecken kann. Die größten Verunreinigungen im CO-Gas sind Nickelcarbonyle, die sich in der aus Edelstahl bestehenden Gasflasche durch Herauslösen von Nickelkontaminationen aus den Flaschenwänden bilden. Wurde der oben beschriebene Pt(111)-Kristall hohen Drücken des direkt aus der Gasflasche kommenden CO-Gases ausgesetzt, war bereits nach kurzer Zeit Nickel auf der Oberfläche des Kristalls im Augerelektronenspektrum, gezeigt in Abbildung 5.11, nachzuweisen. Um diese Kontamination zu verhindern, wurde zwischen die CO-Gasflasche und das Dosierventil der UHV-Kammer eine Kühlfalle eingebaut. Diese mit gefrorenem Ethanol gefüllte Kühlfalle konnte die Nickelcarbonyle vollständig aufhalten, wie das in Abbildung 5.12 dargestellte Augerelektronenspektrum, aufgenommen nach einer längeren Messung unter Hochdruckbedingungen, bestätigt. Dass nicht nur die Kontamination durch Carbonyle eine entscheidende Rolle spielen kann, haben die Messungen gezeigt, die in Abschnitt 7 beschrieben werden.

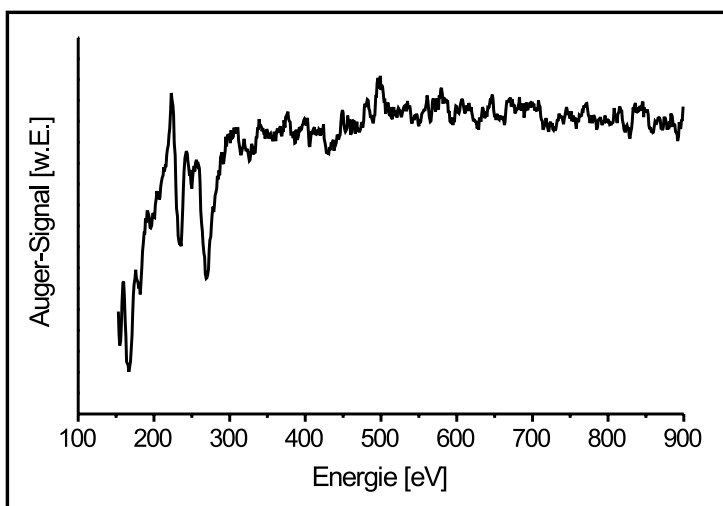


Abbildung 5.12: Augerelektronenspektrum des Pt(111)-Kristalls nach Hochdruckmessungen unter Verwendung einer Kühlfalle in der CO-Leitung. Es gibt keine Anzeichen für eine Kontamination mit Nickel.

5.5 Die Stabilität des CO auf den Probenoberflächen

Die SFG-Spektroskopie erfordert Laserpulse mit hohen Leistungsdichten. Es ist daher prinzipiell nicht auszuschliessen, dass das eingestrahlte Laserlicht zu einer Desorption des adsorbierten CO führt. Dabei sind zwei mögliche Desorptionspfade möglich:

- Bei der photoinduzierten Laserdesorption kann es durch optische Anregung von Metallelektronen und die Kopplung dieser Elektronen an elektronische Niveaus des Adsorbates zu einer Anregung des Adsorbates kommen. Dieses angeregte Adsorbat hat im Allgemeinen einen anderen Bindungsmechanismus an das Metall als ein Adsorbat im Grundzustand. Es kann daher durch die Anregung oder während der Abregung des Adsorbats zur Desorption kommen [24]. Auch eine direkte Anregung elektronischer Niveaus des Adsorbats durch das einfallende Licht ist möglich.

Die Energie, die zu einer solchen Anregung notwendig ist, liegt bei Metallen bzw. bei CO deutlich über der Photonenenergie der benutzten Laserpulse. Eine Anregung kann zudem nur über einen Mehrphotonenprozess erfolgen, z. B. ist für eine photoinduzierte CO-Desorption von Pt(001) bei einer Photonenenergie

von 6,4 eV ein Dreiphotonenprozess notwendig [24]. Der Wirkungsquerschnitt für solche Prozesse ist sehr klein, im Falle der hier verwendeten Photonenenergien ist er vernachlässigbar.

- Durch Aufwärmung des Metalls durch die eingestrahnten Laserpulse kann es zu thermischer Desorption des Adsorbats kommen. Zwar wurde während der Messungen keine makroskopische Temperaturerhöhung des Probenkristalls beobachtet¹, eine lokale Temperaturerhöhung im Fokus der Laserstrahlen ist damit aber nicht auszuschließen. Eine Abschätzung der Temperaturerhöhung im Fokus der Laserstrahlen lässt durch eine Lösung der Wärmetransportgleichung vornehmen. Ein allgemeiner Ansatz dieser Lösung findet sich zum Beispiel in [22]. Hier wurde diese Abschätzung anhand der in [23] veröffentlichten, für die bei den hier durchgeführten Experimenten vorhandene Situation anwendbare spezielle Lösung der Wärmetransportgleichung

$$\Delta T = \frac{(1 - R) \cdot P \cdot h\nu}{\pi \cdot K \cdot a} \quad (5.1)$$

mit der Wärmeleitfähigkeit K , dem Reflexionskoeffizienten R , der Laserpulsenergie $P \cdot h\nu$ und dem Radius des Fokus a vorgenommen. Für dem Experiment entsprechende Werte ($P = 6 \cdot 10^{17} \text{ Photonen/s}$, $R = 90 \%$, $\nu = 3.8 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$, $K \approx 100 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, $a = 1 \text{ mm}$) ergibt sich daraus eine Temperaturerhöhung von $\Delta T \approx 10^{-1} \text{ K}$, welche vernachlässigbar ist.

Um Desorptionseffekte, die nicht nur vom Laser sondern auch vom Transfer der Probe in die Messkammer herrühren können, sicher auszuschließen, wurden die folgenden Experimente gemacht. Auf einem Pt(111)-Kristall wurde jeweils eine definierte CO-Belegung eingestellt und sofort ein TPD-Spektrum aufgenommen. Die CO-Belegung wurde erneut auf den Kristall gebracht, die Probe wurde in die Messkammer transferiert, ein SFG-Spektrum gemessen, die Probe wieder in die Präparationskammer mit dem eingebauten Massenspektrometer zurückgefahren und ein weiteres TPD-Spektrum aufgenommen. Abbildung 5.13 zeigt die gemessenen TPD-Spektren für unterschiedliche CO-Belegungen jeweils mit und ohne zwischenzeitliche SFG-Messung. Im Rahmen der Messgenauigkeit sind die Spektren gleicher Belegung identisch, womit eine unerwünschte CO-Desorption ausgeschlossen werden kann.

¹Gemessen mit dem am Probenkristall angebrachten NiCr-Ni-Thermoelement.

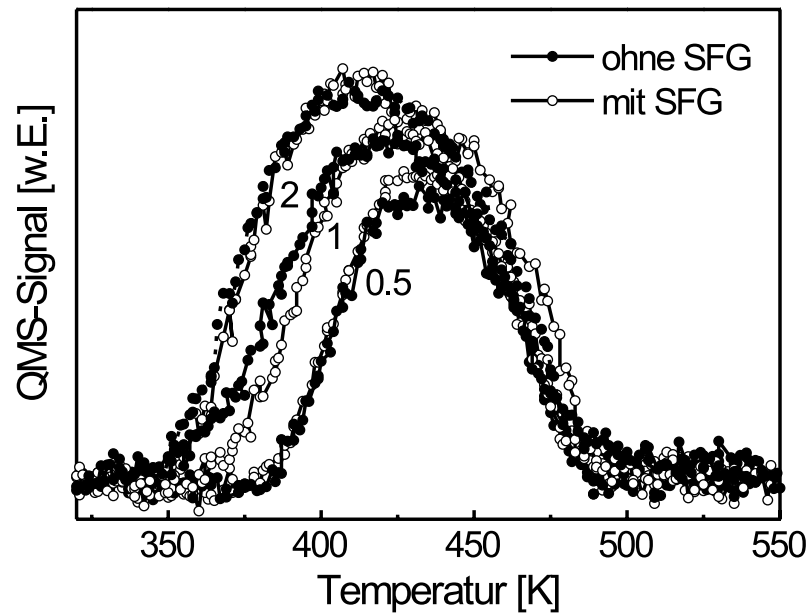


Abbildung 5.13: TPD-Spektren von unterschiedlichen CO-Belegungen (neben den jeweiligen Spektren angegeben in L) auf Pt(111) jeweils mit und ohne vorheriger Messung eines SFG-Spektrums bei einer Kristalltemperatur von 250 K. Im Rahmen der Messgenauigkeit ist keine laserinduzierte CO-Desorption von der Oberfläche zu erkennen.

