

Kapitel 6

Die Messungen an Ni(100)

Nach Beendigung des Aufbaus des gesamten SFG-Systems, sowie der UHV-Kammer und der Durchführung einiger Test- und Kalibrierungsmessungen wurde zunächst die CO-Adsorption auf Nickel(100) untersucht. Neben der Beantwortung weiter unten erläuteter wissenschaftlicher Fragen sollten diese Messungen dem Vergleich der Leistungsfähigkeit des installierten Systems mit Literaturdaten dienen.

Nickel wird als Katalysator unter anderem für die selektive Methanisierung eingesetzt und gehört daher zu den Materialien, denen in der Oberflächenforschung besondere Aufmerksamkeit geschenkt wird. Insbesondere die Adsorption von CO auf Nickel und die durch eine Oxid-Nickel-Grenzfläche induzierte Hydrierung einer C-O-Bindung wurde ausführlich untersucht [33, 62]. Trotz dieser großen Zahl von Untersuchungen, existieren weiterhin offene Fragen bezüglich der CO-Adsorption auf Nickel (eine Zusammenfassung dessen findet sich z. B. in [63]). Die Adsorption von CO auf Ni(100) kann an unterschiedlichen Adsorptionsplätzen erfolgen, insbesondere an einfach koordinierten Plätzen direkt oberhalb eines Nickeloberflächenatoms, im Folgenden mit *ontop* bezeichnet, und an zweifach koordinierten Plätzen oberhalb der Senke zwischen zwei direkt benachbarten Nickeloberflächenatomen, im Folgenden mit *bridge* bezeichnet. Beide Adsorptionsplätze sind schematisch in Abbildung 6.1 dargestellt. Diese Adsorptionsplätze werden abhängig von der Temperatur des Probenkristalls von CO belegt. Zum Verhältnis zwischen der Menge von *bridge*- und *ontop*-gebundenem CO bei Belegungen von $\Theta \leq 0.5$ ML gibt es in der Literatur widersprüchliche Angaben [64, 69]. Ibach et al. haben gezeigt, dass die Adsorption an die einzelnen Adsorptionsplätze bei konstanter Temperatur stark von der Gesamtbelegung der Oberfläche mit CO abhängt [69]. Bei CO-Belegungen von $\Theta \geq 0.5$ ML bildet sich eine komprimierte

CO-Lage auf der Oberfläche aus. Für die Struktur dieser Lage werden in der Literatur zwei Vorschläge angeboten. Zum Einen wird eine inkommensurate Überstruktur vorgeschlagen [70], zum Anderen eine Koinzidenzstruktur [73]. Rückschlüsse auf die vorhandene Struktur lassen sich, wie weiter unten beschrieben, aus der Linienbreite des SFG-Spektrums ziehen. Aufgrund des schnellen Auftretens von Kohlenstoffverunreinigungen auf dem Ni(100)-Kristall, der schnellen Dissoziation von CO auf Nickel und der zu erwartenden Bildung von sehr beweglichen Nickelcarbonylen bei höheren Temperaturen, wurden auf dieser Oberfläche keine Experimente bei hohen Drücken durchgeführt.

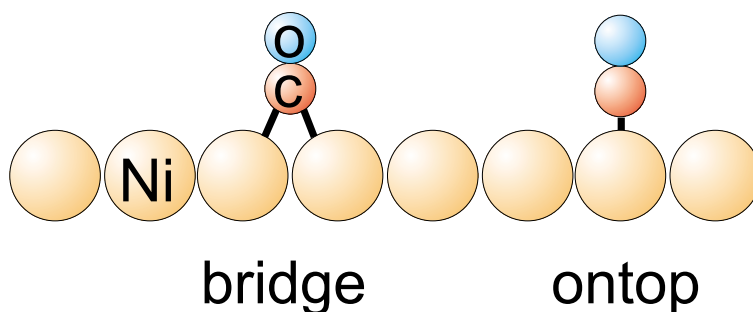


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung der Adsorptionsplätze von CO auf Ni(100).

6.1 TPD-Messungen

Nach der in Abschnitt 5.1 beschriebenen Präparation des Ni(100)-Kristalls wurden zur Kalibrierung der CO-Belegung zunächst TPD-Spektren gemessen. Abbildung 6.2 zeigt die TPD-Spektren für unterschiedliche Dosierungen von CO. Aus den Integralen der Spektren lassen sich, wie in Abschnitt 4.1 beschrieben, die relativen Belegungen berechnen. Der zur Berechnung dieser relativen Belegungen notwendige Wert der Sättigungsbelegung von CO auf Ni(100) beträgt $\Theta = 0.7$ ML [64]. In Abbildung 6.3 ist das Integral und damit die relative Belegung in Abhängigkeit der CO-Dosierung dargestellt. Bei einer CO-Bedeckung von $\Theta = 0.1$ ML werden ausschliesslich Adsorptionsplätze mit einer Desorptionstemperatur von 420 K besetzt. Mit einer Auswertung nach Redhead (siehe Abschnitt 4.1) ergibt sich die Adsorptionsenergie für diesen Zustand zu 1.15 eV. Bei höheren Bedeckungen wird dieser Zustand um 10 K zu niedrigeren Temperaturen hin verschoben, was auf eine repulsive Dipol-Dipol-Wechselwirkung der

CO-Moleküle zurückzuführen ist [65]. Belegungen von $\Theta > 0.25$ ML führen zur Ausbildung eines zusätzlichen Desorptionsmaximums bei einer Temperatur von 350 K. Bei Belegungen von $\Theta \leq 0.5$ ML wird eine im LEED-Bild beobachtbare wohlgeordnete $c(2 \times 2)$ -Struktur ausgebildet [70]. Wird die Belegung weiter gesteigert, formt sich ei-

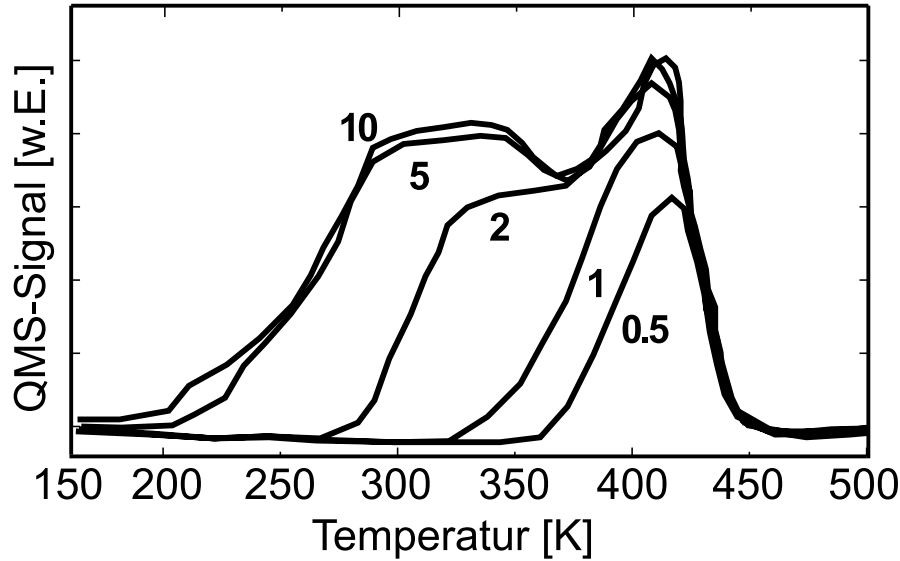


Abbildung 6.2: TPD-Spektren von der sauberen Ni(100)-Oberfläche. Die jeweilige CO-Dosierung in L ist angegeben.

ne komprimierte CO-Lage. Dieses Verhalten spiegelt sich in den TPD-Spektren durch Ausbildung eines weiteren Desorptionsmaximums bei 280 K wieder.

Während der TPD-Messungen stellte sich heraus, dass schon geringe Kohlenstoffkontaminationen zu einer Veränderung der TPD-Spektren führen. Das in Abbildung 6.4 gezeigte TPD-Spektrum wurde von einem derart kontaminierten Kristall gemessen. Es ist deutlich zu sehen, dass keinerlei Desorption oberhalb von 400 K mehr auftritt, der für diese Desorption verantwortliche Adsorptionsplatz also durch den Kohlenstoff blockiert ist. Die Desorptionsmaxima bei 280 K bzw. 350 K werden durch die Kontamination nicht beeinflusst. Da schon eine sehr geringe Kohlenstoffverunreinigung diesen Effekt hervorruft, kann dies möglicherweise als Ursache für die in der Literatur bestehende Diskrepanz bezüglich der Adsorptionsstruktur bei hohen Belegungen angesehen werden. Eine explizite Untersuchung der Beeinflussung der CO-Adsorptionseigenschaften durch Kohlenstoffkontaminationen ist in der Literatur nicht zu finden. Kohlenstoff wird an Ni(100)-Oberflächen in den vierfach koordinierten Mul-

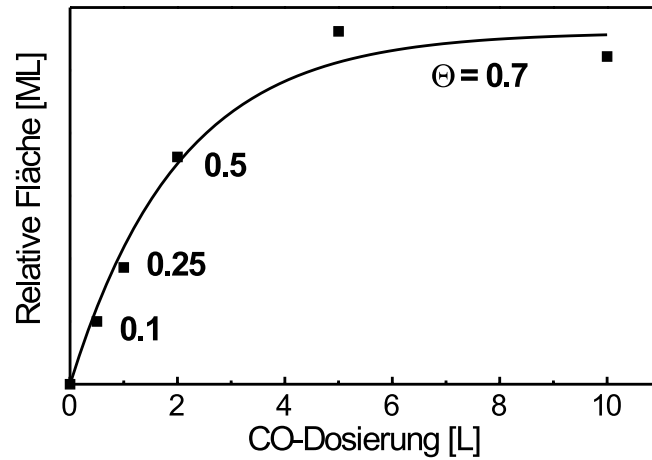


Abbildung 6.3: Abhängigkeit des Integrals des TPD-Spektrums von CO auf Ni(100) von der CO-Dosierung. Die Zahlen innerhalb des Graphs geben die relative Belegung der Oberfläche in ML an.

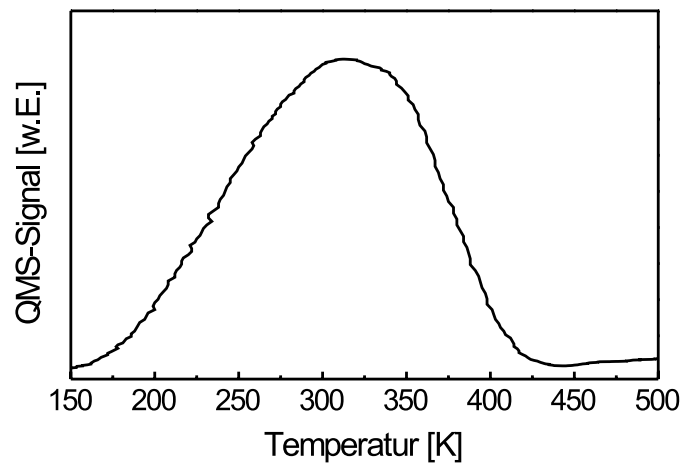


Abbildung 6.4: TPD-Spektrum einer mit Kohlenstoff kontaminierten Ni(100)-Oberfläche nach einer Dosierung von 10 L CO. Im Vergleich zu Abbildung 6.2 fehlt die Desorption oberhalb von 400 K.

denplätzen adsorbiert [71]. Dies trifft auch für Schwefel zu, dessen Adsorptionsverhalten und die Wechselwirkung von auf der Ni(100)-Oberfläche vorhandenem Schwefel auf das CO-Adsorptionsverhalten in [72] untersucht wurde. Das bei einer Schwefelbedeckung von 0.2 ML beobachtete CO-Adsorptionsverhalten weist starke Übereinstimmung mit den hier auf einer mit Kohlenstoff verunreinigten Oberfläche erhaltenen Ergebnissen auf. Im Rahmen der hier durchgeführten Messungen erwies sich die TPD-Spektroskopie, wie auch in [64] beschrieben, als die zuverlässigste Methode zur Überprüfung der Sauberkeit der Ni(100)-Oberfläche im Bezug auf Kohlenstoffverunreinigungen.

6.2 SFG-Messungen

6.2.1 Der nichtresonante Hintergrund

Die Zählrate des auf der reinen Ni(100)-Oberfläche gemessenen nichtresonanten Hintergrunds war etwa zweimal größer als der durch Streulicht und die Dunkelzählrate des Photomultipliers hervorgerufene statistische Hintergrund und war dabei über den gesamten vermessenen Energiebereich konstant. Die Zählraten der von den Schwingungsresonanzen des auf dem Ni(100)-Kristall adsorbierten CO stammenden SFG-Signale überstiegen den statistischen Hintergrund mindestens um den Faktor 10, typischerweise um einen Faktor 20 bis 100. Daher ist der Einfluss des nichtresonanten Hintergrunds sowohl auf die Linienform der SFG-Spektren als auch auf die Lage der Maxima vernachlässigbar.

6.2.2 Die SFG-Messungen von CO auf Ni(100)

In Abbildung 6.5 sind die SFG-Spektren von unterschiedlichen CO-Belegungen auf Ni(100), gemessen bei einer Kristalltemperatur von 100 K, dargestellt. Die Detektion von bridge-gebundenem CO, welches in EELS-Messungen unter gleichen Bedingungen stets zu sehen ist [76], war nicht möglich. Dies ist vermutlich auf die Kombination mehrerer Effekte zurückzuführen. Zum Ersten nimmt die Laserintensität bei Wellenlängen unter 2000 cm^{-1} aufgrund der Absorption des AGS-Mischkristalls (siehe Abschnitt 3.1.4) stark ab. Zweitens ist aus IRAS-Messungen bekannt, dass die Wirkungsquerschnitte für die Detektion von bridge-gebundenem CO mit infrarotem Licht

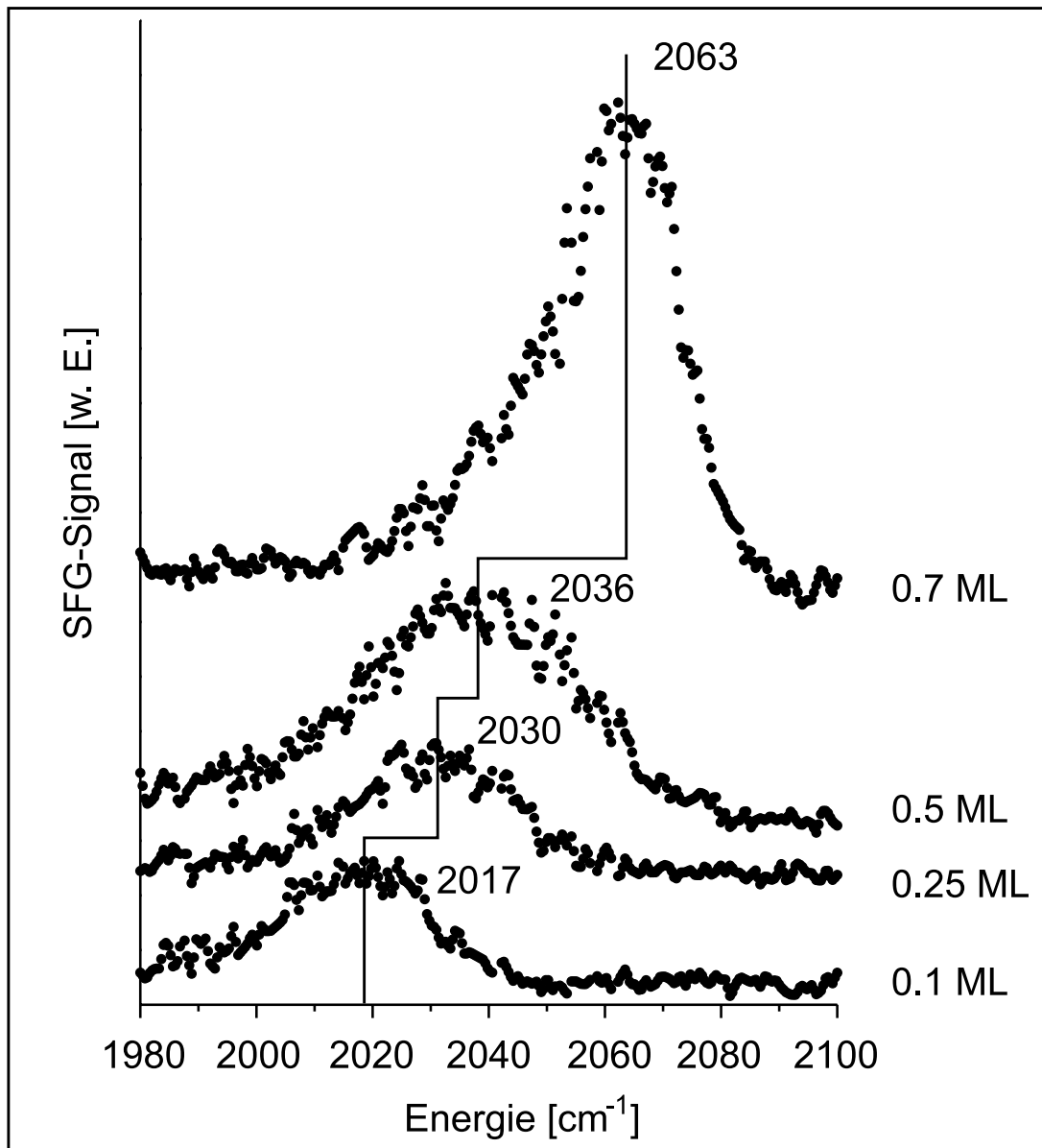


Abbildung 6.5: SFG-Spektren von CO auf Ni(100) bei unterschiedlichen Belegungen der Oberfläche gemessen bei einer Temperatur von 100 K.

kleiner sind als die für ontop-gebundenes CO [64]. Dieser Wirkungsquerschnitt leitet sich aus einer der SFG-Theorie äquivalenten Theorie her. Daher ist ein ähnliches Verhalten auch in SFG-Spektren zu erwarten. Darüber hinaus wurde allerdings auch in anderen SFG-Studien von auf Ni(100) adsorbiertem CO das Fehlen von bridge-Signalen beobachtet [59]. Bei SFG-Studien auf Ni(111)-Oberflächen ist dieser Effekt ebenfalls beobachtet worden [68]. Die weiteren Ausführungen konzentrieren sich auf das ontop-gebundene CO.

Nach der Bedeckung der Ni(100)-Oberfläche mit $\Theta = 0.1$ ML CO ist ein einzelnes Signalmaximum bei einer für die ontop-Adsorption von CO auf Metallen typischen Energie von 2017 cm^{-1} zu sehen. Das in den TPD-Spektren beobachtete Desorptionsmaximum bei 420 K ist daher dem ontop-gebundenen CO zuzuordnen, die anderen Desorptionsmaxima der entstehenden komprimierten Lage. Dieses wird unterstützt durch die Beobachtung, dass im Falle einer Kontamination der Oberfläche mit Kohlenstoff, in dem keinerlei thermische Desorption oberhalb von 400 K zu beobachten war, auch keinerlei SFG-Signal detektiert werden konnte. Die starke Wechselwirkung des in den vierfach koordinierten hollow-Plätzen¹ angelagerten Kohlenstoffs beeinflusst also die Bindungseigenschaften der Ni-Atome bezüglich der CO-Adsorption. Mit steigender CO-Bedeckung der Oberfläche verschiebt sich das SFG-Signalmaximum zu höheren Energien (2030 cm^{-1} bei $\Theta = 0.25$ ML, 2036 cm^{-1} bei $\Theta = 0.5$ ML, 2063 cm^{-1} bei $\Theta = 0.7$ ML), was auf die verstärkte repulsive Dipol-Dipol-Wechselwirkung der CO-Moleküle untereinander und der daraus resultierenden Schwächung der Bindung zur Unterlage zurückzuführen ist. Diese Beobachtung ist in sehr guter Übereinstimmung mit IRAS-, EELS- und SFG-Untersuchungen, die bei Bedeckungen unterhalb von $\Theta = 0.5$ ML CO durchgeführt wurden [59, 64, 76, 77, 78].

Bei CO-Belegungen von $\Theta > 0.5$ ML werden in IRA- und EEL-Spektren in der Literatur sehr breite Schwingungsbanden zwischen 2000 cm^{-1} und 2100 cm^{-1} gefunden [64, 76, 80]. Dies deutet darauf hin, dass definierte ontop-Adsorptionsplätze nicht mehr existieren. Als Erklärung dessen wurde eine Anordnung der CO-Moleküle in einer inkommensuraten Lage vorgeschlagen. Das in Abbildung 6.5 gezeigte SFG-Spektrum zeigt bei einer Sättigungsbelegung von $\Theta = 0.7$ ML dagegen ein scharfes Signalmaximum bei 2063 cm^{-1} . Ähnliche Ergebnisse wurden auch in EELS-Untersuchungen von Uvdal et al. [77], der bei Bedeckungen von $\Theta = 0.6$ ML sowohl ontop- als auch bridge-

¹Der englische Begriff "hollow" beschreibt die interatomaren Mulden der dichtgepackten Oberfläche.

gebundenes CO detektiert hat, und in FT-IRAS-Experimenten von Grossmann et al. [69] erzielt. Dies bestätigt ein von Biberian und van Hove vorgeschlagenes Modell [73], das eine Koinzidenzstruktur der komprimierten CO-Lage mit definierten ontop- und bridge-Adsorptionsplätzen annimmt.

6.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

Mit dem System CO/Ni(100) wurden im Rahmen dieser Arbeit die ersten SFG-Spektren gemessen und damit die Funktion des gesamten SFG-Spektrometers gezeigt. Alle erhaltenen Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit IRAS-, EELS- und SFG-Messungen in der Literatur. Mit dem SFG-Spektrometer konnte auf Ni(100) ein von der CO-Bedeckung abhängendes Signal des ontop-gebundenen CO detektiert werden. Bridge-gebundenes CO wurde nicht nachgewiesen. Der Grund dafür ist nicht entgültig zu klären, scheint aber prinzipiellen Ursprungs zu sein, da dieses Ergebnis in unterschiedlichen SFG-Messungen erhalten wurde, und tendenziell durch IRAS-Resultate unterstützt wird. Das ontop-gebundene CO kann eindeutig einem Desorptionssignal im TPD-Spektrum bei einer Temperatur von 420 K zugeordnet werden, was einer Bindungsenergie des CO auf Nickel von 1.15 eV entspricht. Die Energie der C-O-Schwingung verändert sich bei höherer Bedeckung hin zu höheren Energiewerten, dies ist auf die Abschwächung der CO-Bindung an das Nickelsubstrat aufgrund einer repulsiven Dipol-Dipol-Wechselwirkung der CO-Moleküle untereinander zurückzuführen. Bei einer Sättigungsbedeckung von $\Theta = 0.7$ ML ist auf der Oberfläche eine komprimierte CO-Lage ausgebildet. Die bei dieser Bedeckung beobachtete scharfe Struktur des SFG-Signals der ontop-gebundenen Spezies unterstützt das Modell einer Koinzidenzstruktur dieser Lage. Bereits bei geringen Verunreinigungen der Ni(100)-Oberfläche mit Kohlenstoff kann weder ein SFG-Signal noch eine thermische Desorption von CO oberhalb einer Temperatur von 400 K detektiert werden. Alle hier dargestellten Ergebnisse sind in [81] veröffentlicht.