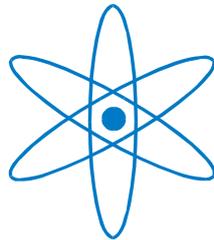


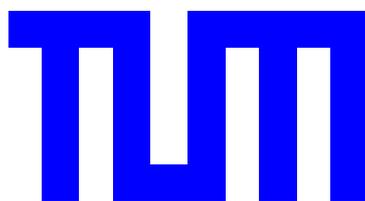
PHYSIK-DEPARTMENT



Adsorption von CO und O<sub>2</sub>  
auf Pt/Ru(001) Bimetalloberflächen

Andreas Schlapka

Dissertation



TECHNISCHE UNIVERSITÄT  
MÜNCHEN



Technische Universität München  
Fakultät für Physik, Lehrstuhl E20

# **Adsorption von CO und O<sub>2</sub> auf Pt/Ru(001) Bimetalloberflächen**

**Andreas Schlapka**

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Physik der Technischen  
Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

**Doktors der Naturwissenschaften**

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ. Prof. Dr. A. Groß  
Prüfer der Dissertation: 1. Univ. Prof. Dr. P. Jakob, Philipps-Universität Marburg  
2. Univ. Prof. Dr. U. Stimming

Die Dissertation wurde am 29.05.2002 bei der Technischen Universität  
München eingereicht und durch die Fakultät für Physik am 30.10.2002  
angenommen.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>9</b>
<b>2</b>	<b>Experimentelles</b>	<b>15</b>
2.1	Apparatur . . . . .	15
2.2	Thermo-Desorptionsspektroskopie (TPD) . . . . .	17
2.3	Infrarot Spektroskopie (IRAS) . . . . .	19
2.3.1	Aufbau . . . . .	20
2.3.2	Physikalische Grundlagen . . . . .	23
<b>3</b>	<b>Kohlenmonoxid auf Pt/Ru(001)</b>	<b>29</b>
3.1	CO auf Ru(001) . . . . .	29
3.2	CO auf Pt(111) . . . . .	32
3.3	Kleine Pt Bedeckungen . . . . .	34
3.3.1	Einführung . . . . .	34
3.3.2	Pt Atome und Dimere . . . . .	34
3.3.3	Clusterbildung . . . . .	39
3.4	Mittlere Pt Bedeckungen . . . . .	46
3.4.1	Einführung . . . . .	46
3.4.2	Inselbildung . . . . .	46
3.4.3	Bindungsenergie von CO an Pt Inseln . . . . .	54
3.4.4	PtRu Legierung . . . . .	61
3.5	Monolage Pt auf Ru(001) . . . . .	66
3.5.1	Einführung . . . . .	66
3.5.2	Herstellung . . . . .	66
3.5.3	TPD: CO auf der ersten Pt Lage . . . . .	67
3.5.4	IRAS: CO auf der ersten Pt Lage . . . . .	70
3.6	Multilagen Pt auf Ru(001) . . . . .	76
3.6.1	Einführung . . . . .	76

3.6.2	TPD: CO auf Pt Multilagen . . . . .	76
3.6.3	IRAS: CO auf Pt Multilagen . . . . .	82
<b>4</b>	<b>Sauerstoff auf Pt/Ru(001)</b>	<b>93</b>
4.1	O <sub>2</sub> auf Ru(001) . . . . .	93
4.2	O <sub>2</sub> auf Pt(111) . . . . .	95
4.3	O <sub>2</sub> auf Pt Mono- und Multilagen . . . . .	98
4.3.1	Einführung . . . . .	98
4.3.2	Physisorption . . . . .	98
4.3.3	Chemisorption . . . . .	102
<b>5</b>	<b>Diskussion</b>	<b>111</b>
5.1	Einführung . . . . .	111
5.2	Molekül-Metall Bindung . . . . .	111
5.2.1	Blyholder Modell . . . . .	111
5.2.2	Hammer-Nørskov Modell . . . . .	114
5.3	CO auf Pt/Ru(001) . . . . .	116
5.4	O <sub>2</sub> auf Pt/Ru(001) . . . . .	124
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Schluss</b>	<b>131</b>
6.1	Zielsetzung und Experiment . . . . .	131
6.2	Struktur der Pt/Ru(001) Oberfläche . . . . .	132
6.3	Chemische Eigenschaften von Pt/Ru(001) . . . . .	132
6.4	Auswirkungen auf die Brennstoffzelle . . . . .	136
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>138</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>157</b>

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Schematische Darstellung der Direktmethanol-Brennstoffzelle	10
2.1	Schematische Darstellung der IRAS Geometrie . . . . .	21
3.1	IRAS: CO auf Pt Monomeren/Dimeren auf Ru(001) . . . . .	35
3.2	IRAS: CO auf Pt Dimeren und Clustern auf Ru(001) . . . . .	40
3.3	Koordination von Pt Atomen in kleinen Inseln . . . . .	43
3.4	STM: Pt/Ru(001) bei 220- 800 K . . . . .	47
3.5	IRAS: Pt/Ru(001) bei 80- 800 K . . . . .	49
3.6	Stufentypen an Pt Inseln: A- und B-Stufen . . . . .	52
3.7	IRAS: Relative IR Intensität, Veränderung der Pt Inseln . . . . .	53
3.8	IRAS: CO/Pt/Ru(001), Temperserie T = 80- 500 K . . . . .	55
3.9	IRAS: Integrierte Intensität, Übergang von rauen zu glatten Stufen . . . . .	58
3.10	TPD: CO auf $\Theta_{Pt}=0.4$ ML auf Ru(001) im Vergleich mit Ru(001) und Pt(111) . . . . .	60
3.11	IRAS: Übergang von Pt Inseln auf Ru(001) zur PtRu Oberflächenlegierung . . . . .	62
3.12	TPD: CO auf dem Ru(001) Substrat und auf der PtRu Oberflächenlegierung . . . . .	63
3.13	IRAS: CO Mode auf Ru(001) bei Veränderung der Pt Inseln	64
3.14	TPD: CO Sättigungsbedeckung auf 0.5- 1.1 ML Pt auf Ru(001)	68
3.15	IRAS: Steigende CO Bedeckung auf 0.9 ML Pt auf Ru(001)	71
3.16	IRAS: Externe CO Mode auf Ru(001) und Pt/Ru(001) . . . . .	72
3.17	IRAS: Linear und Brücken-CO Pt/Ru(001) . . . . .	74
3.18	TPD: CO auf 1.1- 10 ML Pt auf Ru(001) . . . . .	77
3.19	TPD: CO auf Pt/Ru(001); halbe maximale Abklingrate . . . . .	80

3.20	IRAS: Interne Mode kleiner CO Bedeckungen bei zunehmender Pt Schichtdicke . . . . .	83
3.21	IRAS: Interne Mode von CO Sättigungsbedeckungen bei zunehmender Pt Schichtdicke . . . . .	85
3.22	IRAS: IR Spektren gegen die Temperatur aufgetragen . . . . .	86
3.23	IRAS: Integrierte IR Intensität, Desorption von CO . . . . .	88
3.24	IRAS: Ableitung der integrierte IR Intensität, Desorption von CO . . . . .	89
3.25	IRAS: Externe CO Mode auf bis zu 10 ML Pt auf Ru(001) . . . . .	91
4.1	Eindimensionale potentielle Energie bei der Sauerstoff Adsorption . . . . .	96
4.2	IRAS: Physisorbierter Sauerstoff auf einer Pt Lage auf Ru(001). . . . .	99
4.3	TPD: O <sub>2</sub> Desorption von Pt auf Ru(001). . . . .	101
4.4	IRAS: Physisorbierter Sauerstoff auf zwei Lagen Pt auf Ru(001). . . . .	102
4.5	IRAS: Chemisorbierter Sauerstoff auf zwei Lagen Pt auf Ru(001). . . . .	104
4.6	Integrierte IR Absorption in Abhängigkeit der O <sub>2</sub> Dosis für Pt Schichtdicken von 1.4 ML bis 10 ML. . . . .	105
4.7	Anfangshaftefaktor S <sub>0</sub> von O <sub>2</sub> Molekülen für bis zu 10 ML Pt auf Ru(001) und Pt(111). . . . .	106
4.8	IRAS: Atomarer Sauerstoff auf 10 ML Pt auf Ru(001) . . . . .	108
5.1	Darstellung der $\pi$ Wechselwirkung von CO mit Pt . . . . .	112
5.2	Darstellung der $\sigma$ Wechselwirkung von CO mit Pt . . . . .	113
5.3	Veränderung des d - Bandschwerpunktes nach Hammer und Nørskov . . . . .	115
5.4	Desorptionstemperaturen von CO im Vergleich mit der Position des d - Bandes . . . . .	117
5.5	IRAS: Linienposition der internen und externen CO Schwingung über der Pt Schichtdicke. . . . .	119
5.6	Adsorptionsenergie von 'superoxo' O <sub>2</sub> auf Pt/Ru(001) aus DFT124 . . . . .	126
5.7	Schematische Darstellung des Adsorptionspotenzials für molekularen Sauerstoff . . . . .	126
5.8	Bindungsenergie von atomarem Sauerstoff auf Pt/Ru(001) aus DFT . . . . .	128

# Tabellenverzeichnis

3.1	Vergleich der IR Frequenzen und Intensitäten von CO Pt Atomen und Dimeren. . . . .	39
5.1	Desorptionstmpemperatur versus externe Schwingungsfrequenz für CO auf Ru(001) . . . . .	121
5.2	Kraftkonstanten der CO Schwingung auf Pt/Ru(001) und Pt(111) . . . . .	123
6.1	Zusammenfassung der IR Frequenzen von CO auf Pt/Ru(001)	134



# Kapitel 1

## Einleitung

Die konventionelle Verbrennung kohlenstoffreicher Brennstoffe wie Öl, Kohle und Erdgas bereitet unserer Zivilisation wachsende Probleme. Der weltweite Verbrauch verursacht eine starke Abhängigkeit von den wenigen Produzenten, die durch die begrenzten Vorräte weiter zunehmen wird. Die Verbrennungsprodukte stellen eine große Belastung für die Umwelt dar, die entstehenden Mengen von Kohlendioxid fördern den Treibhauseffekt der Atmosphäre. Das trotz Abgaskatalysatoren entstehende Kohlenmonoxid und die Stickoxide sind für den Menschen toxisch. Einen Ausweg könnte die Brennstoffzelle als saubere und effiziente Energiequelle liefern.

Im Auto beispielsweise wandelt der Verbrennungsmotor die chemische Energie des Kraftstoffs durch Explosion kontrolliert in Wärmeenergie und anschließend durch den Kolben in mechanische Arbeit um. Dieser Prozess läuft nicht sehr effizient ab. Im Gegensatz dazu wird in der Brennstoffzelle die chemische Energie direkt in elektrische Energie umgesetzt, die einen PKW mit Hilfe eines Elektromotors antreibt. Dabei ist der Wirkungsgrad erheblich höher als bei der Verbrennung.

Der ideale Kraftstoff für Brennstoffzellen ist elementarer Wasserstoff, der völlig schadstofffrei mit Luftsauerstoff zu Wasser umgewandelt wird. Die flächendeckende Versorgung mit Wasserstoff erfordert jedoch eine kostspielige und langwierige Umstellung. In der Übergangsphase könnten daher fossile Brennstoffe genutzt werden, die durch die bereits bestehende Infrastruktur an Tankstellen, Raffinerien und Transportsystemen kurzfristig zur Verfügung stehen. Der Vorteil von Brennstoffzellen liegt auch bei der Verwendung herkömmlicher Brennstoffe im hohen Wirkungsgrad, der zu geringerem Kraftstoffverbrauch und reduzierten Emissionen führt.

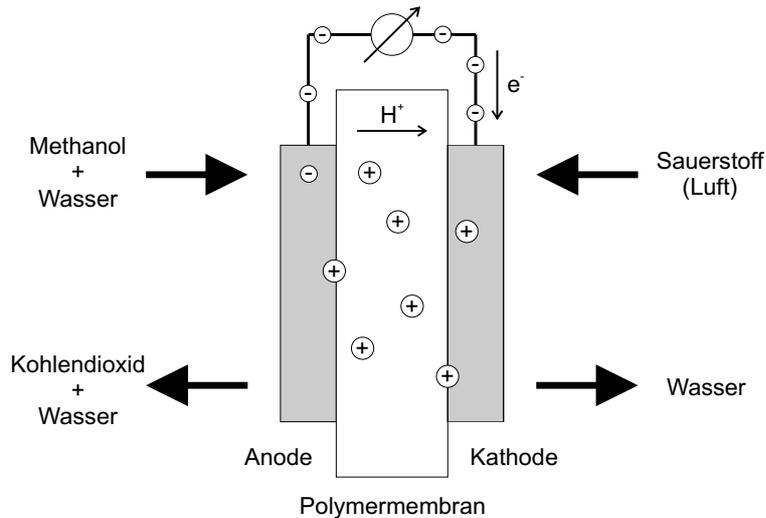


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung der Direktmethanol-Brennstoffzelle. Protonen ( $H^+$ ) und Elektronen werden auf der Anodenoberfläche vom Methanol ( $CH_3OH$ ) abgespalten. Die Protonen gelangen durch die Polymermembran an die Kathode, dort reagieren sie mit Sauerstoff zu Wasser. Die dazu nötigen Elektronen fließen über einen Verbraucher von der Anode zur Kathode, der die entstehende Energie in Form von elektrischem Strom nutzt.

Als alternativer Energieträger, der wasserstoffreicher und zugleich kohlenstoffärmer als Benzin ist, kommt Methanol ( $CH_3OH$ , auch Methylalkohol genannt) in Frage. Es wird bereits im großen Maßstab industriell aus Erdgas hergestellt. In Zukunft kann es auch regenerativ aus Biomasse gewonnen werden. Die bei der Erzeugung verwendeten Pflanzen entziehen der Atmosphäre durch Photosynthese die gleiche Menge  $CO_2$ , die beim Verbrennen frei wird. Ein solcher geschlossener Kreislauf führt zu keiner zusätzlichen Belastung der Umwelt mit dem Treibhausgas Kohlendioxid. Da Methanol flüssig ist, kann es wie Benzin gelagert und transportiert werden.

Für die mit Methanol betriebene Brennstoffzelle existieren zur Zeit zwei Konzepte: Es kann in einem Reformier zersetzt werden, wobei das benötigte Wasserstoffgas abgespalten wird. In der eigentlichen Brennstoffzelle wird der Wasserstoff an der Anode ionisiert und in Form von Protonen durch eine Membran zur Kathode transportiert. Diese Separator-Membran trennt den Bereich der Anode von der Kathode gasdicht, lässt jedoch Protonen

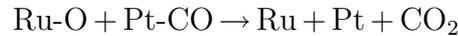
passieren. Sie reagieren an der Kathode mit Sauerstoff zu Wasser. Dabei werden Elektronen aufgenommen, so dass zwischen Anode und Kathode eine Potentialdifferenz entsteht. Die bei der Reaktion frei werdende Energie kann daher als elektrischer Strom zwischen Anode und Kathode genutzt werden. Eine andere Möglichkeit ist die Direktmethanol-Brennstoffzelle (Abbildung 1.1), in der die Aufspaltung des Methanols auf der Anodenoberfläche erfolgt. In beiden Fällen entsteht zusätzlich zu dem erwünschten Wasserstoff als Nebenprodukt Kohlenmonoxid (CO). Für die Anode wird Platin auf Grund seiner hohen katalytischen Aktivität bei der Methanol- und Wasserstoff-Adsorption und Dissoziation verwendet.



Kleine Mengen von CO auf der Anoden-Oberfläche reduzieren jedoch ihren Wirkungsgrad erheblich, weshalb von einer 'Vergiftung' gesprochen wird. Dagegen hilft Wärme, denn schon bei 150°C (etwa 420 K) lösen sich die CO Moleküle von der Oberfläche und geben sie wieder für die katalytischen Reaktionen frei. Problematisch sind solche Temperaturen jedoch für das flüssige Methanol und für die verwendete Polymermembran zwischen Anode und Kathode. Methanol hat seinen Siedepunkt unter Normalbedingungen bei 64.5°C. In der Polymermembran sind Wassermoleküle eingelagert, die den Protonen-Transport übernehmen. Bei 100°C verdampfen sie, die Membran wird zum Isolator und die Brennstoffzelle funktioniert nicht mehr. Bei höherem Betriebsdruck steigt der Siedepunkt von Wasser und Methanol, die Temperatur könnte in den CO-toleranten Bereich erhöht werden. Eine solche Hochdruck-Brennstoffzelle ist zum einen sehr aufwendig, zum anderen müssen neue Membran-Materialien entwickelt werden, die selbst bei hohem Druck und hoher Temperatur nur für Protonen durchlässig sind [1].

Eine alternative Lösung stellen CO-tolerante Anoden-Oberflächen dar. Um die katalytische Aktivität von Platin weiter zu nutzen, werden seit einiger Zeit Legierungen untersucht. Als besonders erfolgreich hat sich die Kombination von Platin mit Ruthenium erwiesen [2, 3]. Solche Bimetall-oberflächen nehmen bei gleichen Bedingungen weniger CO auf als Platin [4, 5]. Eine mögliche Interpretation liefert der bifunktionale Mechanismus, der ursprünglich von Watanabe und Motoo vorgeschlagen wurde [2, 6]. Dabei wird CO auf den Pt Atomen in der Oberfläche mit Sauerstoff zu CO<sub>2</sub> oxidiert, das schwächer gebunden ist und sich bei Raumtemperatur von

den Pt Atomen löst. Die Ru Atome spalten Wasserstoff von den Wassermolekülen ab und liefern die entstehenden Sauerstoffatome für die CO Oxidation auf Platin.



Für diesen Mechanismus werden die Eigenschaften für Platin und Ruthenium Atome der reinen Oberflächen herangezogen. In der Legierung können sich diese jedoch auf Grund der Umgebung stark verändert haben. Eine genauere Untersuchung der Oberfläche und ihrer Eigenschaften gestaltet sich schwierig, da für Elektroden poröses Material mit möglichst großer Oberfläche gewählt wird. Zudem wird die Brennstoffzelle in einem Gemisch aus Wasser und Methanol betrieben, das ein Hindernis für einige oberflächensensitive Methoden darstellt oder deren Auflösung einschränkt. So konnte CO und CO<sub>2</sub> auf der Anode spektroskopisch nachgewiesen werden, jedoch ohne die Bindung an Platin oder Ruthenium zu unterscheiden [4, 5, 7, 8].

Um diese Schwierigkeiten zu vermeiden und möglichst gut kontrollierbare Bedingungen zu erzeugen, geht man in der Oberflächenphysik zu Modellsystemen über. Dabei kommen Einkristallproben unter Ultra-Hochvakuum (UHV) zum Einsatz, die gezielt präpariert und untersucht werden können, ohne während dieser Zeit Verunreinigungen ausgesetzt zu sein.

In dieser Arbeit wurde ein Ruthenium Einkristall mit Platin bedampft, um die Oberfläche einer Platin-Ruthenium Anode zu simulieren. Durch Variation der Proben temperatur konnte Platin entweder in Form von einzelnen Atomen, zwei dimensional Inseln oder geschlossenen Lagen auf der Rutheniumoberfläche präpariert werden. Durch Temperaturen über 1000 K wurden Pt-Ru Oberflächenlegierungen erzeugt [9].

Für die Brennstoffzelle sind vor allem die chemischen Eigenschaften der Oberfläche von Bedeutung, die jedoch eng mit der geometrischen Konfiguration verknüpft sind. Um Zwischenprodukte der Methanol Reduktion zu vermeiden, wird CO direkt auf die Oberfläche gebracht, man spricht von Adsorption. Aus dem gleichen Grund wird Sauerstoff als O<sub>2</sub> angeboten und nicht von H<sub>2</sub>O Molekülen abgespalten, wie im Rahmen des bifunktionalen Mechanismus vorgeschlagen wurde. Die Adsorption von CO und O<sub>2</sub> auf Platin bzw. Ruthenium ist in der Vergangenheit bereits umfassend untersucht worden. Aus dem Vergleich bekannter Daten mit den Messungen

dieser Arbeit an der Bimetall-Oberfläche werden umfangreiche Informationen zum einen über die geometrische Struktur und zum anderen über die chemischen Eigenschaften der Oberfläche gewonnen.

Zur Untersuchung der lokalen Bindung wird hierfür die Infrarot Spektroskopie (siehe Abschnitt 2.3) eingesetzt. Sie erlaubt Moleküle und Atome auf der Oberfläche bestimmten Plätzen zuzuordnen und Veränderungen in Abhängigkeit von Parametern wie der Temperatur oder der adsorbierten Menge zu verfolgen. Die Bindungsenergie, also die Stärke der Bindung, lässt sich gezielt mit der thermischen Desorptionsspektroskopie (siehe Abschnitt 2.2) untersuchen. Unterstützt wurden die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit durch STM Bilder (engl., scanning tunneling microscopy) des selben Systems von U. Käsberger. Die Aussagen über die Bindungsenergie von Sauerstoff konnten durch ab initio Rechnungen von M. Lischka und A. Groß bestätigt werden (siehe Kapitel 5).

Zunächst werden die experimentellen Techniken und deren physikalischen Grundlagen in Kapitel 2 beschrieben. Im Weiteren wird in Kapitel 3 auf die CO Adsorption eingegangen. Dabei werden zuerst die bekannten Eigenschaften von CO auf Ruthenium bzw. Platin Oberflächen zusammengefasst. Anschließend werden die geometrischen und chemischen Besonderheiten von kleinen Mengen bis zu einigen Lagen Platin auf der Ruthenium Oberfläche mit Hilfe von CO untersucht. Mit dem Einfluss der Platin Schichtdicke auf die Sauerstoffzustände befasst sich Kapitel 4. Darin wird ebenfalls zuerst der Forschungsstand von Sauerstoff auf Ruthenium bzw. Platin beschrieben und danach die Messungen der Adsorption von Sauerstoff auf der Bimetall-Schicht analysiert. Die Ergebnisse von Kohlenmonoxid und Sauerstoff werden in Zusammenhang mit theoretischen Überlegungen und Rechnungen in Kapitel 5 diskutiert. Kapitel 6 gibt einen Überblick der Ergebnisse und zeigt die daraus resultierenden Schlussfolgerung für die Brennstoffzelle auf.



# Kapitel 2

## Experimentelles

### 2.1 Apparatur

Alle Messungen dieser Arbeit wurden an einer speziell für IR Spektroskopie optimierten Vakuumapparatur durchgeführt. Sie wurde von P. Jakob und A. Schiffer entwickelt und aufgebaut. Im Folgenden werden sowohl die Möglichkeiten der Oberflächen-Manipulation, als auch der Oberflächen-Charakterisierung dieser Anlage kurz beschrieben; eine ausführliche Dokumentation findet sich in [10].

Die Ultra-Hochvakuum-Kammer (UHV) besteht aus zwei miteinander verbundenen zylinderförmigen Edelstahlgehäusen. Über einen Manipulator kann die zu untersuchende Probe von außen durch beide Kammer-teile manövriert werden. Dafür stehen zwei Drehflansche und drei Linear-verschübe (x-y-z) zur Verfügung. Um in der Kammer einen Druck von  $3 \cdot 10^{-11}$  mbar zu erreichen, sind eine Turbomolekularpumpe (Fa. Leybold, 345 l/s) und eine Ionengetterpumpe (Fa. Varian, 230 l/s) ununterbrochen im Betrieb. Zusätzlich sind zwei Titansublimationspumpen integriert, um den Wasserstoff-Partialdruck zu reduzieren.

Die Probe besteht aus einem Ruthenium (Ru) Einkristall in Form einer Kreisscheibe mit einer Dicke von 2 mm und 8 mm Durchmesser. Ihre Oberfläche wurde mit Hilfe einer Laue-Kamera in (001)-Richtung orientiert ( $\pm 0.2^\circ$ ) und mit Diamantpaste poliert. Auf dem Manipulator ist der Kristall an Tantaldrähten befestigt, die einerseits das Heizen der Probe durch hohe elektrische Ströme (bis 40 A) ermöglichen und andererseits einen guten Wärmekontakt zum kühlbaren Silberkryostaten im Manipulator gewährleisten. Zur Temperaturmessung wurde ein Thermoelement an die

Probe punktgeschweißt, dessen Schmelzpunkt die erreichbare Temperatur auf 1570 K beschränkt. Durch Kühlen des Kryostaten mit flüssigem Helium oder Stickstoff wird eine Endtemperatur von 30 K bzw. 80 K erzielt.

Zum Reinigen der Probe wird sie mit  $\text{Ar}^+$ -Ionen aus einer Sputterkanone (Fa. Omicron) beschossen und anschließend durch Heizen und Sauerstoffadsorption behandelt [11]. Zur Probenpräparation können durch eine Dosierleitung mit Hilfe eines Mikrokapillardosers Gase (z. B. Ar, CO,  $\text{O}_2$  der Fa. Messer-Griesheim, Reinheit  $> 99.997$  Vol. %) auf die Oberfläche des Ru Kristalls gebracht werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Anlage um einen Elektronen-Stoß-Metallverdampfer (Fa. Omicron) erweitert. Dieser ermöglicht, die Spitze eines Stabes aus Metall (Platin, Fa. Goodfellow, Reinheit  $> 99.99$  %) durch den Beschuss mit beschleunigten Elektronen (1.0 keV) zu heizen. Die dabei abdampfenden Metallatome schlagen sich anschließend entweder an den gekühlten Wänden des Verdampfers nieder oder gelangen durch eine Blende auf die Probe. Die Rate wird kontinuierlich durch einen Flussmonitor überwacht und auf einen konstanten Wert geregelt. Um auf der Probe eine definierte Menge deponieren zu können, befindet sich vor der Blende ein Verschluss, der eine zeitlich begrenzte Deposition bei vorher eingestellter, konstanter Rate erlaubt.

Für die Charakterisierung der Probe stehen in dieser Anlage eine Reihe von experimentellen Methoden zur Verfügung. Die IR Spektroskopie und Thermo-Desorptionsspektroskopie werden in den zwei folgenden Abschnitten genauer behandelt.

Daneben kann mit LEED (engl. low energy electron diffraction) durch Beugung langsamer Elektronen ( $E < 300$  eV) die Ordnung der Oberfläche untersucht werden [12]. Diese Methode ist sehr sensitiv auf strukturelle Details von Oberflächen, da die Eindringtiefe in den Festkörper für langsame Elektronen klein ( $\sim 5$  Å) und die Wellenlänge der Elektronen vergleichbar mit dem Gitterabstand der Atome in der Oberfläche ist. Das entstehende Beugungsbild wird auf einem Fluoreszenzschirm dargestellt. Es erlaubt Rückschlüsse auf die laterale Periodizität von Adsorbat und Substrat.

Des Weiteren ist die Apparatur mit einem Kelvin-Schwinger zur Austrittsarbemessung ausgestattet. Mit der Schwingkondensatormethode [13] wird die Energie bestimmt, die einem Elektron zugefügt werden muss, um den Festkörper zu verlassen. Durch adsorbierte Atome oder Moleküle ändert sich im Allgemeinen die Austrittsarbeit in charakteristischer Weise, wodurch

das Erreichen bestimmter Überstrukturen, wie z. B. die  $O(2 \times 2)/Ru(001)$  bei der Wasserstofftitration [14], bestimmt werden kann.

Zur Analyse der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche und der direkt darunter liegenden Atomlagen kann die Photoelektronenspektroskopie (XPS, engl. x-ray photoelectron spectroscopy) eingesetzt werden [15]. Dafür wird die Probe mit der  $K\alpha$ -Strahlung ( $\hbar\omega = 1486.6$  eV) einer Röntgenröhre (Al Anode, Fa. Fisons) beleuchtet. Durch den äußeren Photoeffekt entstehen Elektronen, die den Festkörper mit folgender kinetischer Energie ( $E_{kin}$ ) verlassen:

$$E_{kin} = \hbar\omega - E_b$$

Die kinetische Energie der Elektronen wird mit einem sphärischen  $150^\circ$ -Analysator (Fa. Fisons) bestimmt und durch Channeltrons nachgewiesen. Die daraus gewonnene Bindungsenergie  $E_b$  der Elektronen ist element-spezifisch, so dass der Vergleich mit bekannten Spektren eine qualitative und quantitative Analyse der chemischen Zusammensetzung oberflächen-naher Schichten erlaubt.

## 2.2 Thermo-Desorptionsspektroskopie (TPD)

Adsorbate können in den meisten Fällen durch Erhöhung der Temperatur von der Oberfläche abgelöst und in die Gasphase überführt werden. Dabei handelt es sich um thermische Desorption. In der TPD Spektroskopie (engl. temperature-programmed desorption) wird die Probe mit einer konstanten Rate  $\beta = dT/dt$  geheizt und gleichzeitig der Partialdruck der desorbierenden Teilchen selektiv mit einem Quadrupolmassenspektrometer gemessen [16, 17]. Um ausschließlich Teilchen zu erfassen, die direkt von der Probe desorbieren, ist das Massenspektrometer mit einer Feulner-Kappe versehen [18]. Zur Darstellung der Ergebnisse wird die Desorptionsrate ( $R = dN/dt$ ) als Funktion der Proben temperatur aufgetragen. Wenn alle Teilchen die Oberfläche verlassen haben, ergibt das Integral über die Desorptionsrate die ursprüngliche Bedeckung:

$$N_{ges} = \int_{t_0}^{t_1} \frac{dN}{dt} dt = \frac{1}{\beta} \int_{T_0}^{T_1} R dT$$

Die Bedeckung wird üblicherweise nicht als Anzahl der Teilchen  $N$ , sondern als relative Bedeckung  $\Theta$  in Monolagen (ML) angegeben, wobei 1 ML einem adsorbierten Atom oder Molekül pro Substratatom der Oberfläche entspricht. Für die Desorptionsrate wird im Allgemeinen die Einheit ML/s verwendet.

Die Änderung der Desorptionsrate wird in Abhängigkeit von der Temperatur durch die Arrhenius oder Polanyi-Wigner Gleichung beschrieben:

$$R = -\frac{d\Theta}{dt} = \nu_0^{(m)} \Theta^m \cdot \exp\left(-\frac{E_b}{kT}\right)$$

Dabei ist  $\nu_0$  der Vorfaktor,  $E_b$  die Aktivierungsenergie und  $m$  die Desorptionsordnung. Für viele Adsorbat-Substrat Kombinationen hängt jedoch der Vorfaktor  $\nu_0$  von der Temperatur  $T$  und die Aktivierungsenergie  $E_b$  von der Bedeckung  $\Theta$  ab, so dass sich die Auswertung auf kleine Temperatur- und Bedeckungsänderungen beschränkt. In der Anstiegsflanken-Analyse wird der Logarithmus der Desorptionsrate  $R$  als Funktion der inversen Temperatur  $1/T$  aufgetragen [11]. Aus der Steigung der Anstiegsflanke erhält man die Aktivierungsenergie  $E_b$  und aus dem Achsenabschnitt der Regressionsgeraden den Vorfaktor  $\nu_0$ .

Die Desorptionsordnung  $m$  gibt die Abhängigkeit der Rate von der Bedeckung wieder, die sich jedoch nicht in allen Fällen eindeutig festlegen lässt. Der Vorfaktor  $\nu_0$  ist in der Auswertung oft ebenfalls mit großer Unsicherheit behaftet, weshalb die absolute Aktivierungsenergie nicht immer eindeutig bestimmbar ist. Für ein Adsorbat auf einer sich nur wenig ändernden Oberfläche (z. B. CO auf Pt Lagen verschiedener Dicke auf Ru(001)) kann der Vorfaktor  $\nu_0$  und die Desorptionsordnung  $m$  als konstant angenommen werden. Die Desorptionsrate  $R(T)$  einer solchen Oberfläche ändert sich ausschließlich in Abhängigkeit der Aktivierungsenergie  $E_b$ . Für eine bestimmte Rate  $R$  ist der Quotient  $E_b/kT$  konstant, die Desorptionstemperatur  $T$  ist demnach proportional zu Aktivierungsenergie  $E_b$ . Diese Art der semi-quantitativen Auswertung wurde für die vorliegende Arbeit verwendet, da sie qualitative Aussagen über die relative Änderung der Aktivierungsenergie erlaubt und die Schwächen der Anstiegsflanken-Analyse umgeht. Bei großen Adsorbat Bedeckungen verändern laterale Wechselwirkungen in der Schicht die Bindungsenergie. Um den Einfluss verschiedener Oberflächen auf ein bestimmtes Adsorbat zu untersuchen vergleicht man daher die Desorption im Limit kleiner Bedeckung, da hier der Abstand zwischen den Teilchen groß

und damit die Wechselwirkung vernachlässigbar klein wird. Als Maß für die Bindungsenergie wird in dieser Arbeit die abfallende Flanke der Desorption verwendet. Es wird die Temperatur der halben maximalen Desorptionsrate an der abfallenden Flanke, analog zur Halbwertsbreite, bestimmt. Sie ist auch bei der Überlagerung der Desorption verschiedener, lokal unterschiedlicher Bereiche, wie z. B. Pt in der ersten Lage bei gleichzeitig freien Ru(001) Flächen, mit ausreichender Genauigkeit bestimmbar.

## 2.3 Infrarot Spektroskopie (IRAS)

Eine leistungsfähige Methode zur Untersuchung von Oberflächen ist die Infrarot (IR) Spektroskopie. Da ein großer Teil der Ergebnisse dieser Arbeit mit ihrer Hilfe gewonnen wurde, wird im folgenden Abschnitt genauer auf die verwendeten Grundlagen eingegangen.

Eine effektive Möglichkeit chemische Bindungen zu untersuchen ist die Schwingungsspektroskopie. In der klassischen Mechanik ist ein zweiatomiges Molekül modellhaft durch die beiden Massen der Atome und durch eine Feder zwischen ihnen beschrieben. Durch Energiezufuhr  $E$  lässt sich ein solches System beliebig anregen. Quantenmechanisch ergeben sich jedoch für ein harmonisches Wechselwirkungspotenzial äquidistante Energiezustände. Hier können nur diskrete Energiebeträge mit einem Vielfachen von  $E = \hbar\omega$  aufgenommen oder abgegeben werden. Für Moleküle liegen diese Übergänge im Bereich von wenigen bis einigen hundert meV und können mit Licht, Elektronen oder Atomen angeregt werden.

Die Bindung eines Teilchens an eine Oberfläche entspricht vereinfacht einem zwei-atomigen Molekül mit harmonischem Potenzial. Die Anregung der Übergänge dieser Bindung kann durch Absorption von Licht im infraroten Frequenzbereich erfolgen. Wird die Oberfläche mit weißem Licht bestrahlt und der transmittierte oder reflektierte Anteil spektroskopiert, so ist die Intensität für bestimmte Frequenzen reduziert. Diese entsprechen der von den Bindungen aufgenommenen Schwingungsenergie. Sind einzelne Atome auf der Oberfläche adsorbiert, handelt es sich um die Schwingungen des Atoms senkrecht und parallel zur Oberfläche, wobei bei molekularen Adsorbaten interne Schwingungen und 'frustrierte' Rotationen (infolge der Substratbindung verhinderte Rotation) hinzu kommen.

Da die Bindung eines Atoms oder Moleküls von Parametern wie den Oberflächenatomen, der Bindungsgeometrie und der Struktur der Ober-

fläche abhängt und die daraus resultierende Schwingungsfrequenz genau bestimmbar ist, können vielfältige Aspekte der Oberflächenphysik durch Schwingungsspektroskopie untersucht werden.

Eine Möglichkeit ist die Streuung niederenergetischer Elektronen EELS (engl. electron energy loss spectroscopy), die über einen weiten Energiebereich (10-1000 meV) sehr sensitiv ist, jedoch nur eine vergleichsweise niedrige Auflösung erreicht. Der Einsatz von He-Streuung beschränkt sich bei hoher Auflösung durch die thermische Energie der He Atome ( $E \simeq 50$  meV) auf niederenergetische Schwingungen. Die IR Spektroskopie bietet über einen großen Energiebereich (40-600 meV) sehr gute Auflösung und ist gegen Störungen wie beispielsweise Druck, elektrische oder magnetische Felder unempfindlich. Hier gibt es die Konvention, Energien in Wellenzahlen, Einheit  $\text{cm}^{-1}$ , anzugeben ( $E = h c \nu$ ,  $E [\text{eV}] = 1.24 \cdot 10^{-4} \cdot \nu [\text{cm}^{-1}]$ ).

### 2.3.1 Aufbau

Der Aufbau eines IR Experimentes hängt von dem Material der Probe ab. Halbleiter sind für infrarotes Licht transparent; sie können in Transmission oder in Mehrfachreflexion an der Innenseite des Substrats untersucht werden. Auf metallischen Proben, wie sie in dieser Arbeit verwendet wurden, wird die reflektierte IR Strahlung detektiert. Diese Art der IR Spektroskopie wird als IRAS (engl. infrared reflection absorption spectroscopy) bezeichnet, sie ist in Abbildung 2.1 dargestellt.

Bei dem eingesetzten Gerät handelt es sich um ein kommerzielles Fourier-Transform Spektrometer (Fa. Bruker). Es kann mit Hilfe eines Verschiebemechanismus' am Vakuumsystem angebracht werden, so dass sich die Probe in einer speziellen IR Zelle unter UHV im Probenraum des Spektrometers befindet. Das infrarote Licht tritt durch ein Kaliumbromid (KBr) Fenster in die UHV Kammer ein, wird an der Probenoberfläche reflektiert und gelangt durch ein weiteres KBr Fenster zurück in das Spektrometer. Dabei ist der gesamte Strahlengang evakuiert, um störende Absorptionen durch  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$  zu vermeiden.

Als IR Quelle dient eine Globar genannte SiC Wendel, die durch Stromfluß geheizt ( $T \approx 1400$  K) und mit einer geregelten Kühlung thermisch stabilisiert wird. Bei den Messungen kamen je nach untersuchtem Frequenzbereich zwei verschiedene Detektoren zum Einsatz. Es handelt sich dabei um Halbleiterelemente, in denen durch die einfallenden Photonen freie Ladungs-

träger erzeugt werden. Die zunehmende Leitfähigkeit wird als Spannungsabfall bei konstantem Bias-Strom gemessen. Für Frequenzen im Bereich der internen CO Schwingung ( $\sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ ) wurde ein mit flüssigem Stickstoff gekühlter HgCdTe-Detektor (Fa. Graseby Infrared) verwendet. Dieser hat seine maximale Empfindlichkeit bei  $700 \text{ cm}^{-1}$  und erreicht in Kombination mit der Globarquelle bei  $2000 \text{ cm}^{-1}$  die größte Sensitivität. Unterhalb von  $600 \text{ cm}^{-1}$  sinkt das Signal jedoch stark ab, so dass sich die tiefer liegenden Schwingungen von CO oder O gegen die Metalloberfläche nicht mehr nachweisen lassen. Um den Frequenzbereich nach unten zu erweitern, stand ein zweiter Detektor (Fa. Infrared Laboratories) zur Verfügung. Dieser hat ein mit flüssigem Helium gekühltes, mit Bor dotiertes Silizium Detektorelement, das Frequenzen im Bereich von  $330 \text{ cm}^{-1}$  bis  $3000 \text{ cm}^{-1}$  erfasst. Die optischen Elemente im Strahlengang sind jedoch nur oberhalb von  $\sim 390 \text{ cm}^{-1}$  transparent, wodurch das Frequenzspektrum zwischen  $390 \text{ cm}^{-1}$  und etwa  $4500 \text{ cm}^{-1}$  mit dieser Anlage experimentell zugänglich ist.

Die beschriebene Kombination aus IR Quelle und Detektor ermöglicht auf diese Art noch keine spektrale Auflösung. Hierfür wurde im Spektrometer mit der Fourier-Transform Meßtechnik gearbeitet. Dabei handelt es sich um ein Michelson-Interferometer mit einem festen und einem beweg-

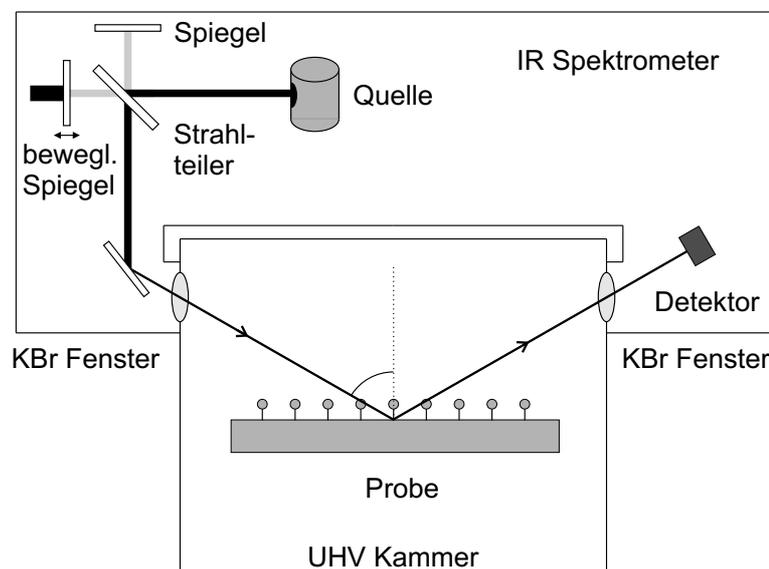


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Reflexionsgeometrie für die IR Spektroskopie von metallischen Proben.

lichen Spiegel. Der bewegliche Spiegel ist auf einem Luftkissen gelagert und wird mit einem Motor in Strahlrichtung verschoben. Der Strahlteiler besteht aus einem KBr Substrat, auf das eine halb durchlässige Germanium (Ge) Schicht aufgedampft ist.

Ein Teil des infraroten Lichtes wird von dem Strahlteiler durchgelassen, am beweglichen Spiegel reflektiert und erneut vom Strahlteiler, aber diesmal in Richtung der Probe, umgelenkt. Der andere Teil des Lichts gelangt vom Strahlteiler auf den festen Spiegel und wird von dort in Richtung der Probe zurückgeworfen. Sind die optische Wege gleich lang, interferieren beide Anteile konstruktiv. Da sich einer der Spiegel bewegt, ergibt sich ein Unterschied in der Weglänge  $\Delta x$ , der für die Wellenzahl  $\nu = 1/(2\Delta x)$  zu destruktiver Interferenz führt. Für das gesamte Spektrum an infrarotem Licht ergibt sich:

$$I(\Delta x) = \int I(\nu) \cos(2\pi\nu\Delta x) d\nu$$

Die Position  $x$  des beweglichen Spiegels wird mit einem He-Ne Laser bestimmt und die Intensität  $I$  von einem der beiden Halbleiter Detektoren erfasst. Daraus ergibt sich die Funktion  $I(\Delta x)$ , die als Interferogramm bezeichnet wird. Durch die Fourier-Transformation wird aus ihr das IR Spektrum  $I(\nu)$  gewonnen. Es besteht aus der Intensität der Global Quelle, gefaltet mit der Sensitivität des Detektors. In diesem Spektrum sind Absorptionen durch adsorbierte Atome oder Moleküle auf der Probenoberfläche in der Regel schwer zu erkennen, da sie im Bereich von 0.01 % bis zu einigen Prozent liegen. In dieser Arbeit werden daher die relativen Änderungen der Intensität durch Adsorbate in der Reflektanz  $R$  dargestellt.

$$R = \frac{I_a(\nu)}{I_r(\nu)}$$

Dafür wird zuerst ein Spektrum der Probe ohne Adsorbat, die so genannte Referenz  $I_r(\nu)$ , aufgenommen. Anschließend wird die Probe präpariert und ein erneutes Spektrum  $I_a(\nu)$  gemessen. In der Reflektanz  $R$  sind ausschließlich die Änderungen zwischen  $I_r(\nu)$  und  $I_a(\nu)$  zu sehen, die durch das Adsorbat hervorgerufen werden.

Die Auflösung der Spektren hängt von der Anzahl der im Interferogramm durchlaufenen Modulationsperioden ab. Je größer die maximale Spiegelauslenkung  $\Delta x_{max}$  ist, desto schärfer werden die Spektren. Es gilt:

$$\delta\nu = \frac{1}{2\Delta x_{max}}$$

Für diese Arbeit wurden, entsprechend der Linienbreite des untersuchten Systems, entweder  $4 \text{ cm}^{-1}$  oder  $2 \text{ cm}^{-1}$  Auflösung gewählt. Da sich der Spiegel immer mit konstanter Geschwindigkeit (Aufnahmefrequenz der Datenpunkte  $60 \text{ kHz}$  bzw.  $100 \text{ kHz}$ ) bewegt, steigt die Messzeit proportional zur verbesserten Auflösung. Um ein Spektrum aufzunehmen, wurden viele Spiegeldurchläufe aufaddiert (typisch zwischen  $1000$  und  $5000$  so genannter Scans), da sich das Signal-Rausch Verhältnis  $S/N$  proportional zur Wurzel aus der Messzeit  $t$  verbessert.

$$\frac{S}{N} = \sqrt{t}$$

Für eine typisches Spektrum dieser Arbeit ergibt sich bei  $1000$  Scans und einer Auflösung von  $2 \text{ cm}^{-1}$  ein Signal-Rausch Verhältnis von  $14000:1$  im Bereich der internen CO Schwingung bei etwa  $2000 \text{ cm}^{-1}$ . Kleine CO Mengen ( $0.01 \text{ ML}$ ) führen auf einer Pt Lage auf Ru(001) zu einem Peak, der das Rauschen um das 40-fache übersteigt. In diesem Fall kann die Peakposition mit einer Genauigkeit von  $\pm 0.1 \text{ cm}^{-1}$  bestimmt werden. Wird eine solche Oberfläche erneut präpariert, lassen sich die Peakpositionen mit Abweichungen kleiner als  $0.5 \text{ cm}^{-1}$  reproduzieren. Unterschiede ergeben sich aus kleinen Schwankungen in der Mengenbestimmung der Pt Deposition und der CO Adsorption.

## 2.3.2 Physikalische Grundlagen

### Oberflächenauswahlregeln

Um mit IR Licht die Schwingung eines Teilchens auf der Oberfläche anregen zu können, muss die elektrische Feldstärke mit dem dynamischen Dipolmoment des Adsorbats wechselwirken. Die Wahrscheinlichkeit und damit die Intensität  $I$  eines Übergangs von einem Anfangszustand  $|i\rangle$  in einen Endzustand  $\langle f|$  ergibt sich in der Störungstheorie zu

$$I \propto |\langle f | \mathbf{E} \cdot \boldsymbol{\mu} | i \rangle|^2 \delta(\omega_0 - \omega)$$

mit dem Vektor des elektrischen Feldes  $\mathbf{E}$ , dem dynamischen Dipolmoment  $\boldsymbol{\mu}$  und der Schwingungsfrequenz  $\omega_0$ . Aus dieser Gleichung sieht

man, dass für  $\mathbf{E}$  parallel zum dynamischen Dipolmoment  $\boldsymbol{\mu}$  die Absorption maximal wird. Bei der Reflektion an Metallen wird der Anteil des elektrischen Feldes parallel zur Oberfläche größtenteils abgeschirmt. Die Komponente senkrecht zur Oberfläche bleibt erhalten und verdoppelt nahezu seine Intensität bei streifendem Einfall [19]. Dass nur Schwingungen mit einem Dipolmoment senkrecht zur Oberfläche angeregt werden können, wird als Oberflächenauswahlregel bezeichnet. Für Metalloberflächen wie Platin oder Ruthenium ergibt sich ein maximales elektrisches Feld an der Oberfläche bei einem Winkel  $\alpha$  zwischen  $80^\circ$  und  $90^\circ$ , je nach Wellenzahl der anzuregenden Schwingung von etwa  $400\text{ cm}^{-1}$  bis  $2100\text{ cm}^{-1}$ . Im verwendeten Experiment ist der Einfallswinkel auf etwa  $85^\circ$  eingestellt. Außerdem wird durch einen Polarisationsfilter nur der Anteil des IR Lichts senkrecht zur Oberfläche (p-polarisiert) zur Spektroskopie verwendet, um den Detektor nicht durch Licht zu sättigen, das nach der Oberflächenauswahlregel keine Schwingungen anregen kann. Nach der Bose-Einstein Statistik ist nur der Grundzustand  $|i\rangle = |0\rangle$  besetzt, solange  $kT \ll \hbar\omega$  ist. Für den ersten angeregten Zustand ergibt sich bei einer Frequenz von  $2000\text{ cm}^{-1}$  (typisch für die interne Schwingung von CO auf Metallen) und bei Raumtemperatur eine Besetzungswahrscheinlichkeit von  $10^{-5}$ . Daher wird in der IR Spektroskopie ausschließlich die Anregung aus dem Grundzustand  $|0\rangle$  angenommen.

### Schwingungsfrequenz

Die Schwingungsfrequenz ist ein Maß für die Änderung der gesamten Energie des Systems als Funktion der Auslenkung um die Gleichgewichtsposition. Sie ist nicht zwingend proportional zur Dissoziations- oder Bindungsenergie, auch wenn ein Zusammenhang in vielen Systemen besteht. Für die Analyse von Schwingungsfrequenzen wird im folgenden vom Gasphasenwert eines Moleküls ausgegangen und sukzessive die verschiedenen Einflüsse der Oberfläche und benachbarter Moleküle diskutiert. Als Beispiel dient hierfür die Adsorption von CO auf einer Metalloberfläche.

CO hat in der Gasphase eine Schwingungsfrequenz von  $2143\text{ cm}^{-1}$  [20], die sich durch Adsorption auf  $1650\text{ cm}^{-1}$  bis  $2140\text{ cm}^{-1}$  verringert [21]. Betrachtet man adsorbiertes CO in einem einfachen mechanischen Modell, so kann die CO-Substrat Bindung durch eine zusätzliche Feder dargestellt werden. Die Kopplung der internen C-O Schwingung mit der externen M-CO Schwingung (Metallatom M) führt zu einem Anstieg der CO Frequenz. Diese

Blauverschiebung beträgt auf Pt oder Ru etwa  $50 \text{ cm}^{-1}$  [10, 22], sie wird als mechanische Renormalisierung bezeichnet.

Neben der mechanischen Wechselwirkung mit dem Substrat gibt es eine Linienverschiebung durch die Kopplung des dynamischen Dipols mit seinem Bildipol in der Metalloberfläche. Der Screening-Effekt verringert die Frequenz für CO auf Übergangsmetallen um etwa  $50 \text{ cm}^{-1}$  [23]. Diese beiden Effekte heben sich in der Summe nahezu auf, für die Frequenzverschiebung bis  $1650 \text{ cm}^{-1}$  müssen daher noch weitere Einflüsse eine Rolle spielen. Dabei handelt es sich um die elektronische Wechselwirkung des Moleküls mit dem Metall. In einem auf Blyholder zurückgehenden Modell [24] wird von einem Übergang von Elektronen aus dem  $5\sigma$ -Orbital, dem höchsten gefüllten Orbital des CO Moleküls auf die Metalloberfläche und einer Rückdonation in das  $2\pi^*$ -Orbital, dem tiefsten unbesetzten Orbital, ausgegangen. Dieser Austausch von Elektronen bildet die chemische Bindung zwischen dem Metall und dem CO Molekül. Da das zuvor unbesetzte  $2\pi^*$ -Orbital anti-bindend ist, wird die intramolekulare Bindung geschwächt und die interne CO Schwingungsfrequenz sinkt. Dieses Modell gibt zwar eine Tendenz wieder, ist aber für detaillierte Untersuchungen zu stark vereinfacht, da die Hybridisierung der Moleküle mit den Metall Orbitalen nicht berücksichtigt wird. Die aktuellen Weiterentwicklungen dieses Modells werden in Kapitel 5.2 behandelt.

Bei den voran gegangenen Überlegungen war immer nur von der Wechselwirkung eines einzelnen Moleküls mit der Oberfläche die Rede. Experimentell wird jedoch immer eine endliche Bedeckung untersucht, wobei die laterale Wechselwirkung der Moleküle untereinander zu berücksichtigen ist. Dabei ist zwischen substratvermittelten Effekten und direkter Kopplung zu unterscheiden. Durch die Adsorption von Atomen und Molekülen steigt oder sinkt die Dichte der Elektronen an der Metalloberfläche, wie aus dem Blyholder Modell ersichtlich ist. Die dadurch hervorgerufene Änderung der Bindungsenergie nennt sich chemische Verschiebung. Sie tritt in homogenen, wie auch in inhomogenen Systemen auf. Für CO auf Übergangsmetallen wird jedoch der größte Teil der bedeckungsabhängigen Linienverschiebung von der dynamischen Dipolkopplung verursacht, die für senkrecht stehende Moleküle mit der folgenden Formel beschrieben wird [25, 26].

$$\nu = \nu_0 \sqrt{1 + \frac{\alpha_v \Theta U_0}{1 + \alpha_e \Theta U_0}}$$

Dabei ist  $U_0$  die Gittersumme,  $\Theta$  die Bedeckung,  $\alpha_v$  und  $\alpha_e$  die vibra-

torische und elektronische Polarisierbarkeit. Die dynamische Dipolkopplung beschränkt sich auf homogene Systeme. Experimentell lassen sich die Beiträge der Dipolkopplung und der chemischen Verschiebung durch Isotopen-substitution bestimmen, da letztere unabhängig vom verwendeten Isotop ist. Hilfreich erweist sich hierfür die Konzentration von 1 %  $^{13}\text{CO}$  in natürlichem Kohlenmonoxid.

### Intensität

Für quantitative Aussagen wird in der IR Spektroskopie die integrierte Intensität von Schwingungsmoden herangezogen. Sie lässt sich mit der folgenden Formel beschreiben [25]:

$$\int \left( \frac{\Delta R}{R} \right) d\nu \propto \frac{\alpha_v \Theta}{(1 + \alpha_e \Theta U_0)^2} \nu_0^2$$

Daraus ergibt sich für kleine Bedeckungen ein linearer Zusammenhang zwischen der Anzahl der Moleküle oder Atome auf der Oberfläche und der gemessenen IR Intensität. Bei steigender Bedeckung nimmt die dielektrische Abschirmung zu und somit die Intensität pro zusätzliches Teilchen ab. Zu beachten ist weiter, dass sich die Polarisierbarkeiten  $\alpha_v$  und  $\alpha_e$  analog zur chemischen Frequenzverschiebung mit der Bedeckung ändern können.

Zusätzlich kann sich das Integral über eine IR Mode durch Intensitätstransfer verändern [27]. Dieser Effekt hängt direkt mit der dynamischen Dipolkopplung zusammen. Existieren in einer dichten Schicht auf der Oberfläche zwei Schwingungszustände, deren energetischer Abstand vergleichbar mit der Dipolverschiebung ist, kann der Effekt nicht vernachlässigt werden. Bei senkrecht auf der Oberfläche stehenden Molekülen gewinnt die höherenergetische Mode gegenüber der niederenergetischen an Intensität.

Der Adsorptionsplatz kann die Intensität pro Molekül ebenfalls variieren. Ursache hierfür ist die veränderte Bindung des Teilchens an die Oberflächenatome, die zum einen zu einer Linienverschiebung führt und zum anderen das Dipolmoment der Schwingung beeinflusst. Bei einer Bedeckung von 0.5 ML CO auf Pt(111) sind gleich viele Moleküle einfach und zweifach gebunden. Die integrierte Intensität des zweifach gebundenen Zustands beträgt jedoch nur ein Drittel des einfach gebundenen Zustands (siehe Kapitel 3.2 und [28]).

### Linienbreite

Während Moleküle, wie z. B. CO, bei geringen Drücken in der Gasphase eine Linienbreite von  $10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  aufweisen, beträgt sie nach der Adsorption einige  $\text{cm}^{-1}$  bis einige  $10 \text{ cm}^{-1}$ . Diese Verbreiterung wird durch die veränderte Energielaxation, durch Phasenkohärenz und durch Inhomogenitäten verursacht.

Ein angeregtes Molekül in der Gasphase gibt Energie hauptsächlich durch Reemission eines Photons ab. Bei höherem Druck und folglich kleinerer freier Weglänge kommt es zusätzlich zur Relaxation durch Stoßprozesse. Die lange Lebensdauer des angeregten Zustands führt zur geringen Linienbreite. Bei Adsorption auf einer Metalloberfläche entstehen zwei weitere Kanäle zur Energieabgabe, die zur Verkürzung der Lebensdauer führen: die Erzeugung von Elektron-Loch Paaren (e-h) oder Phononen im Substrat. Zusätzlich verbreitern Inhomogenitäten der lokalen Umgebung und Dephasierung in der Schicht die IR Linie.

Um die Energie der internen CO Schwingung mit Hilfe von Substratphononen abzubauen, müssten mehrere Phononen gleichzeitig angeregt werden. Da dieser Prozess sehr unwahrscheinlich ist, erfolgt die Abregung auf Metalloberflächen durch Bildung von Elektron-Loch Paaren. Auf Halbleitern findet man vergleichsweise hohe Lebensdauern der Adsorbatschwingungen, da auf Grund der Bandlücke im entsprechenden Energiebereich keine elektronischen Anregungen möglich sind und sich die Relaxation auf die Ankopplung an Substratphononen beschränkt [22].

Inhomogenitäten der lokalen chemischen Umgebung führen ebenfalls zur Linienverbreiterung. Beispiele sind hierfür Koadsorbate, Verunreinigungen, Stufen oder Fehlstellen im Substrat. Die dynamische Dipolkopplung in dichten Adsorbatschichten resultiert in einem Intensitätstransfer zur höher energetischen Mode [29], so dass die Verbreiterung nur bei kleiner Bedeckung zu beobachten ist. Alternativ kann zum Beispiel bei CO die Linienbreite der Minorität Spezies (z. B. 1 %  $^{13}\text{CO}$ ) untersucht werden, da diese von der Dipolkopplung nur wenig beeinflusst wird.

Einen weiteren Beitrag zur Linienbreite liefert die Dephasierung, die durch anharmonische Kopplung der Schwingung an niederenergetische Adsorbatmoden entsteht. Die thermische Besetzung dieser Moden ermöglicht es, den Einfluss der Dephasierung experimentell zu untersuchen. Für CO in der  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R } 30^\circ$  Struktur auf Ru(001) wurde eine Kopplung der inter-

nen CO Mode mit der frustrierten Translation des Moleküls bei  $47\text{ cm}^{-1}$  gefunden [30].

Die hier beschriebenen Modelle und Mechanismen der IR Spektroskopie stellen nur eine Auswahl dar, die zum Verständnis dieser Arbeit nötig sind. Für einen tieferen Einblick seien die folgenden Übersichtsartikel empfohlen [21, 22, 27, 31, 32].

# Kapitel 3

## Kohlenmonoxid auf Pt/Ru(001)

### 3.1 CO auf Ru(001)

Ruthenium (Ru) ist ein 4d-Übergangsmetall mit einer teilweise gefüllten d-Schale (Elektronenkonfiguration:  $[\text{Kr}] 4d^7 5s$ ). In der Industrie wird es auf Grund seiner chemischen Aktivität als Katalysator im Fischer-Tropsch Verfahren eingesetzt, wobei Wasserstoff mit Kohlenmonoxid zu Kohlenwasserstoffen synthetisiert wird. Da Ru giftige, leicht flüchtige Oxide bildet, findet es in der Abgasreinigung von PKW's keine Verwendung.

Ru bildet als Kristall eine hexagonal dicht gepackte Struktur (hcp, engl. hexagonal close packed), deren (001) Oberfläche in dieser Arbeit als Substrat verwendet wurde. Sie ist ebenfalls dicht gepackt und weist einen Abstand zwischen benachbarten Atomen von  $d_{\text{Ru-Ru}} = 2.706 \text{ \AA}$  auf [33]. Auf einer solchen Oberfläche befinden sich  $1.58 \cdot 10^{15} \text{ Atome/cm}^2$ .

Zum einen sind die Eigenschaften einer reinen Oberfläche, wie zum Beispiel die Austrittsarbeit, elektronische Oberflächenzustände und Morphologie, an sich interessant. Zum anderen eignen sie sich zur Adsorption von Atomen oder Molekülen und deren Untersuchung. Gerade die katalytischen Eigenschaften von Übergangsmetallen, die aus der Summe von Adsorption, Dissoziation und Rekombination an Oberflächen resultieren, waren häufig Gegenstand der Forschung.

Bei der Adsorption von Atomen oder Molekülen sind zwei Fälle zu unterscheiden. Physisorption, bei der das adsorbierte Teilchen durch die van der

Waals Wechselwirkung relativ schwach an die Oberfläche gebunden wird. Bei diesem Bindungstyp findet kein Ladungsaustausch zwischen Substrat und Adatom oder umgekehrt statt. Kommt es zum Aufbau einer chemischen Bindung zwischen Atomen der Oberfläche und einem Adteilchen, spricht man von Chemisorption. Hierbei kommt es meist zu einem Ladungstransfer, der eine stärkere Wechselwirkung hervorruft. Typische Beispiele für Physisorbate auf Übergangsmetallen sind Edelgase wie Helium (He) und Neon (Ne), die nur bei niedrigen Temperaturen gebunden werden können ( $T < 4$  K für He/Pt(111) [34],  $T < 14$  K für Ne/Pt(111) [35]). Befindet sich die Oberfläche auf Raumtemperatur, haften vor allem chemisorbierte Atome oder Moleküle wie zum Beispiel Kohlenmonoxid (CO) auf Ru(001) oder Pt(111). Nicht alle Moleküle bleiben jedoch bei der Adsorption intakt. Wird Sauerstoff ( $O_2$ ) oder Wasserstoff ( $H_2$ ) bei Raumtemperatur auf eine Ru(001) Oberfläche gebracht, zerfallen die Moleküle und binden atomar. Dieser Prozess nennt sich Dissoziation. Für bestimmte Molekül-Substrat Kombinationen können unterschiedliche Zustände durch Variation der Temperatur erreicht werden. Für Sauerstoff ( $O_2$ ) auf Pt(111) bildet sich bei Temperaturen kleiner 40 K ein Physisorbat. Durch Heizen auf über 60 K kann  $O_2$  auf Pt(111) in ein molekulares Chemisorbat umgewandelt werden, bei etwa 160 K dissoziieren die Sauerstoffmoleküle und atomarer Sauerstoff chemisorbiert auf der Oberfläche [36].

Ein besonders ausgiebig untersuchtes Adsorbat ist Kohlenmonoxid (CO). Es ist technologisch wichtig, da es bei Verbrennungsprozessen in großen Mengen entsteht und für den Menschen giftig ist. Daher wird es vor der Freisetzung mit Sauerstoff zu ungiftigem  $CO_2$  umgewandelt. Diese Reaktion besitzt in der Gasphase eine Aktivierungsbarriere, die durch Adsorption der Reaktanten auf Katalysatoroberflächen verringert werden kann. Für die Grundlagenforschung ist CO besonders geeignet, da es auf den meisten Metalloberflächen intakt bleibt, in einem gut beherrschbaren Temperaturbereich adsorbiert und desorbiert, und es sich mit den gängigen Analysemethoden der Oberflächenphysik problemlos untersuchen lässt.

Über CO auf Ru(001) wird in der Literatur seit geraumer Zeit berichtet. Madey und Menzel fanden durch Beugung langsamer Elektronen (engl. low energy electron diffraction, LEED) eine  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R 30^\circ$  Überstruktur durch CO Adsorption von  $\Theta_{CO} = 0.33$  ML bei Raumtemperatur [37]. Durch höhere CO Dosierungen und anschließendes Abkühlen auf 110 K beobachteten Williams und Weinberg das LEED Bild einer  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R 30^\circ$  Überstruktur

mit einer Bedeckung von  $\Theta_{CO} = 0.58$  ML [38]. In derselben Arbeit wurde außerdem gezeigt, dass durch Adsorption bei 110 K noch eine weitere Überstruktur, eine  $(5\sqrt{3} \times 5\sqrt{3})R 30^\circ$ , mit  $\Theta_{CO} = 0.65$  ML erzeugt werden kann. In dieser Schicht ist der Abstand zweier CO Moleküle ( $3.35 \text{ \AA}$ ) gering, so dass die gegenseitige Repulsion zur Desorption von CO unterhalb von Raumtemperatur führt.

Die ersten Ergebnisse zu Schwingungsmoden mit Elektron-Energie-Verlust-Spektroskopie EELS wurden in [39] veröffentlicht. Bei 120 K bindet CO linear auf der Ru(001) Oberfläche und zeigt in der Schwingungsspektroskopie zwei Moden; die externe Schwingung des gesamten Moleküls gegen die Oberfläche ( $445 \text{ cm}^{-1}$ ) und die interne Schwingung bei der sich der Abstand zwischen dem Kohlenstoff- und dem Sauerstoffatom ändert ( $1980 - 2080 \text{ cm}^{-1}$ ). EELS Messungen bringen den Nachteil einer geringen Auflösung ( $9 \text{ meV} = 73 \text{ cm}^{-1}$  in [39]) mit sich, der die Analyse von Frequenzverschiebungen erschwert. Eine detaillierte IR Spektroskopie Untersuchung mit einer Auflösung von  $3.5 \text{ cm}^{-1}$  findet sich in [40]. Die Autoren untersuchen die interne Mode von linear-gebundenem CO, die bei  $T = 200$  K bedeckungsabhängig von  $1984 \text{ cm}^{-1}$  ( $0.003$  ML) bis  $2060.5 \text{ cm}^{-1}$  ( $0.67$  ML) verschiebt. Stabile Überstrukturen führen in der Thermodesorption (TPD, engl. temperature programmed desorption) zu zwei unterscheidbaren Maxima in der Desorptionsrate, da die Bindungsenergie vom Abstand der CO Moleküle auf der Oberfläche abhängt [41]. Die  $(5\sqrt{3} \times 5\sqrt{3})R 30^\circ$  Überstruktur verursacht eine Schulter bei etwa 360 K am Peak der Desorption aus der  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R 30^\circ$  Schicht bei 400 K. Die attraktive Wechselwirkung der CO Moleküle in der  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R 30^\circ$  Konfiguration vermindert die Desorptionsrate bei 435 K und bewirkt ein Maximum bei etwa 460 K. Dass die CO Moleküle in der  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  Struktur am stabilsten auf der Oberfläche gebunden sind, spiegelt sich auch in der Bindungsenergie wieder. Bei kleinen CO Bedeckungen beträgt  $E_B = 1.66 \text{ eV}$ ; erreicht  $\Theta_{CO} = 0.33$  ML, so steigt  $E_B$  auf  $1.81 \text{ eV}$  und fällt bei nur wenig größeren CO Bedeckungen auf  $1.24 \text{ eV}$  ab [41]. Die Details der CO Bindung an die Oberfläche werden in Kapitel 5.2 ausführlich behandelt.

## 3.2 CO auf Pt(111)

Platin (Pt) wird der Gruppe der 5d-Übergangsmetalle zugeordnet. Es hat die Elektronenkonfiguration  $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^9 6s$  und somit wie Ruthenium eine teilweise gefüllte d-Schale. Diese führt zu einer hohen Reaktivität von Pt, die den industriellen Einsatz als Katalysator ermöglicht. Neben der Salpetersäureherstellung und der Ammoniaksynthese findet Pt vor allem im Dreiwegekatalysator zur Abgasreinigung im PKW Verwendung.

Pt bildet als Kristall eine kubisch flächen zentrierte Struktur (fcc, engl. face centered cubic). Die (111) Oberfläche eines solchen Kristalls besitzt eine hexagonal dicht gepackte Anordnung, in der die Pt Atome  $d_{Pt-Pt} = 2.775 \text{ \AA}$  [33] voneinander entfernt sind. Diese Oberfläche ist äquivalent zur (001) Fläche eines hcp Kristalls und daher für diese Arbeit besonders relevant.

CO Adsorption auf Pt wird bereits seit den Arbeiten von Langmuir [42] untersucht. Von speziellem Interesse ist dies für die Oxidation von CO, die auf Platin mit dem Langmuir-Hinshelwood Mechanismus erfolgt [43]. Dabei sind beide Reaktionspartner, Sauerstoff und Kohlenmonoxid, auf der Oberfläche gebunden, wodurch die benötigte Aktivierungsenergie wesentlich geringer ist, als in der Gasphase. Die Überstrukturen von chemisorbiertem CO auf der (111) Oberfläche eines Pt Kristalls wurde von G. Ertl mit Hilfe von LEED und TPD Messungen bestimmt [44]. Bei 170 K Oberflächentemperatur bildet sich, wie auf Ru(001), eine  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R 30^\circ$  Struktur bei  $\Theta_{CO} = 0.33 \text{ ML}$ . Mit steigender Bedeckung entsteht bei  $\Theta_{CO} = 0.50 \text{ ML}$  eine  $c(4 \times 2)$  Struktur. Für größere Bedeckungen existieren eine Vielzahl von Modellen der Überstruktur [45–48] wobei aber eine abschließende, eindeutige Zuordnung der komprimierten Schichten nicht möglich erscheint. EELS und IRAS Messungen haben gezeigt, dass CO bei  $\Theta_{CO} \leq 0.33 \text{ ML}$  immer linear-gebunden ist. Im Unterschied zu Ru(001) bilden sich jedoch bei höheren Bedeckungen zusätzlich brücken-gebundene CO Moleküle [28, 49]. In der Schwingungsspektroskopie lassen sich die beiden Arten der Bindung anhand der Frequenz der Eigenmoden unterscheiden [21]. Für die interne CO Schwingung von linear-gebundenem CO findet sich auf Übergangsmetallen einen Bereich von  $1990 - 2110 \text{ cm}^{-1}$  und für zweifach brücken-gebundenes CO von  $1870 - 1950 \text{ cm}^{-1}$ . Bei kleinen CO Bedeckungen auf Pt(111) liegt die interne Mode von linear-gebundenen CO Molekülen bei  $2088.5 \text{ cm}^{-1}$  [50]. Ältere Arbeiten geben häufig  $2065 \text{ cm}^{-1}$  im Limit kleiner CO Mengen an

[28, 51, 52], wobei es sich allerdings um CO an Pt-Stufen handelt [53]. Ab einer CO Bedeckung von 0.30 ML entsteht eine zweite Mode bei  $1860\text{ cm}^{-1}$ , die der internen Schwingung von zweifach brücken-gebundenem CO zugeordnet wird [54]. Mit steigender Bedeckung verschiebt sich die interne Mode von linear-gebundenem CO bis  $2105\text{ cm}^{-1}$  [55] bei  $\Theta_{CO} = 0.50\text{ ML}$  während sich der Brückenpeak bei  $1855\text{ cm}^{-1}$  kaum verändert. Beide Adsorptionsplätze weisen neben den internen Moden ebenfalls jeweils eine externe Schwingung auf. Sie befinden sich in der  $c(4 \times 2)$  Struktur bei  $467\text{ cm}^{-1}$  für die lineare Adsorption [56] und bei  $385\text{ cm}^{-1}$  für den zweifach Brückenplatz [57].

Auf allen realen Oberflächen können Defekte nicht ausgeschlossen werden. Vermeintlich glatte Pt(111) Kristalle können Defekte in Form von atomaren Stufen aufweisen. Für kleine CO Bedeckungen entsteht dadurch in der IR-Spektroskopie ein zusätzlicher Peak bei  $2065\text{ cm}^{-1}$  der mit zunehmender Bedeckung bis  $2078\text{ cm}^{-1}$  verschiebt und im Weiteren an die interne Mode von linear-gebundenem CO auf den Terrassen ankoppelt, wodurch er nicht mehr getrennt aufzulösen ist [53]. Allerdings lassen sich CO Moleküle an Stufen von Molekülen auf Terrassen in der TPD Spektroskopie unterscheiden. Die Desorption von  $\Theta_{CO} = 0.50\text{ ML}$  auf Pt(111) beginnt bei  $300\text{ K}$  und endet bei  $500\text{ K}$  [46]. Auf einem gestuften Kristall hingegen gibt es einen weiteren Desorptionspeak bei höheren Temperaturen [53]. Aus dem Mengenverhältnis der beiden CO Peaks kann direkt auf die Stufendichte eines Kristalls geschlossen werden. Bedeckungen größer als  $\Theta_{CO} = 0.50\text{ ML}$  führen auf Pt(111) zu einem zusätzlich Peak bei  $330\text{ K}$  [48].

## 3.3 Kleine Pt Bedeckungen

### 3.3.1 Einführung

In diesem Kapitel werden die frühen Stadien des Wachstumsprozesses, Diffusion von Atomen und deren Agglomeration zu Clustern auf Oberflächen mittels IR Spektroskopie untersucht. Zu diesem Zweck wurden kleine Mengen Pt (Bedeckung:  $\Theta_{Pt} \approx 0.03$  ML) auf den sauberen Ru(001) Kristall aufgedampft (Rate:  $R = 1.1 \cdot 10^{-3}$  ML/s). Bei vergleichbaren Messungen von Pt auf Pt(111) [58, 59] wurde keine Diffusion von einzelnen Pt Atomen, auch Monomere genannt, bei Temperaturen unter 100 K beobachtet. Im hier gezeigten Experiment wurde Pt bei etwa 30 K auf der Ru(001) Oberfläche deponiert. Da Pt und Ru Übergangsmetalle mit vergleichbaren chemischen Eigenschaften sind, werden bei Pt auf Ru(001) ebenso wie auf der äquivalenten Oberfläche Pt(111) [58] stabile Monomere bei tiefen Temperaturen erwartet. Diese können durch das Heizen der Schicht in stabilere zwei- oder mehratomige Cluster überführt werden.

### 3.3.2 Pt Atome und Dimere

Um die Eigenschaften von Pt auf Ru(001) in der Infrarotspektroskopie sichtbar zu machen, wurden kleine Mengen CO ( $\Theta_{CO} \approx 0.01$  ML) als Sondenmolekül auf der Oberfläche adsorbiert. Da CO bei Temperaturen kleiner 140 K keine Diffusion aufweist, haftet jedes auf der Oberfläche adsorbierte Molekül am Auftreffort. Wenn diese Adsorptionsplätze im IRAS Spektrum unterscheidbar sind, können auf diese Weise Informationen über deren Verteilung gewonnen werden. Bei höherer CO Bedeckung werden die Positionen der CO Banden im IR Spektrum zusätzlich durch Dipolwechselwirkung und Intensitätstransfer-Prozesse beeinflusst, was Rückschlüsse auf die Oberflächenbeschaffenheit erschwert. Die geringen CO Bedeckungen führen jedoch zu einem reduzierten Signal, das frühere Arbeiten an Bimetall Systemen nicht auflösen konnten. Folglich waren sie auf Bedeckungen größer  $\Theta \approx 0.1$  ML, mit den damit verbundenen Problemen, angewiesen [60–62].

Das IR Spektrum (a) in Abbildung 3.1 zeigt die IR Absorption von CO ( $\Theta_{CO} \approx 0.01$  ML) auf Pt Atomen auf der Ru(001) Oberfläche, die bei 30 K deponiert wurden. Im spektralen Bereich von  $1950 \text{ cm}^{-1}$  bis  $2100 \text{ cm}^{-1}$  sind zwei Peaks erkennbar; einer bei  $1988.9 \text{ cm}^{-1}$  mit einer Halbwertsbreite (FWHM, engl. full width of half maximum) von  $6.3 \text{ cm}^{-1}$  und ein zweiter

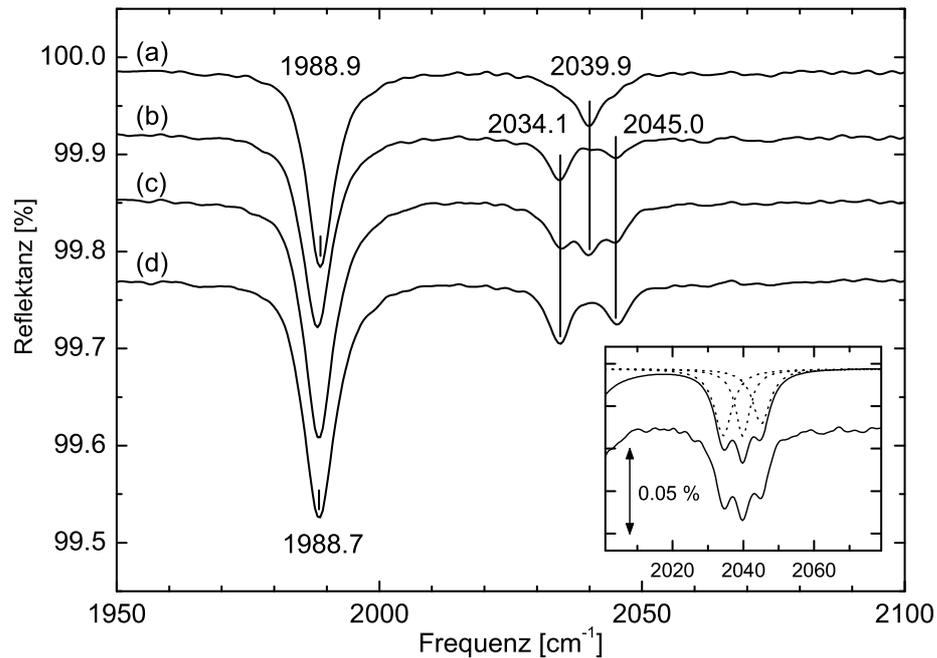


Abbildung 3.1: IRAS Spektren von CO ( $\Theta_{CO} \approx 1\%$ ) auf kleiner Pt Bedeckung ( $\Theta_{Pt} = 3\%$ ) bei  $T = 36$  K. Spektrum (a) Pt Deposition und anschließend Adsorption von CO bei  $T = 36$  K, (b) nach Tempern auf 80 K, (c) erneute CO Adsorption von  $\Theta_{CO} \approx 0.5\%$  bei  $T = 36$  K und (d) nach weiterem Tempern auf 80 K.

bei  $2039.9 \text{ cm}^{-1}$ , FWHM  $8.4 \text{ cm}^{-1}$ . IRAS Messungen von kleinen CO Bedeckungen auf Ru(001) weisen für  $T = 30$  K einen IR Peak bei  $1989.9 \text{ cm}^{-1}$ , FWHM  $6.5 \text{ cm}^{-1}$  auf [30]. Damit lässt sich die Mode bei  $1988.9 \text{ cm}^{-1}$  den CO Molekülen auf Ru(001) Flächen zuordnen, die nicht von Pt bedeckt wurden.

Die Peakverschiebung von  $\Delta\nu = 1.0 \text{ cm}^{-1}$  wird durch die elektrostatische Wechselwirkung des Dipolmoments der CO Moleküle mit in der Nähe liegenden Pt Atomen auf der Oberfläche verursacht. Messungen der CO Mode an gestuften Pt Oberflächen zeigen eine Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen mit steigender Stufendichte [63]. Dies wird von den Autoren mit Hilfe der durch die Stufen induzierten Dipole [64, 65] erklärt. Wang et al. haben in

einer Veröffentlichung [66] mit Hilfe von Koadsorbaten gezeigt, dass sich die elektronische Struktur der Oberfläche und damit das Dipolfeld verändert. Den gleichen Effekt verursachen einzelne Pt Atome auf der Oberfläche, die ebensolche Dipole darstellen. Mit steigender Pt Bedeckung, also im Mittel kürzeren Abständen zwischen CO Molekülen und Pt Atomen, sinkt die CO Frequenz weiter ( $\nu = 1985.6 \text{ cm}^{-1}$  bei  $\Theta_{Pt} \approx 0.15 \text{ ML}$ ,  $T = 80 \text{ K}$ ). Die Frequenzverschiebung der CO Schwingung zu niedrigeren Frequenzen wird demnach durch das Dipolmoment der Pt Atome verursacht.

Der zweite Peak im Spektrum (a) Abbildung 3.1 bei  $2039.9 \text{ cm}^{-1}$  existiert in IR Spektren von CO auf Ru(001) nicht. Daher wird dieser CO an oder auf Pt Atomen zugeordnet. Wie bereits gezeigt, muss es sich vor allem um einzelne Pt Atome handeln, da bei einer Temperatur von  $30 \text{ K}$  während und nach der Deposition keine Diffusion stattfindet. Die Atome treffen statistisch verteilt auf die Oberfläche und bewegen sich nicht weiter. Bei der gewählten Bedeckung von  $\Theta_{Pt} = 0.03 \text{ ML}$  ist die Wahrscheinlichkeit gering, dass ein auftreffendes Pt Atom auf oder direkt neben ein bereits deponiertes Pt Atom fällt. Daher werden sich nur wenige Atompaare, Dimere genannt, und nur eine kleine Anzahl größerer Cluster bilden.

Die Adsorptionsgeometrie von CO Molekülen auf einzelnen Pt Atomen wurde bisher nicht untersucht. Für andere Systeme (Cu und Fe Atome auf Ag(110)) existieren STM Messungen und ab initio Rechnungen zur Bindungsgeometrie von CO [67–69]. Grundsätzlich besteht die Möglichkeit der linearen Bindung, wobei sich das CO Molekül mit dem Kohlenstoff zwischen dem Sauerstoff und Pt Atom senkrecht zur Oberfläche anordnet. Eine weitere Alternative wäre eine Brückenbindung zwischen dem Pt Atom und einem Ru Substratatom, oder eine Bindung an das Ru Substrat in räumlicher Nähe zum deponierten Pt. Da sich, wie oben beschrieben, die Frequenz der CO Schwingung auf Ru(001) durch den Einfluss von benachbarten Pt Atomen zu niedrigeren Wellenzahlen verschiebt, kann die letzte Möglichkeit ausgeschlossen werden. Die Alternative der Brückenbindung erscheint auch aufgrund der Linienposition unwahrscheinlich, da diese typisch für linear-gebundenes CO ist [21]. Berechnungen von Hammer et al. [70] zufolge adsorbieren CO Moleküle an Pt Stufen immer linear auf der Stufenoberseite. Damit ergibt sich als wahrscheinlichster Bindungsplatz für das CO Molekül auf einem einzelnen Pt Atomen die lineare Konfiguration senkrecht zur Oberfläche. Der Trend der Schwingungsfrequenz von linear-gebundenem CO auf Pt(111) bei  $2089 \text{ cm}^{-1}$  und von CO an Pt Stufen bei  $2065 \text{ cm}^{-1}$

setzt sich auf einzelnen Pt Atomen mit der Linienposition von  $2039.9\text{ cm}^{-1}$  fort und bestätigt so die ermittelte lineare Bindungsgeometrie.

Erwärmt man nach der Adsorption die Probe auf 80 K mit einer Heizrate von 1 K/s und kühlt sie anschließend wieder auf 36 K ab, verändert sich das IR Spektrum, wie in Abbildung 3.1 Plot (b) zu sehen ist. Der Ru-CO Peak bei  $1988.9\text{ cm}^{-1}$  bleibt unverändert, aber der Pt-CO Peak spaltet in zwei neue Linien bei  $2034.1\text{ cm}^{-1}$  (FWHM:  $5.1\text{ cm}^{-1}$ ) und  $2045.0\text{ cm}^{-1}$  (FWHM:  $6.3\text{ cm}^{-1}$ ) auf. Ursache für die Veränderung im IR Spektrum ist die einsetzende Beweglichkeit der Pt Atome. Durch Feld-Ionen-Mikroskopie (FIM) konnte gezeigt werden, dass einzelne Pt Atome auf Pt(111) bei 100 K beweglich werden und Dimere bilden, sobald sie auf einen anderen Pt Monomer treffen. Diese Atompaaire sind stabil und beginnen erst bei höheren Temperaturen ( $T = 160\text{ K}$ ) zu diffundieren bzw. wieder in zwei unabhängige Atome zu zerfallen ( $T = 210\text{ K}$ ) [58].

Im hier vorliegenden Experiment ergeben sich daraus drei verschiedene Kombinationen. Im ersten Fall treffen zwei Pt Atome aufeinander, die beide mit einem CO Moleküle besetzt sind und bilden einen  $\text{Pt}_2+2\text{CO}$  Dimer. Die zweite Möglichkeit wäre ein Pt Dimer, der nur ein CO Molekül trägt ( $\text{Pt}_2+\text{CO}$ ). Bei der dritten Konfiguration formen zwei Pt Atome ohne CO einen unbesetzten  $\text{Pt}_2$  Dimer. Im IR Spektrum sind allerdings nur die mit CO besetzten Dimere sichtbar, also  $\text{Pt}_2+2\text{CO}$  und  $\text{Pt}_2+\text{CO}$ . Die Linienposition der internen CO Schwingung auf Pt(111) sowie auf Ru(001) verschiebt mit steigender CO Bedeckung hauptsächlich durch Dipolkopplung zu höheren Wellenzahlen (CO/Ru(001)  $1990\text{ cm}^{-1}$  auf  $2060\text{ cm}^{-1}$  [40], CO/Pt(111)  $2089\text{ cm}^{-1}$  auf  $2105\text{ cm}^{-1}$  [55]). Da größere CO Bedeckungen zu höheren Frequenzen der internen CO Mode führen, lässt die Mode bei  $2034.1\text{ cm}^{-1}$  dem  $\text{Pt}_2+\text{CO}$  System und die andere Mode bei  $2045.0\text{ cm}^{-1}$  dem  $\text{Pt}_2+2\text{CO}$  System zuordnen.

Über das Mengenverhältnis von Pt Monomeren zu Pt Dimeren lässt sich aus den vorangegangenen Messungen nur soviel schließen; alle mit CO besetzten Pt Atome sind zu Dimeren konvertiert, da der Peak bei  $2039.9\text{ cm}^{-1}$  in Spektrum (b) gänzlich verschwunden ist. Ob noch unbesetzte Pt Monomere oder Pt Dimere existieren, lässt sich durch erneute CO Adsorption feststellen. Das dazugehörige IR Spektrum ist in Plot (c) Abbildung 3.1 gezeigt. Tatsächlich taucht zusätzlich zu den beiden nahezu unveränderten Dimer Linien die Mode von CO auf einzelnen Pt Atomen bei  $2039.9\text{ cm}^{-1}$  wieder auf. Da die beiden Dimer Linien nicht um denselben Betrag wie

die Pt Monomer Linie an Intensität zugenommen haben, müssen wesentlich mehr unbesetzte Pt Monomere als Dimere vorhanden gewesen sein. Diese Beobachtungen lassen sich interpretieren, wenn die mit CO besetzten Pt Atome ein höhere Beweglichkeit als unbesetzte Pt Monomere aufweisen. Durch Tempern werden die mit CO-besetzten Pt Atome mobil und treffen entweder auf unbewegliche CO-freie Pt Atome oder auf ebenso mobile, mit CO besetzte Pt Monomere. Dabei werden die mit einem oder zwei CO Molekülen besetzten, stabileren Dimere gebildet. Bei 80 K sind die Pt-CO Monomere mobil genug, um mit hoher Wahrscheinlichkeit ein anderes Pt Atom zur Dimerbildung zu finden. Da aber nur 7 % der Pt Atome mit CO besetzt sind wie sich im Weiteren zeigen wird, bleiben viele unbesetzte Pt Monomere zurück. Von Kalff et al. war aufgrund sinkender Inseldichten mit steigendem CO Hintergrunddruck bei der Pt Homoepitaxie eine erhöhte Beweglichkeit von CO-besetzten Pt Atomen vermutet worden [71]. Dass Pt Atome, an die ein CO Molekül gebunden ist, mobiler sind als CO-freie Pt Atome, konnte hier erstmals direkt gezeigt werden. Dies ist verständlich, da die zusätzlich Bindung des CO Moleküls an das Pt Atom dessen Wechselwirkung mit dem Substrat schwächen sollte.

Durch erneutes Tempern auf 80 K mit 1 K/s verschwindet der Pt-CO Peak bei  $2039.9 \text{ cm}^{-1}$  wiederum und die beiden Dimer Peaks gewinnen an Intensität (Abb. 3.1, Plot (d)). Diese Umverteilung der Intensität lässt sich genauer analysieren, indem die verschiedenen Peaks durch eine Summe aus Gauss- und Lorentz-Profilen an den Verlauf der gemessenen IR Intensität angenähert werden. Im eingefügten Spektrum in Abbildung 3.1 sind die angepassten Peakprofile zum Plot (c) gestrichelt gezeichnet. Die Summe dieser Profile ergibt das gemessene Spektrum mit Ausnahme des Rauschpegels sehr gut wieder. Die so ermittelten integrierten Intensitäten sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

Betrachtet man zunächst die Ergebnisse nach der Adsorption bei 36 K, Spektrum (a) in Abbildung 3.1, so fällt auf, dass das Verhältnis von Adsorptionsplätzen auf Pt/Ru von 3%/97% ( $\Theta_{Pt} = 0.03 \text{ ML}$ ) nicht das Verhältnis der integrierten Intensitäten von 30/86 widerspiegelt. Dies liegt unter anderem an den veränderten Dipolmomenten von CO auf verschiedenen Adsorptionsplätzen [50]. Im Verlauf dieses Kapitels wird gezeigt, dass CO auf Pt Monomeren ein um einen Faktor 1.2 erhöhtes Dipolmoment besitzt. Berücksichtigt man dies, folgt ein Intensitätsverhältnis von 21.4/86.0, das immer noch von der relativen Anzahl der Adsorptionsplätzen abweicht.

Spek.	Ru-CO		Pt <sub>2</sub> -CO		Pt-CO		Pt <sub>2</sub> +2 CO	
	$\nu_1$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\int d\nu$ [w.E.]	$\nu_2$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\int d\nu$ [w.E.]	$\nu_3$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\int d\nu$ [w.E.]	$\nu_4$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\int d\nu$ [w.E.]
(a)	1988.9	86.0			2039.9	30.0		
(b)	1988.3	89.9	2034.1	15.2			2045.0	8.1
(c)	1988.6	116.4	2034.3	16.2	2039.9	13.2	2045.1	13.1
(d)	1988.7	118.1	2034.2	23.3			2045.3	16.2

Tabelle 3.1: Frequenzen und integrierte Intensitäten der Spektren (a) - (d) in Abbildung 3.1

Prinzipiell wäre ein höherer Haftfaktor von CO auf Pt gegenüber CO auf Ru möglich. Da aber der Anfangshaftfaktor für CO auf Ru(001) bei kleinen kinetischen Energien mit  $S_0 = 0.92$  gemessen wurde [72], wäre nur eine Steigerung um knapp 10% auf den idealen Haftfaktor von 1 denkbar. Dieser würde aber nicht ausreichen, um die beobachtete integrierte IR Intensität von CO auf Pt zu erklären. Eine schlüssige Interpretation liefert hingegen ein vergrößerter Einfangquerschnitt der Pt Monomere. Es besteht eine attraktive Wechselwirkung eines ankommenden CO Moleküls mit einem einzelnen Pt Atom auf der Oberfläche. Diese Kraft führt zur Bindung am Pt Atom, auch wenn das CO Molekül im Abstand bis zu etwa 4.4 Å auf die Ru Oberfläche getroffen wäre. Denkbar wäre ein dynamischer Precursor, in dem das ankommende CO Molekül seine Translations- und Rotationsenergie abbaut, bevor es in den chemisorbierten Zustand übergeht. Wenn dabei die Pt Atome bevorzugte Adsorptionsplätze bilden, erhöht sich der Einfangquerschnitt für ankommende CO Moleküle. Im vorliegenden Experiment nehmen die Pt Monomere etwa sieben mal soviel CO auf wie man aufgrund ihrer Anzahl erwarten würde. Chemisorbiertes CO ist bei  $T = 36$  K auf der Ru(001) Oberfläche nicht mobil. Daraus folgt, dass Pt Monomere auf Ru(001) die CO Moleküle noch vor Ausbildung einer chemischen Bindung anziehen. Dies führt zu der beobachteten, nicht statistischen Verteilung der CO Moleküle.

### 3.3.3 Clusterbildung

In diesem Abschnitt werden die weiteren Umordnungsprozesse, die zur Bildung von Clustern führen, untersucht. Die Pt Dimere werden ab einer bestimmten Temperatur mobil und bilden größere Cluster. Gleichzeitig können

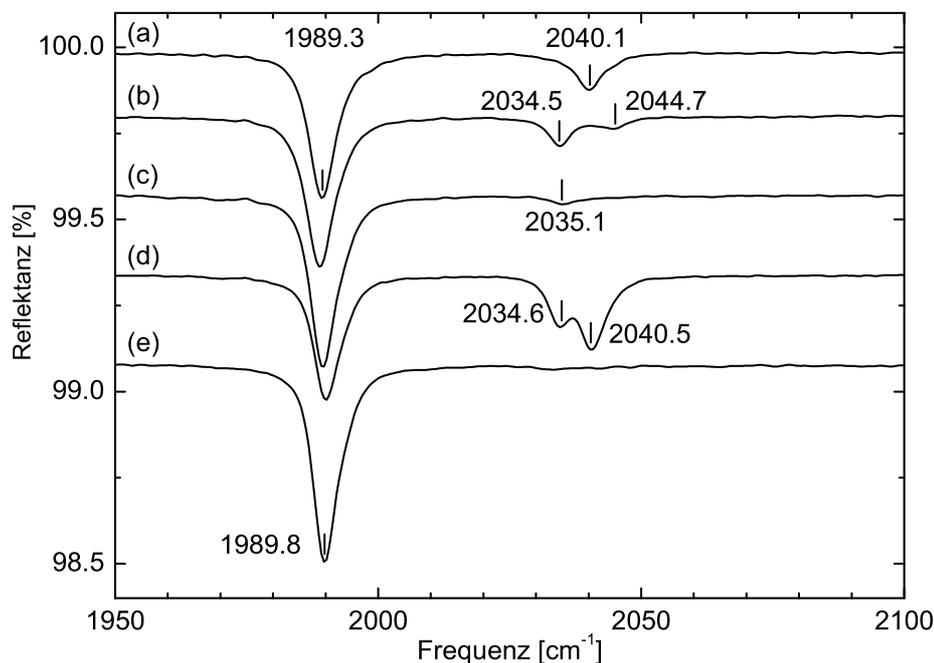


Abbildung 3.2: IRAS Spektren von CO ( $\Theta_{CO} \approx 3\%$ ) auf kleiner Pt Bedeckung ( $\Theta_{Pt} = 2\%$ ). Spektrum (a) Pt Deposition und nachfolgender Adsorption von CO bei  $T = 36$  K. Diese Schicht nach anschließendem Tempern auf 80 K (b), 130 K (c), 240 K (d) und 360 K (e).

sie aber auch in zwei einzelne Atome zerfallen und sich unabhängig voneinander auf der Oberfläche bewegen, bis sie wieder mit anderen Atomen einen Cluster bilden. Bei Pt auf Pt(111) setzt die Dimer Diffusion bei 160 K ein, die Dissoziation beginnt bei Temperaturen von 210 K [73].

Das IR Spektrum von CO auf Pt Dimeren auf Ru(001) ist noch einmal in Abbildung 3.2 (b) dargestellt. Für diese Schicht wurden  $\Theta_{Pt} = 0.02$  ML Pt bei  $T = 30$  K aufgedampft und anschließend  $\Theta_{CO} = 0.03$  ML adsorbiert. Etwa ein fünftel aller Pt Atome sind dabei von CO besetzt. Durch Tempern auf 80 K bilden sich wiederum einfach und doppelt CO besetzte Pt Dimere ( $2034.5 \text{ cm}^{-1}$  und  $2044.7 \text{ cm}^{-1}$ ). Die minimalen Frequenzverschiebungen gegenüber Abbildung 3.1 ergeben sich durch die geringere Pt und größere CO Menge. Durch Tempern auf 130 K, dargestellt in Spektrum

(c), verschwinden beide Pt-CO Peaks fast vollständig, nur eine wenig intensive Mode bei  $2035.1 \text{ cm}^{-1}$  bleibt zurück. Ursache hierfür ist die einsetzende Diffusion oder Dissoziation der Pt Dimere. Da Pt-CO mobiler auf der Ru(001) Oberfläche ist als die unbesetzten Pt Atome, ist die interne Bindung von CO-besetzten Pt Dimeren vermutlich verringert. Sie dissoziieren unterhalb von 130 K und die CO-besetzten Pt Atome diffundieren über die Oberfläche. Werden sie jedoch an Stufen des Ru Kristalls gebunden, geht das CO Molekül auf die Ru Terrasse über und verbleibt dort, da CO unterhalb von 140 K auf Ru nicht mobil ist. Dies belegt Spektrum (c) Abbildung 3.2, in dem die Intensität der CO Mode auf Ru gegenüber Spektrum (b) deutlich angestiegen ist. Gleichzeitig werden auch die CO-freien Pt Atome beweglich, lagern sich an Ru Stufen an oder bilden stabile Cluster. Erst ab 140 K, wenn CO auf Ru(001) mobil wird und dabei bevorzugt energetisch günstigere Plätze einnimmt, können diese Cluster besetzt werden.

Da CO auf Ru(001) auch bei tiefen Temperaturen ausschließlich linear-gebunden ist und es auf der glatten Oberfläche keine ausgezeichneten Plätze gibt, wird die Energie durch eine geordnete Überstruktur  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R 30^\circ$  optimiert. Dies geschieht aber erst ab einer Bedeckung von  $\Theta_{CO} > 10\%$  [40].

Da in den hier gezeigten Spektren nur Bedeckungen von  $\Theta_{CO} \leq 3\%$  verwendet wurden, kann die Bildung von Überstrukturen ausgeschlossen werden. Dies ist auch aus der Linienposition des Ru-CO Peaks ablesbar. Die Position des Peaks würde sich bei Bildung einer  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R 30^\circ$  CO Überstruktur auf  $2025 \text{ cm}^{-1}$  verschieben, bleibt aber in der Messung auf dem ursprünglichen Wert von  $1989 \text{ cm}^{-1}$  [40].

Die deponierten Pt Atome bilden allerdings ausgezeichnete Plätze, die eine von Ru(001) unterschiedliche CO Bindungsenergie aufweisen können. Wenn bei  $T > 140 \text{ K}$  die CO Moleküle mobil werden, stellt sich ein Gleichgewicht in der Besetzung gemäß der Boltzmann-Verteilung ein.

$$\frac{n_1}{n_2} \propto \exp\left(\frac{\Delta E_B}{kT}\right) \quad (3.1)$$

Hier bezeichnen  $n_1$  und  $n_2$  die Besetzungszahlen der zwei energetisch unterscheidbaren Zustände.  $\Delta E_B$  ist die Differenz der CO Bindungsenergien,  $k$  die Boltzmannkonstante und  $T$  die Temperatur der Oberfläche.

Bei einem Energieunterschied von  $\Delta E_B = 0.1 \text{ eV}$  und einer Temperatur von 240 K gehen mehr als 99% der Moleküle in den stärker gebundenen Zustand über. Da bei der Messung in Abbildung 3.2 die CO Bedeckung

(0.03 ML) die Anzahl der Pt Atome (0.02 ML) übersteigt, kann es zur Sättigung kommen, wenn die Pt Atome CO stärker binden als die Ru(001) Oberfläche und CO bei einer Temperatur über 140 K mobil wird.

Spektrum (d) in Abbildung 3.2 zeigt zwei ausgeprägte Pt-CO Schwingungen bei  $2034.6 \text{ cm}^{-1}$  und  $2040.5 \text{ cm}^{-1}$  nach dem Tempern der Schicht auf 240 K. Gleichzeitig nimmt die Intensität der Ru-CO Mode bei  $1990.1 \text{ cm}^{-1}$  ab. Hier findet der oben beschriebene Transfer von CO Molekülen von der Ru(001) Oberfläche zu den Pt Clustern statt. Im Vergleich mit Pt Clustern auf Pt(111) [73] sind bei dieser Temperatur hauptsächlich Cluster bestehend aus drei bis fünf Pt Atomen zu erwarten.

Um CO an diese Cluster binden zu können, müssen sie eine höhere lokale Bindungsenergie als die Ru(001) Fläche aufweisen. Die Bindungsenergie von CO auf Ru(001) wurde durch Thermo-Desorptionsspektroskopie zu  $E_B = 1.66 \pm 0.06 \text{ eV}$  für  $\Theta_{CO} < 0.2 \text{ ML}$  ermittelt [41]. Die gefundenen Werte von CO auf Pt(111) Terrassen sind geringer ( $E_B = 1.43 \text{ eV}$ ) und an Stufen in etwa vergleichbar ( $E_B = 1.69 \text{ eV}$ ) [74]. In Kapitel 3.4.3 wird gezeigt, dass eine Pt Monolage auf Ru(001) eine wesentlich geringere CO Bindungsenergie als Ru(001) aufweist. Auch Pt/Ru Stufen größerer Pt Inseln, die nach Tempern auf 500 K glatte Ränder besitzen, können CO nur bis zu einer Temperatur von 140 K binden.

Ursache für die erhöhte CO Bindungsenergie der Pt Cluster müssen also bestimmte Plätze sein, die auf der Monolage und an glatten Rändern großer Inseln nicht existieren. In Frage kommen hierfür Pt Atome, die in der Oberfläche nur wenige nächste Nachbarn haben. Man spricht von niedrig koordinierten Atomen. Rechnungen haben gezeigt, dass die Bindungsenergie von CO mit sinkender Pt Koordination zunimmt [70]. Gerade kleine Cluster weisen einen hohen Anteil von Atomen auf, die nur einen oder zwei nächste Nachbaratome auf der Oberfläche haben. Auf Pt(111) wären bis 240 K Pt Trimere die kleinsten stabilen Cluster [75]. Sie bestehen ausschließlich aus Atomen mit höchstens zwei nächsten Nachbarn. Diese weisen eine Bindungsenergie auf, die ausreicht um die auf der Ru(001) Oberfläche mobilen CO Moleküle bei 240 K zu binden. Die IR Intensität der Ru-CO Mode sinkt, da die Anzahl der CO Moleküle auf Ru abnimmt. Diese werden an zweifach koordinierten Pt Atomen gebunden; die Pt-CO Mode wird intensiver, wobei zwei Peaks, einer bei  $2034.6 \text{ cm}^{-1}$  und ein anderer bei  $2040.5 \text{ cm}^{-1}$  im Bereich der Pt-CO Schwingung zu sehen sind (Plot (d), Abb. 3.2). Die höherfrequente CO Mode existiert auch an Pt-Ru Stufen glatter Inseln, wie

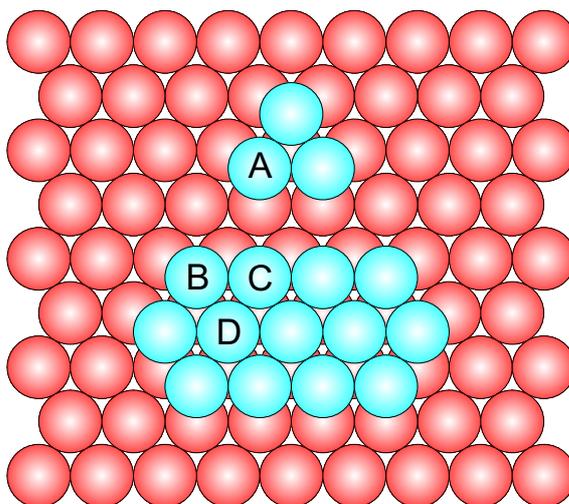


Abbildung 3.3: Dargestellt sind zwei mögliche Inselformen die Pt Atome (blau) auf der Ru(001) Oberfläche (rot). Im drei-atomigen Cluster haben die Atome zwei Nachbarn in der Oberfläche (A). In der größeren Insel existieren dreifach (B) und vierfach (C) koordinierte Atome am Inselrand und sechsfach koordinierte Atome innerhalb der Insel (D).

weitere Messungen zeigen werden (siehe Kapitel 3.4.3). Die Bindungsenergie dieser Plätze ist allerdings so gering, dass CO durch Tempern auf 140 K auf die Ru(001) Fläche übergeht. Da der niederfrequente Peak bei  $2034.5 \text{ cm}^{-1}$  in Messungen an glatten Inseln nicht mehr existiert, wird dieser CO auf zweifach in der Oberfläche koordinierten Pt Atomen zugeordnet.

Es stellt sich die Frage, wieso neben dem stärker gebundenen Peak von CO auf zweifach koordinierten Pt Atomen auch der wesentlich schwächer gebundene Zustand auf vierfach gebundenen Pt Atomen (glatte Pt-Ru Stufen) sichtbar ist, der nach Tempern auf 240 K auf die Ru Fläche übergegangen sein sollte. Bei dieser Messung wurde mehr CO (0.03 ML) als Pt (0.02 ML) auf die Ru(001) Oberfläche deponiert. Durch Tempern auf 240 K stellte sich ein thermisches Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Adsorptionsplätzen ein, wobei aufgrund des CO Überschusses ein erheblicher Anteil auf der Ru Fläche zurückbleibt. Durch die thermische Fluktuation findet ein ständiger Austausch von CO zwischen den zweifach koordinierten Pt Atomen und der Ru Fläche statt. Dabei bewegt sich auch ein Teil der CO Moleküle über die schwächer gebundenen vierfach koordinierten Pt Plätze.

Statistisch gesehen hält sich demnach ein kleiner Teil der CO Moleküle auf den energetisch ungünstigen Plätzen auf. Vergleicht man allerdings die Intensitäten der beiden Pt-CO Linien, so dominiert der schwächer gebundene, also auch weniger häufig besetzte Platz an glatten Stufen. Ursache hierfür ist der Intensitätstransfer zwischen den beiden Zuständen. Dabei gewinnt die höherfrequente Mode an Intensität zu Lasten der niederfrequenten Mode. Diese Kopplung zwischen unterschiedlichen Moden ist relevant, wenn der Frequenzunterschied gering ist. Zusätzlich müssen die mit unterschiedlicher Frequenz schwingenden Moleküle kleine räumliche Abstände haben, da die nötige Dipolwechselwirkung mit  $1/R^3$  skaliert [25]. Beide Bedingungen sind hier erfüllt; der Frequenzunterschied beträgt  $\Delta\nu = 5.9 \text{ cm}^{-1}$  und ermöglicht so eine Kopplung. Auf den kleinen Clustern, die bei 240 K existieren, sind auch die Abstände zwischen CO Molekülen auf verschiedenen koordinierten Pt Atomen gering, so dass die Dipolwechselwirkung relevant ist. Ähnliche Beispiele in der Literatur finden sich unter anderem zu CO auf Cu(110) [76] oder auf gestuften Pt Kristallen [63].

Ab 240 K beginnen sich größere Inseln zu bilden. Die Anzahl der gering koordinierten Atome sinkt zu Lasten der in der Oberfläche 4-fach koordinierten Atome. Da letztere CO Moleküle deutlich schwächer binden, sind nach dem Tempern auf 340 K wieder alle CO Moleküle auf der Ru(001) Oberfläche. Die wenigen, möglicherweise an den Stufen verbleibenden CO Moleküle haben keine benachbarte Mode mehr, die sie durch Intensitätstransfer verstärken könnte. Sie sind daher im Spektrum (e), Abbildung 3.2 nicht mehr vom geringen Rauschen unterscheidbar. Die Pt-CO Mode verschwindet und durch die größere Anzahl an CO Molekülen gewinnt die Ru-CO Mode an Intensität. Durch Heizen auf 500 K desorbiert CO vollständig von der Oberfläche. Es bleibt nur noch die Basislinie ohne Absorptionspeaks zurück (nicht abgebildet).

Für kleine CO Bedeckungen beginnt die CO Desorption von Ru(001) oberhalb von 400 K. Es kann also davon ausgegangen werden, dass durch das Tempern bis 340 K zwar eine Umordnung der CO Moleküle stattgefunden hat, ihre Anzahl aber gleich geblieben ist. Dies ermöglicht die Bestimmung der relativen Dipolmomente von CO auf Ru(001) zu CO auf Pt. Zu diesem Zweck werden die IR Intensitäten zwischen Spektrum (a) und (e) in Abbildung 3.2 verglichen. Die Ru-CO Mode nimmt von 177.4 auf 210.7 um 33.3 w.E. zu, während die bei 36 K 47.6 w.E. intensive Pt-CO Linie durch Tempern auf 340 K verschwindet. Die CO Moleküle, die auf Pt eine

Intensität von 47.6 w.E. aufweisen, bewirken nach dem Tempern auf Ru ein Anwachsen der CO Mode um 33.3 w.E.. Die Intensität eines CO Moleküls ist demnach auf Pt um einen Faktor von 1.43 höher als auf Ru(001), was auf ein um 20 % erhöhtes Dipolmoment zurückzuführen ist.

Zu berücksichtigen ist eine eventuelle Verunreinigung der Schicht durch Wasserstoff aus dem Restgas in der Kammer. Diese würde zu einer diskreten Verschiebung der Ru-CO Frequenz von  $\Delta\nu = 7 \text{ cm}^{-1}$  führen, die hier nicht beobachtet wurde. Auf die Bestimmung des Dipolmoments hätte koadsorbiertes Wasserstoff zudem keinen Einfluss, da sich die integrierte Intensität der CO Mode bei der Verschiebung nicht verändert [66].

## 3.4 Mittlere Pt Bedeckungen

### 3.4.1 Einführung

Die Analyse kleinster Bedeckungen von Pt auf Ru(001) bei tiefen Temperaturen hat im vorigen Kapitel Informationen über die Nukleation von einzelnen Pt Atomen zu Pt Dimeren und kleinen Clustern geliefert. Neben Form und Größe konnten auch erste Aussagen über die erhöhte Bindungsenergie von CO an niedrig koordinierten Pt Atomen gemacht werden. Diese Ergebnisse werden im folgenden Kapitel durch Messungen an größeren Pt Inseln auf Ru(001) erweitert. Hierbei lassen sich Veränderungen der Inselgröße und der Inselform, insbesondere der Inselränder mit der Änderung der CO Bindungsenergie korrelieren. Auf Ru(001) sind Pt Inseln bis etwa 1000 K stabil; bei höheren Temperaturen bildet sich eine Oberflächenlegierung, deren Einfluss auf adsorbierte CO Moleküle im letzten Abschnitt dieses Kapitels untersucht wird.

### 3.4.2 Inselbildung

Für die folgenden Messungen ist Pt ( $\Theta_{Pt} = 0.4$  ML) bei  $T = 80$  K auf Ru(001) aufgedampft worden. Durch anschließendes Tempern wurde die Inselgröße verändert. Die so genannte Ostwald Reifung [77] führt zur bevorzugten Ablösung von Atomen von kleinen Inseln, die dann an stabileren, größeren Inseln erneut kondensieren und zum weiteren Anwachsen großer Inseln beitragen. Rechnungen und Messungen zeigen, dass die hierdurch entstehenden Inseln eine einheitlichere Größe besitzen, als Inseln, die bei höheren Temperaturen gewachsen wurden [78, 79]. Adsorption von CO als Sondenmolekül ermöglicht die indirekte Beobachtung der Morphologie in der IR Spektroskopie.

Die direkte Untersuchung des Systems Pt auf Ru(001) ermöglichen STM (Scanning Tunneling Microscopy) Messungen [9, 80]. Da diese bei Temperaturen größer 220 K durchgeführt wurden, liefern sie ausschließlich Abbildungen zu den getemperten Schichten, die jedoch durch Extrapolation zu niedrigeren Temperaturen Hinweise auf das Verhalten bei 80 K geben können. Abbildung 3.4 zeigt STM Bilder, die bei 220 K (a) und 300 K (b-f) [80] aufgenommen wurden. Die monoatomaren Pt Inseln sind hell, das Ru(001) Substrat dunkel abgebildet. Für diese Schichten wurden 0.3 ML Pt bei 135 K aufgedampft und anschließend auf 220-800 K geheizt. Bei der

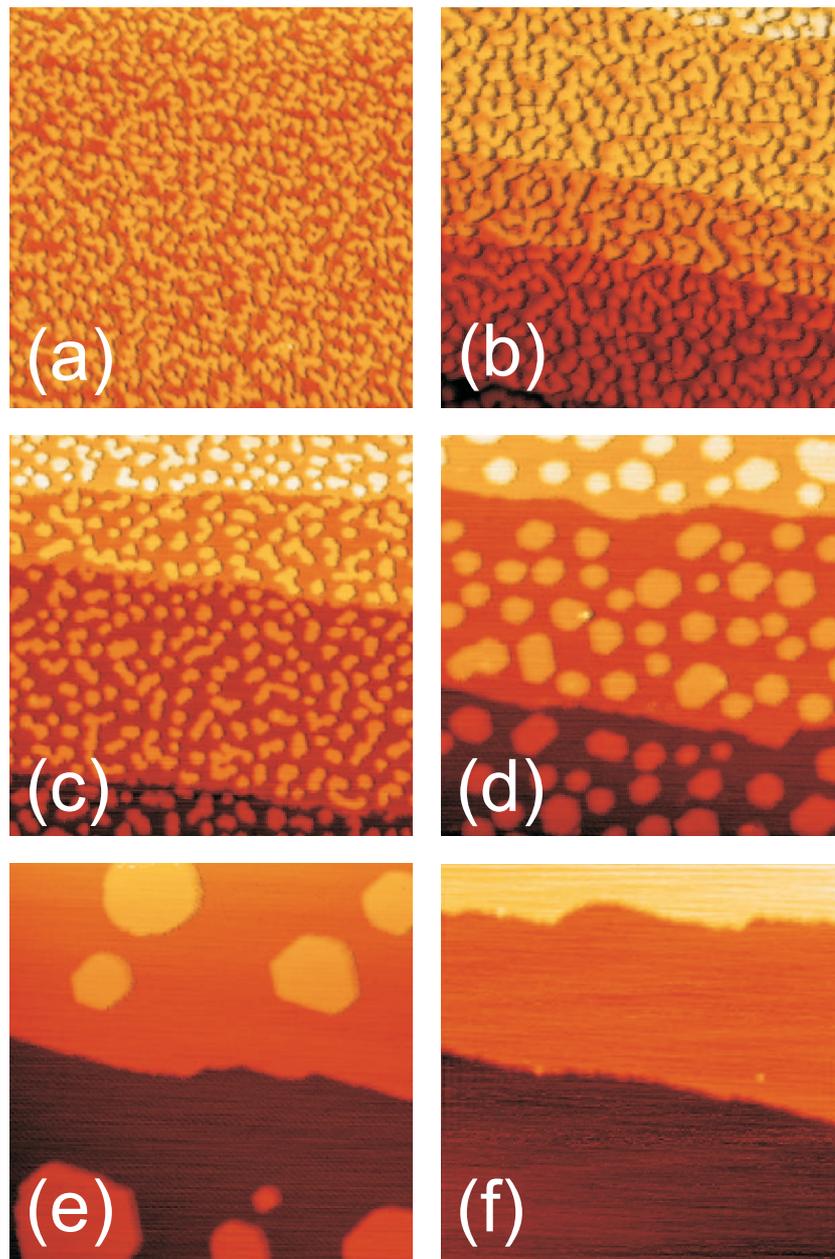


Abbildung 3.4: STM Bilder von Pt/Ru(001) ( $500 \times 500 \text{ \AA}$ ,  $U_{Bias} = 0.2 \text{ V}$ ,  $I_{Tunnel} = 1 \text{ nA}$ ), (a) Pt bei 135 K deponiert,  $\Theta_{Pt} = 0.3 \text{ ML}$ , anschließend getempert auf 220 K, (b) 300 K, (c) 400 K, (d) 500 K, (e) 600 K (f) 800 K. Die hellen Flächen auf den Terrassen sind Pt Inseln; Stufen des Ru Substrats verlaufen horizontal durch die Bilder.

niedrigsten Messtemperatur von 220 K bilden sich kleine Cluster (220 K: mittlere Anzahl von Inselatomen  $n \approx 22$  Atome), die mit zunehmender Temperatur größer werden (600 K:  $n \approx 1600$  Atome). Dadurch verringert sich die Inseldichte von  $2.4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  bei 220 K auf  $0.03 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  bei 600 K. Nach Tempern auf 800 K sind alle Pt Atome an den Stufen des Ru Kristalls kondensiert und in Abbildung 3.4 (f) nicht mehr vom Substrat zu unterscheiden.

CO Moleküle haben auf solchen bimetallischen Pt/Ru(001) Schichten die folgenden Möglichkeiten zu adsorbieren; erstens auf den unbedeckten Ru(001) Flächen, zweitens auf Pt Inseln und drittens an Pt-Ru Stufen. In Abbildung 3.5 werden IR Spektren dieser Schichten nach dem Erwärmen bis zu 800 K gezeigt. Für Spektrum (a) wurde Pt bei 80 K aufgedampft und nachfolgend eine CO Bedeckung von  $\theta_{CO} = 0.01$  ML adsorbiert. Die übrigen Pt Schichten wurden bei 135 K deponiert und anschließend mit 1 K/s auf 220 K bis 800 K geheizt. Eine kleine Menge CO, etwa  $\theta_{CO} = 0.03$  ML, wurde nach dem Abkühlen bei 80 K adsorbiert. Dieses Verfahren gewährleistet die Adsorption von CO am Auftreffort, so dass die Änderung der Anzahl an Substrat-, Stufen- und Inselplätzen mit steigender Temperatur in der Intensität der CO IR Moden verfolgt werden kann.

In Abbildung 3.5 (a) findet sich das IR Spektrum der ungetemperten Schicht bei 80 K. Wie schon bei den sehr kleinen Pt Bedeckungen existieren zwei unterschiedliche CO Moden, eine bei  $1985.5 \text{ cm}^{-1}$  und eine weitere bei  $2033.0 \text{ cm}^{-1}$ . Die Mode kleinerer Frequenz lässt sich analog zu Kapitel 3.3.2 der internen CO Schwingung auf freien Ru(001) Flächen zuordnen. Das Dipolmoment der Pt-Ru Stufen reduziert die Frequenz der CO Schwingung auf  $1985.5 \text{ cm}^{-1}$ . Im Gegensatz zur bereits behandelten Schicht mit  $\Theta_{Pt} = 0.03$  ML, bei der die Frequenz der CO Mode bei  $1988.9 \text{ cm}^{-1}$  gefunden wurde, ist bei  $\Theta_{Pt} = 0.4$  ML der mittlere Abstand eines CO Moleküls von der nächsten Pt-Ru Stufe geringer. Deren Dipolmoment beeinflusst daher die CO Mode stärker und verringert ihre Frequenz um  $\Delta\nu = -4.4 \text{ cm}^{-1}$  gegenüber der ungestörten CO Schwingung auf Ru(001) von  $1989.9 \text{ cm}^{-1}$  [30]. Wie aus den STM Bildern in Abbildung 3.4 ersichtlich ist, vergrößert sich der Abstand zwischen den Pt Inseln mit steigender Temperatur. Auf diese Weise reduziert sich der Einfluss der Pt Inseln auf die CO Frequenz. Sie liegt nach Tempern auf 800 K wieder bei  $1991.6 \text{ cm}^{-1}$ , wie es für CO auf Ru(001) bei  $\Theta_{CO} = 0.03$  ML zu erwarten ist. Die Verschiebung von  $\Delta\nu = 1.7 \text{ cm}^{-1}$  wird von der dynamischen Dipolkopplung der CO Moleküle untereinander

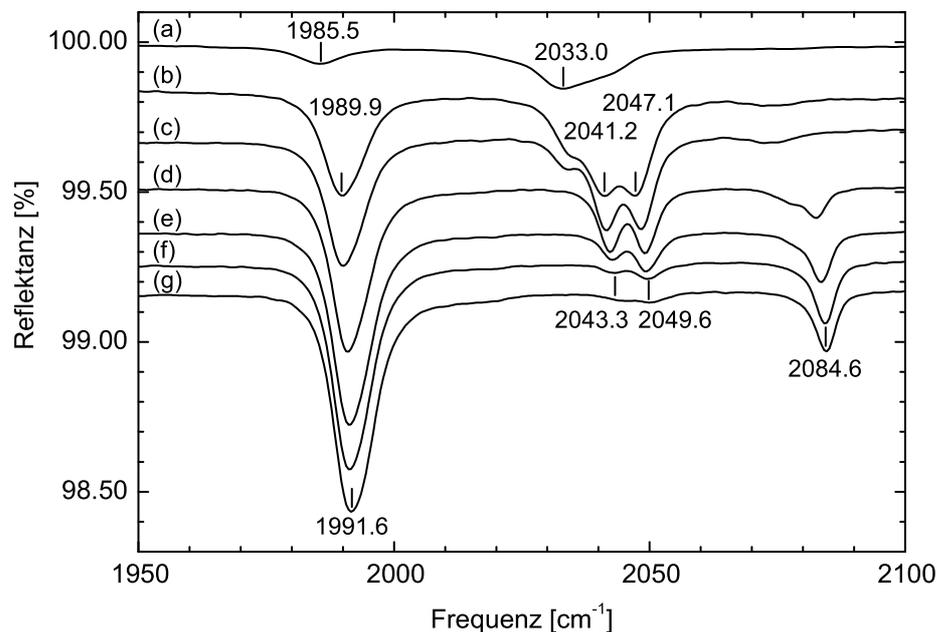


Abbildung 3.5: IR Spektren nach CO Adsorption von  $\theta_{CO} = 0.01$  ML in (a), bzw.  $0.03$  ML in (b-g) bei  $80$  K auf  $0.4$  ML Pt auf Ru(001). (a) Pt nach Deposition bei  $80$  K, (b) Pt deponiert bei  $135$  K und anschließend auf  $220$  K getempert, (c)  $300$  K, (d)  $500$  K, (e)  $600$  K, (f)  $700$  K, (g)  $800$  K [80].

auf Grund der endlichen Bedeckung verursacht.

An der Mode bei  $2033.0 \text{ cm}^{-1}$  ist neben der großen Halbwertsbreite von  $17.8 \text{ cm}^{-1}$  auch die asymmetrische Form auffällig. In der Flanke zu höheren Frequenzen befindet sich ein weiterer Peak. Eine Analyse durch Annähern einer Summe aus Gauss- und Lorentz-Funktionen ergibt die Frequenz von  $2042.4 \text{ cm}^{-1}$  für den zweiten Peak, der aber nur etwa  $1/10$  der Intensität des Peaks bei  $2033.0 \text{ cm}^{-1}$  aufweist. Durch die in Kapitel 3.3 diskutierten Prozesse ergibt sich auf der Oberfläche die folgende Situation: bei kleinen Bedeckungen sind Pt Dimere die stabilen Cluster bei  $80$  K. Für höhere Bedeckungen steigt die Wahrscheinlichkeit, dass sich mindestens ein weiteres Pt Atom an die stabilen Dimere anlagert und somit Trimere bzw. größere Cluster bildet, wobei die Inseldichte stagniert [81]. Für einen Transport der ankommenden Pt Atome entlang der Inselränder reicht die Temperatur von

80 K jedoch nicht aus. Dieser Wachstumsprozess wird als Hit-and-Stick Verhalten bezeichnet. Es bilden sich fraktale Pt Inseln, die viele, in der Oberfläche niedrig koordinierte Pt Atome aufweisen. CO auf diesen Pt Atomen hat eine interne Schwingungsfrequenz von  $2034.6 \text{ cm}^{-1}$  (siehe Kapitel 3.3), die mit der in Abbildung 3.5, Plot (a) ermittelten Mode von  $2033.0 \text{ cm}^{-1}$  vergleichbar ist. Die Zuordnung des Peaks bei  $2042.4 \text{ cm}^{-1}$  wird sich aus der folgenden Analyse der getemperten Schichten ergeben.

Um die IR Spektren mit den STM Bildern in Abbildung 3.4 vergleichen zu können, wurden Pt Schichten der Spektren (b-g) in Abbildung 3.5 bei 135 K aufgedampft und anschließend auf die angegebene Temperatur geheizt. Wesentliche Unterschiede zu getemperten Schichten, die bei 80 K deponiert wurden, haben sich dadurch in den IR Spektren nicht ergeben.

In Spektrum (b) (Abbildung 3.5), der auf 220 K getemperten Schicht, wird die Schulter aus Spektrum (a) zu einem ausgeprägten Peak bei  $2041.2 \text{ cm}^{-1}$ . Zusätzlich taucht eine weitere Mode bei  $2047.1 \text{ cm}^{-1}$  auf. Durchschnittlich bestehen die Pt Inseln auf der Ru(001) Oberfläche bei 220 K aus 22 Atomen [80]. Aus 20 Atomen lässt sich auf einem hexagonalen Gitter ein Sechseck bilden, indem sieben Atome jeweils sechs nächste Nachbarn in der Oberfläche haben, also maximal koordiniert sind. Die übrigen 13 Atome bilden den Rand der Insel. Im idealen Fall einer solchen Insel sind folglich 65 % der Atome geringer koordiniert. Bild (a) in Abbildung 3.4 zeigt aber deutlich, dass die Pt Inseln nicht die ideale hexagonale Form besitzen. Es sind demnach bei 220 K weit mehr als 65 % der Pt Atome an Inselrändern beteiligt. Adsorbiert man CO auf diesen geringer koordinierten Pt Atomen, so erhält man, wie in Kapitel 3.3 gezeigt wurde, CO Moden im Bereich von  $2030\text{-}2050 \text{ cm}^{-1}$ , wobei ein Peak bei  $2034.5 \text{ cm}^{-1}$  CO auf zweifach koordinierten Pt Atomen zugeordnet wurde. Betrachtet man dessen Intensität in Abhängigkeit der Temperatur (Abbildung 3.5), so stellt man sein Verschwinden bei  $T \geq 400 \text{ K}$  fest, erhalten bleiben zwei interne CO Moden bei  $\sim 2042 \text{ cm}^{-1}$  und  $\sim 2049 \text{ cm}^{-1}$ . Bei ausreichender Beweglichkeit der Pt Atome entlang der Stufen und auf der Oberfläche bilden sich größere Inseln mit glatten Kanten, wie in Bild (d) in Abbildung 3.4 zu sehen ist. Solche glatten Inselränder weisen keine zweifach koordinierten Pt Atome mehr auf, auf denen CO eine Schwingungsfrequenz von  $2035 \text{ cm}^{-1}$  besitzen würde. Da die Inseln die Form regelmäßiger Sechsecke annehmen, ist von sogenannten A- und B-Stufen auszugehen. Schematisch sind diese in Abbildung 3.6 skizziert. Alle Stufenatome haben vier nächste Nachbarn

in der Oberfläche, nur die Eckatome sind geringer koordiniert. Der Unterschied der A- und B-Stufen besteht in der Lage der Stufenatome relativ zu den darunter liegenden Substratatomten. Senkrecht zur Stufenkante folgt auf ein Inselatom einer A-Stufe ein Substratatom und einer B-Stufe ein Lochplatz. In einem Sechseck folgt auf eine A-Stufe immer eine B-Stufe und umgekehrt. In den veröffentlichten STM Messungen von Pt auf Ru(001) [9] finden sich, ebenso wie in Abbildung 3.4, ausschließlich Sechsecke, die keine bevorzugte Ausbildung eines Stufentyps aufweisen. Die Energie zur Bildung von Pt A- oder B-Stufen auf Ru(001) ist folglich gleich. Anders verhält sich dies bei Pt/Pt(111), wofür experimentell [71, 82] und theoretisch [83] gezeigt wurde, dass B-Stufen energetisch günstiger sind und sich deshalb bevorzugt ausbilden. Dies bedeutet jedoch nicht, dass die Bindung von CO und damit auch die interne CO Schwingungsfrequenz vom Stufentyp unabhängig ist, z. B. die zwei CO Moden bei  $\sim 2042 \text{ cm}^{-1}$  und  $\sim 2049 \text{ cm}^{-1}$  können mit der Adsorption von CO an A- bzw. B-Stufen erklärt werden. Ob eine Aufspaltung der CO Mode nach solchen Stufentypen existiert, ist bisher auf Pt(111) nicht untersucht worden. Hier wurde nur gezeigt, dass die CO Linie an rauen Stufen und glatten (A-) Stufen um  $6 \text{ cm}^{-1}$  verschieden ist ( $2059 \text{ cm}^{-1} / 2065 \text{ cm}^{-1}$ ) [84]. Raue Stufen hätten allerdings eine gegen A- oder B-Stufen um  $30^\circ$  verkippte Richtung, die in den STM Untersuchungen nicht beobachtet wurde.

In der bisherigen Diskussion fehlt noch die Zuordnung der CO Mode bei  $2084.6 \text{ cm}^{-1}$ . Sie ist erst ab 500 K vorhanden, wenn die Intensität der Moden zwischen  $2030 - 2050 \text{ cm}^{-1}$  deutlich zurück geht. Linear gebundenes CO auf Pt(111) weist bei kleinen Bedeckungen ( $\Theta_{CO} = 0.01 \text{ ML}$ ) und vergleichbaren Temperaturen ( $T = 125 \text{ K}$ ) eine interne Mode bei  $2089 \text{ cm}^{-1}$  auf [54]. Nach Tempern auf 500 K sind die Pt Inseln auf der Ru(001) Oberfläche groß genug, um eine erhebliche Anzahl von sechsfach koordinierten Pt Atomen aufzuweisen. Aus der Inseldichte und der Bedeckung errechnet man durchschnittlich 36 Pt Atome pro Insel. Bei einer idealen hexagonalen Inselform sind 46 % der Pt Atome innerhalb des Randes, haben also sechs Pt Atome als nächste Nachbarn. Diese Terrassenatome unterscheiden sich von Atomen einer Pt(111) Fläche nur durch die darunter liegende Ru(001) Lage und den um 2.5 % verringerten Pt-Pt Gitterabstand. CO Moleküle werden wie auf Pt(111) linear-gebunden und werden daher eine vergleichbare Schwingungsfrequenz der internen Mode aufweisen. Die CO Schwingung bei  $2084.6 \text{ cm}^{-1}$  kann daher linear-gebundenem CO auf Terrassenplätzen innerhalb der Pt

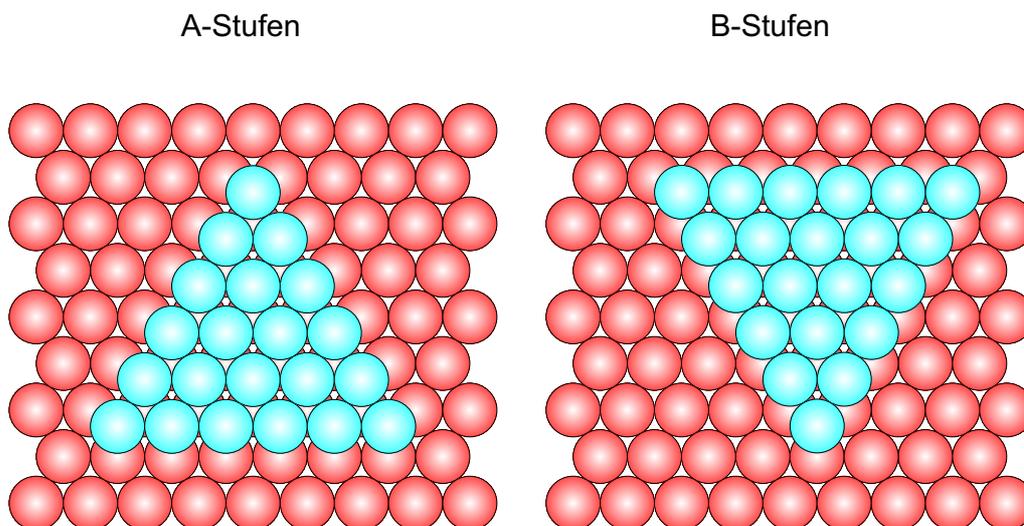


Abbildung 3.6: Glatte Stufen von Pt Inseln auf Ru(001), links Stufen vom Typ A und rechts Stufen vom Typ B.

Inseln zugeordnet werden. Die Frequenzverschiebung von  $\Delta\nu = -4 \text{ cm}^{-1}$  wird vom verringerten Gitterabstand und dem elektronischen Einfluss des Ru(001) Substrats verursacht. Der Anstieg der Intensität dieses Peaks mit der Temperatur ist eine Folge des Wachstums der Inseln. Größere Inseln bieten mehr Terrassenplätze im Vergleich zur Anzahl der Randplätze. Da die Intensität der CO Mode nach Adsorption bei 80 K ein Maß für die Anzahl der vorhandenen Plätze wiedergibt, wächst die Mode der Terrassenplätze im Vergleich zu den Stufenplätzen, die bei 800 K weitgehend verschwunden sind.

Um die Veränderungen der Morphologie der Pt Insel deutlich zu machen, sind die integrierten Intensitäten der CO Moden in Abbildung 3.7 aufgetragen. Die Intensitäten der CO Moleküle auf Ru(001) ( $1960\text{-}2020 \text{ cm}^{-1}$ ), an Pt-Ru(001) Stufen ( $2020\text{-}2060 \text{ cm}^{-1}$ ) und auf Pt/Ru(001) Inseln ( $2060\text{-}2100 \text{ cm}^{-1}$ ) sind relativ zur gesamten IR Intensität dargestellt. Wie bereits im vorherigen Abschnitt behandelt, befinden sich bei 80 K fast alle CO Moleküle an Pt-Ru Stufen bzw. an kleinen Clustern. Dass CO auf Pt über  $\sim 80\%$  der IR Intensität liefert, obwohl nur 40% der Oberfläche mit Pt belegt ist ( $\Theta_{Pt} = 0.4 \text{ ML}$ ), ist ein weiterer Hinweis auf den in Kapitel 3.3 gezeigten erhöhten Einfangquerschnitt, wobei CO bevorzugt auf Pt adsorbiert. Nach dem Heizen auf höhere Temperaturen bilden sich ausgedehnte Inseln,

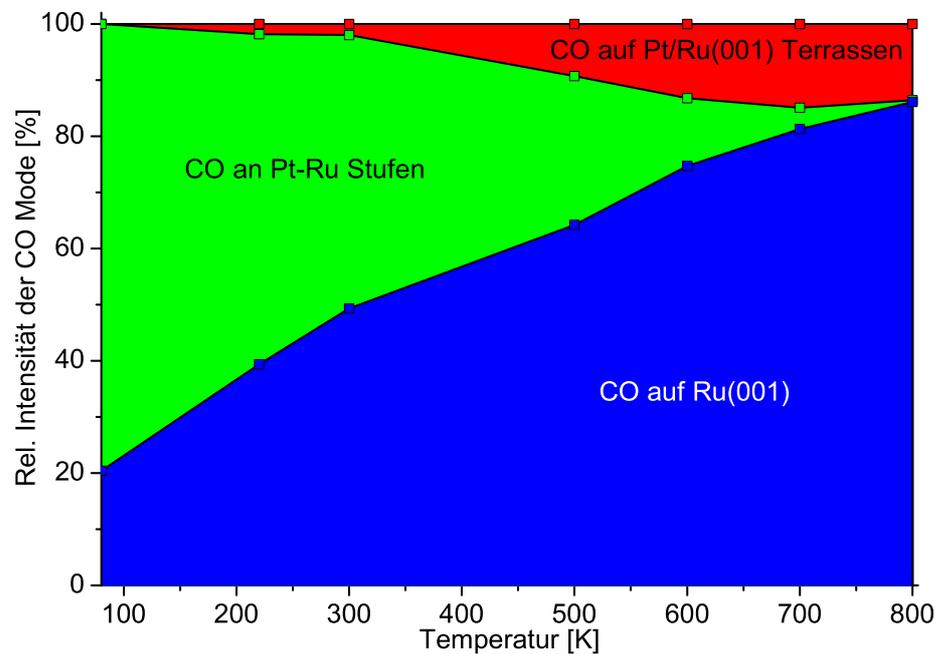


Abbildung 3.7: Relative Intensität der IR Mode von CO auf Ru(001), CO an Pt-Ru(001) Stufen und CO auf Pt/Ru(001) Inseln.

die freien Ru Bereiche werden größer und die Intensität der Ru-CO Mode steigt auf die zu erwartenden 60 % bei 500 K. Der Anteil von CO an Pt-Ru(001) Stufen nimmt kontinuierlich ab, Plätze auf Pt Terrassen innerhalb von Inseln gewinnen zunehmend an Intensität. CO auf diesen Plätzen stellt bei 800 K  $\sim 15\%$  der gesamten Intensität, die restlichen  $\sim 85\%$  entfallen auf CO Moleküle auf dem Ru(001) Substrat. Dies stellt nur einen scheinbaren Widerspruch zur Pt Bedeckung von  $\Theta_{Pt} = 0.4 \text{ ML}$  dar. Eine mögliche Begründung könnte ein verringertes Dipolmoment von CO auf Pt Inseln gegenüber Ru(001) liefern, das eine geringere IR Intensität pro Molekül verursachen würde. Rechnungen, die analog zu denen auf S. 45 durchgeführt wurden, zeigen, dass die Intensität von CO auf Pt Inseln um weniger als 5 % von CO auf Ru(001) abweicht und damit innerhalb der Messungenauigkeiten gleich ist. Zwei weitere Effekte könnten die Ursache für die überproportionale Intensität von CO auf Ru(001) sein; zum einen könnte der Anfangs-

haftfaktor auf Pt Inseln vermindert sein. Diese würden in der gleichen Zeit weniger CO Moleküle als das Ru(001) Substrat pro Einheitsfläche aufnehmen und so eine verminderte IR Intensität zeigen. Zum anderen könnten CO Moleküle auf Pt Inseln bei 80 K ihre Mobilität nicht ganz verloren haben und sich so auf der Oberfläche ein paar Gitterplätze weit bewegen, bevor sie zur Ruhe kommen. Dabei könnten sie von den Pt Inseln auf die Ru Fläche gelangen und dort adsorbieren. Welcher dieser beiden Effekte tatsächlich auf der Oberfläche stattfindet, lässt sich aus den vorliegenden Messungen nicht schließen, beide Möglichkeiten scheinen aber auf Grund der im nächsten Abschnitt demonstrierten geringeren Bindung von CO an Pt Inseln denkbar. Den Haftfaktor von CO auf Pt Inseln könnte man in zukünftigen Experimenten mit einem Molekularstrahl nach der Methode von King und Wells bestimmen (wie z. B. CO/Cu/Ru(001) [72]). Ein Experiment, welches dies ermöglichen wird, befindet sich im Moment im Aufbau. Die Beweglichkeit von CO auf Pt Inseln, der zweite diskutierte Effekt, könnte direkt in einem Video oder Tieftemperatur STM untersucht werden (wie z. B. O/Ru(001) [85]).

### 3.4.3 Bindungsenergie von CO an Pt Inseln

In Kapitel 3.3 wurde gezeigt, dass CO an zweifach koordinierten Pt Atomen stärker gebunden ist als auf der Ru(001) Oberfläche. Mit höheren Pt Bedeckungen können nun diese Unterschiede in der CO Bindungsenergie detaillierter untersucht werden. Dabei kann das im vorherigen Abschnitt beobachtete Inselwachstum, das mit einer Glättung der Inselränder einhergeht, mit der Verringerung der CO Bindungsenergie korreliert werden.

Für die Messungen in Abbildung 3.8 (a) wurde eine 0.4 ML Pt Schicht bei 80 K auf Ru(001) deponiert und anschließend 0.01 ML CO adsorbiert. Das erste IR Spektrum wurde bei 80 K aufgenommen. Danach wurde die Probe linear mit 0.2 K/s geheizt, während die weiteren IR Spektren gemessen wurden. 500 Scans des IR Spektrometers wurden zu einem Spektrum aufaddiert. Dazu wurden jeweils 80 Sekunden inklusive der Messung, der Fourier-Transformation und des Speicherns benötigt. In dieser Zeit erwärmte sich die Probe um jeweils  $\Delta T = 16$  K; entsprechend bildet das entstehende IR Spektrum den Mittelwert über diesen Temperaturbereich. Daraus ergibt sich eine mittlere Temperatur von 88 K für das zweite Spektrum und  $88 \text{ K} + n \cdot 16 \text{ K}$  für die folgenden Spektren. Nach vollständiger CO Desorption bei 500 K

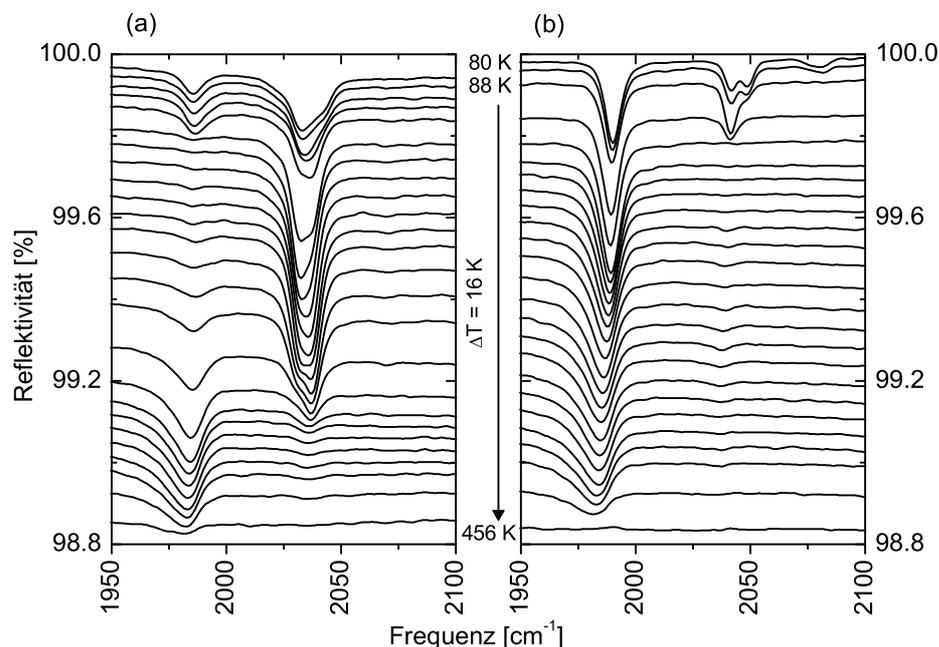


Abbildung 3.8: IR Spektroskopie von 0.01 ML CO adsorbiert bei 80 K auf 0.4 ML Pt. Das erste Spektrum wurde bei 80 K aufgenommen; anschließend wurde die Probe mit 0.2 K/s geheizt, während weitere Spektren aufgenommen wurden. Daraus ergibt sich eine Temperatur von 88 K für das zweite Spektrum und Schritte von  $\Delta T = 16$  K für die folgenden. Die Serie (a) wurde nach Pt Deposition bei 80 K aufgezeichnet und die Serie (b) nach Tempern der Schicht auf 500 K mit anschließender CO Adsorption bei 80 K.

wurde die Probe auf 80 K abgekühlt und erneut 0.01 ML CO adsorbiert. Die Serie der getemperten Probe, gemessen auf dieselbe Art wie oben beschrieben, ist in Abbildung 3.8 (b) dargestellt.

Die zu Beginn statistisch auf die vorhandenen Adsorptionsplätze verteilten CO Moleküle werden mit steigender Temperatur beweglich und besetzen bevorzugt Plätze mit lokal höherer Bindungsenergie. In Frage kommen hierfür das Ru(001) Substrat, die Stufen und Terrassenplätze der Pt Inseln. Da sich die Schwingungsfrequenz von CO auf diesen Plätzen eindeutig unterscheiden lässt, können durch IR Spektroskopie halbquantitative Aussagen über die Bindungsenergie auf diesen Plätzen in Abhängigkeit der

Temperatur getroffen werden, in dem die jeweiligen Besetzungszahlen aus den IR Intensitäten gewonnen werden.

Im ersten Spektrum von Abbildung 3.8 (a) sind bei 80 K auf der ungetemperten Schicht die CO Linien auf Ru(001) und an Pt-Ru Stufen zu sehen. Wie bereits im vorigen Abschnitt erläutert, existieren bei 80 K fraktale Pt Inseln, die raue Ränder und nur einen verschwindend kleinen Anteil an Terrassen-Atomen aufweisen. Durch Heizen auf 152 K im sechsten Spektrum verschwindet die CO Mode auf Ru, und die CO Linie der Pt-Ru Stufen gewinnt an Intensität. Hier fand eine Umordnung der CO Moleküle von der Ru(001) Fläche an die Pt-Ru Stufen statt. CO auf Ru(001) wird demnach bei 150 K mobil und die rauen Pt-Ru Stufen weisen eine höhere CO Bindungsenergie als das Ru(001) Substrat auf.

Ab 250 K verliert die CO Mode an Pt-Ru Stufen ihre Intensität zugunsten der CO Linie auf Ru(001). Die Umordnung der CO Moleküle ist bei 350 K abgeschlossen: die CO Mode an Pt-Ru Stufen ist praktisch nicht mehr messbar. Die verbleibende CO Bande auf Ru(001) ist auf Grund der zunehmend höheren Temperatur der Messung zu kleineren Frequenzen verschoben und verbreitert [30]. Nachdem es keinen Grund für eine Änderung der Bindungsenergie der CO Moleküle an das Ru Substrat gibt, muss sich die Bindungsenergie der Pt-Ru Stufen reduziert haben. Folgende Ursachen könnten zu diesem Phänomen führen: Pt Deposition auf Ru(001) bei 80 K bildet fraktale, raue Inseln. Die ankommenden Pt Atome sind zwar bei 80 K auf der Ru(001) Oberfläche beweglich, bleiben aber sobald sie auf andere Pt Atome oder Cluster stoßen an ihrem Auftreffort. Dort haben sie meist ein oder zwei direkt angrenzende Pt Atome. Dass diese gering koordinierten Pt Atome eine hohe CO Bindungsenergie aufweisen, wurde bereits in Abschnitt 3.3.3 gezeigt. In den STM Bildern, Abbildung 3.4, sieht man deutlich, wie aus kleinen Clustern mit steigender Temperatur sechseckige Inseln werden. Wichtiger als die Inselform ist jedoch für die Bindungsenergie die Art des Inselrandes. Bei den großen sechseckigen Inseln kann man die geraden, glatten Ränder erkennen. Sie werden von A- und B-Stufen gebildet, die in Abbildung 3.6 skizziert wurden. Pt Atome an solchen Stufen haben vier nächste Nachbarn in der Oberfläche. Auch aus Rechnungen ist bekannt, dass die CO Bindungsenergie an Pt Stufen mit steigender Koordination abnimmt [70]. Offensichtlich sinkt die Bindungsenergie von CO an glatten Pt-Ru Stufen unter den Wert der Energie auf Ru(001), was zur beobachteten Umordnung der CO Moleküle von den Pt-Ru Stufen auf die Ru(001)

Fläche führt. Durch weiteres Heizen der Probe verschwindet die Linie von CO auf Ru(001) bei 450 K. Kleine CO Bedeckungen desorbieren von der Ru(001) Oberfläche vollständig in diesem Temperaturbereich [41].

Nach dem Erreichen von 500 K wird die Probe wieder auf 80 K abgekühlt und anschließend erneut 0.01 ML CO adsorbiert. Die IR Spektren der folgenden Messreihe sind in Abbildung 3.8 (b) dargestellt. Im obersten Spektrum, aufgenommen bei 80 K, ist neben den CO Moden auf Ru(001) und an Pt-Ru Stufen auch bei  $2085\text{ cm}^{-1}$  die Linie von CO auf Pt Inseln zu sehen. Durch Tempern auf 500 K haben sich ausgedehnte Pt Inseln gebildet, die neben den Stufenplätzen auch über Terrassenatome verfügen. Im dritten Spektrum bei 104 K ist der CO Peak auf Pt Terrassen jedoch schon wieder verschwunden. CO ist demnach schwächer an Pt Atome innerhalb der Inseln auf Ru(001) gebunden als an die anderen zur Verfügung stehenden Plätze.

Im Unterschied zur ungetemperten Pt Schicht verliert die CO Mode an Pt-Ru Stufen ihre Intensität schon bei 136 K vollständig. Der Übergang von CO an Pt-Ru Stufen auf die Ru(001) Fläche erfolgte in Abbildung 3.8 (a) bei 250-350 K und wurde der verminderten CO Bindungsenergie an immer glatteren Pt-Ru Stufen zugeschrieben. Da die Messung an der getemperten Schicht eine noch geringere CO Bindungsenergie an völlig glatten Stufen zeigt, kann dem Bereich von 250-350 K in Abbildung 3.8 (a) tatsächlich den Veränderungen der Pt-Ru Stufen zugeschrieben werden. Ab 250 K, wenn sich zunehmend glatte Stufen bilden, werden auf der Oberfläche alternative Plätze für CO günstiger. Weiteres Tempern der Schicht führt zur bekannten Desorption von CO bei 450 K.

Aus der integrierten Intensität der zuvor beschriebenen Moden von CO an Pt-Ru Stufen und auf Ru(001), Abbildung 3.9, werden die Ergebnisse dieses Abschnitts noch einmal deutlich. Im oberen Graphen werden die integrierten Intensitäten der bei 80 K deponierten Pt Schicht gezeigt. Bei 140 K verschwindet die Intensität der CO Mode auf Ru(001); gleichzeitig wächst die CO Mode an Pt-Ru Stufen. Diese Temperatur ist ausreichend, um CO auf der Ru(001) Oberfläche zu mobilisieren. Dabei werden die energetisch günstigeren Plätze an rauen Pt-Ru Stufen bevorzugt eingenommen. Erst bei 250 K beginnt sich der Prozess umzukehren und bei 350 K sitzen schließlich alle CO Moleküle auf dem Ru Substrat. Dass sich dieser Übergang über einen Bereich von 100 K erstreckt, ist ein Hinweis darauf, dass es sich bei dem zugrunde liegenden Prozess nicht alleine um eine Umordnung der CO Moleküle handeln kann, da diese schneller erfolgen würde. Tatsäch-

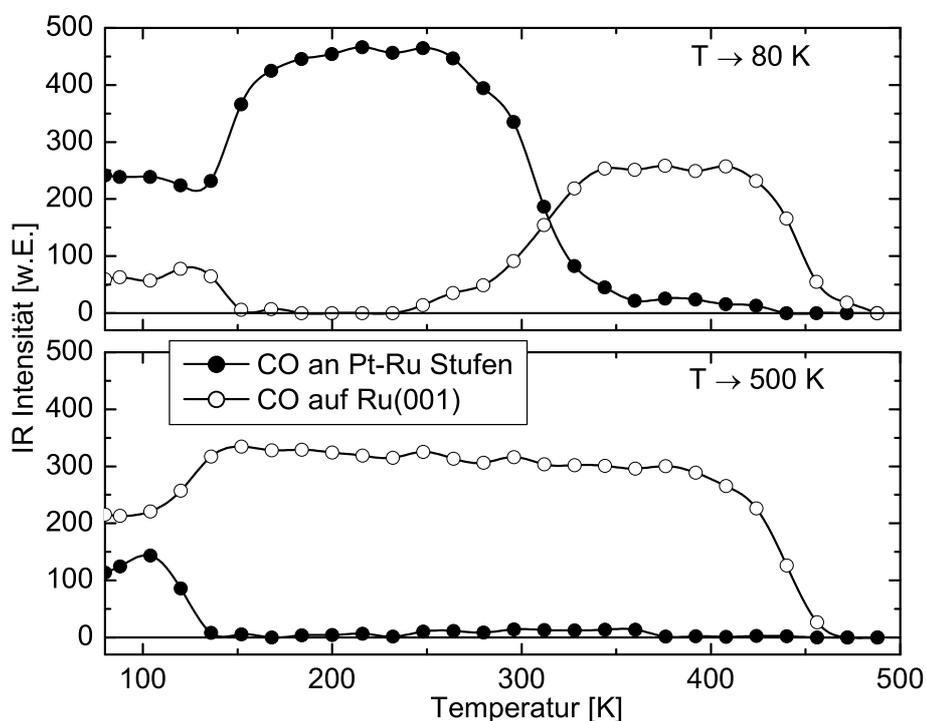


Abbildung 3.9: Integrierte IR Intensität der CO Moden an Pt-Ru Stufen und auf Ru(001) über der Temperatur. Die bei 80 K präparierte Pt Schicht ist im oberen Graphen dargestellt, die zuvor auf 500 K getemperte im unteren.

lich ordnen sich die Pt Atome so um, dass sich größere Inseln mit glatten Kanten bilden. Die Bindungsenergie von CO an diesen glatten Kanten ist geringer, so dass alle CO Moleküle auf die Ru Fläche wandern. Im unteren Graphen von Abbildung 3.9 ist die erneute CO Adsorption bei 80 K auf der bis 500 K getemperten Schicht gezeigt. Im Gegensatz zur ungetemperten Schicht verliert die Pt-Ru Stufen CO Mode bei 130 K ihre Intensität zugunsten der CO Mode auf Ru(001). Die Bindung von CO an glatten Stufen reduziert sich gegenüber den rauen Stufen der ungetemperten Schicht, so dass 130 K ausreichen, um alle CO Moleküle von den Stufen auf das Ru Substrat zu transferieren. Der Übergang bei 250-350 K war also ausschließlich auf die Umordnung der Pt Atome zurückzuführen, da alternative Plätze zu

den glatten Stufen für CO günstiger sind. Bei 450 K erfolgt die Desorption der CO Moleküle von der Ru(001) Oberfläche, wodurch die Intensität der Ru(001) CO Mode zurückgeht.

In diesem Abschnitt wurde gezeigt, wie die IR Spektroskopie die Zuordnung der verschiedenen Linien im Spektrum zu unterschiedlichen Adsorptionsplätzen von CO erlaubt. Aus der Zuordnung der CO Moden zu Plätzen auf dem Ru(001) Substrat, an Pt-Ru Stufen und auf Terrassen der Pt Inseln bildet sich die Hierarchie der Bindungsenergie an verschiedenen Plätzen.

$$E_B(\text{Pt-Ru, raue Stufen}) > E_B(\text{Ru(001)}) > \\ > E_B(\text{Pt-Ru, glatte Stufen}) > E_B(\text{Pt/Ru(001), Terrassen}).$$

Die absolute Größe der Bindungsenergie kann durch Thermo-Desorptionsspektroskopie (TPD) ermittelt werden. Um die Bindungsenergie eines Atoms oder Moleküls zur Oberfläche zu messen, adsorbiert man eine kleine Menge bei niedrigen Temperaturen, wodurch die Wechselwirkung zwischen den Adsorbaten minimiert wird. Die Form und Lage der Funktion der Desorptionsrate mit der Proben temperatur gibt in der Anstiegsflankenanalyse die Bindungsenergie. Auf den bimetallischen Pt/Ru(001) Schichten lässt sich dieses Verfahren nicht direkt anwenden, da bei kleinen Bedeckungen alle Moleküle zuerst auf die Plätze mit der größten lokalen Bindungsenergie wandern, bevor sie desorbieren. Im Falle von CO auf der ungetemperten Schicht sind das die rauen Pt-Ru Stufen. Sie werden jedoch in glatte Stufen umgewandelt, bevor die Temperatur ausreicht, um CO zu desorbieren. Glatte Pt-Ru Stufen haben eine geringere Bindungsenergie als Ru(001), so dass alle CO Moleküle auf die freien Ru(001) Flächen transferiert werden, bevor sie von dort desorbieren. Im TPD Spektrum beobachtet man ausschließlich die bekannte Desorption von Ru(001). Bei Sättigungsbedeckung von CO auf Pt/Ru(001) Schichten können die Moleküle nicht die energetisch günstigsten Plätze aufsuchen, da diese bereits besetzt sind. Sie desorbieren, wenn die thermische Energie der Oberfläche größer als ihre Bindungsenergie ist. Nachteilig wirkt sich bei einer solchen Messung die Wechselwirkung zwischen den Molekülen aus, die auf Grund der hohen Bedeckung nicht mehr zu vernachlässigen ist.

Thermo-Desorptionsspektren von CO Sättigungsbedeckung bei 80 K auf Ru(001) und  $\Theta_{Pt} = 0.4 \text{ ML}$  auf Ru(001) sind in Abbildung 3.10 dargestellt.

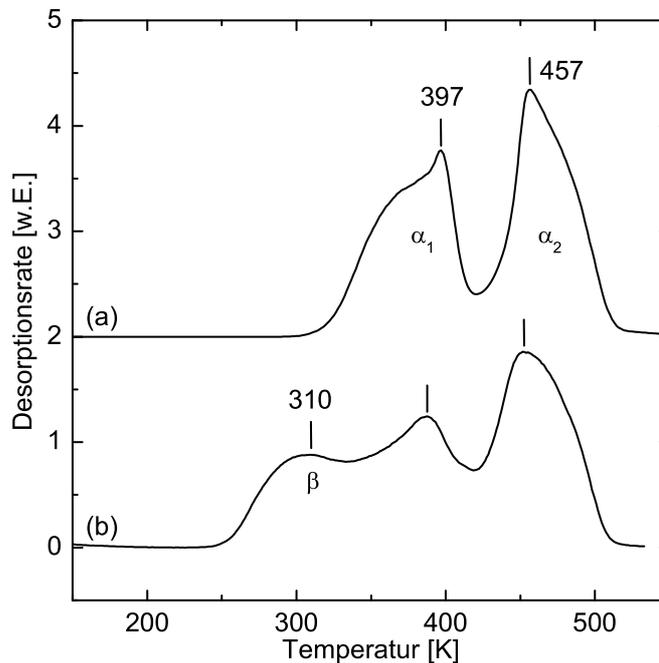


Abbildung 3.10: Thermo-Desorptionsspektren von CO Sättigungsbedeckung bei 80 K auf (a) Ru(001) und auf (b)  $\Theta_{Pt} = 0.4$  ML auf Ru(001). Die Heizrate war bei beiden Messungen 3 K/s.

Spektrum (a) mit einem Maximum  $\alpha_1$  der Desorption bei 397 K und einem weiteren bei 457 K,  $\alpha_2$ , reproduziert das bekannte Verhalten von CO auf Ru(001) [41]. Nach der Deposition von  $\Theta_{Pt} = 0.4$  ML und dem Tempern der Schicht auf 500 K existiert in Plot (b) bei 310 K ein zusätzlicher CO Desorptionspeak  $\beta$ . Da dieser bei CO auf Ru(001) nicht vorhanden war, handelt es sich um Desorption von Pt Inseln. Als indirektes Maß für die Bindungsenergie kann man die abfallende Flanke des TPD Spektrums heranziehen. Die Flanke des CO Desorptionspeaks von den Pt Inseln überschneidet sich zwar in Plot (c) mit der Desorption von freien Ru(001) Flächen, man kann sie jedoch auf etwa 350 K schätzen. Die abfallende Flanke der CO Desorption von Ru(001) liegt bei etwa 500 K. Diese Reduktion der Desorptionstemperatur und die damit korrelierte geringere Bindungsenergie von CO auf Pt Inseln auf Ru(001) wird im Zusammenhang mit geschlossenen Pt

Monolagen auf Ru(001) in Kapitel 3.5.3 detaillierter behandelt.

### 3.4.4 PtRu Legierung

Bisher wurden in diesem Kapitel Pt Atome auf der Ru(001) Oberfläche behandelt. Es besteht aber auch die Möglichkeit, Pt Atome in die Oberfläche einzubauen und so eine Oberflächenlegierung zu bilden. STM Untersuchungen haben gezeigt, dass man eine bei Raumtemperatur aufgedampfte Schicht durch Tempern auf 1250 K in eine Legierung überführen kann [9]. Eine bevorzugte Bildung bestimmter Pt Anordnungen in der Legierung wurde jedoch nicht gefunden. Bei einer ursprünglichen Pt Bedeckung von 0.4 ML bleiben 70 % der Pt Atome in der ersten Lage, nur 30 % gehen in tiefere Schichten des Kristalls über. Die Anreicherung von Pt an der Oberfläche wurde auch bei Messungen an Pt-Ru Festkörper Legierungen gefunden [86].

Über CO auf der PtRu Legierung ist nur aus TPD Messungen bekannt, dass - wie auch auf Pt Inseln auf Ru(001) - die CO Bindungsenergie reduziert ist [9]. Abbildung 3.11 zeigt IR Spektren von 0.01 ML CO adsorbiert bei 80 K. Zuvor wurde die bei 80 K deponierte Pt Schicht ( $\Theta_{Pt} = 0.4$  ML) auf 500 K, 900 K, 1000 K, 1100 K und 1200 K getempert. Im Spektrum (a) erkennt man neben den ausgeprägten Moden von CO auf Ru(001) ( $\nu = 1989.9 \text{ cm}^{-1}$ ) und CO an Pt-Ru Stufen ( $\nu_1 = 2041.7 \text{ cm}^{-1}$  und  $\nu_2 = 2048.4 \text{ cm}^{-1}$ ) die IR Linie von CO auf Pt Inseln auf Ru(001) ( $\nu = 2081.4 \text{ cm}^{-1}$ ). Nach dem Tempern der Schicht auf 900 K und erneuter CO Adsorption bei 80 K existiert der Peak von CO an Pt-Ru Stufen nicht mehr, da große Inseln gebildet werden, die einen geringen Anteil an Randplätzen aufweisen. Deutliche Veränderungen weist das Spektrum (d) nach Tempern der Schicht auf 1100 K auf. Die CO Mode der Terrassen auf Pt Inseln ist nicht mehr sichtbar, und die CO Mode auf Ru ist zu höheren Frequenzen verschoben. Gleichzeitig nimmt ihre Halbwertsbreite (FWHM) deutlich zu, wodurch sie bei vergleichbarer Peakhöhe an integrierter Intensität gewinnt. Die Frequenzverschiebung beträgt im Spektrum (e) nach Tempern auf 1200 K  $\Delta\nu = 5.8 \text{ cm}^{-1}$  und die Peak Verbreiterung  $5.9 \text{ cm}^{-1}$ . Dass bei Temperaturen, die größer als 1000 K sind, immer geringere Intensitäten von CO auf Terrassen der Pt Inseln gefunden werden, ist ein Hinweis auf die Legierungsbildung. Die Pt Inseln haben sich bei  $T > 1000 \text{ K}$  aufgelöst und sind als einzelne Atome in die Oberfläche eingebaut worden. Der Einfluss benachbarter Pt Atome in der Oberfläche bewirkt dann die Linien-

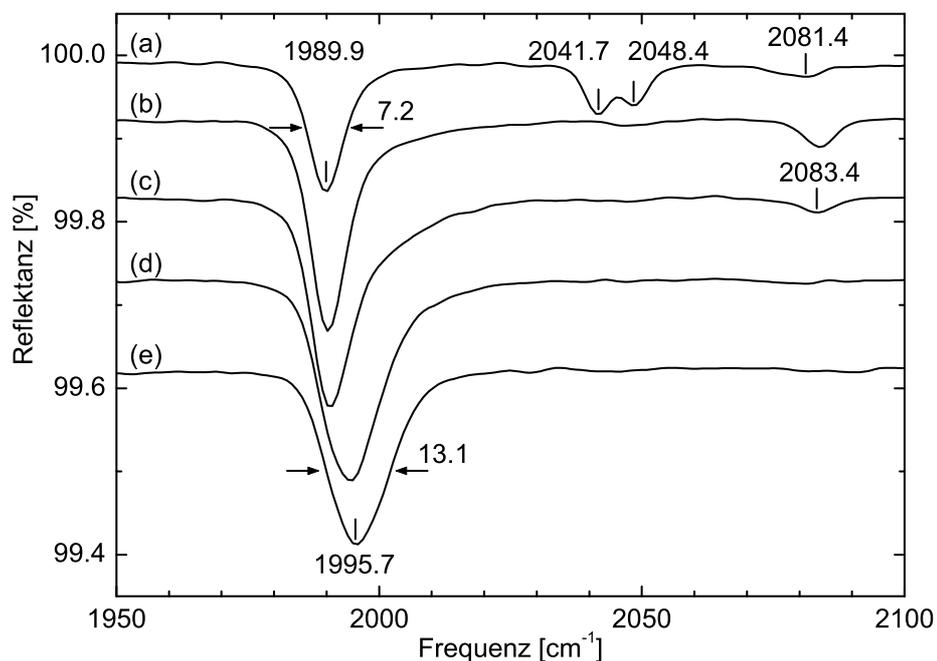


Abbildung 3.11: IR Spektren von CO auf Pt/Ru(001), CO adsorbiert bei 80 K, die Schicht wurde vorher auf (a) 500 K, (b) 900 K, (c) 1000 K, (d) 1100 K und (e) 1200 K getempert.

verschiebung und Verbreiterung der CO Mode auf Ru(001). Offen bleibt jedoch, wieso keine Adsorption auf den Pt Atomen in der Oberfläche, die an einer zweiten Linie im IR Spektrum erkennbar wäre, existiert.

Eine Erklärung dazu liefern Messungen der Thermodesorption von CO, die in Abbildung 3.12 gezeigt werden. Spektrum (a) stellt die CO Desorptionsrate von einer bei 80 K gesättigten CO Schicht auf Ru(001) dar. In Übereinstimmung mit der Literatur findet man zwei Temperaturen maximaler Desorption, nämlich 397 K und 457 K [41]. In Spektrum (b) findet sich neben den zwei Desorptionspeaks bei  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$ , die mit verminderter Intensität in ähnlicher Form und Position wie bei Ru(001) auftreten, ein zusätzliches Maximum bei etwa 310 K. Es handelt sich dabei um CO Desorption von Pt Inseln. Durch Heizen der Pt Schicht auf 700 K und 900 K, Plot (c) und (d), verändert sich das Spektrum nicht, erst bei 1100 K sind

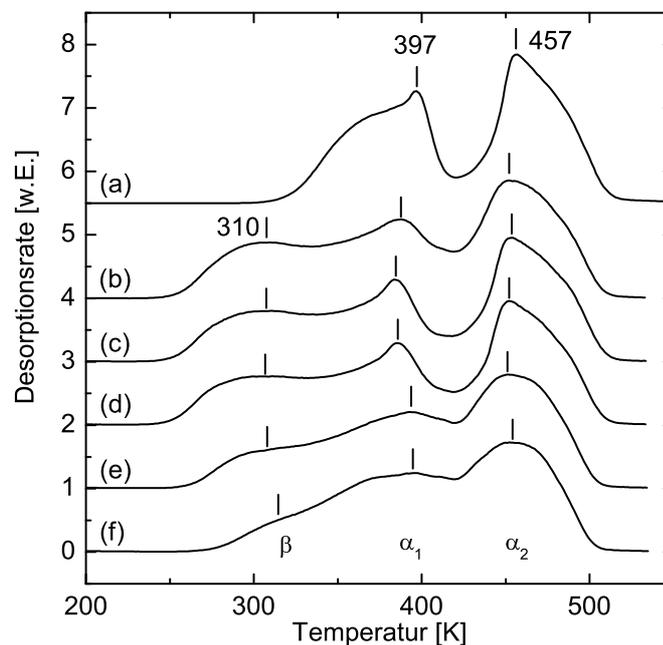


Abbildung 3.12: TPD Spektren von CO adsorbiert bei 80 K. Die Oberfläche war in Spektrum (a) Ru(001), für Graph (b-f) wurde  $\theta_{Pt} = 0.4$  ML auf Ru(001) deponiert und anschließend mit 1 K/s getempert; in Plot (b) auf 500 K, (c) 700 K, (d) 900 K, (e) 1100 K und (f) 1200 K. Die Heizrate betrug 3 K/s.

deutliche Unterschiede festzustellen. Der  $\beta$  Peak wird kleiner und verschiebt zu größeren Temperaturen. Gleichzeitig verbreitern die Peaks  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  der freien Ru(001) Fläche. Bei dieser Temperatur erfolgt der Übergang zur Legierung; Pt Atome werden in die Oberfläche eingebaut und beeinflussen benachbarte Ru Atome. Die Schulter in der Desorptionsrate bei niedrigen Temperaturen verschwindet auch nach Tempern auf 1200 K in Spektrum (f) nicht vollständig, wenn die Bildung der Oberflächenlegierung abgeschlossen sein sollte. Daraus folgt, dass CO auf einem Ru Atom stärker gebunden ist als auf einem Pt Atom, auch wenn dieses in der Legierung von Ru Atomen umgeben ist. In Übereinstimmung damit wurden die Beträge der Bindungsenergie von CO auf einer PtRu Oberflächenlegierung mittels DFT Rechnungen (engl. density functional theory) für Adsorption auf Ru zu 1.69 eV

und auf Pt zu 1.10 eV bestimmt [87].

Die kleinen, für die IR Spektroskopie verwendeten CO Mengen besetzen die Pt Plätze der Legierung allerdings nicht. Das zur Adsorption benutzte CO stammt aus Gasbehältern, die ungekühlt sind, also Raumtemperatur aufweisen. Die CO Moleküle kommen folglich mit thermischer Energieverteilung entsprechend Raumtemperatur auf der Oberfläche an. Auf der 80 K kalten Probe relaxieren die Moleküle ihre Energie durch Sprünge zu benachbarten Plätzen. Durch die höhere CO Bindungsenergie der Ru Atome gegenüber den Pt Atomen in der Oberflächenlegierung werden die CO Moleküle hauptsächlich auf Ru Plätzen adsorbiert. Da für die IR Spektroskopie kleine CO Mengen verwendet wurden, tritt auch keine Sättigung der Ru Plätze ein, die zur Besetzung der Pt Plätze führen würde.

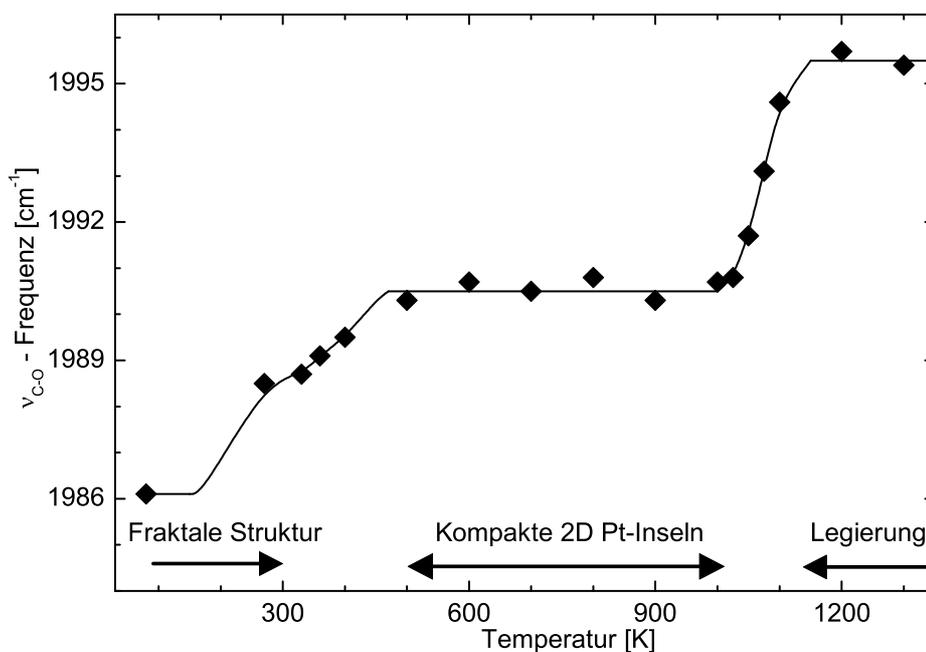


Abbildung 3.13: Linienposition der CO Mode auf Ru(001) bei Pt/Ru(001) Schichten in Abhängigkeit der Temperatur. Es lassen sich die Bereiche der fraktalen Struktur, der kompakten Pt Inseln und der Legierung unterscheiden.

Als Maß für die Bildung einer PtRu Legierung lassen sich zwei Kriterien in der IR Spektroskopie aufführen: zum einen das Verschwinden des CO Peaks auf Terrassen der Pt Inseln auf Ru(001), und zum anderen die Linienverschiebung der CO Mode auf Ru(001). Der Verlauf dieser IR Linienposition von 0.01 ML CO, adsorbiert bei 80 K, ist in Abbildung 3.13 in Abhängigkeit der zuvor beim Heizen erreichten Temperatur gezeigt. Bei Temperaturen kleiner 300 K existiert eine fraktale Pt Struktur auf der Oberfläche. Wie bereits in Abschnitt 3.3.2 beschrieben, verschiebt das elektrische Feld der Pt Atome auf der Oberfläche die Linienposition der CO Mode auf Ru(001) zu kleineren Frequenzen. Bei Temperaturen größer 500 K, wenn sich kompakte Inseln mit glatten Rändern gebildet haben, vergrößert sich der mittlere Abstand der CO Moleküle zur nächsten Pt-Ru Stufe. Da sich deren Einfluss mit zunehmendem Abstand reduziert, verschiebt die CO Linie auf Ru(001) zurück auf  $1991\text{ cm}^{-1}$ , den bei  $\theta_{CO} = 0.01\text{ ML}$  auf Ru(001) zu erwartenden Wert. Ab 1000 K verschiebt die interne CO Mode zu höheren Frequenzen und erreicht somit bei 1150 K einen Wert von  $1995.5\text{ cm}^{-1}$ . Hier erfolgte der sukzessive Einbau von Pt Atomen in die Ru(001) Oberfläche zur Legierung. Die Wechselwirkung der Ru-Atome mit benachbarten Pt Atomen führt zur Frequenzerhöhung der internen IR Mode der ausschließlich auf Ru gebundenen CO Moleküle.

## 3.5 Monolage Pt auf Ru(001)

### 3.5.1 Einführung

Nach der Diskussion kleiner Pt Bedeckungen folgt nun ein Abschnitt über die Eigenschaften einer kompletten Lage Pt auf Ru(001). Eine Monolage Pt wird erzeugt, indem die Pt Bedeckung erhöht wird, bis die anfänglichen Inseln die gesamte Oberfläche bedecken. Da sich der Gitterabstand in Pt (2.775 Å) und Ru (2.706 Å) [33] Einkristallen nur um 2.5 % unterscheidet, ist zumindest in der ersten Lage pseudomorphes Wachstum von Pt auf Ru(001) zu erwarten. Dabei nehmen die Pt-Atome den Gitterabstand des Ru Substrats an, sitzen also etwas näher zusammen als auf der (111) Oberfläche eines Pt Einkristalls. Der reduzierte laterale Abstand der Pt-Atome sowie der elektronische Einfluss des darunter liegenden Ru Substrats führen zur Änderung der chemischen Eigenschaften, wie bereits für andere Systeme gezeigt wurde [88]. Auch die gegenüber Ru(001) erhöhte Beweglichkeit von CO auf Terrassen von Pt Inseln auf Ru(001) wird hier behandelt werden.

### 3.5.2 Herstellung

Um eine glatte Lage Pt auf Ru(001) zu bekommen, ist es nötig, eine Menge Pt entsprechend einer Monolage auf der Oberfläche zu deponieren und dabei die Wachstumsbedingungen (Aufdampftrate und Probertemperatur) geeignet einzustellen. Neben der in Kapitel 3.3 diskutierten Bildung stabiler Keime und der in Kapitel 3.4 behandelten Änderung der Inselnform ist bei der Untersuchung des Lagenwachstums die Diffusion über Stufenkanten von Bedeutung. Für ein auf der Oberfläche ankommendes Pt-Atom steigt mit zunehmender Pt Bedeckung der Oberfläche die Wahrscheinlichkeit, nicht auf der Ru Fläche, sondern auf anderen Pt Atomen deponiert zu werden. Um eine glatte Monolage Pt auf Ru zu bilden, müssen Pt-Atome der zweiten Lage über die Pt-Ru Stufe hinunter diffundieren. Für diesen Prozess besteht eine Barriere (Ehrlich-Schwoebel Barriere [89, 90]), die für den Transport von Pt Atomen über Stufen der Pt(111) Oberfläche klein ist (experimentell:  $E_B = 0.06 \text{ eV}$  [91] und  $E_B = 0.08 \text{ eV}$  [71]). Da das Wachstum von Pt auf Ru(001) vergleichbar mit der Pt Homoepitaxie ist, ist auch hier keine erhebliche Stufenbarriere zu erwarten. Unabhängig davon können Adatome auf Pt Inseln Dimere und größere Clustern bilden, die als stabile Keime für das Wachstum der zweiten Lage dienen. Dabei ist die Wahrscheinlich-

keit stabiler Keime proportional zur Aufdampfrate, da sie von der Anzahl der gleichzeitig auf der Oberfläche mobilen Atome abhängt. Die Zeit, die zum Aufdampfen einer Schicht benötigt wird, ist allerdings experimentell beschränkt, ermöglicht also keine beliebig kleinen Raten. Als Kompromiss wurden die Pt Schichten mit  $R = 5 \cdot 10^{-4}$  ML/s gewählt, woraus sich eine Dauer von etwa 30 min für ein Monolage ergibt. Neben der Rate beeinflusst die Temperatur der Oberfläche die Beweglichkeit der Adatome. Mit steigender Temperatur überwinden die Adatome schneller die Diffusions- und die Ehrlich-Schwoebel-Barriere, um zum Wachstum der Pt Inseln auf der Ru Fläche beizutragen. Somit wird die Anzahl der gleichzeitig auf der Oberfläche mobilen Adatome reduziert, und die Wahrscheinlichkeit der Agglomeration stabiler Keime sinkt. Da aber die Bildung einer Oberflächenlegierung vermieden werden soll (Kapitel 3.4.4), muss die Probertemperatur unter 1000 K bleiben. Für das Wachstum der Monolage und der dickeren Schichten wurden daher Temperaturen von 600 - 800 K gewählt. Da CO bei  $T < 600$  K von Pt und Ru Oberflächen desorbiert, konnte so zudem der Einfluss von CO aus dem Restgas auf das Wachstumsverhalten ausgeschlossen werden (siehe Kapitel 3.3.2 und [92]). Diese Wachstumsparameter stellen den bestmöglichen Kompromiss für das Wachstum geschlossener Pt Lagen auf Ru(001) dar. Wie sich im Folgenden zeigen wird, war es jedoch nicht möglich, eine Monolage Pt aufzudampfen, ohne gleichzeitig Pt Inseln in der zweiten Lage zu bekommen. Durch Variation der Pt Bedeckung ist es trotzdem möglich, eine Trennung der Eigenschaften der Ru Unterlage, der ersten und der zweiten Pt Lage vorzunehmen.

### 3.5.3 TPD: CO auf der ersten Pt Lage

In Kapitel 3.4 hat sich bereits gezeigt, dass CO auf den Terrassen der Pt Inseln auf Ru(001) schwächer gebunden ist als auf den freien Ru(001) Flächen. Um dies weiter zu untersuchen, bietet sich die Thermo-Desorptionsspektroskopie (TPD, engl. temperature-programmed desorption) an. Neben der Desorptionstemperatur als Maß der Bindungsstärke liefert die TPD Messung auch die Anzahl der desorbierenden CO Moleküle. So kann die Bedeckung von CO relativ zur Zahl der vorhandenen Plätze auf der Oberfläche bestimmt werden.

Abbildung 3.14 zeigt TPD Spektren, für die Sättigungsbedeckung von CO bei 80 K auf Ru(001) und auf Pt Schichten mit  $\theta_{Pt}$  von 0.4 ML bis

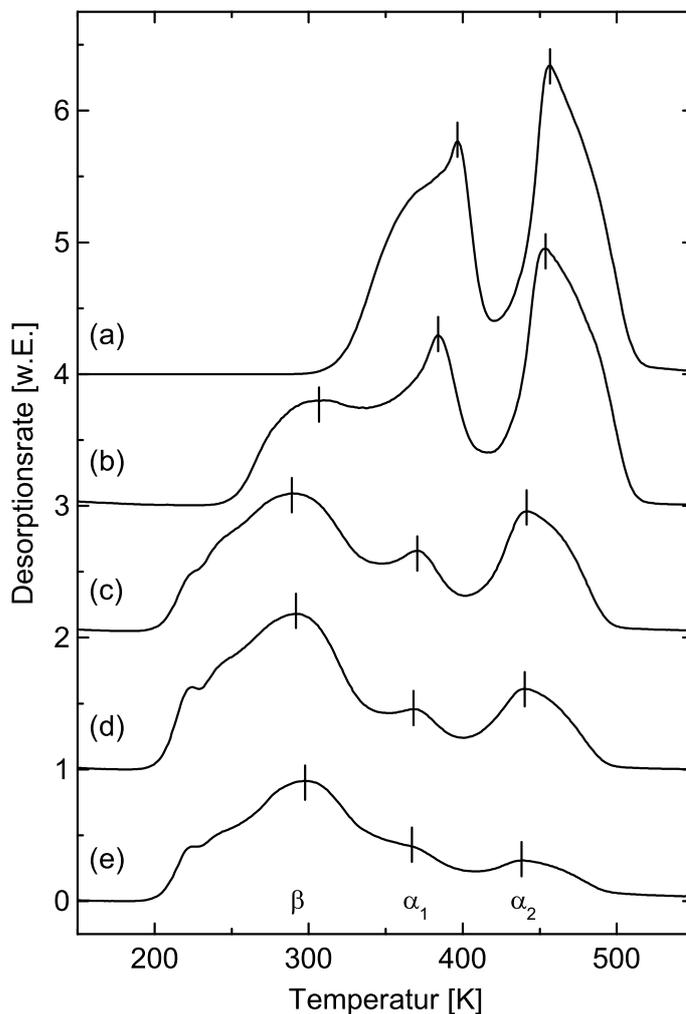


Abbildung 3.14: TPD: CO Sättigungsbedeckung bei 80 K auf (a) Ru(001), (b) 0.4 ML Pt/Ru(001), (c) 0.6 ML Pt/Ru(001), (d) 0.8 ML Pt/Ru(001) und (e) 1.1 ML Pt/Ru(001). Die Heizrate betrug 3 K/s.

1.1 ML auf Ru(001), die bei 600 K präpariert wurden. Die Heizrate betrug in allen Messungen 3 K/s. Spektrum (a) reproduziert den bekannten Verlauf der CO Desorption von Ru(001) [41]. Bei Sättigungsbedeckung von  $\Theta_{CO} = 0.66$  ML bildet CO auf Ru(001) eine  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R$   $30^\circ$  Überstruktur, die zu einem Maximum der Desorption bei 397 K führt ( $\alpha_1$ -Peak).

Die durch die Desorption reduzierte Anzahl der CO Moleküle ordnet sich bei  $\Theta_{CO} = 0.33$  ML in einer  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R 30^\circ$  Struktur an, die bei 457 K zu einem Peak ( $\alpha_2$ ) in der Desorptionsrate führt. Diese charakteristischen Peaks bleiben auch auf den in (b-e) gezeigten Pt/Ru Bimetallschichten erhalten.

In Spektrum (b) wird die CO Desorption von einer  $\Theta_{Pt} = 0.4$  ML Pt Schicht auf Ru(001) gezeigt. Neben den in der Intensität reduzierten CO Desorptionspeaks  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  von der unbedeckten Ru(001) Fläche existiert ein weiterer Peak ( $\beta$ ) bei 310 K. Dieser verschiebt in den Spektren mit steigender Pt Bedeckung bis 290 K bei  $\Theta_{Pt} = 0.8$  ML (d) und nimmt an Intensität zu. Da die integrierte Intensität des  $\beta$ -Peaks proportional zur Pt Bedeckung der Oberfläche ist, handelt es sich um CO Desorption von der ersten Lage Pt auf Ru(001). Die CO Desorption von der Pt Monolage beginnt in Spektrum (d) bei 200 K im Gegensatz zur Desorption von Ru(001) und Pt(111), die jeweils bei 300 K einsetzen. Der Desorptionsbeginn ist neben der Bindung des CO Moleküls von der repulsiven Wechselwirkung zwischen den CO Molekülen bestimmt. Die Bindungsenergie einzelner Moleküle beim Abklingen der Desorption bei hohen Temperaturen gibt hingegen den Unterschied zwischen den Substraten unbeeinflusst wieder. Bei CO auf Ru(001) liegt dies bei 515 K, auf Pt(111) bei 450 K. Da in den hier gezeigten Spektren (b-e) neben der CO Desorption von der Monolage Pt auf Ru(001) auch CO von unbedeckten Ru(001) Bereichen sichtbar ist, kann die Desorption der letzten CO Moleküle von der Pt Monolage nur geschätzt werden. Aus der Verlängerung der abfallenden Flanke der  $\beta$ -Peaks in den Spektren (c)-(e) ergibt sich eine Temperatur von 350 K. Die Desorptionstemperatur von CO ist auf der Pt Monolage gegenüber Ru(001) und Pt(111) verringert, woraus unter Annahme gleicher Vorfaktoren eine geringere Bindungsenergie folgt (siehe Kapitel 2.2). Die Bindungsenergie für CO wird in der Literatur auf Ru(001) mit 1.7 eV [41] und auf Pt(111) 1.5 eV [46] angegeben.

Ein weiteres Detail der CO Desorption von der Pt Monolage ist ein kleiner Peak bei 225 K. Dieser ist in Spektrum (d) bei  $\Theta_{Pt} = 0.8$  ML am deutlichsten zu sehen. Es handelt sich hierbei vermutlich um eine komprimierte CO Schicht. Durch laterale Repulsion zwischen den CO Molekülen wird die Bindung an die Oberfläche geschwächt, wodurch ein Peak in der Desorptionsrate entsteht. Verdünnt sich die CO Schicht durch Desorption, vergrößert sich der Abstand zwischen den CO Molekülen, die repulsive Wechselwirkung wird geringer und die Desorptionsrate sinkt. Erst wenn

die Temperatur der Probe ausreicht, dass die CO Moleküle der verdünnten Schicht desorbieren, steigt die Rate wieder.

Das Integral über die Desorptionsrate zusammen mit der Heizrate von 3 K/s ergibt ein Maß für die Anzahl der Moleküle, die sich auf der Oberfläche befunden haben. Als Eichmessung kann auf Spektrum (a) von CO auf Ru(001) zurückgegriffen werden. Dabei ist bekannt, dass der  $\alpha_2$ -Peak einer Bedeckung von  $\Theta_{CO} = 0.33$  ML entspricht [41]. Daraus kann die Gesamtbedeckung der Spektren (b-e) ermittelt werden. Da aber in allen Spektren neben CO von der Pt Monolage auch CO von unbedeckten Ru(001) Bereichen desorbiert, muss dieser Anteil entsprechend der freien Ru Fläche vom Gesamtintegral abgezogen werden. Man erhält die Anzahl der Moleküle auf der Pt Monolage und kann durch die bekannte Pt Menge auf der Oberfläche die relative CO Bedeckung ermitteln. Für CO auf der ersten Pt Lage ergibt sich eine Sättigungsbedeckung von  $0.45 \pm 0.05$  ML. Diese ist kleiner als die Sättigungsbedeckung auf Ru(001) von 0.68 ML [41] und Pt(111) von 0.62 ML [48].

Anhand der TPD Untersuchung der ersten Monolage Pt auf Ru(001) kann festgehalten werden, dass erstens der Beginn der Bildung der zweiten Lage Pt einsetzt bevor die erste Lage geschlossen ist. Zweitens verringert sich die Bindungsenergie von CO auf der ersten Pt Lage gegenüber CO auf Ru(001) und Pt(111) und man erreicht auf der ersten Lage Pt auf Ru(001) bei 80 K eine Maximalbedeckung von 0.45 ML CO im Vergleich zu 0.67 ML auf Ru(001) und 0.62 ML Pt(111).

### 3.5.4 IRAS: CO auf der ersten Pt Lage

Nachdem die TPD Spektroskopie von CO deutlich veränderte Eigenschaften auf einer Pt Monolage auf Ru(001) gegenüber Ru(001) und Pt(111) aufweist, sind ebenfalls Auswirkungen auf die IR Spektroskopie zu erwarten. Für kleine CO Bedeckungen auf Pt Inseln auf Ru(001) wurde bereits eine Peakposition der internen Schwingung von linear-gebundenem CO von  $2084.4 \text{ cm}^{-1}$  ermittelt (siehe Abbildung 3.5, Seite 49). Für eine ausgedehnte, nicht vollständige, monoatomare Pt Schicht ( $\Theta_{Pt} = 0.9$  ML) auf Ru(001) ist in Abbildung 3.15 (A) eine Serie von IR Spektren mit zunehmender CO Dosierung aufgetragen. Bei der geringsten CO Bedeckung von  $\Theta_{CO} \approx 0.03$  ML im obersten Spektrum findet sich sowohl die IR Mode von CO auf Ru(001) bei  $1991.5 \text{ cm}^{-1}$  als auch die CO Linie der Pt Monolage auf Ru(001) bei

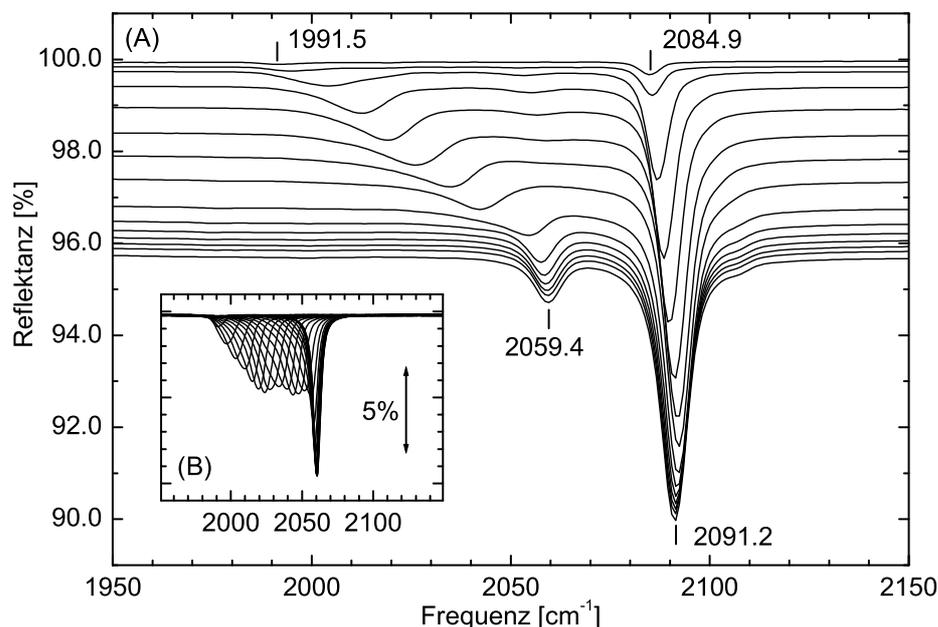


Abbildung 3.15: IR Spektroskopie: CO Adsorption bei 80 K mit steigender Bedeckung (A) auf 0.9 ML Pt auf Ru(001) und (B) auf dem Ru(001) Substrat.

$2084.6 \text{ cm}^{-1}$ . Die CO Mode auf Ru(001) ist deutlich weniger intensiv als die Mode auf der Pt Monolage. Dies gibt näherungsweise die größere Anzahl an Pt Plätzen auf der Oberfläche wieder, da das Dipolmoment von CO auf beiden Oberflächen gleich ist (Unterschied in der Intensität kleiner 5 %, siehe S. 53), ein eventuell veränderter Anfangshafffaktor wäre jedoch zu berücksichtigen.

Mit steigender Bedeckung erhöht sich die Frequenz beider Moden. Der Peak von CO auf Ru(001) Flächen verschiebt kontinuierlich von  $1991.5 \text{ cm}^{-1}$  bis  $2059.4 \text{ cm}^{-1}$ . Dies entspricht dem bedeckungsabhängigem Verhalten von CO auf Ru(001), das zum Vergleich in Abbildung 3.15 (B) dargestellt ist. CO auf der Pt Monolage auf Ru(001) weist eine geringere Peakverschiebung von  $2084.9 \text{ cm}^{-1}$  bis  $2091.2 \text{ cm}^{-1}$  auf. Die Frequenz der Peakposition bei minimaler CO Bedeckung ist gegenüber CO auf Pt(111) um  $3.6 \text{ cm}^{-1}$  ( $1988.5 \text{ cm}^{-1}$ , [50]) und bei Sättigungsbedeckung um etwa  $14 \text{ cm}^{-1}$  geringer ( $2105 \text{ cm}^{-1}$ ,

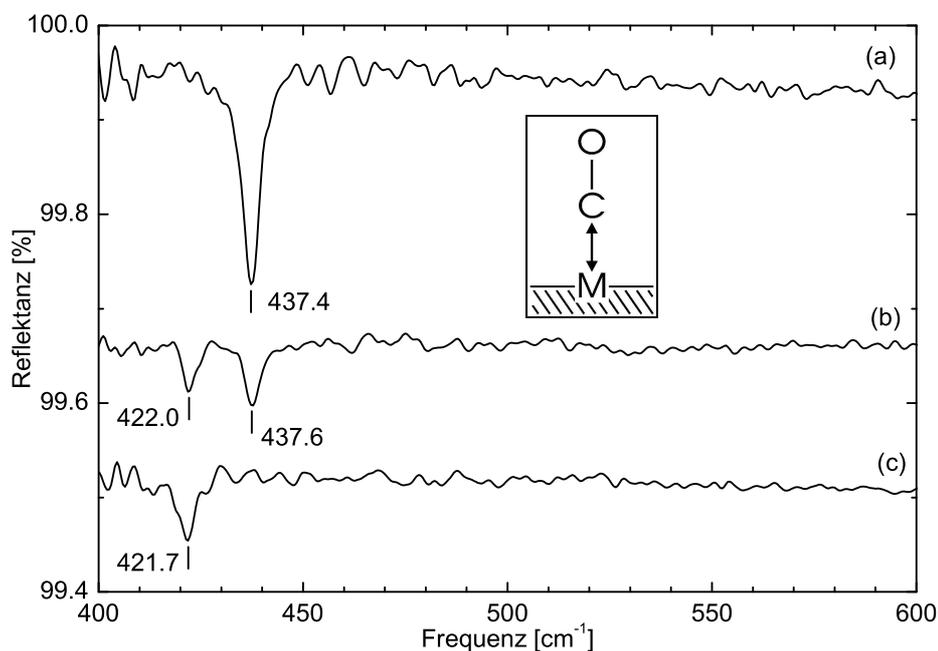


Abbildung 3.16: IR Spektroskopie: Externe CO Mode bei Sättigungsbedeckung, adsorbiert bei 80 K auf (a) Ru(001), (b)  $\Theta_{Pt} = 0.7$  ML auf Ru(001) und (c)  $\Theta_{Pt} = 1.0$  ML auf Ru(001).

[55]). Die gesamte bedeckungsabhängige Peakverschiebung von CO verringert sich somit von  $16 \text{ cm}^{-1}$  auf Pt(111) auf  $6.3 \text{ cm}^{-1}$  auf einer Pt Monolage auf Ru(001).

Neben der internen CO Mode existiert im IR Spektrum die Mode der externen CO Schwingung. Hierbei wird nicht die intramolekulare Bindung, sondern die Bindung des CO Moleküls an die Metalloberfläche angeregt. Abbildung 3.16 zeigt IR Spektren der externen Mode bei Sättigungsbedeckung von CO auf (a) Ru(001), (b)  $\Theta_{Pt} = 0.7$  ML auf Ru(001) und (c)  $\Theta_{Pt} = 1.0$  ML auf Ru(001). Auf Ru(001) wird die externe CO Mode in Spektrum (A) bei  $437.4 \text{ cm}^{-1}$ , in guter Übereinstimmung mit bereits veröffentlichten Ergebnissen [93], gemessen. Wird CO auf der 0.7 ML Pt Schicht adsorbiert, wie in Spektrum (b) gezeigt, verringert sich die Ru-CO Mode auf etwa ein Viertel ihrer ursprünglichen Intensität. Zusätzlich befindet sich

eine Mode bei  $422.0 \text{ cm}^{-1}$ , die auf einer Monolage Pt auf Ru(001), Spektrum (c), minimal verschoben bei  $421.7 \text{ cm}^{-1}$  als einzige Mode zurückbleibt. Auf Grund dessen kann diese Mode der externen Schwingung von CO auf einer Monolage Pt zugeschrieben werden. Die vergleichbare externe Schwingung von linear-gebundenem CO auf Pt(111) bei  $\Theta_{CO} = 0.50 \text{ ML}$  hat eine Frequenz von  $466 \text{ cm}^{-1}$  [56, 57, 94, 95]. Demnach beträgt die Frequenzverschiebung zwischen der Sättigungsbedeckung von CO auf einer Monolage Pt auf Ru(001) und auf Pt(111) bei der externen Schwingung  $\Delta\nu = -44 \text{ cm}^{-1}$ .

Bisher wurde auf Grund der Ergebnisse bei kleinen Pt Bedeckungen ( $\Theta_{Pt} < 0.05 \text{ ML}$ ) auf Ru(001) und niedrigen Temperaturen ( $T = 35 \text{ K}$ ) ausschließlich der Zustand des linear-gebundenen CO berücksichtigt. Für CO auf Ru(001) ist die lineare Konfiguration die einzig mögliche, da brücken-gebundenes CO mit einer internen Schwingungsfrequenz von etwa  $1850 \text{ cm}^{-1}$  nur durch Koadsorbate, z. B. Sauerstoff, erzwungen werden kann ( $(2\text{CO}+\text{O})(2 \times 2)/\text{Ru}(001)$  [96]). Auf Pt(111) existiert bei Bedeckungen größer  $\Theta_{CO} = 0.3 \text{ ML}$  zusätzlich eine zweifache Bindungskonfiguration für CO. Sie wird als Brücken-CO bezeichnet. Im IR Spektrum findet man für die interne Schwingung des Brücken-CO einen breiten Peak bei  $1855 \text{ cm}^{-1}$ , der bei einer Bedeckung von  $\Theta_{CO} = 0.50 \text{ ML}$  die maximale Intensität und minimale Linienbreite von etwa  $8 \text{ cm}^{-1}$  erreicht [54, 55]. Die externe Schwingung des Brücken-CO wurde mit IR Spektroskopie bisher nur in der  $c(4 \times 2)$  Überstruktur bei  $\Theta_{CO} = 0.50 \text{ ML}$  untersucht: sie befindet sich bei  $378 \text{ cm}^{-1}$  [57, 95].

Abbildung 3.17 zeigt neben dem Frequenzbereich der bisher diskutierten IR Moden der linearen CO Bindung links den Frequenzbereich, in dem die interne Mode der Brücken-Bindung von CO, ähnlich der auf Pt(111), zu erwarten wäre. Für  $\Theta_{CO} > 0.33 \text{ ML}$  auf Pt(111) bildet sich neben der linearen Bindung von CO ebenfalls ein brücken-gebundener Zustand mit einer IR Mode bei  $1855 \text{ cm}^{-1}$  [47, 54]. Von Spektrum (a) bis (e) steigt die Pt Bedeckung von  $0.5 \text{ ML}$  bis  $1.4 \text{ ML}$ , wobei CO bei  $80 \text{ K}$  bis zur Sättigungsbedeckung adsorbiert wurde. Bei kleinen Pt Bedeckungen sind die CO Moden der linearen Konfiguration auf Ru(001) bei  $2060 \text{ cm}^{-1}$  und auf der Pt Monolage bei  $2091 \text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. In Spektrum (c), bei einer Bedeckung von  $0.8 \text{ ML}$  Pt, ist die Mode von CO auf Ru(001) bei  $2060.4 \text{ cm}^{-1}$  nur noch sehr schwach ausgeprägt. Gleichzeitig beginnt sich bei  $2106.7 \text{ cm}^{-1}$  eine Schulter zu entwickeln. Dieser Trend setzt sich in Spektrum (d) bei  $1.1 \text{ ML}$  fort, wobei sich die Schulter aus Spektrum (c)

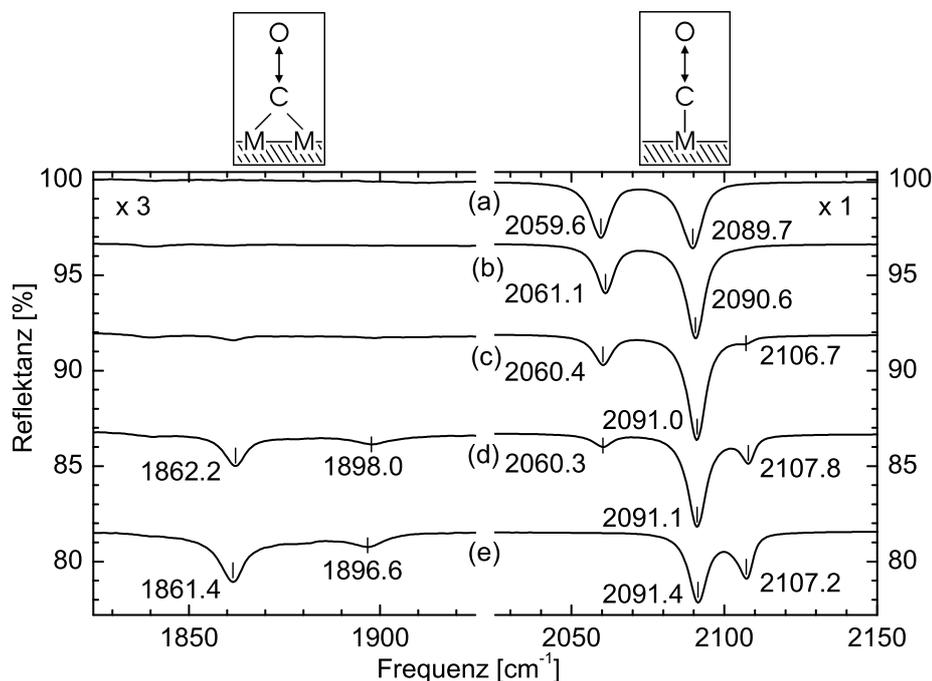


Abbildung 3.17: IR Spektroskopie: Interne Mode von linear- und brücken- gebundenem CO bei Sättigungsbedeckung, adsorbiert bei 80 K auf (a) 0.5 ML, (b) 0.6 ML, (c) 0.8 ML, (d) 1.1 ML und (e) 1.4 ML Pt auf Ru(001). Links der typische Frequenzbereich für Brücken-CO und rechts der für linear-gebundenes CO.

zu einem eigenen Peak formiert. Auf der 1.4 ML dicken Pt Schicht ist die Mode von CO auf der Ru(001) Fläche verschwunden; die zusätzliche Mode bei  $2107.2 \text{ cm}^{-1}$  hat etwa die halbe Intensität der CO Mode auf der Pt Monolage erreicht. Durch den Vergleich der Pt Schichtdicke mit dem Auftreten des zusätzlichen Peaks bei  $2107 \text{ cm}^{-1}$  erkennt man, dass es sich um CO auf der zweiten Lage Pt handeln muss. Die Frequenz der CO Mode ist nur noch um  $\Delta\nu = 2 \text{ cm}^{-1}$  gegenüber der CO Mode auf Pt(111) verschoben, im Gegensatz zur ersten Lage allerdings zu höheren Frequenzen. CO auf der ersten und zweiten Lage Pt auf Ru(001) unterscheidet sich erheblich in Bezug auf das Auftreten des brücken-gebundenen Zustands. Dieser sollte im auf der linken Seite von Abbildung 3.17 gezeigten Frequenzbereich zwischen

1800 und 1950  $\text{cm}^{-1}$  zu sehen sein. Trotz der dreifachen Vergrößerung der Spektren zeigen die Graphen (a) und (b), in denen ausschließlich die erste Lage Pt zur Adsorption zur Verfügung steht, keine Moden, die Brücken-CO zuzuschreiben wären. Erst mit dem Auftreten der Schulter bei 2106.7  $\text{cm}^{-1}$  in Spektrum (c), das die Adsorption auf der zweiten Lage Pt anzeigt, beginnt eine Mode von brücken-gebundenem CO zu entstehen. Bei 1.1 ML Pt lassen sich zwei Peaks unterscheiden, einen intensiveren bei 1862.2  $\text{cm}^{-1}$  und einen zweiten bei 1898.0  $\text{cm}^{-1}$ , die bei 1.4 ML an Intensität zunehmen, aber nur noch unwesentlich verschieben (1861.4  $\text{cm}^{-1}$  und 1896.6  $\text{cm}^{-1}$ ). Diese Doppelpeakstruktur ist von Brücken-CO auf Pt(111) bekannt: Sie entsteht bei CO Bedeckungen größer 0.5 ML. Ebenso wie die CO Mode des linear-gebundenen Zustands auf der zweiten Lage Pt auf Ru(001) liegen Peaks des Brücken-CO bei höheren Frequenzen als auf Pt(111). Der Peak bei 1861.4  $\text{cm}^{-1}$  liegt auf Pt(111) bei 1852  $\text{cm}^{-1}$ , ist demnach um  $\Delta\nu \approx 10 \text{ cm}^{-1}$  verschoben, die andere Mode rückt von 1873  $\text{cm}^{-1}$  auf Pt(111) um  $\Delta\nu \approx 24 \text{ cm}^{-1}$  auf 1896.6  $\text{cm}^{-1}$  [54]. Auf Pt(111) befindet sich die externe Schwingung von Brücken-CO bei 378  $\text{cm}^{-1}$  [57, 95]. Dieser Frequenzbereich ist aber mit dem verwendeten Experiment nicht zugänglich, da die Abschneidekante des Strahlteilers bei  $\nu = 390 \text{ cm}^{-1}$  liegt, und konnte daher nicht untersucht werden.

## 3.6 Multilagen Pt auf Ru(001)

### 3.6.1 Einführung

Die erste Lage Pt auf Ru(001) zeigt Eigenschaften, die sowohl vom Ru(001) Substrat, als auch von Pt(111) klar unterscheidbar sind. Die CO Bindungsenergie ist deutlich geringer, es bildet sich kein brücken-gebundener Zustand und die Sättigungsbedeckung bei 80 K ist reduziert. Ursachen für diese Veränderungen sind die um 2.5 % kleinere Gitterkonstante des pseudomorphen Pt der ersten Lage gegenüber dem Pt(111) Kristall und der elektronische Einfluss des Ru(001) Substrats. Bei Pt Schichten ist mit steigender Dicke der Übergang zum Verhalten von Pt(111) Einkristallobereflächen zu erwarten. Durch den zunehmenden Abstand der untersuchten obersten Pt Lage vom Ru(001) Substrat geht dessen elektronischer Einfluss zurück. Unabhängig davon würde man ab einer bestimmten Anzahl von Pt Lagen auf Ru(001) erwarten, dass die Gitterkonstante den Wert von Pt(111) annimmt. Beide Faktoren sind bei der Untersuchung von Pt Schichten mit zunehmender Dicke zu berücksichtigen und werden im folgenden Kapitel eingehend analysiert.

### 3.6.2 TPD: CO auf Pt Multilagen

Für die erste Lage Pt auf Ru(001) hat sich in Kapitel 3.5.2 gezeigt, dass die Bindungsenergie von CO geringer ist als auf Ru(001) oder Pt(111). Das Maximum der Desorption und die abfallende Flanke des Desorptionspeaks waren in der TPD Spektroskopie zu niedrigeren Temperaturen verschoben. Abbildung 3.18 zeigt eine Folge von TPD Spektren der Sättigungsbedeckung von CO bei 80 K (Dosis etwa 5 L) auf Pt Schichten zunehmender Dicke auf Ru(001). Das Spektrum (h) stellt zum Vergleich die CO Desorption von einem Pt(111) Kristall dar [48].

Auf die Besonderheiten von Spektrum (a) wurde bereits in Kapitel 3.5.3 eingegangen. Trotz der Bedeckung von  $\Theta_{Pt} = 1.1$  ML sind die beiden Desorptionspeaks von CO auf Ru(001),  $\alpha_1$  bei 440 K und  $\alpha_2$  bei 370 K, zu erkennen. Zusätzlich zeigt sich bei geringeren Temperaturen die CO Desorption von der Pt Monolage auf Ru(001). Sie beginnt bei etwa 200 K und erreicht bei 298 K ihr Maximum. Das Ende der CO Desorption der ersten Monolage Pt auf Ru(001) lässt sich auf etwa 350 K schätzen. Hier setzt bereits die Desorption der auf freien Ru(001) Flächenanteilen gebundenen CO Moleküle

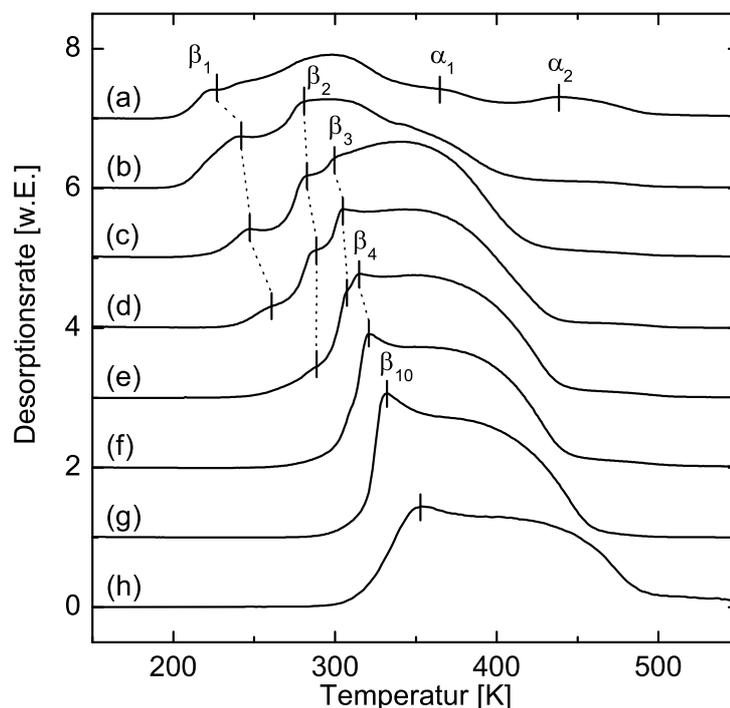


Abbildung 3.18: TPD: CO Sättigungsbedeckung (Dosiermenge 5 L) bei 80 K auf (a) 1.1 ML, (b) 1.3 ML, (c) 2.0 ML, (d) 2.3 ML, (e) 2.7 ML, (f) 3.4 ML, (g) 10 ML Pt auf Ru(001), (a-f) Pt bei 600 K, (g) bei 800 K deponiert, und (h) Pt(111) Kristall (1600 L CO, aus Kostov et al. [48]). Die Heizrate betrug bei den Pt/Ru(001) Messungen 3 K/s und bei der Pt(111) Messung 2.6 K/s.

ein. Die Bindungsenergie von Adsorbaten wird bei kleinen Bedeckungen bestimmt, da so die bedeckungsabhängige Wechselwirkung der CO Moleküle minimiert werden kann. Durch die Überschneidung der Desorption von CO von der Pt Monolage auf Ru(001) und von den freien Ru(001) Flächen kann in diesem Fall die Bindungsenergie nicht bei kleinen Bedeckungen gemessen werden. Die abfallende Flanke des CO Peaks der Pt Monolage auf Ru(001) kann aber als Maß für die Desorptionstemperatur kleiner CO Mengen herangezogen werden. Als geeigneter Parameter erweist sich die Temperatur der halben maximalen Desorptionsrate analog zur Halbwertsbreite symmet-

rischer Peaks, da sie den Vergleich verschiedener Schichten ermöglicht. Für die Pt Bedeckung von 1.1 ML im Spektrum (a) erhält man durch Extrapolation 338 K. Dieses Ergebnis ist in guter Übereinstimmung mit anderen Messungen, bei denen die CO Desorption von der ersten Pt Lage bei 350 K vollständig abgeklungen ist [97].

Spektrum (b) wurde nach Deposition von 1.3 ML Pt und Adsorption von CO bei 80 K bis zur Sättigungsbedeckung aufgenommen. Der  $\alpha_2$ -Peak von CO auf Ru(001) existiert nicht mehr, die freien Ru(001) Bereiche sind demnach geschlossen. An Stelle des  $\alpha_1$ -Peaks bei etwa 370 K bildet sich eine Schulter. Wenn man berücksichtigt, dass bei dieser Schicht zusätzlich zur geschlossenen ersten Lage 0.3 ML Pt in der zweiten Lage deponiert wurden, kann dieser Schulter die Desorption von CO auf der zweiten Lage zugeordnet werden. Bestätigt wird dies in Spektrum (c): bei 2.0 ML Pt Bedeckung wird aus der Schulter der dominante Peak. Gleichzeitig verschiebt sich der Beginn der Desorption zu höheren Temperaturen. Die in Kapitel 3.5.2 behandelten Probleme bei der Herstellung einer geschlossenen Monolage treten auch bei der Bilage auf. Bei  $\Theta_{Pt} = 2.0$  ML existieren Bereiche mit einer, zwei oder drei Pt Lagen. Der erste Anstieg der CO Desorption in Spektrum (c) mit einem Maximum bei 248 K wird von CO Molekülen auf der ersten Lage verursacht. Die Desorption von der zweiten Lage beginnt bei 264 K und ist demnach gegenüber der ersten Lage um etwa 60 K zu höheren Temperaturen verschoben. Die für die Bindungsenergie kleiner CO Mengen charakteristische halbe maximale Desorptionsrate an der abfallenden Flanke liegt bei 392 K. Die Analyse der halben maximalen Desorptionsrate lässt sich in Spektrum (d) bis (f) fortsetzen, sie ergibt eine Temperatur von 416 K für die dritte und 427 K für die vierte Lage.

Neben dem Verhalten der abfallenden Flanke ergibt sich mit steigender Pt Bedeckung eine weitere Veränderung in den TPD Spektren: die mit  $\beta_1$  bis  $\beta_4$  und  $\beta_{10}$  bezeichneten Schultern und Maxima der Desorption. In Spektrum (a) bei 1.1 ML Pt ist  $\beta_1$  der Schulter bei 226 K zugeordnet, sie verschiebt mit steigender Pt Bedeckung zu höheren Temperaturen und ist in Plot (d), 2.3 ML Pt, bei 261 K angelangt. Da bei 2.3 ML die zweite Lage Pt noch nicht geschlossen ist und  $\beta_1$  in Spektrum (e) bei 2.7 ML nicht mehr zu sehen ist, resultiert  $\beta_1$  von der ersten Pt Lage. Analog sind die Peaks  $\beta_2$ ,  $\beta_3$  und  $\beta_4$  mit der zweiten, dritten und vierten Lage Pt auf Ru(001) korreliert. Da der Temperaturunterschied zwischen den Peaks mit steigender Lagenzahl abnimmt und der Abstand zwischen den Peaks  $\beta_3$  und  $\beta_4$

nur noch 8 K beträgt, können die Unterschiede höherer Lagen nicht mehr aufgelöst werden. Bei den 10 ML Pt erreicht der Peak  $\beta_{10}$  eine Temperatur von 332 K.

Von CO auf Pt(111) ist ein Dekompressionspeak in der Desorption bekannt [48]. Die komprimierte CO Schicht bei Bedeckungen  $\Theta_{CO} > 0.5$  ML bildet an der ansteigenden Flanke des breiten CO Desorptionpeaks einen zusätzlichen Peak bei etwa 350 K. Die Desorptionsrate ist durch die Repulsion zwischen den adsorbierten CO Molekülen auf der Oberfläche erhöht, bis die Bedeckung 0.5 ML erreicht hat. Danach erfolgt die Desorption mit leicht abfallender Rate, bis bei 490 K kein CO mehr auf der Oberfläche vorhanden ist. Auf Pt(111) sind CO Dosierungen von 1600 L bei 120 K nötig, um diesen Peak zu sättigen. Bei Pt auf Ru(001) wird diese Kompression der CO Schicht bei kleineren Dosierungen erreicht, da sie pseudomorph mit einer um 2.5 % kleineren Gitterkonstante aufwächst. Die Fläche der Einheitszelle verringert sich somit um 5 % und die Kompression erfolgt bei kleinerer Bedeckung. Mit zunehmender Pt Schichtdicke verschiebt die CO Desorption zu höherer Temperatur. Der gesamte CO Desorptionspeak ist für die 10 ML Pt Schicht etwa 140 K breit. Wenn zwei solcher Peaks, die nur um wenige zehn Kelvin gegen einander verschoben sind, in einem Spektrum überlagern können sie nicht mehr getrennt werden. Das Dekompressionsmaximum ist jedoch deutlich schärfer und kann daher den verschiedenen Pt Schichtdicken in Form der  $\beta$ -Peaks zugeordnet werden.

Für Spektrum (g) ist CO auf einer 10 ML dicken Pt Schicht auf Ru(001) adsorbiert worden. Das TPD Spektrum der Sättigungsbedeckung zeigt die typische Form der CO Desorption von Pt(111) [48]. Die Desorption von CO beginnt bei 300 K, hat ein Maximum bei 331 K und endet bei 450 K. Die halbe maximale Desorptionsrate der absteigenden Flanke liegt bei 436 K. Als Referenz wird in Spektrum (h) die CO Thermodesorption von einem Pt(111) Kristall gezeigt. Diese Daten wurden freundlicherweise von K. Kostov zur Verfügung gestellt, sie sind bereits in [48] veröffentlicht. Es handelt sich um eine  $c(\sqrt{3} \times 5)$ rect Domaingrenzen Struktur (die Domaingrenzen werden auch Soliton genannt, [98]) mit  $\Theta_{CO} = 0.6$  ML, die durch Dosierung von 1600 L CO bei 120 K erzeugt wurde. Die CO Thermodesorption beginnt bei 300 K wie auf der 10 ML Pt auf Ru(001) Schicht. Das Maximum der Desorption liegt bei 353 K und die halbe maximale Desorptionsrate der absteigenden Flanke bei 469 K. Sie sind gegenüber der 10 ML dicken Pt Schicht um etwa 32 K zu höheren Temperaturen verschoben.

Dies steht im Widerspruch zur Interpretation des Autors R. J. Behm in [97]. Dort wurde vermeintlich gezeigt, dass die CO Thermodesorption von einer 4 ML dicken Pt Schicht auf Ru(001) äquivalent zur Desorption von einem Pt(111) Kristall sei. Eine genaue Analyse liefert gute Übereinstimmung des TPD Spektrum der 4 ML Schicht (Abbildung 5 (e) in [97]) mit Spektrum (f) in Abbildung 3.18, der Schicht mit 3.4 ML Pt auf Ru(001). Die vollständige Konvergenz des Verhaltens dicker Pt Schichten auf Ru(001) gegen die Eigenschaften von Pt(111) ist damit allerdings nicht gezeigt, da der gesamte Desorptionspeak zu niedrigeren Temperaturen verschoben ist. Die Interpretation in Referenz [97] basiert also auf rein qualitativen Vergleichen mit entsprechenden Pt(111) Messungen und wird sich als nicht haltbar erweisen.

In Abbildung 3.19 sind die ermittelten Temperaturen der halben maximalen Desorptionsrate der absteigenden Flanke gegen die Pt Schichtdicke

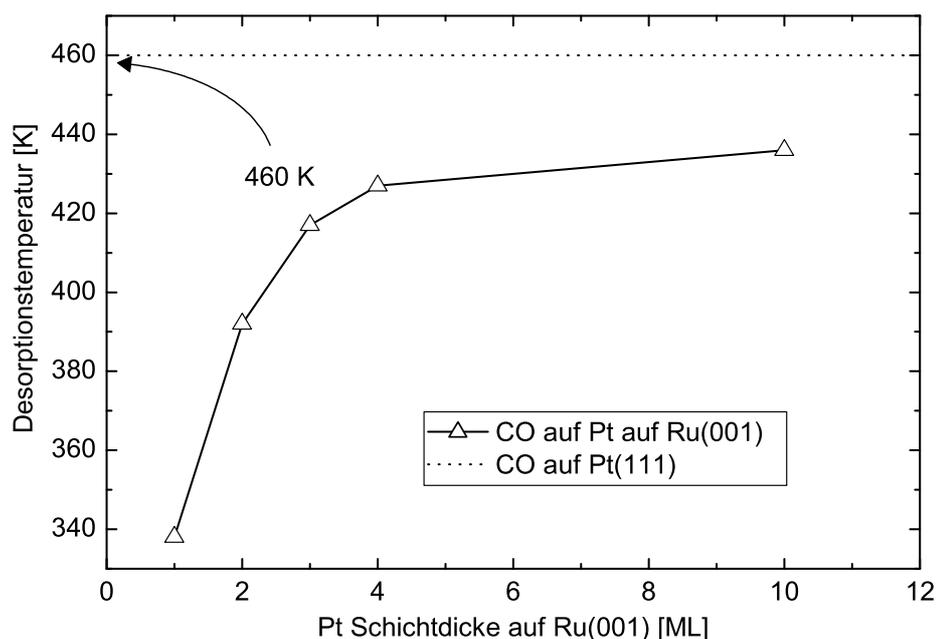


Abbildung 3.19: TPD: CO Adsorption bei 80 K auf Pt Schichten auf Ru(001). Dargestellt ist die halbe maximale Desorptionsrate der abklingenden Flanke im TPD Spektrum. Als Vergleich ist CO auf Pt(111) angegeben.

auf Ru(001) gezeigt. Als Vergleich ist die Temperatur für CO auf Pt(111) angegeben. Die halbe maximale Desorptionsrate dient als Maß für die CO Bindungsenergie im Limit kleiner Bedeckungen. Sie steigt mit zunehmender Pt Schichtdicke auf Ru(001), erreicht aber selbst bei 10 ML Pt auf Ru(001) noch nicht den Wert von CO auf Pt(111). In dieser Darstellung wird deutlich, dass die CO Bindungsenergie auf Pt Schichten auf Ru(001) zwar durchaus konvergiert ( $T \rightarrow 440$  K), die typische Desorptionstemperatur für kleine Mengen CO auf Pt(111) von 469 K wird aber nicht erreicht. Dies zeigt einen signifikanten Unterschied zwischen Pt Multilagen auf Ru(001) und dem Pt(111) Kristall.

Bei dem Vergleich von Temperaturen der Schichtsysteme mit dem Pt(111) muss jedoch berücksichtigt werden, dass es sich um Messungen in verschiedenen Anlagen handelt. Da an beiden Apparaturen die Thermo-Desorption von CO auf Ru(001) untersucht worden ist (Abbildung 3.10 und [99]), kann man die typische Differenz auf Grund der Temperatur Eichung und der Heizrate auf 9 K abschätzen. Als angepassten Wert für die CO Desorption kleiner Mengen ergibt sich 460 K.

In der Einleitung sind zwei unterschiedliche Mechanismen genannt worden, die das Verhalten bimetallischer Oberflächen beeinflussen: die Verspannung des Gitters durch das Substrat und die elektronische Wechselwirkung des Substrats mit dem deponierten Metall. Letztere kann bei 10 ML Pt auf Ru(001) vernachlässigt werden, da ihre Reichweite nur wenige Lagen in normaler Richtung zur Oberfläche beträgt. Die Ursache für die Verringerung der Bindungsenergie von CO auf Pt Multilagen auf Ru(001) gegenüber der Pt(111) Oberfläche ist die, durch das Ru(001) Substrat aufgezwungene kleinere Gitterkonstante. Die TPD Messung gibt also erste Hinweise, dass Pt Schichten mindestens bis zur zehnten Lage pseudomorph auf Ru(001) wachsen. Pt auf Ru(001) bildet daher ein interessantes System, um Gitterverspannungen zu untersuchen. Der Einfluss der Gitterkonstante auf Adsorptionseigenschaften ist für viele Systeme experimentell [88] und theoretisch [100] bestimmt worden. Dabei handelt es sich vor allem um dünne bimetallische Schichten, die eine Trennung von elektronischer Substratwechselwirkung und Änderung der Gitterkonstante nicht ermöglichen. Jakob et al. [101, 102] konnten eine lokal komprimierte bzw. expandierte Ru(001) Oberfläche herstellen, ohne ein anderes Metall als Unterlage zu verwenden. Durch Argonblasen in Hohlräumen unter der Oberfläche bilden sich Erhebungen, die in der Mitte ein in der Oberfläche expandiertes und an den

Rändern ein komprimiertes Gitter aufweisen. Die Adsorptionseigenschaften wurden am Beispiel von CO und O untersucht. Zu beachten ist jedoch, dass Argon einen Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften der Oberfläche haben könnte und dass sich der Abstand der Ru Lagen in Abhängigkeit der lateralen Verspannung ändert. Durch Aufdampfen von Pt auf Ru(001) kann der Einfluss des Ru(001) Substrats von Effekten des komprimierten Gitters getrennt werden.

### 3.6.3 IRAS: CO auf Pt Multilagen

Nachdem sich in der TPD Spektroskopie von CO Hinweise auf pseudomorphes Wachstum von Pt auf Ru(001) finden, sollte auch in der IR Spektroskopie der Einfluss der verspannten Pt Schichten messbar sein. Die CO Moden auf der ersten Lage Pt auf Ru(001) sind bereits in Kapitel 3.5.4 untersucht worden. Ihre Schwingungsfrequenz ist neben der Gitterverspannung der Pt Monolage durch die elektronische Wechselwirkung mit dem Ru(001) Substrat verschoben. Dieser Effekt sollte aber mit zunehmender Pt Schichtdicke abklingen und sich auf diese Weise von der Frequenzverschiebung durch die Gitterverspannung trennen lassen.

In Abbildung 3.20 sind IR-Spektren von kleinen CO Bedeckungen bei 80 K auf Pt Schichten von 0.3–10 ML Dicke gezeigt. Kleine Mengen von CO binden auf diesen Schichten, wie auch auf Ru(001) und Pt(111), ausschließlich linear an die Oberflächenatome, daher kann eine Frequenzverschiebung auf Grund unterschiedlicher Adsorptionsplätze ausgeschlossen werden. Durch die konstante, geringe CO Bedeckung von  $\Theta_{CO} = 0.03$  ML wurde die Wechselwirkung der Moleküle untereinander, die zu einer Linienverschiebung mit der CO Bedeckung führt, minimiert. Die Peakpositionen der CO Moden auf verschiedenen Schichten sind daher vergleichbar und werden ausschließlich von der bimetallichen Oberfläche beeinflusst. In Spektrum (a) bei  $\Theta_{Pt} = 0.4$  ML auf Ru(001), das bereits in Kapitel 3.4.2 analysiert wurde, finden sich zwei Moden. CO Moleküle, die auf freien Ru(001) Flächen gebunden sind, zeigen eine interne Schwingung bei  $1991.6 \text{ cm}^{-1}$ , Moleküle auf Pt bedeckten Bereichen haben eine Frequenz von  $2084.6 \text{ cm}^{-1}$ . Steigt die Pt Bedeckung über 1 ML, existieren Pt Inseln auf der ersten Pt Lage. Auf einer solchen Schicht, Kurve (b)  $\Theta_{Pt} = 1.5$  ML, findet sich eine weitere interne CO Mode bei  $2094.9 \text{ cm}^{-1}$ , die der CO Adsorption auf der zweiten Lage Pt auf Ru(001) zugeordnet wird. Im Unterschied

zu CO auf der (111) Oberfläche eines Pt Kristalls mit einer Frequenz von  $2089\text{ cm}^{-1}$  [55] ist die interne CO Mode auf der ersten Lage Pt auf Ru(001) um  $\Delta\nu = -5\text{ cm}^{-1}$  und auf der zweiten Lage um  $\Delta\nu = +6\text{ cm}^{-1}$  verschoben. Auf der dritten Lage Pt auf Ru(001), Kurve (d)  $\Theta_{Pt} = 2.5\text{ ML}$ , liegt die interne CO Mode bei  $2098.4\text{ cm}^{-1}$  und zeigt somit eine Peakverschiebung von  $\Delta\nu = +9\text{ cm}^{-1}$  gegenüber CO auf Pt(111). Für dickere Pt Schichten ist die Unterscheidung diskreter CO Schwingungsfrequenzen der einzelnen Pt Lagen nicht mehr möglich, da die Linienbreite der internen Schwingung den Abstand der Frequenzen überschreitet. Qualitativ ergibt sich aus Kurve (f) bei  $\Theta_{Pt} = 3.4\text{ ML}$  in der nur ein Peak bei  $2097.4\text{ cm}^{-1}$  sichtbar ist, dass die Linienposition der CO Mode ab der vierten Pt Lage wieder zu niedrigeren Frequenzen verschiebt. Adsorption von CO auf 10 ML Pt auf Ru(001) führt

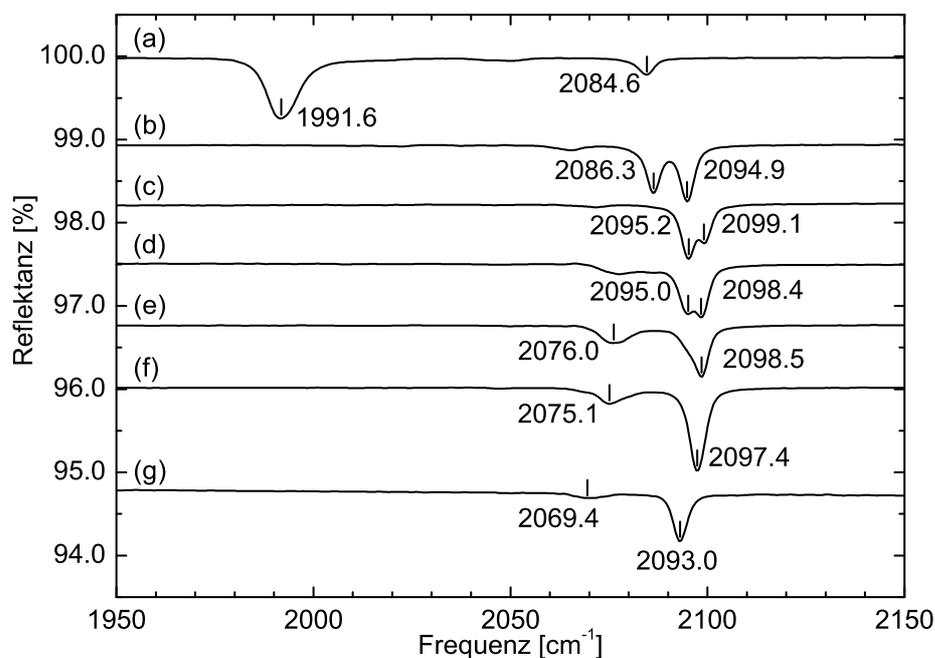


Abbildung 3.20: IR Spektroskopie: Kleine Mengen von CO sind bei 80 K auf Pt Schichten mit zunehmender Lagenanzahl adsorbiert worden. Die Pt Bedeckung betrug in Spektrum (a) 0.4 ML, (b) 1.5 ML, (c) 2.3 ML, (d) 2.5 ML, (e) 2.8 ML, (f) 3.4 ML und (g) 10 ML.

zu einer internen Schwingung bei  $2093.0 \text{ cm}^{-1}$ , die um  $\Delta\nu = +5 \text{ cm}^{-1}$  von der CO Frequenz auf Pt(111) abweicht. Wie bei den TDS Messungen konvergiert das Verhalten von CO auf Pt Multilagern auch in der IR Spektroskopie bei 10 ML noch nicht gegen CO auf Pt(111).

Zusätzlich existiert eine weitere CO Bande, die in Spektrum (d) bei 2.5 ML Pt auftaucht und in Spektrum (e) bei 2.8 ML Pt zu einem Peak wird der mit zunehmender Pt Bedeckung von  $2076.0 \text{ cm}^{-1}$  bis  $2069.4 \text{ cm}^{-1}$  verschiebt. Durch Vergleich mit CO auf gestuften Pt Kristallen kann diese Mode der Adsorption an Stufen zugeordnet werden [103]. In Spektrum (g), Abbildung 3.20, ist ihre Intensität reduziert, da die 10 ML Pt Schicht bei 800 K, die anderen Schichten bei 600 K deponiert wurden. Die höhere Temperatur führt zu glatteren Oberflächen, die weniger Stufenplätze enthalten. Die Linienposition ist auch für CO an Stufen auf der 10 ML Pt Schicht gegenüber gestuften Pt Kristallen um  $2.5 \text{ cm}^{-1}$  zu geringeren Frequenzen verschoben [50].

Neben der internen Frequenz von linear-gebundenem CO bei kleiner Bedeckung ändern sich weitere Eigenschaften der CO Adsorption auf bimetallic Pt Schichten auf Ru(001), wie in Kapitel 3.5.4 gezeigt wurde. Für die CO Sättigungsbedeckung auf der ersten Lage Pt auf Ru(001) wurde keine interne CO Mode im Frequenzbereich des brücken-gebundenen CO gefunden, wie sie für CO auf Pt(111) bekannt ist. Persson et al. haben Bedeckungen  $\Theta_{CO} = 0.5 \text{ ML}$  bis  $0.71 \text{ ML}$  bei 100 K mit Beugung langsamer Elektronen, LEED und IR Spektroskopie untersucht [47]. Für  $0.5 \text{ ML}$  CO auf Pt(111) wurde eine  $c(4 \times 2)$  Überstruktur gefunden, die eine IR Mode von brücken-gebundenem CO bei  $1854 \text{ cm}^{-1}$  und eine von linear-gebundenem CO bei  $2104 \text{ cm}^{-1}$  aufweist (eine spätere Arbeit ermittelte  $1855 \text{ cm}^{-1}$  und  $2105 \text{ cm}^{-1}$  [55]). Bei höheren CO Bedeckungen verschiebt der Brücken-CO Peak bis  $1840 \text{ cm}^{-1}$  und ein neuer Peak entsteht bei  $1887 \text{ cm}^{-1}$ . Die Mode von linear-gebundenem CO verändert ihre Frequenz nur um  $2 \text{ cm}^{-1}$  auf  $2102 \text{ cm}^{-1}$  bei  $\Theta_{CO} = 0.71 \text{ ML}$ .

Die Entwicklung der internen Mode von brücken- und linear-gebundenem CO bei Sättigungsbedeckung auf Pt Schichten auf Ru(001) wird in Abbildung 3.21 gezeigt. Im Spektrum (a) ist CO auf einer 1.5 ML dicken Pt Schicht auf Ru(001) adsorbiert worden. Neben der internen Mode des linear-gebundenen CO auf der ersten Lage Pt auf Ru(001) bei  $2091.4 \text{ cm}^{-1}$  existiert eine weitere Mode bei  $2107.2 \text{ cm}^{-1}$ , die bereits linear-gebundenem CO auf der zweiten Lage zugeordnet wurde (siehe S. 74). Da

auf Pt Bedeckungen von weniger als einer Monolage kein Brücken-CO gefunden wurde, ist die IR Mode bei  $1861.4\text{ cm}^{-1}$  CO Molekülen auf Brückenplätzen der zweiten Pt Lage zuzuordnen. In Spektrum (c) bei 2.8 ML Pt auf Ru(001) ist die Mode von linear-gebundenem CO auf der ersten Pt Lage verschwunden. Zurück bleibt eine einzige Mode bei  $2110.9\text{ cm}^{-1}$ , die sich aus linear-gebundenem CO auf der zweiten, dritten und eventuell auch vierten Lage Pt auf Ru(001) zusammensetzt. Diese Schwingungen unterscheiden sich bei Sättigungsbedeckung um weniger als die Halbwertsbreite  $\Delta\nu = 5.1\text{ cm}^{-1}$  des Peaks und können daher nicht getrennt werden. Der Brücken-CO Zustand hat ebenfalls eine nahezu unveränderte Frequenz von  $1862.9\text{ cm}^{-1}$ , die keine Zuordnung einer bestimmten Pt Lage erlaubt. Erst

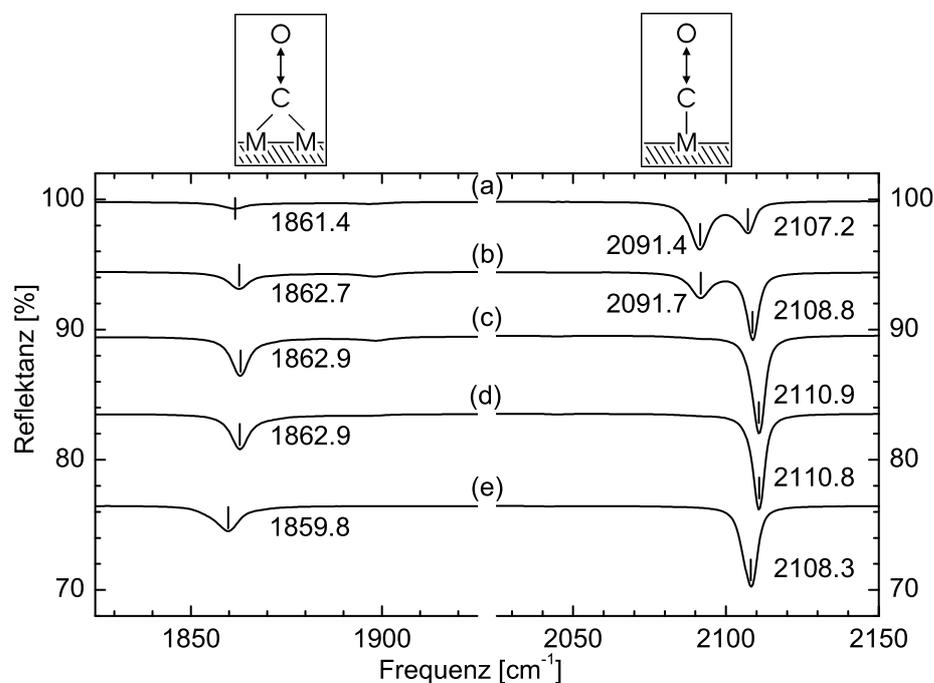


Abbildung 3.21: IR Spektroskopie: Interne CO Moden bei Sättigungsbedeckung (5 L) bei 80 K auf Pt Schichten mit zunehmender Lagenanzahl. Die Pt Bedeckung betrug in Spektrum (a) 1.5 ML, (b) 1.7 ML, (c) 2.8 ML, (d) 3.4 ML und (e) 10 ML.

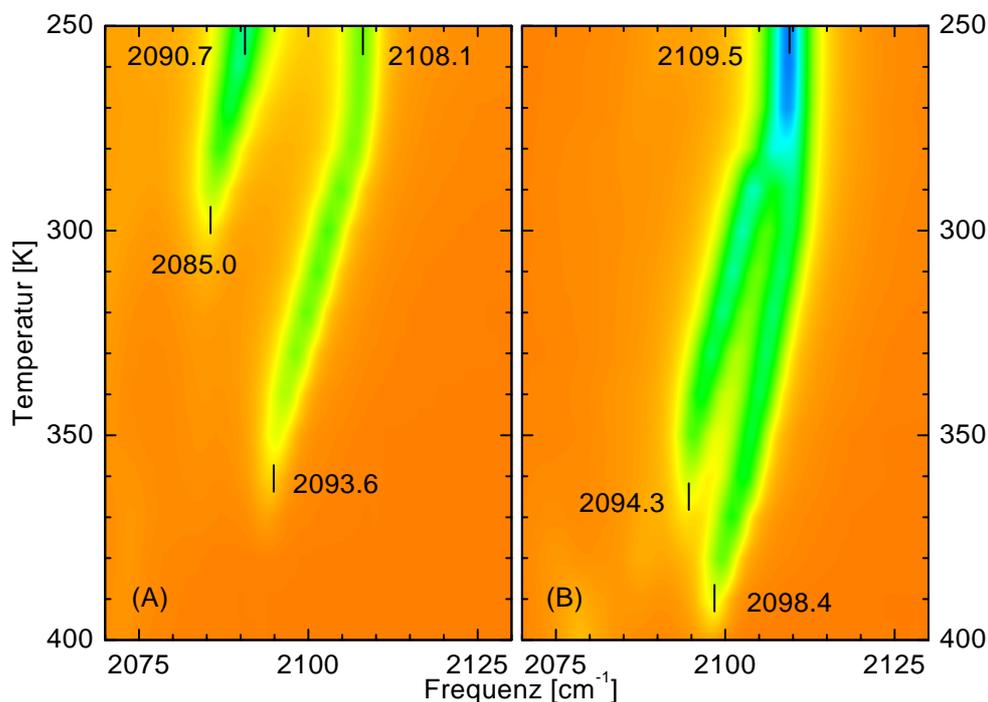


Abbildung 3.22: IR Spektroskopie: Unterschiedliche Bindungsenergie führt zur Aufspaltung der internen CO Mode auf der zweiten und dritten Lage Pt auf Ru(001) beim Tempnern. Aufgetragen ist die Temperatur über der Frequenz, wobei die Reflektanz als Farbskala dargestellt ist. Spektren nach Tempnern auf die angegebene Temperatur mit 1 K/s und anschließendem Abkühlen auf 80 K aufgenommen. Links CO Sättigungsbedeckung auf 1.3 ML Pt (A), rechts auf 2.5 ML (B).

auf 10 ML Pt auf Ru(001), Spektrum (e), verschieben die CO Moden des linear-gebundenen Moleküls nach  $2108.3 \text{ cm}^{-1}$  und der brücken-gebundenen CO Spezies nach  $1859.8 \text{ cm}^{-1}$ , d. h. in Richtung der Frequenzen von CO auf Pt(111). Aber auch hier lässt sich ein Unterschied von  $\Delta\nu = 4.3 \text{ cm}^{-1}$  für die lineare Bindung und  $\Delta\nu = 5.8 \text{ cm}^{-1}$  für den Brückenplatz gegenüber CO in der  $c(4 \times 2)$  Überstruktur auf Pt(111) messen. Falls die untersuchte CO Bedeckung bei der Messung nicht gleich  $\Theta_{CO} = 0.5 \text{ ML}$  war, vergrößert sich der Unterschied  $\Delta\nu$ , da auf Pt(111) die CO Moden in der  $c(4 \times 2)$  Überstruktur ihre maximale Frequenz erreichen [47].

Abbildung 3.21 zeigt, dass die Mode von linear-gebundenem CO auf der

zweiten Lage bei Sättigungsbedeckung, von einer leichten Frequenzverschiebung abgesehen, nicht von höheren Lagen unterscheidbar ist. Die Trennung der CO Moden der zweiten und dritten Lage wird jedoch möglich, wenn man den in Kapitel 3.6.2 bestimmten Unterschied in der Bindungsenergie von CO auf verschiedenen Lagen berücksichtigt. Die CO Bindungsenergie nimmt mit wachsender Pt Dicke auf Ru(001) zu. CO Moleküle auf dünneren Pt Bereichen desorbieren demnach bei niedrigeren Oberflächentemperaturen als CO Moleküle auf dickeren Pt Schichten. Da die Herstellung geschlossener Oberflächen ohne Pt Inseln in der nächsten Lage nicht möglich ist (siehe Kapitel 3.5.2), existieren immer mindestens zwei verschiedene Pt Schichtdicken. Adsorbiert man CO bis zur Sättigung, heizt anschließend die Probe auf eine bestimmte Temperatur und nimmt man nach dem Abkühlen auf 80 K ein IR Spektrum auf, trennen sich die IR Moden von CO auf verschiedenen Lagen je nach verbleibender CO Bedeckung auf der Oberfläche. Zwei Folgen solcher Spektren sind in Abbildung 3.22 in einem Konturplot dargestellt. Dabei ist in horizontaler Richtung die Frequenz, in vertikaler Richtung die Temperatur aufgetragen und die Reflektanz durch eine Farbskala von rot (100 % Reflektivität) bis blau (90 % Reflektivität) ausgedrückt. Plot (A) zeigt den Temperaturverlauf der internen Mode von linear-gebundenem CO auf einer 1.3 ML Pt Schicht. Im Bereich von 80 bis 250 K verändert sich das Spektrum nicht und ist daher nicht gezeigt. Es existiert eine Mode bei  $2090.7 \text{ cm}^{-1}$  von CO auf der ersten Pt Lage und eine weitere bei  $2108.1 \text{ cm}^{-1}$  von CO auf der zweiten Pt Lage, wie in Abbildung 3.21. Durch Tempern desorbiert CO von der ersten Lage und die interne Mode verschiebt auf  $2085.0 \text{ cm}^{-1}$ , bevor sie bei 300 K verschwindet. Die Bindungsenergie von CO auf der zweiten Pt Lage ist größer, daher beginnt die Desorption bei höheren Temperaturen und die Frequenz des IR Peaks sinkt bis auf  $2093.6 \text{ cm}^{-1}$  bei 350 K. Im Fall von CO auf der ersten und zweiten Lage Pt auf Ru(001) sind beide internen CO Moden über den gesamten Temperaturbereich unterscheidbar. Bei Sättigungsbedeckung von CO auf 2.5 ML Pt ist eine Unterscheidung zwischen CO auf der zweiten und dritten Lage Pt zunächst nicht möglich, es findet sich bei 250 K nur ein Peak in Abbildung 3.22 (B) mit einer Frequenz von  $2109.5 \text{ cm}^{-1}$ . Da die CO Bindungsenergie auf der zweiten Lage Pt auf Ru(001) geringer als auf der dritten Lage ist, lässt sich durch Tempern der Schicht eine stärkere Verringerung der CO Bedeckung auf der zweiten Lage als auf der dritten Lage erreichen. Ab 300 K spaltet sich der CO Peak in zwei unterschiedliche Moden auf, von denen die niederfrequente Mode

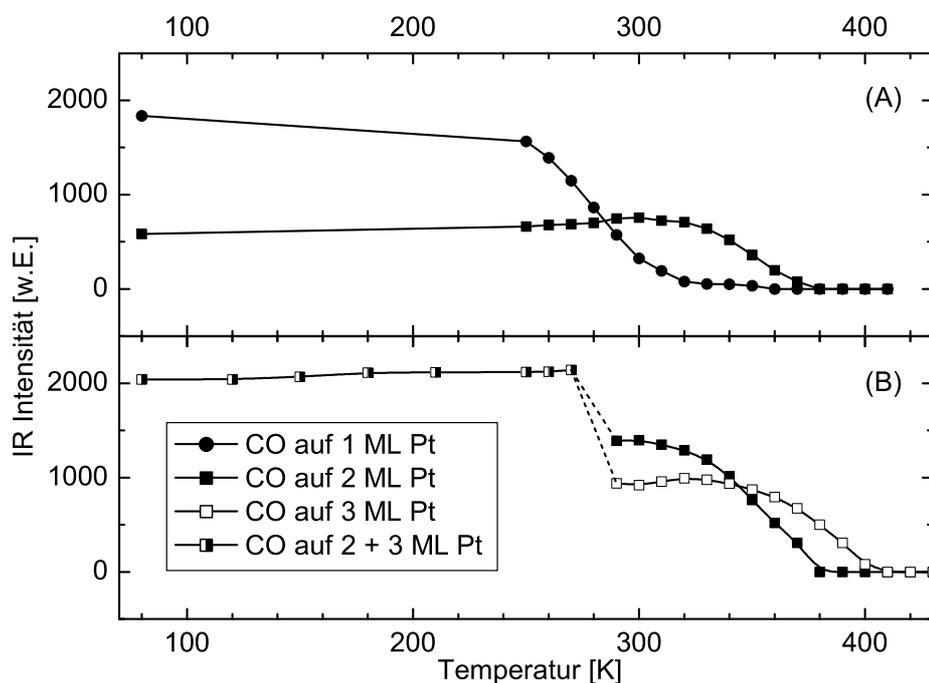


Abbildung 3.23: Integrierte IR Intensität von CO auf der ersten, zweiten und dritten Pt Lage aus Abbildung 3.22. Sättigung mit CO (5 L) bei 80 K auf 1.3 ML Pt (A), 2.5 ML Pt (B), anschließend mit 1 K/s getempert und zur Messung auf 80 K gekühlt.

infolge von Verdünnung durch Desorption stärker zu kleineren Frequenzen verschiebt als die höherfrequente. Bei 360 K und  $2094.3 \text{ cm}^{-1}$  verschwindet die niederfrequente Mode, die andere hält sich bis etwa 400 K und  $2098.4 \text{ cm}^{-1}$ . Aus dem Vergleich der Desorptionstemperatur und der CO Frequenz bei kleinen Bedeckungen (Abbildung 3.20) kann man dem schwächer gebundenen Zustand CO auf der zweiten Lage Pt und dem stärker gebundenen CO auf der dritten Pt Lage zuordnen. Für dickere Pt Schichten eignet sich dieses Verfahren nicht, da die Unterschiede sich auf Grund der Linienbreite der CO Mode nicht mehr auflösen lassen.

Aus den IR Messungen lassen sich, wie aus den TPD Spektren (Abbildung 3.18) die Desorptionstemperaturen von CO auf verschiedenen Pt

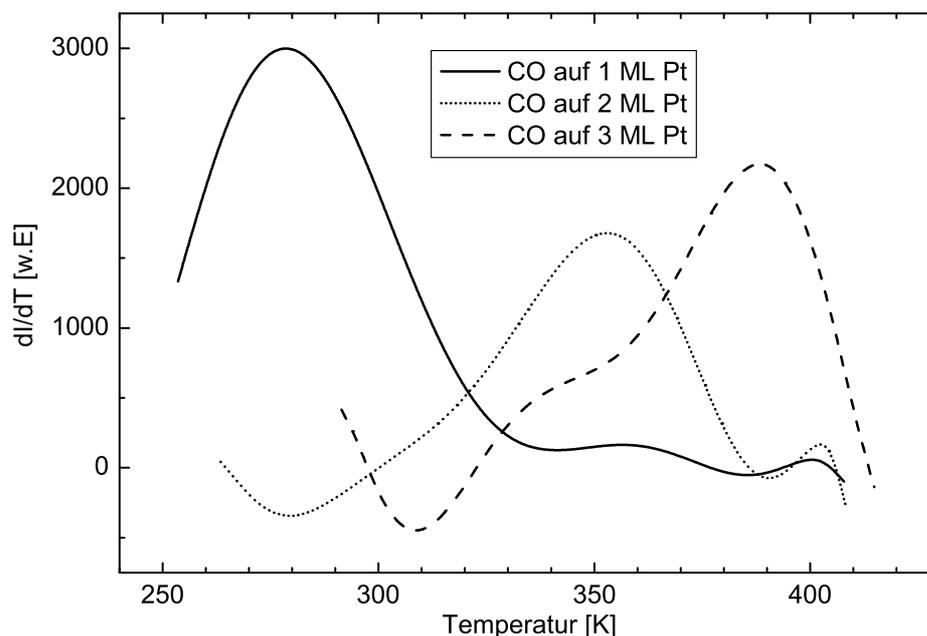


Abbildung 3.24: Ableitung der integrierte IR Intensität nach der Temperatur für CO auf der ersten, zweiten und dritten Pt Lage aus Abbildung 3.22.

Schichten ermitteln. Der Vorteil der IR Spektroskopie liegt jedoch in der Auflösung gleichzeitig vorhandener Bereiche mit unterschiedlicher Pt Dicke. In Abbildung 3.22 (A) kann die CO Desorption der ersten Pt Lage, die bei 300 K abgeschlossen ist, klar von der Desorption der zweiten Lage bis 350 K getrennt werden. Ebenso ist Abbildung 3.22 (B) der Unterschied zwischen zweiter und dritter Pt Lage erkennbar. Die integrierten IR Intensitäten von CO bei Sättigungsbedeckung (5 L, 80 K) sind in Abbildung 3.23 (A) für die 1.3 ML und in (B) für die 2.5 ML dicke Pt Schicht über der Temperatur aufgetragen. Die IR Intensität der Schwingungsmode von CO auf der ersten Pt Lage ist bei 310 K, die der zweiten Pt Lage bei 380 K und die der dritten Lage bei 410 K abgeklungen. Die IR Intensität stellt näherungsweise ein Maß für die Anzahl der CO Moleküle auf der Oberfläche dar. In der TPD Spektroskopie wird hingegen die Änderung der Bedeckung in Form der Desorptionsrate gegen die Temperatur aufgetragen. Um die Ergebnisse beider

Methoden vergleichen zu können, wird aus den IR Daten die Ableitung der Intensität nach der Temperatur gebildet. Die resultierenden Graphen für die CO Desorption von der ersten, zweiten und dritten Pt Lage sind in Abbildung 3.24 dargestellt. Damit lässt sich die Temperatur der halben maximalen Desorptionsrate an der abfallenden Flanke analog zur Thermo-Desorptionsspektroskopie ermitteln. Aus den Graphen ergeben sich 306 K für CO auf der ersten, 372 K für CO auf der zweiten und 405 K für CO auf der dritten Pt Lage. Da die Desorption mit zunehmender Heizrate zu höheren Temperaturen verschiebt [104] müssen etwa 15 K zu den gefundenen Werten addiert werden. Für die erste Pt Lage erhält man eine Temperatur von 321 K, 17 K unter dem durch TPD Spektroskopie gefundenen Wert. Da für Pt Bedeckungen unter einer Monolage die CO Desorption von den Pt und Ru Bereichen überlagert, ist die TPD Messung mit einer Unsicherheit behaftet, die sich in der IR Spektroskopie ausschließen lässt. Im Weiteren wird als Temperatur der halben maximalen CO Desorptionsrate von der ersten Pt Lage 321 K verwendet. Für die zweite und dritte Pt Lage stimmen die Temperaturen mit 387 K und 420 K gut mit den vorherigen Messungen überein.

Neben der internen Mode von CO ist auch die externe Mode nach den Auswahlregeln im IR Spektrum sichtbar. In Abbildung 3.25 ist der Frequenzbereich der externen CO Mode, also der Schwingung des Moleküls gegen die Metalloberfläche, gezeigt. Die externe Mode CO bei Sättigungsbedeckung auf Ru(001), Spektrum (a), befindet sich bei  $437.6 \text{ cm}^{-1}$ . Wie bereits in Kapitel 3.5.4 im Zusammenhang mit Abbildung 3.16 erläutert wurde, kann die Mode bei  $422.0 \text{ cm}^{-1}$  in Spektrum (b) und (c) der externen Schwingung von linear-gebundenem CO auf der ersten Pt Lage auf Ru(001) zugeordnet werden. In Spektrum (c), CO auf 1.8 ML Pt auf Ru(001), verschiebt diese Mode auf  $450.6 \text{ cm}^{-1}$ . Hierbei handelt es sich um CO auf der zweiten Lage Pt auf Ru(001). Bei Adsorption von CO auf 2.8 ML Pt auf Ru(001), Spektrum (d), ist noch eine Schulter bei  $450 \text{ cm}^{-1}$  von CO auf der zweiten Lage vorhanden, der dominante Peak, von CO auf der dritten Pt Lage auf Ru(001), hat eine Frequenz von  $461.6 \text{ cm}^{-1}$ . Nach Deposition von 10 ML Pt auf Ru(001) sind elektronische Einflüsse des Ru Substrats an der Oberfläche abgeklungen. Die externe Mode von linear-gebundenem CO hat eine Frequenz von  $464.6 \text{ cm}^{-1}$  und ist um  $\Delta\nu = -1.4 \text{ cm}^{-1}$  gegen  $466 \text{ cm}^{-1}$ , die Linienposition von  $\Theta_{CO} = 0.5 \text{ ML}$  auf Pt(111), verschoben [57]. Da bei 10 ML Pt kein elektronischer Einfluss des Ru Substrats auf die

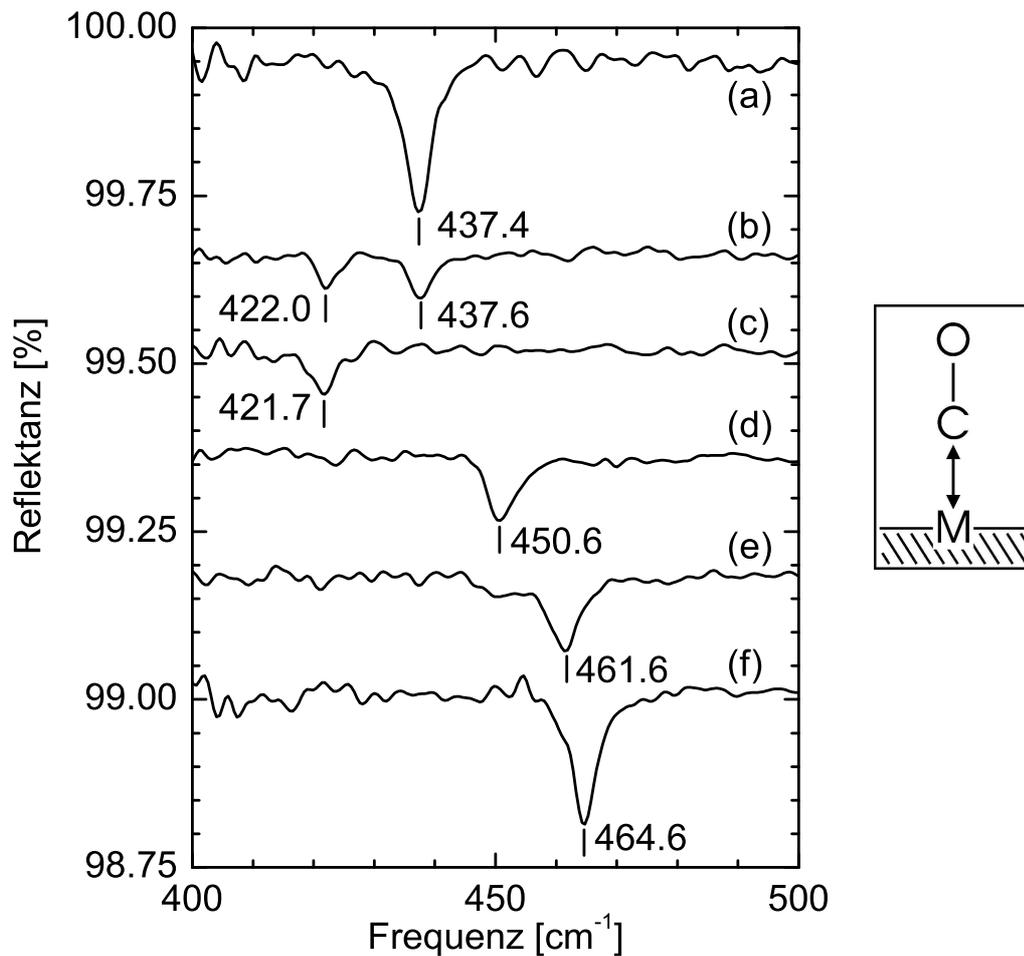


Abbildung 3.25: IR Spektroskopie: Externe Mode von CO bei Sättigungsbedeckung bei 80 K auf (a) Ru(001) und (b) 0.7 ML Pt, (c) 1.0 ML Pt, (d) 1.8 ML Pt, (e) 2.8 ML Pt und (f) 10 ML Pt auf Ru(001).

Oberfläche mehr besteht, jedoch auch die Frequenz der externen Mode von linear-gebundenem CO verschoben ist, ist dies ein weiterer Beleg für das pseudomorphe Wachstum von Pt auf Ru(001), zumindest bis zur zehnten Lage. Prinzipiell wäre die analoge Untersuchung der externen Mode von Brücken-CO ebenso möglich. Allerdings befindet sich diese für Pt(111) bei einer Frequenz von 385 cm<sup>-1</sup>, die mit dem hier verwendeten Experiment nicht zugänglich ist, da der eingebaute Strahlteiler für Frequenzen kleiner 390 cm<sup>-1</sup> undurchlässig ist.



# Kapitel 4

## Sauerstoff auf Pt/Ru(001)

### 4.1 O<sub>2</sub> auf Ru(001)

Die katalytische Wirkung von Übergangsmetalloberflächen bei der CO Oxidation beruht auf der Reaktion von chemisorbiertem CO und O (Langmuir-Hinshelwood Mechanismus). Da hierfür die Adsorption und Dissoziation von Sauerstoff auf der Oberfläche von Bedeutung ist, wird daran seit geraumer Zeit Forschung betrieben.

Die erste Arbeit zur Adsorption von Sauerstoff auf Ru(001) stammt von Madey et al. [105]. Darin wird mit LEED und TPD Messungen gezeigt, dass Sauerstoff (O<sub>2</sub>) bei Raumtemperatur auf einer Ru(001) Oberfläche dissoziiert (O<sub>2</sub> → 2 O) und bei  $\Theta_O = 0.25$  ML eine (2 × 2) Überstruktur bildet. Bei  $\Theta_O = 0.50$  ML ordnen sich die Sauerstoffatome in Reihen zu drei, um 120° gedrehten Domänen einer (2 × 1) Überstruktur an. In beiden Konfigurationen besetzen die Sauerstoffatome dreifach koordinierte Plätze, unter denen sich in der zweiten Ru-Lage ein Substratatom befindet [106, 107]. Diese werden als hcp Plätze bezeichnet. Höhere Bedeckungen lassen sich durch die Benutzung oxidierender Moleküle, wie zum Beispiel NO<sub>2</sub> [108], oder durch große Dosiermengen Sauerstoff bei 600 K erreichen [109]. Der Haftfaktor für Sauerstoff reduziert sich erheblich, wenn die (2 × 1) Überstruktur vollständig ist, es lassen sich jedoch weitere O-Atome zwischen den O-Reihen einbauen. Bei  $\Theta_O = 0.75$  ML entsteht auf diese Weise eine 3O(2 × 2) Überstruktur [110] und bei  $\Theta_O = 1.0$  ML eine (1 × 1) [111]. Durch weitere Erhöhung des Sauerstoffdrucks (10<sup>-2</sup> mbar) und der Proben-temperatur (700 K) bei der Adsorption werden O-Atome unter der Oberfläche in den Kristall integriert und eine Oxidschicht gebildet. Diese mit

RuO<sub>2</sub>(110) bezeichnete Schicht weckt zur Zeit das Interesse der Forschung, da sie hohe Reaktionsraten bei der CO Oxidation zeigt [112]. Bisher bestand ein Widerspruch in den niedrigen Reaktionsraten der bekannten Sauerstoff Überstrukturen auf Ru(001) im UHV und der hohen Aktivität von Ru Katalysatoren unter realen Bedingungen (hoher Druck, hohe Temperatur). RuO Schichten, wie sie sich unter realen Bedingungen bilden, liefern die Erklärung für diese Phänomene.

Die Schwingungseigenschaften von Sauerstoff auf Ru(001) wurden mit EELS untersucht. Im Limit kleiner O-Bedeckungen finden He und Jacobi [113] bei 436 cm<sup>-1</sup> (54 meV) die Mode der senkrechten Schwingung der O-Atome gegen das Ru(001) Substrat. Bei  $\Theta_O = 0.25$  ML verschiebt diese Mode auf 535 cm<sup>-1</sup> [114] (IRAS: 526.5 cm<sup>-1</sup> [115]). In der (2 × 1) Überstruktur wird zusätzlich zur senkrechten Schwingung bei 581 cm<sup>-1</sup> eine Mode parallel zur Oberfläche und senkrecht zu den Sauerstoffreihen mit einer Frequenz von 421 cm<sup>-1</sup> dipolaktiv [110, 114]. Symmetriebetrachtungen führen bei der 3O(2 × 2) Überstruktur zur Zuordnung der Ru-O Streck-schwingung zur Mode bei 640 cm<sup>-1</sup> und einer total symmetrischen, frustrierten Translation parallel zur Oberfläche zu der zweiten Mode bei 549 cm<sup>-1</sup> [110]. In der vollständig mit Sauerstoff belegten (1 × 1) Überstruktur bei  $\Theta_O = 1.0$  ML ist ausschließlich die Mode der senkrechten Schwingung des Sauerstoffatoms gegen die Oberfläche bei 653 cm<sup>-1</sup> zu beobachten [113]. Für die RuO<sub>2</sub>(110) Schichten wurden ebenfalls EELS Messungen veröffentlicht. Auf Grund der unterschiedlichen Bindungsplätze von O-Atome auf und in der Oberfläche ergeben sich mehrere Schwingungsmoden [116], deren genauere Zuordnung jedoch für diese Arbeit nicht von Belang ist.

## 4.2 O<sub>2</sub> auf Pt(111)

Im Katalysator zur Abgasreinigung von PKWs wird neben giftigem Kohlenmonoxid auch Sauerstoff auf Platinoberflächen adsorbiert, um als Reaktionsprodukt das weniger problematische Kohlendioxid zu erhalten. Da die katalytische Wirkung von Platinoberflächen seit langem bekannt ist [42], gibt es eine Reihe von Untersuchungen zu Sauerstoff auf Platin.

Auf Ru(001) adsorbiert Sauerstoff dissoziativ. Erst wenn die O(2 × 1) Schicht erreicht ist, können bei einer Temperatur  $T \leq 30$  K Sauerstoffmoleküle physisorbiert werden [117]. Im Unterschied dazu ist es auf Pt(111) bei tiefen Temperaturen möglich Sauerstoff undissoziiert, d. h. molekular zu adsorbieren. Bei  $T \leq 38$  K physisorbieren O<sub>2</sub> Moleküle, wobei sie in der ersten Lage parallel zur Oberfläche angeordnet sind [118, 119]. Tempert man eine solche Schicht, desorbiert ein Teil der Sauerstoffmoleküle bei 45 K und der auf der Oberfläche verbleibende Teil wird in einen molekular chemisorbierten Zustand überführt. Die physisorbierten, wie auch die chemisorbierten O<sub>2</sub> Moleküle, sind in etwa parallel zur Oberfläche angeordnet [119, 120]. Die Chemisorption kann jedoch auf zwei unterschiedliche Arten erfolgen: in einer paramagnetischen 'superoxo' O<sub>2</sub><sup>-</sup> und einer unmagnetischen 'peroxo' O<sub>2</sub><sup>2-</sup> Konfiguration, die um etwa 10° gegen die Oberfläche gekippt ist [121, 122]. Experimentell lassen sich 'superoxo' und 'peroxo' Sauerstoff Moleküle in der Schwingungsspektroskopie durch die  $\nu_{O-O}$  Moden bei 875 cm<sup>-1</sup> und 700 cm<sup>-1</sup> unterscheiden [123, 124]. Die chemisorbierten Zustände sind bis 100 K stabil, bei 120 K desorbiert der Sauerstoff teilweise, der verbleibende Rest dissoziiert und bildet ein atomares Chemisorbat [125, 126]. Die Umwandlung kann auch durch Anlegen eines Tunnelstroms einer STM Spitze (STM, engl. scanning tunneling microscope) [127] oder durch Photodissoziation [128] erreicht werden. Unabhängig von der Ursache der Dissoziation werden die Sauerstoffatome in dreifach koordinierten Lochplätzen gebunden, wobei Tempern physisorbierter Moleküle auf Pt(111) ausschließlich zur Adsorption auf fcc Plätzen führt [129–131]. Durch wiederholte molekulare Adsorption bei tiefen Temperaturen und anschließendes Heizen über 160 K oder durch dissoziative Adsorption bei  $T > 160$  K wird eine (2 × 2) Überstruktur erzeugt [125, 132, 133]. Diese Schicht weist eine Mode der O-Schwingung senkrecht zur Oberfläche bei 477 cm<sup>-1</sup> auf [123, 134]. Höhere Bedeckungen von atomarem Sauerstoff auf der Pt(111) Oberfläche lassen sich durch Elektronenbeschuss von molekula-

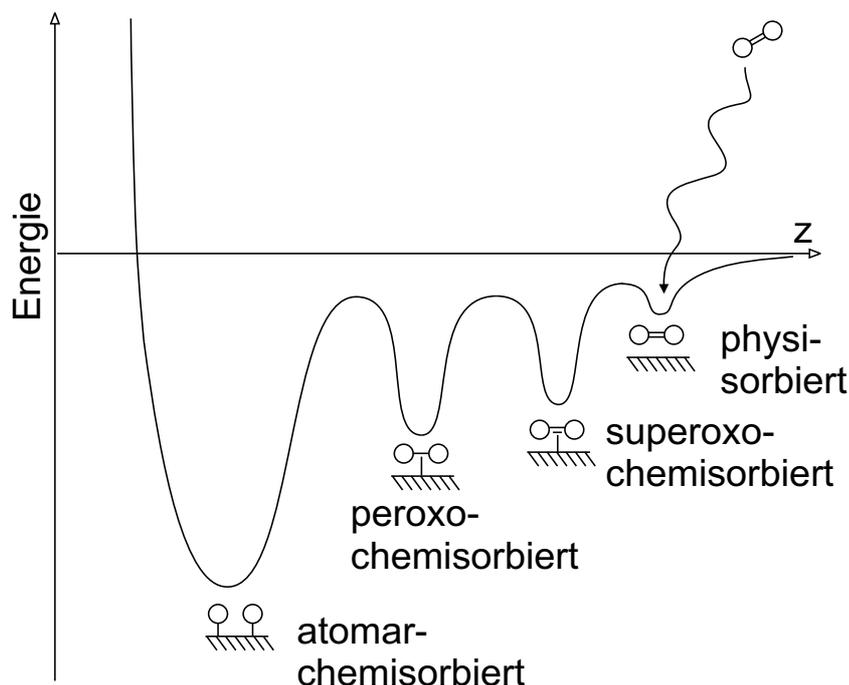


Abbildung 4.1: Eindimensionale potentielle Energie der Sauerstoff Adsorption auf Pt(111).  $O_2$  Moleküle werden physi- bzw. chemisorbiert, bevor sie dissoziieren und atomar an die Oberfläche binden. Darstellung nach [140].

rem Sauerstoff auf der Oberfläche [135], durch große Dosiermengen (5000 L) bei  $T \approx 600$  K [136] oder durch die Dissoziation von  $NO_2$  erreichen [137]. Bei  $\Theta_O = 0.75$  ML ist die Schwingung des Sauerstoffs gegen die Pt Oberfläche um etwa  $10 \text{ cm}^{-1}$  blau verschoben [138]. Sauerstoffbedeckungen von  $\Theta_O > 1.0$  ML können durch Oxidation der Pt(111) Oberfläche bei 300 K mit Ozon ( $O_3$ ) erreicht werden. Dabei bildet sich zuerst atomarer Sauerstoff auf fcc Plätzen, wie bei der Dissoziation von  $O_2$ . Wenn alle fcc Plätze mit Sauerstoffatomen belegt sind, beginnt sich in den oberflächennahen Schichten Platinoxid PtO zu bilden [139].

Allgemein ist für die Adsorption von  $O_2$  auf Pt(111) die durch Aktivierungsbarrieren getrennte Abfolge von Physisorption, molekulare Chemisorption und atomare Chemisorption von grundlegender Bedeutung [36, 140, 141]. Die eindimensionale Darstellung des Potentials ist in Abbildung 4.1 gezeigt. Zumindest der molekular chemisorbierte Precursor-Zustand wird bei höheren Oberflächentemperaturen ebenfalls durchlaufen

und beeinflusst daher auch die Adsorption von atomarem Sauerstoff auf Pt(111) [140, 142]. Das eindimensionale Potenzialbild gibt die im Rahmen dieser Arbeit auftretenden Effekte zufriedenstellend wieder, für ein detailliertes Verständnis der Sauerstoffadsorption, Desorption und Dissoziation auf Pt(111) ist jedoch ein mehrdimensionales Potenzialbild nötig, um zum Beispiel den Abstand der Sauerstoffatome im O<sub>2</sub> Molekül zu berücksichtigen. In diesem Zusammenhang wird auf die noch laufenden Arbeiten von A. Groß verwiesen [143].

## 4.3 O<sub>2</sub> auf Pt Mono- und Multilagen

### 4.3.1 Einführung

Im folgenden Kapitel wird die Adsorption von Sauerstoff auf Pt Schichten auf Ru(001) untersucht. Von Pt(111) ist bekannt, dass O<sub>2</sub> mit zunehmender Temperatur die Zustände der molekularen Physisorption, molekularen Chemisorption und - nach Dissoziation - der atomaren Chemisorption durchläuft (siehe Kapitel 4.2). Zusätzlich besteht während der Transformation zwischen diesen Zuständen die Möglichkeit der Desorption [36]. Für CO auf Pt Schichten auf Ru(001) wurde in Kapitel 3.5 gezeigt, dass die Bindungsenergie gegenüber der Pt(111) Oberfläche reduziert ist. Welchen Einfluss die Pt/Ru(001) Oberfläche auf die verschiedenen Sauerstoffzustände hat, wird mit TPD und IRAS untersucht. Die TPD Spektroskopie gibt Auskunft über die Desorption bei der Umwandlung der Zustände, die sich auf Pt(111) eindeutig unterscheiden lassen. Thermische Desorption von O<sub>2,phys</sub> → O<sub>2,chem</sub> erfolgt bei 45 K und O<sub>2,chem</sub> → 2O<sub>atomar,chem</sub> bei 140 K [36]. Welcher Anteil der Moleküle und Atome dabei auf der Oberfläche verbleibt, wird mit IRAS analysiert. Auch hier lassen sich auf Pt(111) die Sauerstoffzustände trennen. Physisorbiertes O<sub>2</sub> hat eine IR Mode nahe der Frequenz des freien Moleküls von 1555 cm<sup>-1</sup> [20] (vgl. O<sub>2</sub> physisorbiert auf O/Ru(001) bei 1550 cm<sup>-1</sup> [117]). Molekularer Sauerstoff kann in der peroxy- und superoxy-Konfiguration chemisorbiert werden, die entsprechenden IR Moden liegen bei 700 cm<sup>-1</sup> und 875 cm<sup>-1</sup> [123, 124]. Nach der Dissoziation vorliegender atomarer Sauerstoff hat eine Schwingungsfrequenz von 477 cm<sup>-1</sup> [134, 144]. Auf diese Weise kann die Umwandlung zwischen den Zuständen detailliert verfolgt werden.

### 4.3.2 Physisorption

Auf Pt(111) physisorbiert Sauerstoff bei Temperaturen kleiner 38 K ausschließlich molekular [118, 145]. Dieses Verhalten unterscheidet sich von O<sub>2</sub> auf Ru(001), wobei erst auf einer Schicht atomar chemisorbierten Sauerstoffs die physisorbierte Phase auftritt [117]. Da Physisorbate mit der Oberfläche schwach über van-der-Waals Kräfte wechselwirken, weicht ihre Schwingungsfrequenz wenig von der Frequenz des freien Moleküls ab. Abbildung 4.2 (a) zeigt Sauerstoff, adsorbiert bei T = 36 K auf einer Monolage Pt auf Ru(001). Im Bereich zwischen 700 und 1700 cm<sup>-1</sup> findet sich eine IR Mode

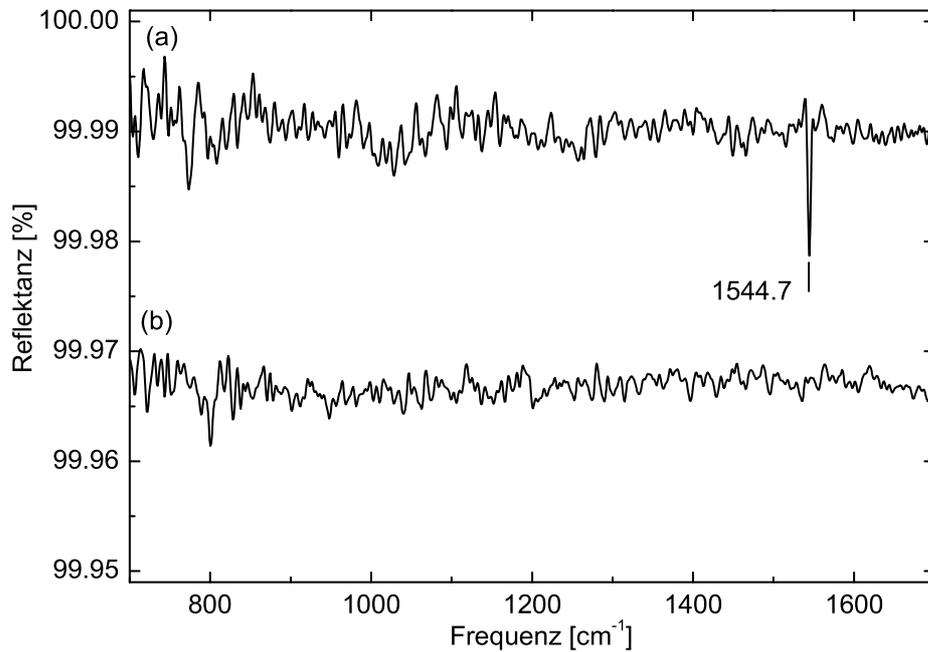


Abbildung 4.2: IRAS: Physisorbierter Sauerstoff, adsorbiert bei  $T = 36$  K (a) und nach Tempern dieser Schicht auf 60 K mit 1 K/s (b), jeweils auf  $\Theta_{Pt} = 1.1$  ML. Die Ursache für das zunehmende Rauschen bei niedrigeren Frequenzen ist die verringerte Intensität, die zwischen 1500 und 500  $\text{cm}^{-1}$  stark abnimmt ( $I(1500 \text{ cm}^{-1}) / I(500 \text{ cm}^{-1}) = 3 : 1$ ).

bei  $1544.7 \text{ cm}^{-1}$ , nur wenig gegen die Schwingung des freien O<sub>2</sub> Moleküls bei  $1555 \text{ cm}^{-1}$  [20] verschoben. Diese IR Absorption wird folglich der internen Schwingung von physisorbierten O<sub>2</sub> Molekülen zugeordnet. Aufgrund der Auswahlregeln der IR Spektroskopie (siehe Kapitel 2.3.2) sollte ein parallel zur Oberfläche liegendes Molekül keine Absorptionsbande aufweisen, da es kein Dipolmoment parallel zum Polarisationsvektor des einfallenden Licht, senkrecht zur Oberfläche besitzt. Es besteht jedoch eine Möglichkeit diesen Widerspruch zu erklären. Die O<sub>2</sub> Moleküle könnten etwas gegen die Oberfläche verkippt sein, da die Lagebestimmung mit NEXAFS (engl. near edge x-ray adsorption fine structure) einen Fehler von bis zu 15° ergibt [119]. Schräg liegende O<sub>2</sub> Moleküle würden ein durch die Oberfläche induzier-

tes Dipolmoment mit einer nicht verschwindenden Komponente entlang der Oberflächennormale besitzen. Dies könnte die beobachtete Absorption im IR Spektrum verursachen. Wie auf Pt(111) lässt sich unter diesen Bedingungen die Bildung von molekular chemisorbierten Sauerstoffmolekülen ausschließen, da keine IR Mode zwischen  $700$  und  $900\text{ cm}^{-1}$  erkennbar ist.

Spektrum (b) in Abbildung 4.2 wurde nach Tempern der physisorbierten  $\text{O}_2$  Moleküle auf  $60\text{ K}$  und anschließendem Abkühlen auf  $36\text{ K}$  aufgenommen. Auf Pt(111) erfolgt in diesem Temperaturbereich die Umwandlung der physisorbierten Phase in molekular chemisorbierten Sauerstoff [118], wobei ein Teil des Sauerstoffs desorbiert. Im Bereich der Schwingungsmode des physisorbierten Zustands findet sich nach dem Tempern keine entsprechende IR Absorption mehr. Folglich existiert, im Rahmen der Nachweisgrenze von  $5\%$  der ursprünglichen Bedeckung, kein physisorbierter Sauerstoff mehr. Allerdings sind keine weiteren Moden im IR Spektrum zu sehen. Insbesondere findet sich im Bereich der IR Banden der chemisorbierten 'peroxo' und 'superoxo' Zustände bei  $700\text{ cm}^{-1}$  und  $875\text{ cm}^{-1}$ , die auf Pt(111) zu erwarten wären, keine IR Absorption. Die Vermutung, dass der Sauerstoff von der Oberfläche desorbiert ist, lässt sich durch TPD Spektroskopie bestätigen. Abbildung 4.3 (a) zeigt die Desorption des Sauerstoffs von der in Abbildung 4.2 mit IR untersuchten Monolage Pt auf Ru(001). Es wurde die selbe Menge  $\text{O}_2$  bei  $T = 36\text{ K}$  adsorbiert. Der einzige Peak findet sich bei  $50\text{ K}$ , bei höheren Temperaturen kommt es zu keiner weiteren Desorption mehr. Auf Pt(111) existieren drei Peaks, die der Desorption von physisorbiertem  $\text{O}_2$  zugeordnet werden. Dabei handelt es sich bei  $33\text{ K}$  und  $32\text{ K}$  um Sauerstoff der zweiten Lage und höherer Lagen [36]. Die Desorption dieser Lagen erfolgt mit ausreichendem Abstand von der Substratoberfläche, so dass sie von der Art des Metalls unabhängig ist (vgl.  $\text{O}_2$  auf O/Ru(001) [117, 146]). Bei der Probertemperatur von  $36\text{ K}$  sind demzufolge auf einer Lage Pt auf Ru(001) nur physisorbierte  $\text{O}_2$  Moleküle in der ersten Lage zu erwarten. Die Desorption der ersten Lage von physisorbiertem  $\text{O}_2$  auf Pt(111) erfolgt bei  $45\text{ K}$ . Zuvor wird jedoch ein Teil des physisorbierten Sauerstoffs in die molekular chemisorbierte Phase umgewandelt. Bei der Desorption bei  $45\text{ K}$  handelt es sich demnach um physisorbiertes  $\text{O}_2$  auf molekular chemisorbiertem Sauerstoff auf der Pt(111) Oberfläche [36]. Die IR Messungen schließen im Gegensatz dazu die Bildung einer chemisorbierten Phase auf einer Pt Lage auf Ru(001) aus. Der bei  $50\text{ K}$  desorbierende Sauerstoff war direkt auf der Substratoberfläche physisorbiert, ohne eine chemisorbierte

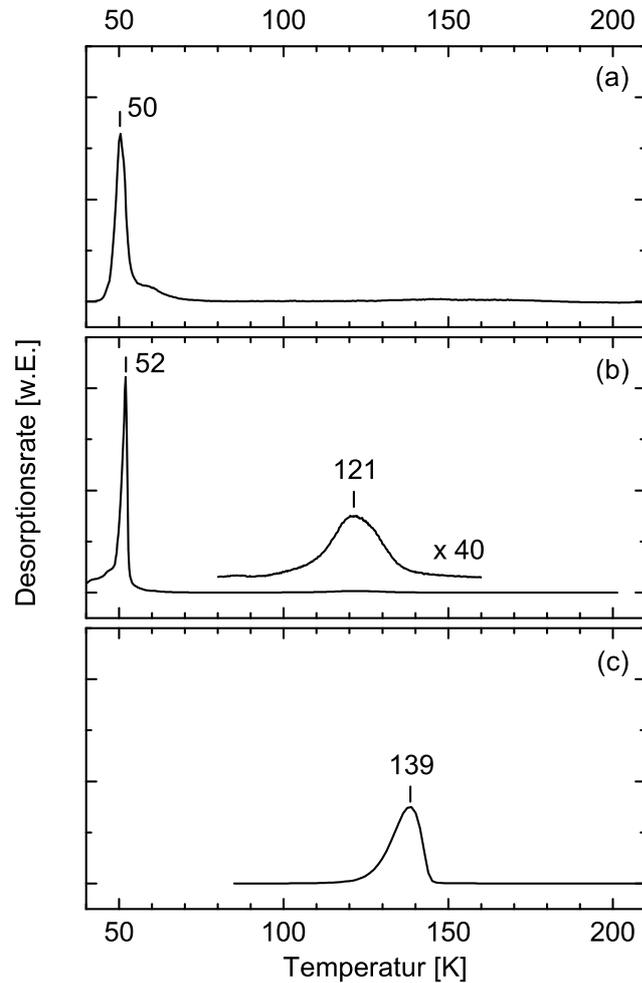


Abbildung 4.3: TPD: Sauerstoff adsorbiert bei  $T=36$  K auf (a)  $\Theta_{Pt}=1.1$  ML, (b) 1.8 ML und (c) 10 ML bei  $T=80$  K. Die dargestellte Masse ist 32 amu, die Heizrate betrug 3 K/s.

Zwischenschicht wie auf Pt(111) zu bilden. Auf Abbildung 4.3 wird in den folgenden Kapiteln eingegangen.

Es besteht eine weitere Möglichkeit, den molekular chemisorbierten Zustand auf Pt(111) zu besetzen. Wird bei Oberflächentemperaturen zwischen 45 K und 130 K O<sub>2</sub> adsorbiert, geht es direkt in den molekular chemisorbierten Zustand über [135].

### 4.3.3 Chemisorption

Die erste Monolage Pt auf Ru(001) weist ein deutlich verändertes chemisches Verhalten für Sauerstoff im Vergleich zur Pt(111) Oberfläche auf. In Abbildung 4.4 ist die Adsorption von O<sub>2</sub> auf einer 2.3 ML dicken Pt Schicht auf Ru(001) mit IRAS untersucht worden. Das IR Spektrum (a) zeigt den bei 36 K physisorbierten Sauerstoff mit der Schwingungsfrequenz von 1544.6 cm<sup>-1</sup>. Im Bereich der chemisorbierten Phase zwischen 700 cm<sup>-1</sup> und 900 cm<sup>-1</sup> findet keine IR Absorption statt, allerdings variiert eine leichte Instabilität die Basislinie minimal. Bei diesen Bedingungen liegt demnach ausschließlich physisorbiertes O<sub>2</sub> vor. Vor der Aufnahme des Spektrums (b) wurde die Probe mit 1 K/s auf 60 K geheizt und anschließend wieder auf 36 K abgekühlt. Waren die IR Spektren der ungetemperten Sauerstoffschicht auf der ersten und zweiten Pt Lage noch sehr gut miteinander vergleichbar

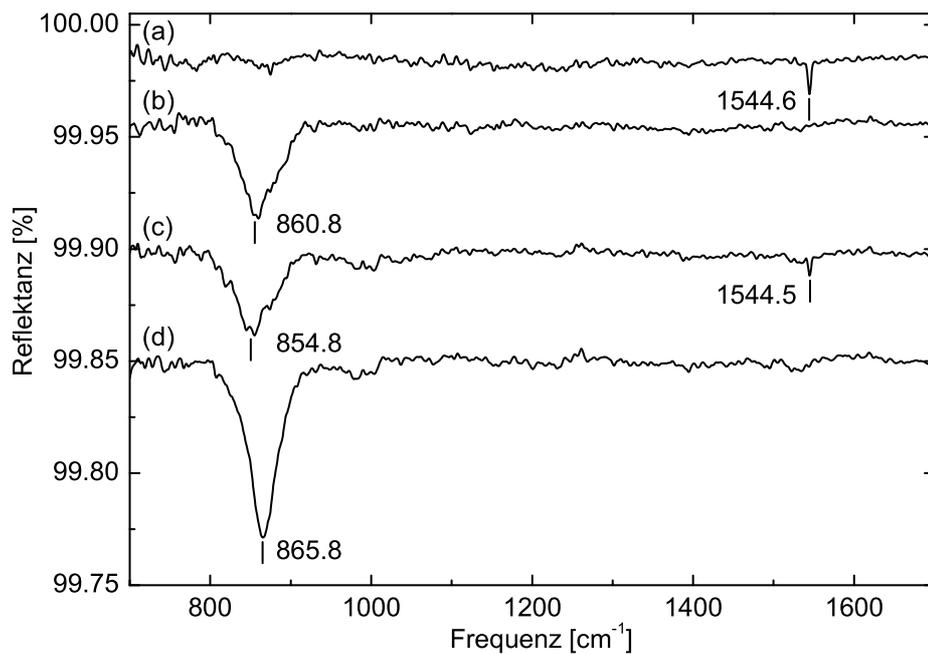


Abbildung 4.4: IRAS: Sauerstoff adsorbiert bei  $T = 36$  K auf  $\Theta_{Pt} = 2.3$  ML (a), nach Tempern auf 60 K mit 1 K/s (b), nach erneuter O<sub>2</sub> Adsorption bei 36 K (c) und Heizen auf 60 K.

(Graphen (a) in den Abbildungen 4.2 und 4.4), so ergeben sich nach dem Erwärmen auf 60 K deutliche Unterschiede. Auf der ersten Pt Lage waren keine IR Banden im dargestellten Bereich auszumachen (Abbildung 4.2 (b)), da die komplette physisorbierte O<sub>2</sub> Phase bei 50 K desorbiert war, wie durch TPD (Abbildung 4.3 (a)) gezeigt werden konnte. In Abbildung 4.4 ist bei 860.8 cm<sup>-1</sup> eine ausgeprägte IR Mode zu erkennen. Für die IR Mode von molekular auf Pt(111) chemisorbiertem 'superoxo' Sauerstoff wurde die Frequenz mit zunehmender Bedeckung von 845 cm<sup>-1</sup> bis 875 cm<sup>-1</sup> bestimmt [124]. Daher lässt sich die gemessene IR Mode bei 860.8 cm<sup>-1</sup> chemisorbiertem O<sub>2</sub> in der 'superoxo' Konfiguration zuordnen. Die Linienbreite von 50 cm<sup>-1</sup> weist auf geringe Ordnung in der Sauerstoffschicht hin, da sie die Breite einer gesättigten Lage von chemisorbiertem O<sub>2</sub> auf Pt(111) (bei 80 K) von 20-25 cm<sup>-1</sup> deutlich übersteigt [124]. Das Spektrum (c) in Abbildung 4.4 wurde nach erneuter O<sub>2</sub> Adsorption bei 36 K aufgenommen. Die IR Mode von physisorbiertem O<sub>2</sub> bei 1544.5 cm<sup>-1</sup> wird wieder sichtbar und die Mode des chemisorbierten Zustands verschiebt bei gleicher Intensität auf 854.8 cm<sup>-1</sup>. Eine vergleichbare Frequenzänderung einer IR Mode wurde durch Koadsorption von chemisorbiertem CO mit physisorbiertem Ar auf Ru(001) erreicht [66]. Durch Tempern der O<sub>2</sub> Schicht auf 60 K wird zusätzlicher Sauerstoff molekular chemisorbiert. Der Peak von physisorbiertem O<sub>2</sub> verschwindet in Spektrum (d), die Mode des chemisorbierten Zustands nimmt an Intensität zu und verschiebt auf 865.8 cm<sup>-1</sup>. Mit dem Übergang von der ersten zur zweiten Pt Lage auf Ru(001) hat sich das Verhalten der Oberfläche bei der Adsorption von O<sub>2</sub> den Eigenschaften von Pt(111) angenähert. Dass jedoch noch wesentliche Unterschiede bestehen, zeigt die TPD Spektroskopie. In Abbildung 4.3 (b) ist die Desorption von O<sub>2</sub>, adsorbiert bei 36 K, von einer 1.5 ML dicken Pt Schicht auf Ru(001) dargestellt. Bei 52 K desorbiert physisorbierter Sauerstoff bei der selben Temperatur wie von der ersten Lage Pt auf Ru(001) in Abbildung 4.3 (a). Vor dem Erreichen der Desorptionstemperatur von physisorbiertem O<sub>2</sub> wird jedoch auf der zweiten Pt Lage ein Teil der Moleküle chemisorbiert, wie die IR Spektroskopie zeigt. Im TPD Spektrum führt die molekular chemisorbierte Spezies zu einem Peak bei 121 K. Bei dieser Temperatur werden die chemisorbierten O<sub>2</sub> Moleküle entweder desorbieren oder sie dissoziieren und sind nunmehr atomar chemisorbiert. Die Anzahl der desorbierenden O<sub>2</sub> Moleküle aus dem chemisorbierten Zustand im TPD Spektrum, Abbildung 4.3 (b), beträgt etwa 5 % der Menge des Peaks bei 52 K. Bei Sauerstoff auf Pt(111) stehen

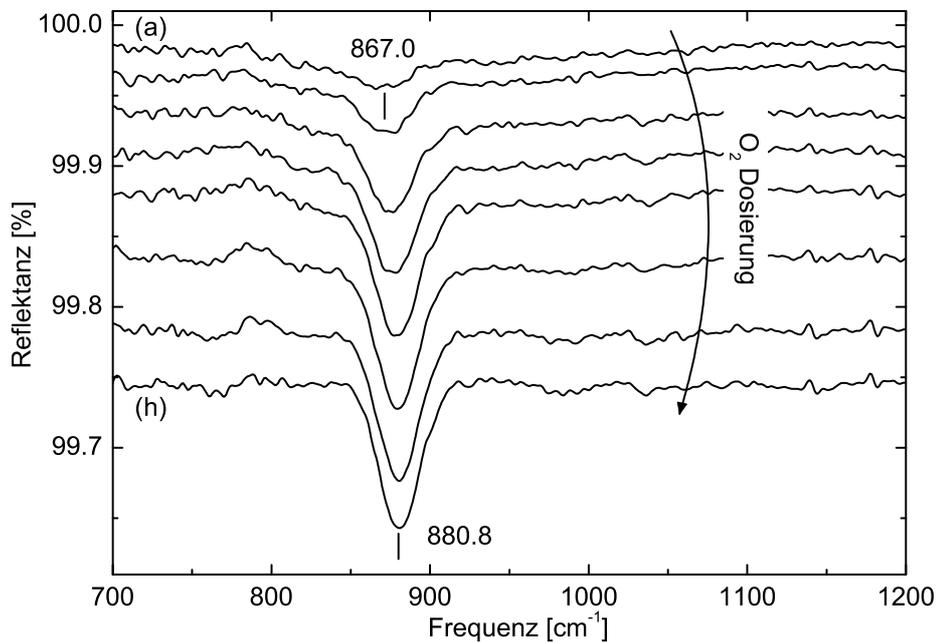


Abbildung 4.5: IRAS: Sauerstoff adsorbiert bei  $T = 80$  K auf  $\Theta_{Pt} = 2.0$  ML. Spektren mit zunehmender Dosiermenge von (a) 60 L, (b) 105 L, (c) 200 L, (d) 285 L, (e) 485 L, (f) 620 L, (g) 740 L und (h) 865 L.

die Mengen der Desorption des Physisorbats und molekularen Chemisorbats im Verhältnis 5 zu 3. Die verminderte Bindungsenergie von chemisorbiertem  $O_2$  der zweiten Pt Lage und die Pt Bedeckung von  $\Theta_{Pt} = 1.5$  ML, die nur die Hälfte der Oberfläche mit zwei Lagen Pt bedeckt, können alleine den Effekt nicht erklären. Zusätzlich muss sich die Barriere zwischen dem physisorbierten und chemisorbierten Zustand gegenüber der Pt(111) Oberfläche vergrößert haben (siehe hierzu Abbildung 4.1 auf Seite 96).

Die Veränderung des Adsorptionspotenzials lässt sich ebenfalls durch die direkte Chemisorption von  $O_2$  bei einer Proben temperatur von 80 K untersuchen. Eine Serie von IR Spektren, aufgenommen nach zunehmender Sauerstoff Dosierung bei 80 K auf  $\Theta_{Pt} = 2.0$  ML auf Ru(001), ist in Abbildung 4.5 dargestellt. Bei der Proben temperatur von 80 K bildet sich ausschließlich molekular chemisorbierter Sauerstoff mit einer internen Schwin-

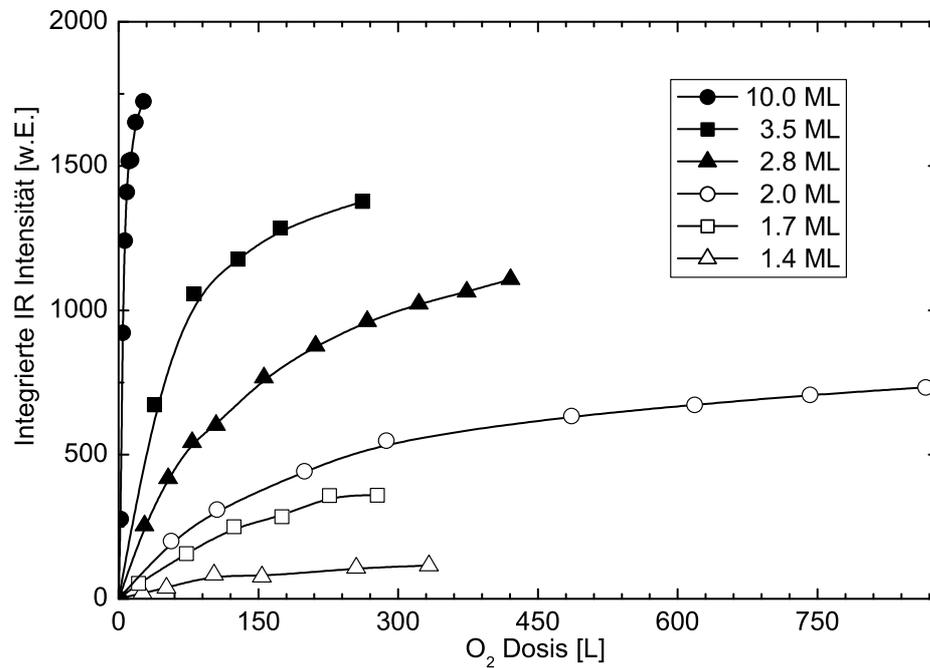


Abbildung 4.6: Integrierte IR Intensität des 'superoxo' Zustands von O<sub>2</sub>, adsorbiert bei 80 K auf 1.4 ML bis 10 ML Pt auf Ru(001).

gungsfrequenz von  $867\text{ cm}^{-1}$  bei kleinen Bedeckungen, Spektrum (a), die mit zunehmender O<sub>2</sub> Dosierung auf  $880.8\text{ cm}^{-1}$  verschiebt, Spektrum (h). Bei dieser Mode handelt es sich um die interne Schwingung von chemisorbiertem Sauerstoff in der 'superoxo' Konfiguration. Der 'peroxo' Zustand bei  $700\text{ cm}^{-1}$  hat deutlich weniger Intensität und ist daher in den gezeigten Spektren nicht zu erkennen. Für Pt(111) ist die 'superoxo' Mode bei vergleichbaren Bedingungen ebenfalls dominant gegenüber der Absorption des 'peroxo' Zustands [135]. Auffallend ist, dass selbst nach der Dosierung größer 500 L die Sättigung des IR Peaks noch nicht eingetreten ist. Für O<sub>2</sub> auf Pt(111) sind 20 L bei 100 K ausreichend, um die Sättigungsbedeckung von  $\Theta_{\text{O}_2} = 0.44\text{ ML}$  zu erreichen [135]. Offensichtlich führen die verringerte Bindungsenergie und die erhöhte Barriere bei der Adsorption in den chemisorbierten Zustand zu einem reduzierten Haftfaktor von O<sub>2</sub> auf der zweiten Lage Pt auf Ru(001).

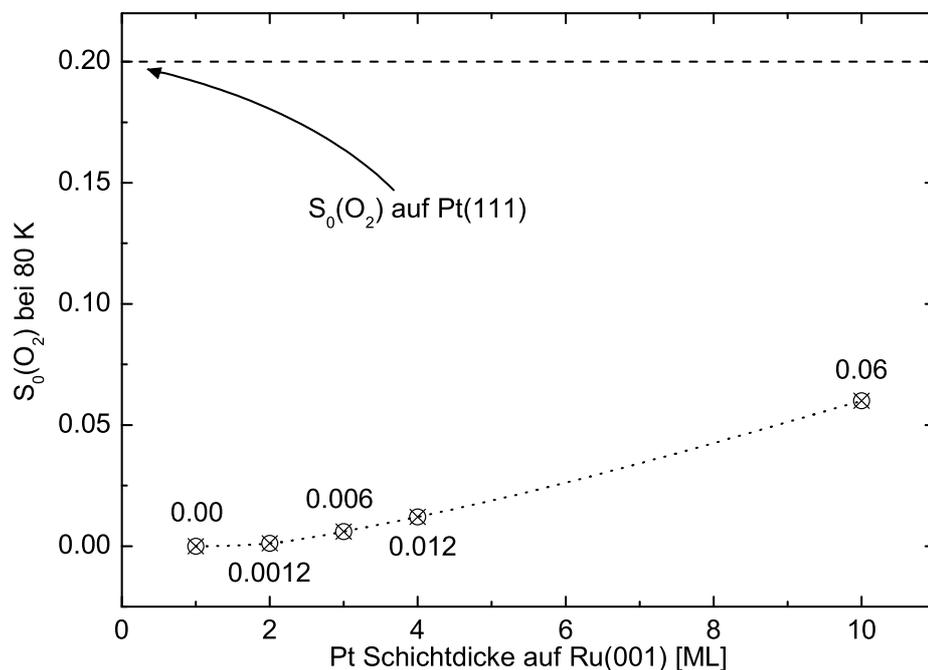


Abbildung 4.7: Aus den in Abbildung 4.6 gezeigten IR Messungen lassen sich die Anfangshaftfaktoren  $S_0$  von Sauerstoff auf Pt/Ru(001) bei 80 K bestimmen. Als Vergleich ist  $S_0$  von  $O_2$  Molekülen auf Pt(111) gezeigt.

Um die Abhängigkeit des Haftfaktors von der Pt Schichtdicke zu zeigen, ist in Abbildung 4.6 die integrierte IR Intensität des 'superoxo' Zustands über der  $O_2$  Dosis für Pt Schichtdicken zwischen 1.4 ML und 10 ML aufgetragen. Mit zunehmender Pt Lagenanzahl steigt die Aufnahme von  $O_2$  bei gleicher Dosis an. Bei Messungen von  $O_2$  auf Schichten mit  $\Theta_{Pt} \leq 1.0$  ML auf Ru(001) finden sich selbst bei Dosiermengen größer 500 L bei  $T = 80$  K keine IR Moden von chemisorbiertem  $O_2$  auf den Pt Bereichen. Analysiert man die Graphen der 1.4 ML, 1.7 ML und 2.0 ML Pt Schichten, stellt sich heraus, dass die Adsorption von  $O_2$  proportional zur Pt Menge in der zweiten Lage ist. Dies ist ein weiterer Hinweis für eine erhebliche Barriere zur Chemisorption von  $O_2$  auf einer Pt Monolage auf Ru(001). Erst ab der zweiten Pt Lage erfolgt Adsorption in den 'superoxo' Zustand, jedoch führt die gegenüber Pt(111) verringerte Bindungsenergie zum Absinken des

Haftfaktors. Um diesen genauer zu ermitteln, sind zwei Dinge zu berücksichtigen; zum einen haben Messungen auf Pt(111) ergeben, dass der Haftfaktor für O<sub>2</sub> mit der Bedeckung nicht konstant ist. Für kleine Bedeckungen liegt er bei  $S_0 = 0.2$ , steigt dann auf  $S(\Theta_{O_2} = 0.11 \text{ ML}) = 0.7$  und geht bei der Maximalbedeckung von  $\Theta_{O_2} = 0.44 \text{ ML}$  auf Null zurück [135]. Zum anderen ist die in Abbildung 4.6 verwendete integrierte IR Intensität nicht proportional zur adsorbierten Sauerstoffmenge. Die für den Betrag der Intensität verantwortliche Polarisierbarkeit ändert sich im Allgemeinen durch dynamische Dipolkopplung mit der Bedeckung. Dass dies für chemisorbierte O<sub>2</sub> Moleküle auf den verwendeten Pt Schichten der Fall ist, lässt sich an der bedeckungsabhängigen Verschiebung der IR Frequenz ablesen (siehe Abbildung 4.5). Da jedoch für kleine Bedeckungen der Abstand zwischen adsorbierten Molekülen groß ist und damit die Dipolkopplung vernachlässigbar wird, kann hierfür die IR Intensität als proportional zu Bedeckung angenommen werden (vergleiche z. B. mit CO/Ru(001) [40]). Auf Grund dieser Einschränkungen ist ausschließlich die Bestimmung des Anfangshaftfaktors  $S_0$  sinnvoll. Als Referenz wurden ältere IR Messungen von O<sub>2</sub> auf Pt(111) zum Vergleich herangezogen. Da sie zwar mit derselben Anlage ermittelt wurden, jedoch eventuell leicht veränderte Parameter (Abstand Probe Kapillardoser, Eichung der Druckmessung im Dosiersystem, etc.) zugrunde lagen, muss von einer etwa 20 % großen Messunsicherheit zwischen Anfangshaftfaktor  $S_0(\text{O}_2)$  auf Pt(111) und auf Pt/Ru(001) ausgegangen werden. Die Ergebnisse der Haftfaktoren auf den Pt Lagen auf Ru(001) sind jedoch untereinander besser vergleichbar (Fehler  $\leq 5 \%$ ), da sie unter exakt gleichen Bedingungen bestimmt wurden. Abbildung 4.7 zeigt den Anstieg des Haftfaktors von O<sub>2</sub> in den molekular chemisorbierten Zustand bei einer Proben temperatur von 80 K mit zunehmender Pt Schichtdicke. Als konstanter Wert ist der Anfangshaftfaktor von Sauerstoff auf Pt(111) [135] zum Vergleich eingezeichnet. Obwohl  $S_0$  von Null auf der ersten Pt Lage, ab der zweiten Lage deutlich zunimmt und bei 10 Lagen den Wert von  $S_0 = 6 \cdot 10^{-2}$  erreicht, liegt dieser Wert noch deutlich unter dem auf Pt(111) ( $S_0 = 0.2$ ). Die bereits diskutierte Messunsicherheit von 20 % zwischen den Pt/Ru(001) Werten und der Pt(111) Referenz reicht nicht aus, um den Unterschied zu erklären. Für den Haftfaktor sind im eindimensionalen Potenzialbild (siehe Abbildung 4.1) die Bindungsenergie und die zu überwindenden Barrieren bei der Annäherung zu berücksichtigen. Informationen über die Bindungsenergie lassen sich aus TPD Spektren gewinnen. Abbildung 4.3 (c) zeigt die Desorption

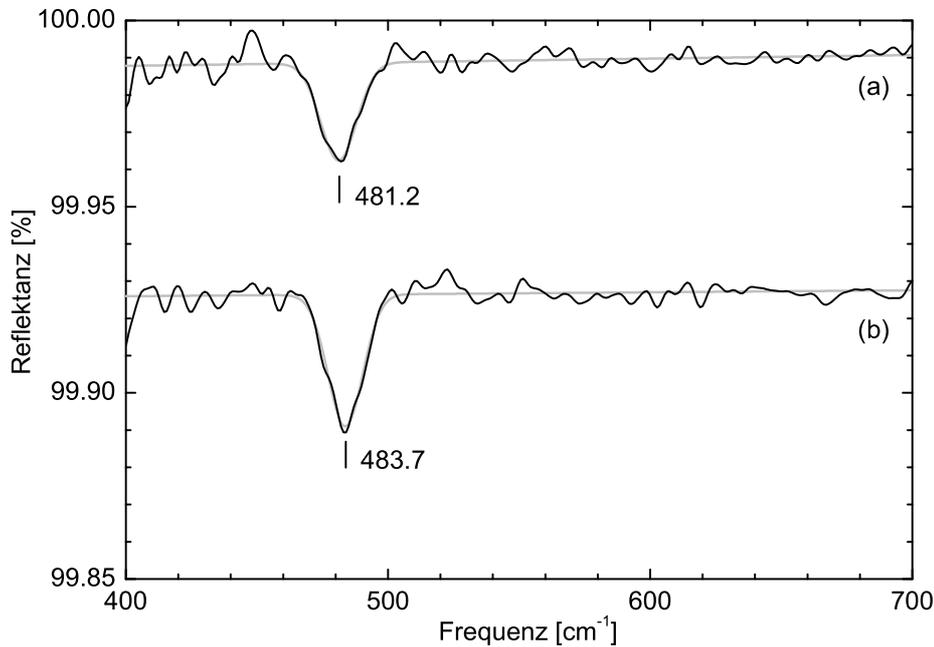


Abbildung 4.8: IRAS: Sauerstoff wurde bei 80 K auf 10 ML Pt adsorbiert (25 L) und anschließend auf 300 K getempert. Spektrum (a) zeigt die IR Mode von atomarem Sauerstoff, für Spektrum (b) wurde die Adsorption bei 80 K wiederholt und nochmals auf 300 K getempert. Die grauen Linien sind angepasste Profile zur Frequenzbestimmung.

von molekular chemisorbiertem  $O_2$  auf  $\Theta_{Pt} = 10$  ML auf Ru(001). Sie findet gleichzeitig mit der Dissoziation und Chemisorption von atomarem Sauerstoff statt [147]. Die hier untersuchte Schicht zeigt ein Maximum in der  $O_2$  Desorptionsrate bei 139 K (Heizrate 3 K/s) unterhalb des Referenzwertes von 140 K einer Heizrate von 1.4 K/s auf Pt(111) [36]. Um beide Temperaturen vergleichen zu können, müssen zu dem Referenzwert auf Grund der niedrigeren Heizrate noch 4 K addiert werden.

Der atomare Sauerstoff, entstanden durch Tempern auf mehr als 160 K, kann ebenfalls mit IR Spektroskopie untersucht werden. Die dipolaktive Schwingung senkrecht zur Oberfläche hat bei der durch thermische Dissoziation erreichbaren Maximalbedeckung von  $\Theta_{O_2} = 0.25$  ML in der  $O(2 \times 2)$

Überstruktur auf Pt(111) eine Frequenz von 477 cm<sup>-1</sup> [134]. In Abbildung 4.8 (a) ist das IR Spektrum von 25 L O<sub>2</sub> bei 80 K auf  $\Theta_{Pt} = 10$  ML auf Ru(001) und anschließendem Tempern auf 300 K dargestellt. Es findet sich eine IR Bande von atomarem Sauerstoff bei 481.2 cm<sup>-1</sup> mit einer Halbwertsbreite von 16.2 cm<sup>-1</sup>. Dass es sich hierbei noch nicht um die Sättigungsbedeckung handelt, zeigt sich durch erneute Adsorption von O<sub>2</sub> bei 80 K und folgendem Heizen auf 300 K. Das IR Spektrum dieser Schicht ist in Abbildung 4.8 (b) gezeigt. Die integrierte Intensität der Bande hat um 25 % zugenommen, die Frequenz ist auf 483.7 cm<sup>-1</sup> verschoben und die Linienbreite geringfügig auf 15.7 cm<sup>-1</sup> gesunken. Nochmalige Adsorption von Sauerstoff und erneutes Tempern brachte keine weitere Veränderung. Die Intensität und Linienbreite bei dieser Bedeckung ist den Messungen auf Pt(111) sehr ähnlich [134], die Linienposition hingegen ist um  $\Delta\nu = 6.7$  cm<sup>-1</sup> zu höheren Frequenzen verschoben. Da auf Pt(111) eine vollständige O(2 × 2) Überstruktur durch einmaliges Tempern von molekular chemisorbiertem Sauerstoff erreicht werden kann [134], unterscheidet sich die 10 ML Pt Schicht auf Ru(001) von der Pt(111) Oberfläche durch die geringere Dissoziationswahrscheinlichkeit sowie durch die höhere IR Frequenz der Sauerstoffmode.



# Kapitel 5

## Diskussion

### 5.1 Einführung

Nachdem ein Reihe von Messdaten die veränderten chemischen Eigenschaften von Pt auf Ru(001) gegenüber Pt(111) aufgezeigt haben, werden im Folgenden die physikalischen Ursachen genauer erläutert. Dafür wird die Bindung von Molekülen an Übergangsmetalloberflächen anhand des modifizierten Blyholder Modells beschrieben. Aus dieser Darstellung ergibt sich der dominante Einfluss des Metall d - Bandes auf die Bindungsenergie, der im Hammer-Nørskov Modell quantifiziert wird. Wie detaillierte Rechnungen für das Pt/Ru System zeigen, wird die Position des d - Bandes von der Gitterkonstante der Metallatome in der Oberfläche und von dem darunter liegenden Substrat beeinflusst. Damit lassen sich sowohl die verminderte Bindungsenergie von CO, wie auch der geringere Haftfaktor von O<sub>2</sub> auf den Pt Schichten auf Ru(001) erklären.

### 5.2 Molekül - Metall Bindung

#### 5.2.1 Blyholder Modell

Die Wechselwirkung von CO mit Übergangsmetallen wird seit geraumer Zeit mit einem auf Blyholder zurückgehenden Modell beschrieben [24]. Dabei werden zwei Orbitale des CO Moleküls als Bindungspartner des Metall d - Bandes identifiziert. Durch Ladungsdonation des höchsten besetzten Molekülorbitals ( $5\sigma$ -Orbital) und Rückdonation in das niedrigste unbesetzte Molekülorbital ( $2\pi^*$ -Orbital) kommt es zur Bindung. Das

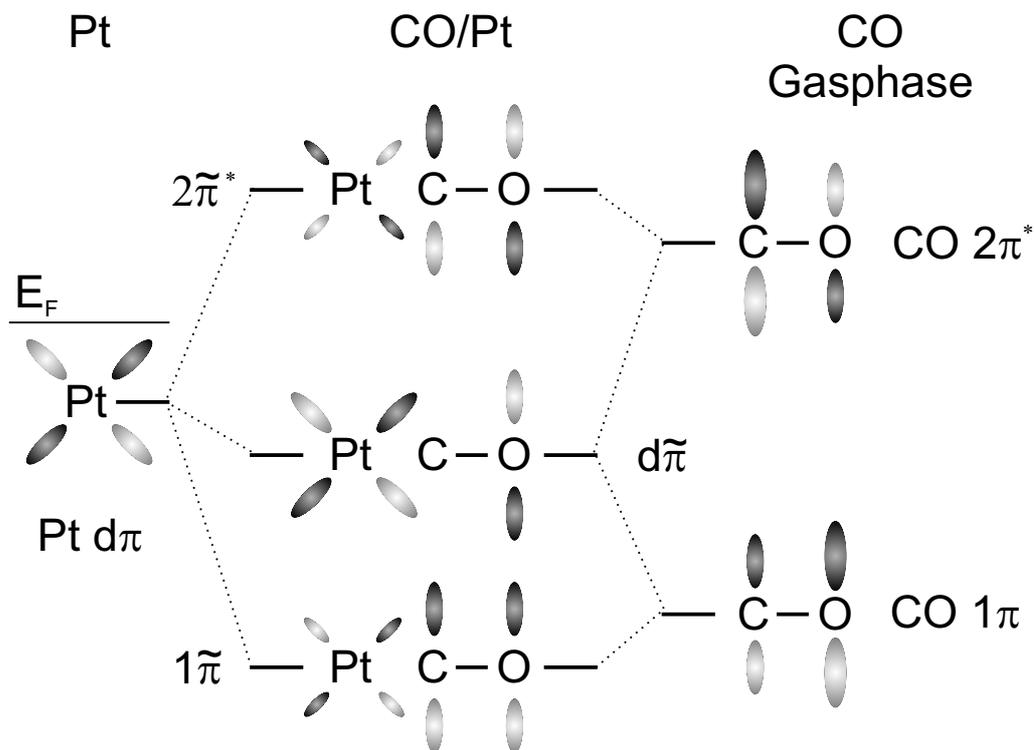


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der  $\pi$ -Wechselwirkung von CO mit Pt. Die Hybridisierung wird mit dem Allyl-Modell für die Adsorption eines einzelnen CO Moleküls auf einem Pt Atom beschrieben (nach [148]).

Das  $5\sigma$ -Orbital hat bindenden Charakter und stärkt die C-O Bindung, das im Molekül nicht besetzte  $2\pi^*$ -Orbital besitzt anti-bindenden Charakter und schwächt dieselbe.

Mit dieser vereinfachten Darstellung lassen sich schon viele Effekte erklären. Im Laufe der Zeit wurde jedoch ein differenzierteres Modell durch neue Experimente (Röntgenemissionspektroskopie) und verbesserte Rechenmethoden (DFT, engl. density functional theory) entwickelt [148–151]. Dabei wird die Molekül-Substrat Wechselwirkung mit einer Hybridisierung der CO Molekülorbitale mit dem Metall d-Band beschrieben. Für die elektronische Struktur der Orbitale mit  $\pi$ -Symmetrie ergibt sich in einer vereinfachten 3-Atomdarstellung das in Abbildung 5.1 gezeigte Bild des Allyl-Modells. Aus dem  $d\pi$ -Metallorbital und den  $1\pi$ - bzw.  $2\pi^*$ -Molekülorbitalen werden durch Hybridisierung drei Bindungszustände, die

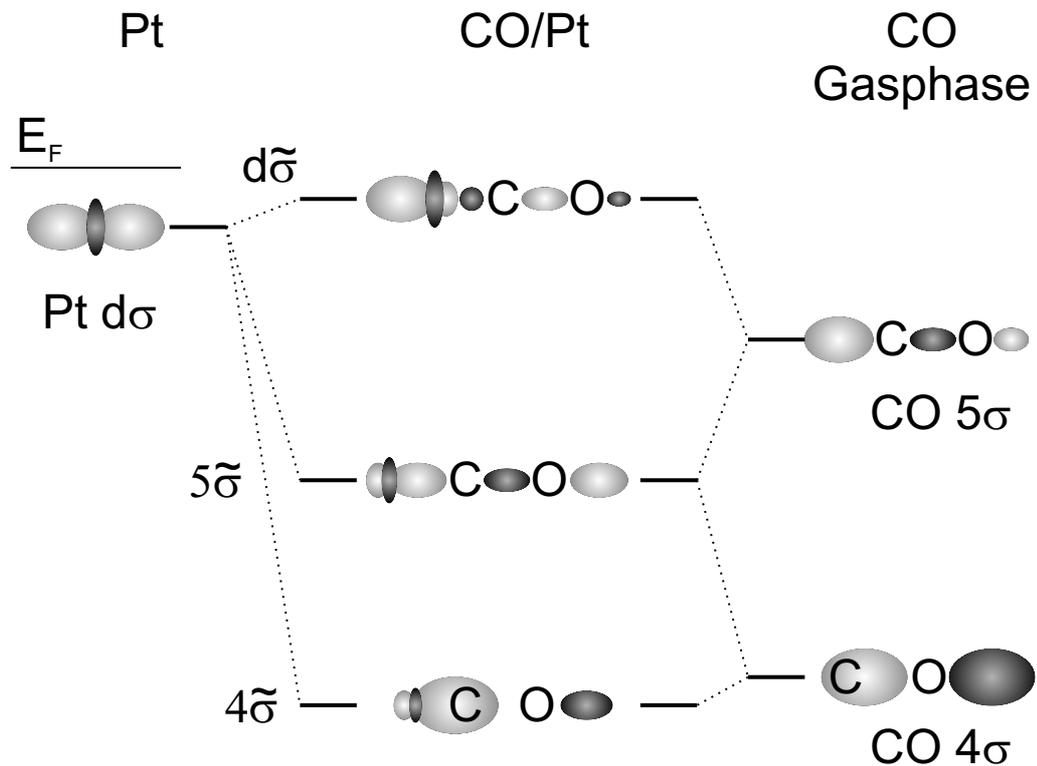


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung der  $\sigma$ -Wechselwirkung von CO mit Pt. Das Modell basiert auf der Adsorption eines einzelnen CO Moleküls auf einem Pt Atom (nach [148]).

durch das Tilde-Symbol gekennzeichnet sind. Das energetisch tiefste  $1\tilde{\pi}$ -Niveau ist bindend, sowohl bezüglich der Molekül-Metall als auch der intramolekularen Bindung. Für das metallische  $d\tilde{\pi}$ -Orbital ergibt sich auf Grund der Symmetrie ein nicht-bindender Charakter. Wie bereits im Zusammenhang mit dem ursprünglichen Blyholder-Modell angesprochen, kommt dem  $2\tilde{\pi}^*$ -Orbital besondere Bedeutung zu. Es ist anti-bindend zwischen Platin, Kohlenstoff und Sauerstoff, wird jedoch auf Grund der energetischen Lage im gezeigten 3-Zentrenmodell (Pt-C-O) nicht besetzt. Geht man zu einer Metalloberfläche mit einem energetisch verbreiterten d-Band über, kommt es zu einem Überlapp des Metall d-Bandes mit dem molekularen  $2\pi^*$ -Orbital, der in einer teilweisen Besetzung des  $2\tilde{\pi}^*$ -Orbitals resultiert. Dieses Ergebnis für die  $\pi$ -Symmetrie deckt sich mit der Interpretation Blyholders, berücksichtigt aber zusätzlich zum  $2\tilde{\pi}^*$ -Orbital den Einfluss des  $d\tilde{\pi}$ - und

des  $1\tilde{\pi}$ -Niveaus. Zusammen genommen sind die besetzten Orbitale mit  $\pi$ -Symmetrie bindend für den CO - Metall Komplex, destabilisieren jedoch die interne CO Bindung [148].

In Blyholders ursprünglicher Darstellung wurden die Orbitale mit  $\sigma$ -Symmetrie zuvor bei der Ladungsdonation berücksichtigt, für die weiter gehenden Betrachtungen aber als konstant angenommen [24]. Es handelt sich jedoch ebenfalls um eine Hybridisierung, die für das 3-Zentrenmodell in Abbildung 5.2 dargestellt ist. Von den Pt Orbitalen trägt das  $d\sigma$ -Niveau zur Bindung bei. Im CO Molekül gibt es zwei Valenzorbitale mit  $\sigma$ -Symmetrie, das  $4\sigma$ - und das  $5\sigma$ -Orbital, wobei letzteres das höchste besetzte Niveau (HOMO, engl. highest occupied molecular orbital) im Molekül ist. Durch die Bindung von CO an ein Pt Atom bilden sich eine Reihe von Zuständen, von denen drei dominant für die Bindung sind, das  $4\tilde{\sigma}$ -, das  $5\tilde{\sigma}$ - und das  $d\tilde{\sigma}$ -Orbital. Die beiden am CO Molekül lokalisierten  $4\tilde{\sigma}$ - und  $5\tilde{\sigma}$ -Niveaus sind zwischen dem Platin und dem CO Molekül bindend, das hauptsächlich am Pt Atom vorhandene  $d\tilde{\sigma}$ -Orbital ist total anti-bindend. Durch den Übergang zur Metalloberfläche mit einem breiten d - Band werden auch die Bindungszustände unschärfer. Im Gegensatz zur  $\pi$ -Symmetrie sind nur besetzte Orbitale an der Bindung beteiligt, da der Abstand zum nächsten unbesetzten Molekülorbital ( $6\sigma$ ) zu groß für eine Wechselwirkung ist. In der Summe sind die Zustände mit  $\sigma$ -Symmetrie in der CO - Metall Bindung repulsiv und attraktiv bezüglich der internen CO Bindung [148].

### 5.2.2 Hammer-Nørskov Modell

Im Blyholder Modell trägt das Metall ausschließlich mit seinem d - Band zur Bindung bei. Daher liegt es nahe, dass Veränderungen des d - Bandes Einfluss auf die Wechselwirkung mit dem Adsorbat zur Folge haben. Hammer und Nørskov haben diesen Effekt untersucht und in einer Reihe von Veröffentlichungen eine Modellvorstellung etabliert [70, 100, 152–156]. Umfangreiche DFT Rechnungen für verschiedene Metallsubstrate können anschaulich in einem einfachen Modell erklärt werden.

Ganz allgemein konnte gezeigt werden, dass sich die CO Bindungsenergie für verschiedene Substrate linear mit zunehmendem Abstand des d - Bandsschwerpunkts vom Fermi-niveau verringert [152]. Dies ist ebenfalls auf unterschiedlichen Plätzen desselben Substrats, wie etwa Stufen oder Kinken, gültig [70].

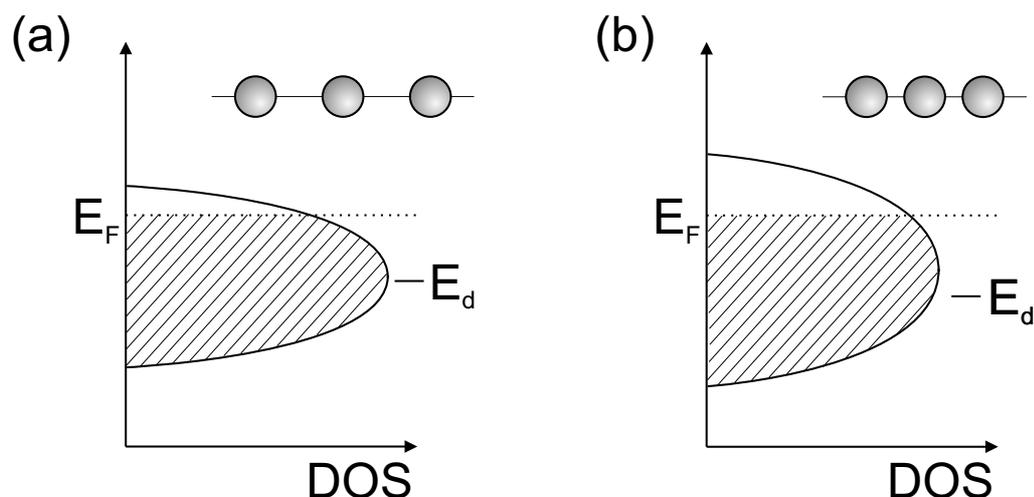


Abbildung 5.3: Schematische Darstellung des d - Bandes der Pt Oberfläche. Durch Verringerung der Gitterkonstante erhöht sich der Orbitalüberlapp und das Band (b) verbreitert sich gegenüber dem relaxierten Kristall (a). Die Anzahl der Elektronen bleibt erhalten, so dass sich der d - Band Schwerpunkt  $E_d$  vom Fermi-niveau  $E_F$  entfernt.

Eine weitere Möglichkeit, die Position des d - Bandes zu beeinflussen, ist die Verspannung der untersuchten Oberfläche. Reduziert man den Gitterabstand des Substratkristalls parallel zur Oberfläche, nimmt der Überlapp von d - Orbitalen benachbarter Metallatome zu, wodurch sich das d - Band verbreitert. Die Anzahl der verfügbaren Elektronen bleibt dabei konstant, so dass sich für ein mehr als halb gefülltes Band der Abstand des Schwerpunkts vom Fermi-niveau vergrößert. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 5.3 skizziert. Hier ist die Zustandsdichte (DOS, engl. density of states) des d - Bandes idealisiert dargestellt. Reale Bandverläufe sind wesentlich komplizierter, der Schwerpunkt lässt sich jedoch numerisch ermitteln und kann daher als Maß für die Bandverschiebung herangezogen werden. DFT Rechnungen für Ru(001) bestätigen die Zunahme des d - Bandschwerpunkt-abstands vom Fermi-niveau mit abnehmender Gitterkonstante [100].

Die daraus resultierende Verringerung der Bindungsenergie von CO und O gegenüber dem relaxierten Kristall konnte von Gsell und Jakob experimentell nachgewiesen werden [101, 102]. Frühere Messungen von bimetallic Systemen zeigen den gleichen Trend, konnten aber nicht

zwischen dem Einfluss der Gitterkonstante und der elektronischen Wechselwirkung von Substrat und oberster Lage unterscheiden [88].

### 5.3 CO auf Pt/Ru(001)

Die Messungen von CO, adsorbiert auf Pt Lagen verschiedener Dicke, folgen dem Trend des Hammer-Nørskov Modells. Auf der ersten Lage Pt auf Ru(001) liegt die Desorptionstemperatur kleiner Mengen als Maß für die Bindungsenergie bei etwa 320 K (siehe Kapitel 3.5 und 3.6). Im Vergleich mit der Pt(111) Oberfläche, auf der CO bis 470 K gebunden bleibt, hat sich die Bindungsenergie deutlich reduziert.

Um die Desorptionstemperaturen in Relation zu Änderungen des d - Bandes setzen zu können, wurden von M. Lischka und A. Groß ab initio DFT Rechnungen von Pt Lagen auf einer Ru(001) Oberfläche durchgeführt. Die Kohn-Sham Gleichungen wurden in einer Ebenen-Wellen-Basis mit VASP (engl. Vienna ab initio simulation package) gelöst [157, 158]. Dafür wurde die GGA Näherung (engl. general gradient approximation) von Perdew et al. (PW91) verwendet [159]. Die Oberfläche wurde durch periodische Wiederholung einer  $(1 \times 1)$  Einheitszelle mit einem k-Punktsatz von  $16 \times 16 \times 1$  in der Brillouin Zone simuliert.

Für die relaxierten Ru(001) und Pt(111) Oberflächen ergeben sich d - Bandzentren bei  $-1.55$  eV und  $-2.23$  eV [160] in guter Übereinstimmung mit anderen Arbeiten [152]. Für eine pseudomorphe Pt Lage auf Ru(001) sinkt das d - Bandzentrum auf  $-2.61$  eV ab [160] (siehe auch [87]). Orientiert man sich an dem anschaulichen Modell von Hammer und Nørskov, kann die verringerte Desorptionstemperatur von 320 K der CO Moleküle auf einer Lage Pt auf Ru(001) gegenüber 470 K auf Pt(111) durch das Absinken des d - Bandschwerpunkts erklärt werden. Die Bandverschiebung jedoch ausschließlich auf die 2.5 % Kontraktion des Pt Gitters und die damit verbundene Verbreiterung des d - Bandes zurückzuführen, ist aber nicht ausreichend. Für einen um diesen Betrag gestauchten Pt Kristall ergibt die DFT Rechnung das d - Bandzentrum bei  $-2.37$  eV [160]. Zusätzlich fällt durch den Einfluss des Ru(001) Substrats auf die Pt Monolage das d - Bandzentrum um weitere 0.24 eV ab. Überträgt man das auf die Verringerung der Bindungsenergie, so kann man etwa ein Drittel des Effekts auf die Gitterverspannung, jedoch zwei Drittel auf den Einfluss des darunter liegenden Substrats zurückführen. Die Bindungsenergie von CO auf der ersten Pt Lage

auf Ru(001) wurde von Christoffersen et al. mittels RPBE Funktionalen zu 1.10 eV berechnet [87]. Sie ist gegenüber CO auf Pt(111) mit 1.39 eV [161] (experimentell 1.50 eV, [46]) und Ru(001) mit 1.65 eV [161] (experimentell 1.66 eV, [162]) reduziert.

Auf der zweiten Pt Lage verringert sich die elektronische Wechselwirkung der obersten Lage mit dem Ru Substrat. Die Desorptionstemperatur von CO steigt auf 390 K und der Abstand des d - Bandschwerpunkts vom Fermineveau beträgt  $-2.38$  eV [160]. Innerhalb der zu erwartenden Genauigkeit der DFT Rechnung von etwa 0.08 eV [160] stimmt das d - Band der zweiten Pt Lage bereits mit dem auf die Ru(001) Gitterkonstante gestauchten Pt Kristall überein. Für die dritte und vierte Pt Lage steigt die CO Desorptionstemperatur auf 420 K und 430 K an. Das d - Bandzentrum rückt

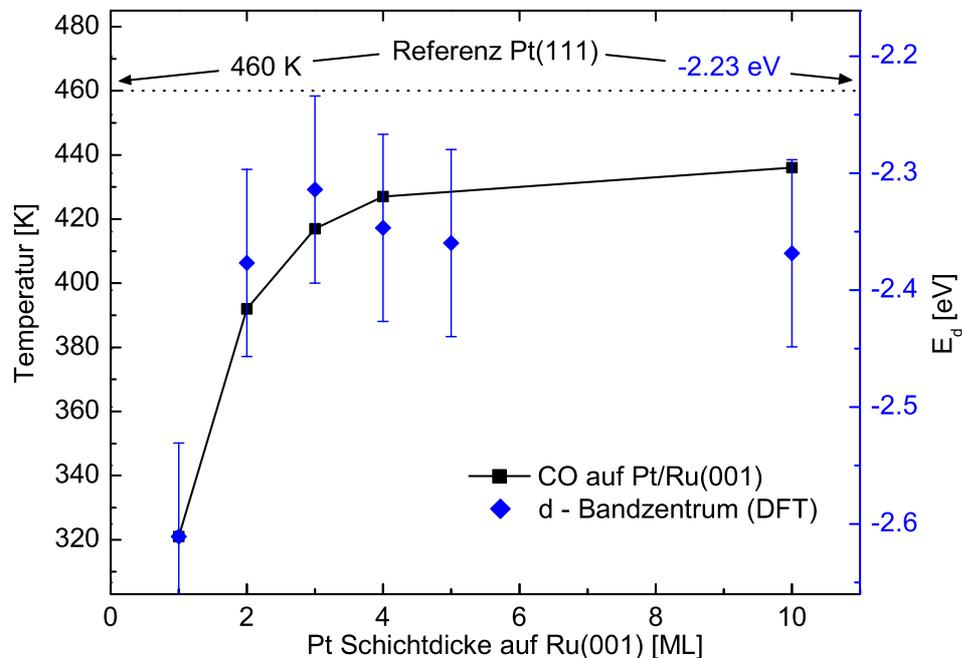


Abbildung 5.4: Die Desorptionstemperatur von kleinen CO Mengen ist über der Pt Schichtdicke aufgetragen. Im Vergleich dazu ist in blau die berechnete Position des d - Bandschwerpunkts dargestellt. Die Temperatur an der linken Achse die Energie an der rechten Achse sind auf Grund der Pt(111) Referenzwerte und der Messung bzw. Rechnung der ersten Pt Lage skaliert worden.

auf der dritten Lage Pt weiter in Richtung des Fermi-niveaus auf  $-2.31$  eV [160], entfernt sich jedoch bei vier Lagen Pt wieder auf  $-2.35$  eV [160]. Da sich das Überschwingverhalten des d - Bandenzentrums nicht in den experimentell bestimmten CO Bindungsenergien widerspiegelt und es im Bereich der numerischen Fehler der DFT Rechnung liegt, handelt es sich vermutlich um ein Artefakt der numerischen Ermittlung des d - Bandschwerpunkts und nicht um einen physikalischen Effekt [160]. Der generelle Trend des Anstiegs der Desorptionstemperatur mit steigender Pt Schichtdicke wird gut durch den Verlauf des d - Bandes wiedergegeben, wie in Abbildung 5.4 gezeigt. Für diese Darstellung wurde als Referenz die Desorptionstemperatur von CO auf Pt(111) mit 460 K und der berechnete d - Bandschwerpunkt für Pt(111) bei  $-2.23$  eV verwendet. Zur relativen Skalierung der Temperatur und Energie wurde der Unterschied zwischen Pt(111) und der ersten Lage Pt auf Ru(001) herangezogen. Um einen Vergleich zwischen Messung und Rechnung für dicke Pt Schichten zu erhalten, ist bei zehn Lagen Pt neben der CO Desorptionstemperatur von 436 K die d - Bandenergie eines auf die Ru(001) Gitterkonstante komprimierten Pt(111) Kristalls gezeigt. Die Desorptionstemperatur von CO bei großer Pt Schichtdicke, die den elektronischen Einfluss des Ru(001) Substrats unwahrscheinlich erscheinen lässt, konvergiert gegen eine Temperatur von etwa 440 K, die deutlich unter dem Wert von 460 K für CO auf Pt(111) liegt. In der Abbildung 5.4 korreliert die CO Desorptionstemperatur von der dicken Pt Schicht gut mit der berechneten Position des d - Bandenzentrums einer auf die Ru Gitterkonstante komprimierten Pt(111) Oberfläche. Die DFT Rechnungen folgen somit dem Trend der CO Desorptionstemperatur unter der Annahme von pseudomorphem Wachstum von Pt auf Ru(001) bis zu einer Schichtdicke von mindestens zehn Lagen.

Anzeichen für das pseudomorphe Wachstum von Pt auf der Ru(001) Oberfläche lassen sich auch in der IR Spektroskopie beobachten, wie Kapitel 3.6.3 gezeigt hat. Die Zusammenfassung der IR Linienpositionen in Abhängigkeit der Pt Schichtdicken ist in Abbildung 5.5 dargestellt. Dabei ist in getrennten Frequenzbereichen für linear-gebundenes CO die interne Schwingung in Plot (A) und die externe Schwingung in Plot (B) aufgetragen. Die Positionen der CO Schwingung auf Pt(111) sind als Referenz durch eine gestrichelte Gerade gekennzeichnet. Der Anstieg der CO Linienposition von der ersten bis zur dritten Lage Pt auf Ru(001) und das anschließende Sättigen bzw. leichte Abfallen findet sich für die interne und die

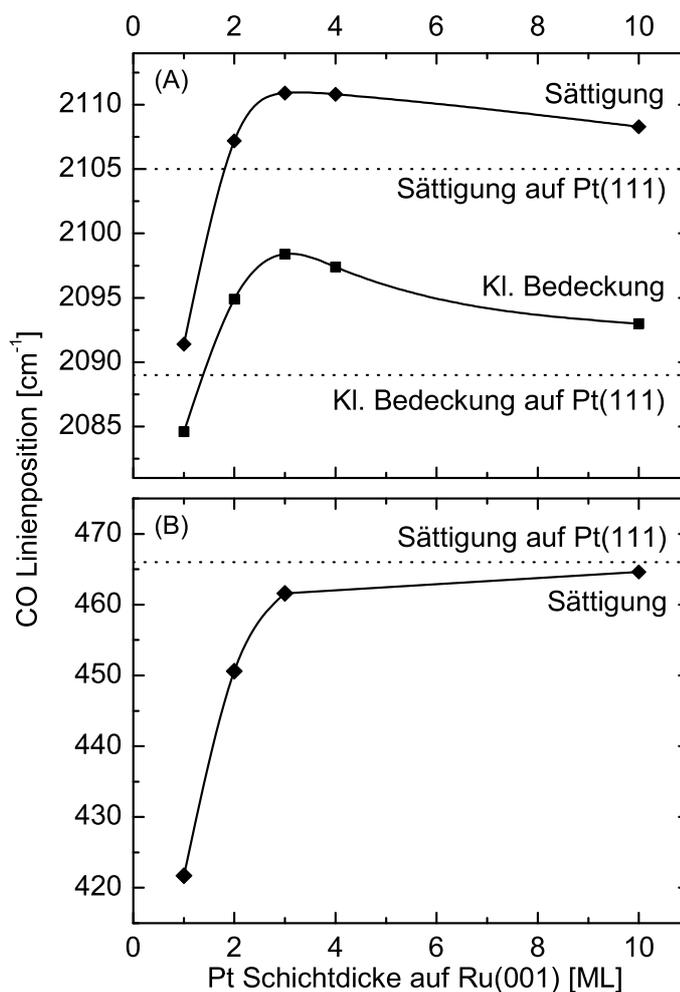


Abbildung 5.5: Verlauf der Linienposition der internen CO Schwingung auf Pt Schichten auf Ru(001) für eine kleine CO Bedeckung und für CO Sättigungsbedeckung (A), sowie die externe CO Mode für Sättigungsbedeckung (B), jeweils adsorbiert bei 80 K.

externe Schwingungsmode. Für einen Vergleich mit der Bindungsenergie oder äquivalent mit der Desorptionstemperatur in Abbildung 5.4 ist allerdings zu beachten, dass die gemessenen Frequenzen des CO Moleküls ein Maß für die Kraftkonstante zwischen dem Metall und dem CO Molekül für die externe Schwingung und zwischen dem Kohlenstoff und Sauerstoff im Fall der internen Schwingung sind. Angeregt wird der Übergang von  $\nu = 0$

auf  $\nu = 1$  mit Energien, die wesentlich kleiner als die jeweilige Bindungsenergie sind. Die externe Schwingung von CO auf Pt(111) liegt für kleine Bedeckungen bei  $476 \text{ cm}^{-1}$  [56], entsprechend einer Energie von 59 meV; die Bindungsenergie von CO auf Pt(111) beträgt 1.43 eV [74]. Die IR Linienposition gibt daher Auskunft über die Kraftkonstante, äquivalent zur Krümmung im Potenzialminimum. Die zur Desorptionstemperatur proportionale Bindungsenergie bestimmt jedoch den energetischen Abstand des Potenzialminimums vom freien Atom oder Molekül. Für CO auf den Pt Schichten zunehmender Dicke ergibt sich aus Abbildung 5.4 und 5.5, dass die Zunahme der Desorptionstemperatur und damit der Bindungsenergie mit dem Anstieg der IR Frequenz der externen Mode direkt gekoppelt ist.

Koadsorptionsmessungen von CO und O auf Ru(001) zeigen, dass dieses Verhalten von CO nicht auf die untersuchten Pt Oberflächen beschränkt ist. In Tabelle 5.1 sind die externen Schwingungsfrequenzen und die Desorptionstemperaturen für verschiedene Messungen zusammengefasst. Kleine Mengen CO (0.05 ML) auf Ru(001) haben eine IR Mode bei  $446.5 \text{ cm}^{-1}$  und desorbieren bei etwa 500 K [93]. Durch Koadsorption von 0.25 ML Sauerstoff verringert sich die Bindungsenergie von CO, für ein CO Molekül pro  $(2 \times 2)$  Zelle sinkt die Desorptionstemperatur auf 480 K und die externe CO Mode verschiebt auf  $411.9 \text{ cm}^{-1}$  [96]. Es bietet sich ebenfalls die Möglichkeit, ein weiteres CO Molekül innerhalb der  $(2 \times 2)$  Zelle zu adsorbieren. Im Gegensatz zu den ausschließlich linear auf Ru(001) gebundenen CO Molekülen besetzt dieses zusätzliche Molekül einen Brückenplatz. Die zugehörige externe Schwingung ist aus technischen Gründen bisher nicht vermessen worden [10]. Dass der Haftfaktor für die Besetzung des Brückenplatzes wesentlich geringer als für die linear-gebundene Konfiguration ist, deutet auf eine Repulsion zwischen den beiden CO Molekülen in der  $(2 \times 2)$  Zelle hin. Sie führt zur Verringerung der Bindungsenergie des linear-gebundenen CO Moleküls, dessen IR Mode auf  $396.6 \text{ cm}^{-1}$  verschiebt [96]. Da jedoch die brücken-gebundene Spezies bei tieferen Temperaturen desorbiert, kann dem linear-gebundenem CO in der  $(2\text{CO}+\text{O})(2 \times 2)$  Einheitszelle keine Bindungsenergie in Form einer Desorptionstemperatur zugeordnet werden. Noch schwächer gebunden ist CO in der  $2\text{O}(2 \times 2)$ , auch 'honeycomb' genannten Überstruktur, aus der die Desorption bei 370 K erfolgt [10]. Gleichzeitig verringert sich die Frequenz der externen CO Mode auf  $390 \text{ cm}^{-1}$  [99].

Die Ergebnisse für CO, koadsorbiert mit Sauerstoff auf Ru(001) zeigen,

Schicht	$\nu(\text{Ru-CO})$ [cm <sup>-1</sup> ]	T <sub>des</sub> [K]	Ref.
CO	446.5	500	[93]
(CO+O)(2 × 2)	411.9	480	[96]
(2CO+O)(2 × 2)	396.6	<480	[96]
(CO+2O)(2 × 2)	390	370	[99]

Tabelle 5.1: Vergleich der externen IR Mode von linear-gebundenem CO auf Ru(001) mit der Desorptionstemperatur für verschiedene Überstrukturen.

dass die Linienposition der externen CO Mode der Bindungsenergie folgt, allerdings nicht direkt proportional. Dass dieser Trend ebenso für CO auf Pt Schichten auf Ru beobachtet werden konnte (Abbildung 5.4 und 5.5), deutet auf die bekannte physikalische Eigenschaft der Bindung von CO an Übergangsmetalle hin, die nicht auf ein bestimmtes System beschränkt ist.

Neben der externen IR Mode von CO ist in Abbildung 5.5 die interne CO Schwingung gezeigt. Die Linienpositionen für kleine CO Bedeckungen und für Sättigungsbedeckung, beide bei konstanter Proben temperatur von 80 K, steigen wie die externe Mode von der ersten bis zur dritten Pt Lage an und sind für dickere Pt Schichten konstant oder fallen leicht. Im Gegensatz zur externen Schwingung liegt die IR Frequenz der internen CO Schwingung auf der ersten Lage Pt unterhalb der CO Frequenz auf Pt(111), ab der zweiten Pt Lage jedoch darüber. Da dies für die kleine Bedeckung sowie für Sättigungsbedeckung gilt, können Wechselwirkungen zwischen den CO Molekülen, wie zum Beispiel Dipolkopplung, als Ursache ausgeschlossen werden. Zu beachten ist jedoch, dass die internen und externen Schwingungen von adsorbiertem CO nicht unabhängig sind, sondern ein gekoppeltes System bilden. Steigt die Kraftkonstante der externen Schwingung und damit die beobachtete IR Linienposition, so verschiebt die interne Schwingung bei gleichbleibender Bindung zwischen Kohlenstoff- und Sauerstoffatom zu höheren Frequenzen. Analytisch lassen sich die beiden Schwingungsfrequenzen für ein drei atomiges Molekül (Pt - C - O) mit der folgenden Formel berechnen [22]:

$$\nu^2 = \frac{1}{(2\pi c)^2} \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{k_{MC}}{\mu_{MC}} + \frac{k_{CO}}{\mu_{CO}} \right) \pm \sqrt{\frac{1}{4} \left( \frac{k_{MC}}{\mu_{MC}} + \frac{k_{CO}}{\mu_{CO}} \right)^2 - \frac{k_{MC} k_{CO}}{\mu^2}} \right]$$

mit

$$\frac{1}{\mu_{MC}} = \frac{1}{m_M} + \frac{1}{m_C}, \quad \frac{1}{\mu_{CO}} = \frac{1}{m_C} + \frac{1}{m_O} \quad \text{und} \quad \mu^2 = \frac{m_M m_C m_O}{m_M + m_C + m_O}$$

Dabei ist  $m_M$  die Masse eines Pt Atoms (195.08 amu),  $m_C$  die Masse eines Kohlenstoffatoms (12 amu) und  $m_O$  die atomare Masse von Sauerstoff (16 amu). In diesem drei Atom Modell kann die Kopplung des Pt Atoms zu seinen Nachbarn vernachlässigt werden, da sie wesentlich größer als die Masse des CO Moleküls ist. Zur Ermittlung der Kraftkonstanten ( $k_{MC}$  und  $k_{CO}$ ) setzt man die Frequenzen der externen und internen Mode der verschiedenen Schichten ein. Die daraus folgenden Kraftkonstanten sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst. Aus der Frequenz der externen Schwingung  $\nu_{Pt-CO}$  ergibt sich die Kraftkonstante  $k_{MC} = 1.633 \cdot 10^{30} \frac{\text{amu}}{\text{s}^2}$  für CO auf der ersten Pt Lage aus Ru(001). Mit  $k_{CO} = 1.0030 \cdot 10^{29} \frac{\text{amu}}{\text{s}^2}$  stellt sich in dem gekoppelten System die experimentell für kleine CO Bedeckungen bestimmte Frequenz von  $2084.6 \text{ cm}^{-1}$  der internen CO Schwingung ein. Für die dickeren Pt Schichten ist mit diesem  $k_{CO}$  die Frequenzverschiebung durch Anpassung von  $k_{MC}$  ermittelt worden. Die berechneten internen CO Linienpositionen  $\tilde{\nu}_{0,C-O}$  für die zweite und dritte Pt Lage stimmen gut mit den gemessenen überein. Die Peakverschiebung der internen Schwingung resultiert in diesem Bereich ausschließlich aus der Kopplung an die veränderte externe Mode. Für dickere Pt Schichten variiert die Stärke der internen Bindung ebenfalls, so dass die berechnete Verschiebung  $\tilde{\nu}_{0,C-O}$  von den Messungen abweicht. Dieser Effekt ist ebenso in der Spalte der berechneten internen Kraftkonstante  $k_{CO}$  zu verfolgen, die für die ersten drei Lagen nur wenig schwankt, dann aber deutlich abfällt. Der Vollständigkeit halber sind in der letzten Spalte die gemessenen Werte der internen CO Schwingung bei Sättigungsbedeckung (5 L, 80 K) gezeigt. Sie folgen dem selben, oben beschriebenen Trend, sind jedoch durch die geringere Maximalbedeckung der ersten Pt Lage auf Ru(001) nicht ohne weiteres mit einander vergleichbar.

Für die Erklärung der physikalischen Ursachen wurde bereits im Zusammenhang mit der Bindungsenergie auf das Hammer-Nørskov Modell zurückgegriffen. Die Aussage, dass die Bindungsenergie proportional zum Abstand des d - Bandes vom Fermi-niveau ist, kann für CO auch auf die Frequenz der externen Schwingung und die resultierende Kraftkonstante zwischen Pt und dem CO Molekül angewendet werden. Da dieses einfache Modell die Änderungen von  $k_{CO}$  nicht berücksichtigt, wird die detailliertere Darstellung der beiden Bindungen im modifizierten Blyholder Modell herangezogen.

Substrat	$\nu_{Pt-CO}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$k_{MC}$ [10 <sup>30</sup> $\frac{amu}{s^2}$ ]	$\tilde{\nu}_{0,C-O}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\nu_{0,C-O}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$k_{CO}$ [10 <sup>29</sup> $\frac{amu}{s^2}$ ]	$\nu_{C-O}$ [cm <sup>-1</sup> ]
1 ML Pt	421.7	1.633	2084.6	2084.6	1.0030	2091.0
2 ML Pt	450.6	1.880	+ 9.3	2094.5	1.0043	2107.2
3 ML Pt	461.6	1.980	+ 12.2	2098.4	1.0046	2110.9
10 ML Pt	464.6	2.007	+ 13.2	2093.0	0.9981	2108.3
Pt(111)	466.0	2.020	+ 13.6	2088.5	0.9930	2105.0

Tabelle 5.2: Kraftkonstanten für die externe und interne Schwingung von linear-gebundenem CO bei auf verschiedenen Pt Schichtdicken und auf Pt(111).

gen. Die Hybridisierung der Orbitale mit  $\pi$ -Symmetrie ist energetisch am besten, wenn das  $d\pi$ -Band genau in der Mitte zwischen dem  $1\pi$ - und dem  $2\pi^*$ -Orbital liegt, da dies die günstigste Mischung der drei beteiligten Orbitale ermöglicht [148]. Für ein tief liegendes  $d$ -Band sind das  $d\tilde{\pi}$ - und das  $d\tilde{\sigma}$ -Band auf Grund der geringeren Hybridisierung vor allem am Metall lokalisiert und die  $1\tilde{\pi}$ -,  $2\tilde{\pi}^*$ -,  $4\tilde{\sigma}$ - und  $5\tilde{\sigma}$ -Orbitale haben hauptsächlich molekularen Charakter. Als Grenzfall besteht keine Bindung mehr und es entsteht eine Metalloberfläche mit einem davon unabhängigen Molekül. Nähert sich das  $d$ -Band der Mittelposition zwischen  $1\pi$ - und  $2\pi^*$ -Orbital, trägt das Metall zu Lasten des  $d\tilde{\pi}$ -Bandes mehr zum  $1\tilde{\pi}$ - und  $2\tilde{\pi}^*$ -Niveau bei. Da in der Molekül-Metall Bindung das  $d\tilde{\pi}$  nicht-bindend, das besetzte  $1\tilde{\pi}$  bindend und das anti-bindende  $2\tilde{\pi}^*$  nicht besetzt ist, folgt eine Zunahme der CO Bindungsenergie in der  $\pi$ -Symmetrie. Ebenso vermindert der Anstieg des  $d$ -Bandes in der  $\sigma$ -Symmetrie den metallischen Charakter des anti-bindenden  $d\tilde{\sigma}$ -Bandes zu Gunsten der bindenden  $4\tilde{\sigma}$ - und  $5\tilde{\sigma}$ -Orbitale. Die Annäherung des  $d$ -Bandes an das Fermi-niveau verstärkt somit die Bindung zwischen Metall und Molekül, wie bereits im Hammer-Nørskov Modell beschrieben. Für die intramolekulare Bindung hingegen verlieren das bindende  $1\tilde{\pi}$ -, das anti-bindende  $4\sigma$ - und das nicht-bindende  $5\sigma$ -Orbital an Einfluss. In der Summe dürfte dies jedoch nur zu einem geringen Effekt führen, da sich bindende und anti-bindende Anteile kompensieren. Ebenso verändert sich der stärkere molekulare Charakter des  $d\tilde{\pi}$ -Bandes nur wenig, da es nicht-bindend ist. Das  $d\tilde{\sigma}$ -Band ist im CO Molekül anti-bindend, führt also zur Reduzierung der internen IR Frequenz, wenn es mit

steigendem d - Band stärker am Molekül lokalisiert ist. Dies führt zum Abfallen der CO Kraftkonstante mit steigender Pt Lagenanzahl in Tabelle 5.2.

## 5.4 O<sub>2</sub> auf Pt/Ru(001)

Sauerstoff adsorbiert auf den Pt Schichten je nach Temperatur der Probe als molekulares Physisorbat ( $T < 40$  K), als molekulares Chemisorbat ( $50 \text{ K} < T < 140$  K) oder als atomares Chemisorbat ( $T > 160$  K). Alle drei Zustände konnten untersucht werden und sind in Kapitel 4.3 dokumentiert. Physisorbierter Sauerstoff unterscheidet sich auf Pt(111) und Ru(001) in der IR Spektroskopie nur wenig (Ru(001):  $1550 \text{ cm}^{-1}$  mit EELS, Auflösung  $30 - 55 \text{ cm}^{-1}$  [117], Pt/Ru(001):  $1545 \text{ cm}^{-1}$ , Kapitel 4.3) und ist auch in der TPD Spektroskopie nicht ohne weiteres zu trennen (Ru(001): 50 K [146], Pt(111): 45 K [36]).

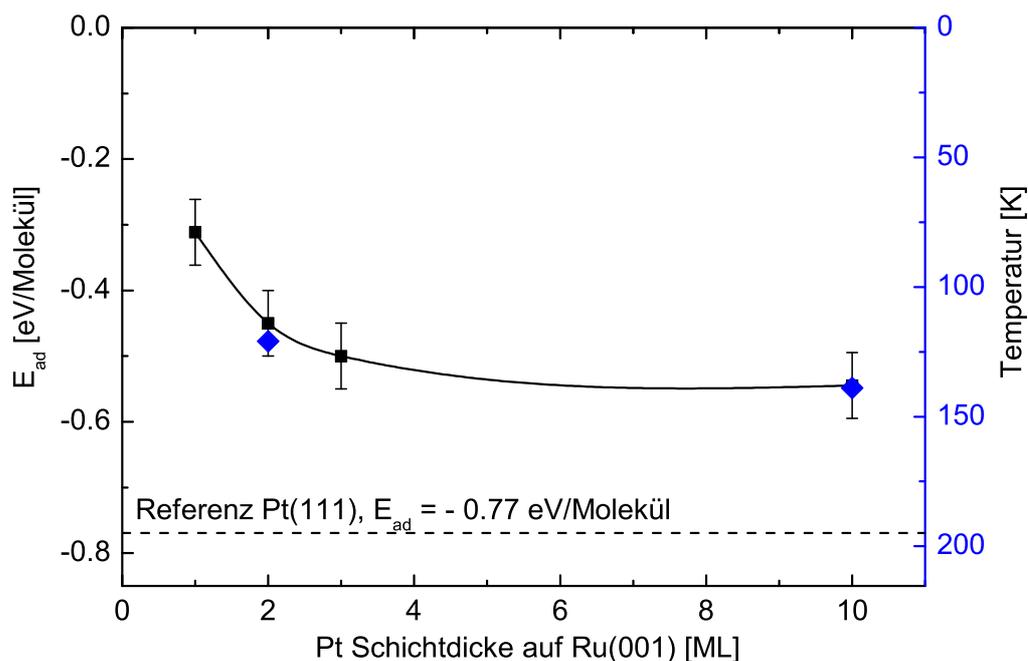


Abbildung 5.6: Adsorptionsenergie von 'superoxo' O<sub>2</sub> in Abhängigkeit der Pt Schichtdicke auf Ru(001) aus ab initio Rechnungen [160]. Zum Vergleich ist die berechnete Bindungsenergie auf Pt(111) als gestrichelte Linie dargestellt.

Auf den molekular chemisorbierten Zustand hat die Oberfläche jedoch einen erheblichen Einfluss. O<sub>2</sub> in der 'superoxo' und in der 'peroxo' Konfiguration bindet über das 5  $\sigma$ -Orbital, sowie über das 1  $\pi$ - und 2  $\pi$ -Niveau an das d-Band der Pt-Oberfläche [141]. Das Absinken des d-Bandes auf der ersten Pt-Lage auf Ru(001) gegenüber der Pt(111)-Oberfläche hat im Hammer-Nørskov-Modell die Verringerung der Bindungsenergie zur Folge. Von M. Lischka und A. Groß ist die Adsorptionsenergie des 'superoxo'-Zustands von O<sub>2</sub> ( $\nu_{O-O} = 875 \text{ cm}^{-1}$ ) mittels DFT-Rechnungen in einer p(2 × 2)-Einheitszelle bestimmt worden ([160], Details zur Rechnung siehe S. 116). Die ermittelte Adsorptionsenergie von O<sub>2</sub> auf Pt(111) von  $-0.77 \text{ eV/Molekül}$  stimmt gut mit anderen Rechnungen [122] überein. Die experimentellen Ergebnisse liegen mit etwa  $-0.4 \text{ eV/Molekül}$  deutlich niedriger [125, 140]. Die Bindungsenergie wird somit von den DFT-Rechnungen überschätzt. Der berechnete Verlauf der Adsorptionsenergie von O<sub>2</sub> ( $E_{ad}$ ) mit steigender Pt-Lagenanzahl auf Ru(001) ist in Abbildung 5.6 dargestellt. Der Wert bei 10 ML Pt auf Ru(001) wurde in der Rechnung durch einen Pt-Kristall mit Ru-Gitterkonstante ohne Ru-Unterlage simuliert, da bei dieser Dicke keine elektronische Wechselwirkung der Oberfläche mit dem Ru zu erwarten ist.

In Abbildung 5.6 ist der Anstieg der O<sub>2</sub>-Adsorptionsenergie mit der Pt-Schichtdicke deutlich zu erkennen. Dieses Ergebnis ist, wie bei der CO-Adsorption, auf die d-Bandverschiebung in Richtung des Fermi-Niveaus zurückzuführen. Wie in Abbildung 5.7 gezeigt ist, erhöhen sich bei verringerter Bindungsenergie ( $E_1 \searrow E_2$ ) des molekular chemisorbierten Zustands und unverändertem Physisorptionsminimum ( $E'$ ) die Barrieren zwischen den Zuständen. Dieser Zusammenhang ist bereits durch ab initio-Rechnungen für vergleichbare Systeme gezeigt worden [163, 164]. Experimentell wird dieser Trend durch den zunehmenden Haftfaktor bei 80 K in den molekular chemisorbierten Zustand bestätigt (siehe Abbildung 4.7, S. 106). Auf der ersten Pt-Lage auf Ru(001) übertrifft die Barriere vor dem molekular chemisorbierten Bindungszustand das zur Desorption nötige Energieniveau, wie in Abbildung 5.7 (b) gezeigt. Weder durch Tempern von physisorbiertem O<sub>2</sub> noch durch Dosierung bei höheren Temperaturen kann Sauerstoff chemisorbiert werden. Erst auf der zweiten Lage Pt auf Ru(001) ist die Bindungsenergie und damit auch die Barriere weit genug abgesunken, so dass Chemisorption möglich wird. Der Haftfaktor ist auf der zweiten Pt-Lage auf Ru(001) gegenüber Pt(111) deutlich reduziert und steigt mit zunehmender Bindungs-

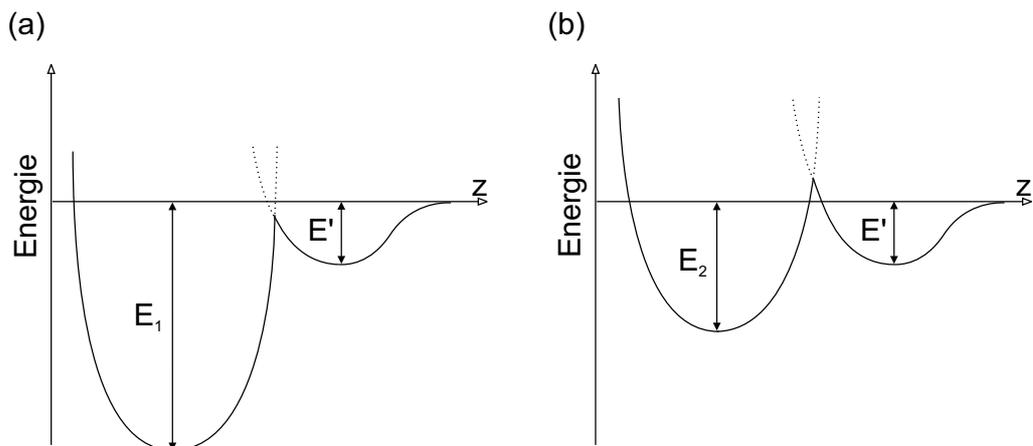


Abbildung 5.7: Schematisch ist der Potenzialverlauf für die Adsorption von molekularem Sauerstoff auf Pt(111) mit dem physisorbierten ( $E'$ ) und dem molekular chemisorbierten Zustand ( $E_1$ ) in (a) gezeigt. Wie sich durch die verringerte Bindungsenergie ( $E_2$ ) auf einer Pt Lage eine Adsorptionsbarriere bildet, ist in (b) skizziert. Zur Veranschaulichung ist die Änderung der Bindungsenergie und damit der resultierenden Barriere übertrieben dargestellt.

energie bei dickeren Pt Schichten an.

Neben dem Haftfaktor ändert sich die Desorptionstemperatur von  $O_2$  mit der Bindungsenergie. Auf der ersten Pt Lage auf Ru(001) beträgt die für  $O_2$  berechnete Adsorptionsenergie  $-0.31$  eV/Molekül. Wenn man für die 10 ML dicke Pt Schicht die berechnete Adsorptionsenergie von  $-0.55$  eV/Molekül des gestauchten Pt Kristalls heranzieht und die beobachtete Desorption von  $O_2$  bei 139 K berücksichtigt, so ergibt sich unter der Annahme eines konstanten Vorfaktors eine fiktive Desorptionstemperatur für  $O_2$  auf der ersten Pt Lage auf Ru(001) von 78 K. Daraus folgt zum einen, dass bei einer Proben temperatur von 80 K kein  $O_2$  adsorbiert werden kann, wie auch aus den Haftfaktor Messungen hervorgeht. Analog kann die Desorptionstemperatur von chemisorbiertem  $O_2$  auf der zweiten Lage bestimmt werden. Aufgrund der berechneten Adsorptionsenergie von  $-0.45$  eV/Molekül ergibt sich 114 K, in guter Übereinstimmung mit dem gemessenen Wert von 121 K. Ab der dritten Pt Lage werden die Unterschiede in der Bindungsenergie zu gering, um sie in der TPD Spektroskopie auflösen

zu können. Die Haftfaktorbestimmung zeigt jedoch die weitere Zunahme der Bindungsenergie bei gleichzeitig sinkender Adsorptionsbarriere. Auf Grund der breit gestreuten Messwerte der O<sub>2</sub> Desorptionstemperatur von Pt(111) (130 - 160 K [118, 135, 165–167]) ist ein direkter Vergleich der gestauchten, 10 ML dicken Pt Schicht auf Ru(001) nicht sinnvoll. Die berechneten Werte der Adsorptionsenergien von  $-0.55$  eV/Molekül für den auf die Ru Gitterkonstante gestauchten Pt(111) Kristall und von  $-0.77$  eV/Molekül für Pt(111) würden jedoch, ausgehend von der TPD Messung an der 10 ML Pt auf Ru(001) Schicht, zu einer Desorptionstemperatur von 195 K führen, die den experimentell ermittelten Bereich übersteigt. Zum einen könnte der Unterschied von Schwankungen in den DFT Rechnungen herrühren (Abweichungen  $\pm 0.1$  eV). Zum anderen wird mit zunehmender Pt Schichtdicke die Dissoziation des Sauerstoff in Konkurrenz zu Desorption relevant. Auch dies könnte die Bindungsenergie verringern und im Experiment zu einer niedrigeren Desorptionstemperatur (130 K-160 K) führen, als durch die Rechnungen für Pt(111) zu erwarten wäre (195 K).

Der Anteil des dissoziierten Sauerstoffs sinkt mit dem d - Bandschwerpunkt, da die zu überwindende Barriere zwischen dem atomar und molekular chemisorbiertem Zustand zunimmt. Daher konnte nur für die 10 ML dicke Pt Schicht auf Ru(001) atomarer Sauerstoff durch IR Spektroskopie nachgewiesen werden. Für dünnere Pt Schichten war es nicht möglich eine ausreichende Menge von atomarem Sauerstoff zu erzeugen ( $\Theta_O \geq 0.05$  ML). Auf der 10 ML Pt Schicht war die Dissoziationsrate geringer als auf Pt(111) (siehe Abbildung 4.8 in Kapitel 4.3.3), so dass die Bedeckung nach einmaliger Adsorption mit anschließendem Tempern  $\Theta_O \approx 0.19$  ML betragen hat. Daher ist der Einfluss von dissoziiertem Sauerstoff auf die Desorptionstemperatur von molekular chemisorbiertem Sauerstoff auf den Pt Schichten auf Ru(001) geringer als auf Pt(111), was eine mögliche Ursache für den geringeren experimentellen Unterschied sein könnte.

Für atomaren Sauerstoff auf den Pt Lagen verschiedener Dicke ist die Bindungsenergie von M. Lischka und A. Groß ebenfalls mittels DFT bestimmt worden. Da vor der atomaren Adsorption die Dissoziation des O<sub>2</sub> Moleküls erfolgt, geht die Bindungsenergie des freien Sauerstoffmoleküls direkt in die Berechnungen ein. Sie beträgt in der verwendeten GGA Näherung (PW91)  $-6.27$  eV für ein O<sub>2</sub> Molekül im Gegensatz zum experimentell ermittelten Wert von  $-5.23$  eV (siehe hierzu den Vergleich in [168]). Auf Grund der um etwa 1 eV überschätzten O<sub>2</sub> Molekülbindung weicht der

Betrag der Sauerstoff Bindung auf Pt vom tatsächlichen Wert [138] ab, der Fehler zwischen den mit derselben Methode simulierten Schichten ist jedoch weitaus geringer. Der für Pt(111) berechnete Wert von  $-1.29$  eV/Atom ist gut mit anderen GGA Simulationen vergleichbar [169].

In Abbildung 5.8 ist die berechnete Bindungsenergie in Abhängigkeit der Pt Schichtdicke aufgetragen, wobei der Wert bei 10 ML durch einen auf die Ru Gitterkonstante gestauchten Pt Kristall berechnet wurde. Wie experimentell für CO und O<sub>2</sub> gezeigt, folgt auch atomar auf Pt gebundener Sauerstoff dem im Hammer-Nørskov Modell vorhergesagten Trend. In diesem System bildet das O 2p Orbital die Bindung mit dem Metall d - Band [170]. Die Sauerstoff Bindungsenergie nimmt mit steigendem d - Bandschwerpunkt (siehe Abbildung 5.4) der Pt Oberfläche zu, wie auch für Ru(001) schon ex-

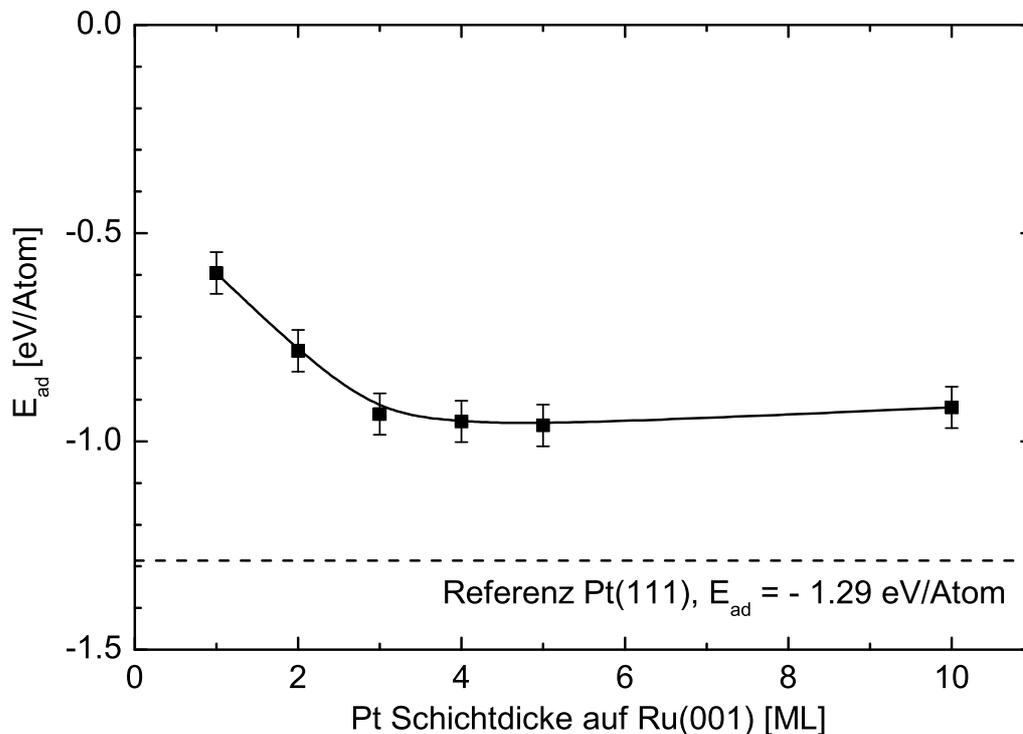


Abbildung 5.8: Adsorptionsenergie von atomarem Sauerstoff in der O(2 × 2) Überstruktur in Abhängigkeit der Pt Schichtdicke auf Ru(001) aus ab initio Rechnungen. Zum Vergleich ist die für den maximalen relativen Fehler der Rechnung an.

perimentell [101, 102] und theoretisch [100] gezeigt werden konnte. TPD Spektroskopie, die auf Grund der Desorptionstemperatur Rückschlüsse auf die Bindungsenergie erlaubt, ist für atomaren Sauerstoff auf Pt Schichten auf Ru(001) nicht möglich. Zum einen konnte auf Grund von Adsorptionsbarrieren nur auf der 10 ML dicken Pt Schicht atomarer Sauerstoff präpariert werden, zum anderen wären für die Desorption von Sauerstoff Proben-temperaturen größer 1000 K nötig [171], die jedoch zur PtRu Legierungsbildung führen würden (siehe Kapitel 3.4.4).

In der IR Spektroskopie äußert sich die verringerte Bindungsenergie von atomarem Sauerstoff auf der 10 ML Pt Schicht durch eine Schwingungsfrequenz von  $483.7 \text{ cm}^{-1}$  gegenüber  $477 \text{ cm}^{-1}$  auf Pt(111). Anders als für CO verschiebt die Sauerstoffschwingung mit abnehmender Bindungsstärke allerdings zu höheren Frequenzen, wie dies zum Beispiel auch bei steigender Sauerstoffbedeckung auf Ru(001) der Fall ist [111, 113]. Der Effekt auf Pt lässt sich durch DFT Rechnungen bestätigen. Für atomaren Sauerstoff in der  $O(2 \times 2)$  Überstruktur auf dem gestauchten Pt Kristall liefert die Theorie für die Schwingung senkrecht zur Oberfläche eine Frequenz von  $477 \pm 14 \text{ cm}^{-1}$  und für die Pt(111) Oberfläche  $448 \pm 14 \text{ cm}^{-1}$  [160]. Obwohl die Linienpositionen etwas tiefer als in den Messungen wiedergegeben werden, geht der Trend in dieselbe Richtung.

Die Ursache kann in einem anschaulichen Modell erklärt werden. Im Gegensatz zum linear-gebundenen CO Molekül (on-top) befindet sich atomarer Sauerstoff in einer Mulde (hollow), die von drei angrenzenden Pt Atomen gebildet wird. Bei unveränderter Bindungslänge zwischen dem Sauerstoff und den Pt Atomen ändert sich mit der Gitterkonstante auch die Geometrie der Bindung. Bei verringertem Pt-Pt Abstand wird das Sauerstoffatom angehoben und der Winkel zwischen der Bindung und der Oberflächennormale wird kleiner. Die Schwingungsmode des Sauerstoffs senkrecht zur Oberfläche verschiebt zu höherer Frequenz, da mehr Kraft für ihre Auslenkung aufgewendet werden muss. Quantitativ kann dieser Effekt in einem Feder-Modell beschrieben werden [172]. Für die Bindung des Sauerstoffs an drei Pt Atome ist die Schwingungsfrequenz

$$\nu^2 = \frac{k}{m_{Pt}} \left( 1 + 3 \frac{m_{Pt}}{m_O} \cos^2 \alpha \right)$$

Dabei sind  $m_O$  und  $m_{Pt}$  die Massen von Sauerstoff und Platin,  $\alpha$  der Winkel zwischen Bindung und Oberflächennormale und  $k$  die Kraft-

konstante der Bindung. Mit experimentell ermittelten Pt-Pt und Pt-O Abständen für eine  $O(2 \times 2)$  Pt(111) Schicht [133] kann der Bindungswinkel  $\alpha = 53.9^\circ$  bestimmt werden. Für einen 2.5% kleineren Gitterabstand ergibt sich  $\alpha = 52.0^\circ$ . Die Schwingungsfrequenz verschiebt dabei von Sauerstoff auf Pt(111) mit  $477 \text{ cm}^{-1}$  [134] auf  $486 \text{ cm}^{-1}$  für den gestauchten Kristall etwas stärker als im Experiment beobachtet. Ursache dafür ist die Annahme der konstanten Bindungsstärke zwischen dem Sauerstoff und den einzelnen Pt Atomen. Durch das Absinken des d-Bandes im gestauchten Kristall verringert sie sich und führt zur beobachteten Frequenz von  $483.7 \text{ cm}^{-1}$ . Im Gegensatz zum dreifach brücken-gebundenen Sauerstoff spielen für das linear-gebundene CO geometrische Veränderungen keine Rolle. Für CO folgt die Frequenz der externen IR Mode dem Trend der Bindungsenergie (siehe Abbildung 5.4 und 5.5).

# Kapitel 6

## Zusammenfassung und Schluss

Dieses Kapitel enthält eine Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit und gibt einen Ausblick auf die resultierende Funktionsweise der PtRu Oberfläche in der Brennstoffzelle.

### 6.1 Zielsetzung und Experiment

Ziel der vorliegenden Arbeit war eine grundlegende Untersuchung von bimetallic Platin-Ruthenium Oberflächen. Die hexagonal dichtgepackten Oberflächen der Pt(111) und Ru(001) Kristallstrukturen sind bereits ausführlich in der Literatur behandelt. Über die Struktur und chemischen Eigenschaften der Kombination beider Metalle ist jedoch wenig bekannt, obwohl sie als Anodenmaterial in der Brennstoffzelle Verwendung findet.

Auf die (001)-Oberfläche einer Ruthenium Einkristallprobe wurde Platin kontrolliert aufgedampft. Die entstehende Struktur und deren chemische Eigenschaften wurden mit Hilfe von Kohlenmonoxid (CO) und Sauerstoff (O<sub>2</sub>) charakterisiert. Dabei kamen die Thermo-Desorptionsspektroskopie und die Infrarot Spektroskopie zum Einsatz. Die Interpretation der Messungen wurde durch Rastersondenmikroskopieaufnahmen von U. Käsberger unterstützt. Zusätzliche Rechnungen von M. Lischka und A. Groß konnten die gefundenen Ergebnisse bestätigen.

## 6.2 Struktur der Pt/Ru(001) Oberfläche

Im Allgemeinen ist die geometrische Struktur einer Oberfläche eng mit ihren chemischen Eigenschaften verknüpft. Hier wird zuerst die Struktur von Platin auf der Ru(001) Oberfläche erläutert, um anschließend ihren Einfluss auf die Adsorption von Kohlenmonoxid und Sauerstoff aufzuzeigen.

Kleine Mengen Platin, deponiert bei niedrigen Temperaturen (30 K), führen zu einzelnen Atomen auf der Oberfläche. Durch Erwärmen der Probe auf 80 K werden die Pt Atome beweglich und bilden stabile Dimere. Mit zunehmender Temperatur werden daraus größere Cluster und schließlich ausgedehnte Inseln. Es ändert sich jedoch nicht nur die Größe der Cluster und Inseln, sondern auch ihre Form. Anfangs haben sie unregelmäßige Ränder, in denen die Randatome an wenige nächste Nachbaratome in der Oberfläche gebunden sind. Setzt die Diffusion entlang der Inselränder ein, entstehen gerade, glatte Ränder in den Symmetrierichtungen der Substratoberfläche.

Wird die Platin Schicht auf der Oberfläche über 1000 K geheizt, findet ein Austausch zwischen der obersten Lage des Ruthenium Substrats und den darauf deponierten Platin Atomen statt. Es bildet sich eine ungeordnete PtRu Legierung in der Oberfläche.

Unterhalb der Legierungstemperatur ist es möglich geschlossene, glatte Platin Lagen auf der Ru(001) Oberfläche zu erzeugen. Bei 800 K ist die Stufendichte der Platin Schicht vergleichbar mit nominell glatten Einkristallen, ohne dass die Grenzschicht zwischen Platin und Ruthenium eine Legierung bildet. Der Platin Schicht wird jedoch die Gitterkonstante des Ruthenium Kristalls aufgezwungen, die um 2.5 % geringer ist als die eines Platin Kristalls. Bei den hier untersuchten, bis zu zehn Lagen dicken Schichten, konnte kein Hinweis auf eine Relaxation zur Platin Gitterkonstante, etwa durch Versetzungsbildung, gefunden werden.

## 6.3 Chemische Eigenschaften von Pt/Ru(001)

Die chemischen Eigenschaften von Platin und Ruthenium sind sehr ähnlich bezüglich der Adsorption von Kohlenmonoxid und Sauerstoff. In der Bimetall Oberfläche kommt es jedoch zu Wechselwirkungen zwischen beiden Atomsorten, die eine Änderung der Reaktivität hervorruft. In der Brenn-

stoffzelle führt dies zur überlegenen Funktionalität der Legierung gegenüber den reinen Metalloberflächen.

In der IR Spektroskopie lassen sich die Schwingungsmoden von CO auf verschiedenen Metallen gut unterscheiden. Neben der Art des Substrats kann aus der Frequenz auch auf den Bindungsplatz geschlossen werden. Aus dem Vergleich mit dokumentierten Werten der reinen Metalloberflächen konnte in dieser Arbeit eine umfangreiche Zuordnung von CO Schwingungsmoden auf Platin-Ruthenium Bimetall Oberflächen erreicht werden. Die Frequenzen der verschiedenen Bindungskonfigurationen ist in Tabelle 6.1 zusammengefasst. Kleine Cluster und unterschiedliche Pt-Ru Stufentypen können in der IR Spektroskopie aufgelöst werden. Ebenso lässt sich die Dicke der Platin Schicht an der Frequenz von adsorbiertem CO ablesen. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Kombination aus der IR Spektroskopie und CO als lokaler Sonde eine qualitative Methode zur Charakterisierung der Oberfläche liefert. Darüber hinaus können auf Grund der IR Intensität, unter Berücksichtigung des dynamischen Dipolmoments, quantitative Aussagen über die Anzahl der entsprechenden Plätze gewonnen werden.

Bei niedrigen Temperaturen adsorbiert CO auf allen Plätzen der Oberfläche mit gleicher Wahrscheinlichkeit, mit Ausnahme einzelner Platin Atome, die einen sechsfach erhöhten Einfangquerschnitt aufweisen. Mit zunehmender Temperatur werden die CO Moleküle beweglich und nehmen bevorzugt Plätze höherer Bindungsenergie ein. Mit Hilfe der IR Spektroskopie und den in Tabelle 6.1 ermittelten Frequenzen konnte die Umordnung verfolgt werden. Für eine teilweise mit Platin bedeckte Ru(001) Oberfläche ergibt sich, dass CO auf Ru(001) bei 140 K mobil wird und anschließend an kleinen Clustern und rauen Kanten größerer Inseln am stärksten gebunden ist. Glatte Kanten der Platin Inseln entstehen ab 350 K, sie binden CO schwächer, so dass dort 130 K ausreichen, um alle CO Moleküle abzulösen. Am schwächsten ist CO auf der ersten Platin Lage gebunden, es wird bei weniger als 100 K beweglich und wechselt auf Plätze größerer Bindungsenergie.

Bei zunehmender Dicke der Platin Schicht steigt auch die Bindungsenergie, wie durch Thermo-Desorptionsspektroskopie gezeigt werden konnte. Kleine CO Bedeckungen desorbieren bei 321 K von der ersten, bei 392 K von der zweiten, bei 417 K von der dritten und bei 427 K von der vierten Platin Lage. Für dickere Schichten konvergiert die Desorptionstemperatur gegen 440 K, deutlich unter dem Referenzwert auf Pt(111) von 469 K.

Schicht	$\Theta_{CO}$ [ML]	$T_{ad}$ [K]	$\nu(M-CO)$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\nu(C-O)$ [cm <sup>-1</sup> ]
Ru(001)				
on-top CO	0.01	80	447	1990
on-top CO	0.65	80	438	2060
Pt(111)				
on-top CO	0.01	80	476	2089
on-top CO	0.50	80	467	2105
bridge CO	0.50	80	385	1855
Pt auf Ru(001)				
Pt Atom				
on-top CO	1 <sup>†</sup>	30		2040
Pt Dimer				
on-top CO	0.5 <sup>†</sup>	30		2034
on-top CO	1 <sup>†</sup>	30		2045
1. Lage Pt				
Inselrand, rau, on-top CO	~ 0.01	80		2033
Inselrand, glatt, on-top CO	~ 0.01	80		2043/2048*
Terrasse, on-top CO	0.01	80		2084
Terrasse, on-top CO	0.45	80	422	2091
2. Lage Pt				
on-top CO	0.01	80		2095
on-top CO	0.60	80	451	2107
bridge CO	0.60	80		1861
3. Lage Pt				
on-top CO	0.01	80		2098
on-top CO	0.60	80	462	2110
bridge CO	0.60	80		1863
10. Lage Pt				
on-top CO	0.01	80	475	2093
on-top CO	0.60	80	465	2108
bridge CO	0.60	80		1860

Tabelle 6.1: Zusammenstellung der Schwingungsfrequenzen von CO, die mit IR Spektroskopie ermittelt wurden. <sup>†</sup> Lokale Bedeckung auf dem Pt Atom bzw. Dimer. \* Es existieren zwei Typen glatter Stufen mit unterschiedlicher CO Schwingungsfrequenz.

Die Adsorption von Sauerstoff ist etwas komplexer, es eignet sich daher nicht als Sondenmolekül wie CO. Grundsätzlich existiert neben dem chemisorbierten Bindungszustand, wie er oben für CO Moleküle diskutiert wurde, auch die Möglichkeit der Physisorption. Sauerstoff nimmt diesen Zustand auf Pt(111) Oberflächen bei  $T < 40$  K ein, ohne dass gleichzeitig ein Chemisorbat vorhanden ist. In der IR Spektroskopie zeigt physisorbierter Sauerstoff ( $O_2$ ) auf Platin eine Schwingungsfrequenz von  $1545\text{ cm}^{-1}$ , nur wenig gegen die Frequenz der gasförmigen Phase bei  $1555\text{ cm}^{-1}$  verschoben.

Im Gegensatz zur Pt(111) Oberfläche kann Sauerstoff auf der ersten Platin Lage nicht durch Tempern vom physisorbierten in den molekular chemisorbierten Zustand umgewandelt werden, er desorbiert bei 50 K. Auch bei höherer Temperatur konnte auf der ersten Platin Lage kein Sauerstoff adsorbiert werden. Ab der zweiten Lage Platin ist sowohl die Umwandlung von physisorbiertem in molekular chemisorbierten Sauerstoff, als auch die direkte Adsorption möglich. Die Schwingungsfrequenz des molekular chemisorbierten Sauerstoffs steigt mit der Bedeckung von  $858\text{ cm}^{-1}$  bis  $882\text{ cm}^{-1}$  an. Der Haftfaktor für Sauerstoff bei  $T = 80$  K ist jedoch auf der zweiten Platin Lage um mehr als zwei Größenordnungen gegenüber Pt(111) reduziert. Er steigt mit zunehmender Schichtdicke an und erreicht auf der zehnten Lage etwa ein Drittel des Referenzwertes.

Bei Temperaturen von etwa 150 K wird auf Pt(111) der adsorbierte molekulare Sauerstoff aufgebrochen, die entstehenden Atome werden getrennt auf der Oberfläche gebunden. Übersteigt die anfängliche Sauerstoffbedeckung  $\Theta_O = 0.25$  ML desorbieren die überschüssigen Sauerstoff Moleküle in die Gasphase. Auf der zweiten Platin Lage reduziert sich die Temperatur auf 121 K und der Anteil der desorbierenden Moleküle wächst zu Lasten der dissozierenden. Mit der Platin Schichtdicke steigt die Temperatur der maximalen Sauerstoff Desorption sukzessive bis auf 139 K bei zehn Lagen. Die auf Pt(111) erreichte Bedeckung von 0.25 ML in der  $O(2 \times 2)$  Überstruktur stellt sich auf der zehnten Platin Lage erst nach wiederholter Adsorption mit anschließendem Tempern ein. Die Barriere zwischen den beiden Zuständen ist demnach auf der dicken Platin Schicht gegenüber Pt(111) erhöht. Für atomaren Sauerstoff ist die Schwingungsfrequenz auf der zehnten Lage um etwa  $7\text{ cm}^{-1}$  auf  $483.7\text{ cm}^{-1}$  gegenüber der Referenz verschoben.

Für die beobachteten Veränderungen in den IR Schwingungsfrequenzen und Bindungsenergien wurden zwei Ursachen gefunden. Zum einen be-

einflusst das Ruthenium Substrat die chemischen Eigenschaften der Platin Schichten durch die elektronische Wechselwirkung. Zum anderen führt die Gitterverspannung im aufgedampften Platin zur Reduktion der Reaktivität, wie sich im d-Bandmodell von Hammer und Nørskov zeigen lässt. Beide Effekte konnten in dieser Arbeit getrennt werden, da die elektronische Wechselwirkung nur bis zur dritten Platin Lage wirksam ist, wie die Experimente übereinstimmend mit den ab initio Rechnungen zeigen. Die Gitterverspannung bleibt jedoch zumindest bis zur zehnten Platin Lage erhalten und kann daher unabhängig untersucht werden. Quantitativ reduziert die Gitterverspannung die Desorptionstemperatur von CO auf der ersten Lage Platin um 30 K, die elektronische Wechselwirkung senkt sie um weitere 120 K. Dieser Trend lässt sich ebenfalls in der Frequenz der externen CO Schwingung verfolgen.

Molekular chemisorbierter Sauerstoff existiert, im Gegensatz zur physisorbierten Phase, auf der ersten Pt Lage nicht. Im Vergleich zu Pt(111) ist die berechnete Adsorptionsenergie auf 40 % gesunken. Aufgrund dem damit korrelierten Anstieg der vorgelagerte Adsorptionsbarriere kann weder die physisorbierte Phase durch Tempern in den molekular chemisorbierten Zustand überführt werden, noch der molekular chemisorbierte Zustand bei 80 K direkt besetzt werden. Ab der zweiten Pt Lage führt die sukzessive zunehmende Bindungsenergie und die damit abnehmenden Barrieren zu einem steigenden, jedoch gegenüber Pt(111) reduzierten Haftfaktor für den molekular chemisorbierten Zustand. Der Trend in der Bindungsenergie konnte durch DFT Rechnungen bestätigt werden, die entsprechend dem Hammer-Nørskov Modell zeigen, dass der Abstand des d-Bandschwerpunktes vom Fermi-niveau proportional zur Bindungsenergie ist.

## 6.4 Auswirkungen auf die Brennstoffzelle

Die gewonnenen Erkenntnisse können auf die Vorgänge an der PtRu Anode einer Brennstoffzelle übertragen werden. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass alle Messungen dieser Arbeit an einer atomar glatten Probe unter UHV Bedingungen gemacht wurden. Unter realen Bedingungen einer rauen, porösen Anode in einem Methanol-Wasser Gemisch könnten sich die chemischen Eigenschaften verändert haben. Eine zusätzliche Modifikation tritt durch das Potential zwischen Anode und Kathode auf, die sich in UHV Experimenten nicht untersuchen lässt.

Im bifunktionalen Mechanismus wird von der Kohlenmonoxid Adsorption auf Platin Plätzen der Pt-Ru Legierung ausgegangen, wobei das CO durch atomaren Sauerstoff, der auf Ruthenium Plätzen generiert wurde, zu Kohlendioxid oxidiert wird. Da Kohlendioxid nur schwach auf der Oberfläche gebunden ist, können auf diesem Weg die katalytisch wichtigen Platin Plätze frei gehalten und so die 'Vergiftung', wie sie auf reinen Platinanoden auftritt, vermieden werden. Diese Arbeit zeigt jedoch zwei Widersprüche zu dem bifunktionalen Modell auf. Kohlenmonoxid ist auf Ruthenium Plätzen stärker gebunden als auf Platin Atomen der ersten Lage auf Ruthenium. In der Legierung werden schon bei 80 K anfangs ausschließlich Ruthenium Atome von CO besetzt. Von einer geschlossenen Platin Lage auf Ruthenium sind bei Raumtemperatur bereits die meisten CO Moleküle desorbiert. Daher sollten auf der PtRu Anode einer Brennstoffzelle, die üblicherweise knapp über Raumtemperatur betrieben wird, die Platin Atome auch ohne Oxidationsreaktion frei von CO bleiben. Ruthenium könnte unabhängig davon als Lieferant für Sauerstoff dienen. Da diese Arbeit jedoch gezeigt hat, dass Sauerstoff auf Platin Inseln weder molekular, noch atomar chemisorbiert, kommen nur die Pt-Ru Übergänge für die Oxidation in Betracht, da sie auf reinem Ruthenium unter den verwendeten Versuchsbedingungen nicht beobachtet wurde.

Für das untersuchte Modellsystem einer Anodenoberfläche in Brennstoffzellen kann der bifunktionale Mechanismus als dominanter Effekt ausgeschlossen werden. Im Gegensatz zu den ursprünglichen Annahmen weichen die chemischen Eigenschaften der Platin Atome in der Bimetalloberfläche stark vom bekannten Verhalten der Platin Einkristalle ab. Vorteilhaft für die Anwendung ist jedoch die verringerte Bindungsenergie von Kohlenmonoxid auf Platin, die auf der Legierung die 'Vergiftung' der Oberfläche verhindert. Die Platin Atome werden nicht durch Kohlenmonoxid blockiert, so dass Methanol oder Wasserstoff ungehindert darauf dissoziiert werden kann und die Brennstoffzelle nicht an Leistung verliert.



# Literaturverzeichnis

- [1] R. Wengenmayr, U. Seidenfaden and E. Hintsches, Brennstoffzellen, *Max Planck Forschung* **1/2001**, 22 (2001).
- [2] M. Watanabe and S. Motoo, Electrocatalysis by ad-atoms part II. Enhancement of the oxidation of methanol on platinum by ruthenium ad-atoms, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **60**, 267 (1975).
- [3] T. J. Schmidt, H. A. Gasteiger and R. J. Behm, Methanol electrooxidation on a colloidal PtRu-alloy fuel-cell catalyst, *Electrochemistry Communications* **1**(1), 1 (1999).
- [4] T. Iwasita, F. Nart and W. Vielstich, An FTIR study of the catalytic activity of a 85:15 Pt:Ru alloy for methanol oxidation, *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie* **94**(9), 1030 (1990).
- [5] R. Ianniello, V. M. Schmidt, U. Stimming, J. Stumper and A. Wallau, CO adsorption and oxidation on Pt and Pt—Ru alloys: dependence on substrate composition, *Electrochimica Acta* **39**(11-12), 1863 (1994).
- [6] M. Watanabe and S. Motoo, Electrocatalysis by ad-atoms part III. Enhancement of the oxidation of carbon monoxide on platinum by ruthenium ad-atoms, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **60**(3), 275 (1975).
- [7] Q. Fan, C. Pu, K. Ley and E. Smotkin, In situ FTIR-diffuse reflection spectroscopy of the anode surface in a direct methanol/oxygen fuel cell, *Journal of the Electrochemical Society* **143**(2), L21 (1996).
- [8] Q. Fan, C. Pu and E. Smotkin, In situ Fourier transform infrared-diffuse reflection spectroscopy of direct methanol fuel cell anodes and cathodes, *Journal of the Electrochemical Society* **143**(10), 3053 (1996).

- [9] F. Buatier de Mongeot, M. Scherer, B. Gleich, E. Kopatzki and R. J. Behm, CO adsorption and oxidation on bimetallic Pt/Ru(0001) surfaces – a combined STM and TPD/TPR study, *Surface Science* **411**(3), 249 (1998).
- [10] A. Schiffer, *Infrarotspektroskopische Untersuchungen an Koadsorbatsystemen ( $X + CO + O$ )( $2 \times 2$ )/Ru(001)*, Ph.D. thesis, TU München (1998).
- [11] H. Schlichting, *Methoden und Mechanismen der thermischen Adsorption: Adsorptions-, Desorptions-Kinetik, Epitaxie und Ordnung von Edeltgasschichten auf Ru(001)*, Ph.D. thesis, TU München (1990).
- [12] M. Prutton, *Introduction to surface physics*, Clarendon Press, Oxford (1994).
- [13] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Harcourt Brace College Publishers, New York (1976).
- [14] M. H. Koch, P. Jakob and D. Menzel, The influence of steps on the water-formation reaction on Ru(001), *Surface Science* **367**(3), 293 (1996).
- [15] A. Zangwill, *Physics at surfaces*, Cambridge University Press, Cambridge (1988).
- [16] D. Menzel, Desorption Phenomena, in *Interactions on metal surfaces*, edited by R. Gomer, pp. 101–142, Springer Verlag (1975).
- [17] J. T. Yates, editor, *Thermal desorption of adsorbed species*, vol. 22 of *Methods of Experimental Physics*, Academic Press, Orlando (1985).
- [18] P. Feulner and D. Menzel, Simple ways to improve 'flash desorption' measurements from single crystal surfaces, *Journal of Vacuum Science and Technology* **17**(2), 662 (1980).
- [19] R. G. Greenler, Infrared study of adsorbed molecules on metal surfaces by reflection techniques, *Journal of Chemical Physics* **44**, 310 (1966).
- [20] K. P. Huber and G. Herzberg, *Constants of diatomic molecules*, vol. 4 of *Molecular spectra and molecular structure*, Van Nostrand, New York (1971).

- [21] F. M. Hoffmann, Infrared reflection-absorption spectroscopy of adsorbed molecules, *Surface Science Reports* **3**(2-3), 107 (1983).
- [22] A. M. Bradshaw and E. Schweizer, Infrared reflection-absorption spectroscopy of adsorbed molecules, in *Spectroscopy of surfaces*, vol. 16 of *Advances in spectroscopy*, John Wiley & Son, New York (1988).
- [23] M. Scheffler, The influence of lateral interactions on the vibrational spectrum of adsorbed CO, *Surface Science* **81**(2), 562 (1979).
- [24] G. Blyholder, Molecular orbital view of chemisorbed carbon monoxide, *Journal of Physical Chemistry* **68**, 2772 (1964).
- [25] B. N. J. Persson and R. Ryberg, Vibrational interaction between molecules adsorbed on a metal surface. The dipole-dipole interaction, *Physical Review B (Condensed Matter)* **24**(12), 6954 (1981).
- [26] G. D. Mahan and A. A. Lucas, Collective vibrational modes of adsorbed CO, *Journal of Chemical Physics* **68**, 1344 (1978).
- [27] P. Hollins and J. Pritchard, Infrared studies of chemisorbed layers on single crystals, *Progress in Surface Science* **19**(4), 275 (1985).
- [28] H.-J. Krebs and H. Lüth, Evidence for two different adsorption sites of CO on Pt(111) from infrared reflection spectroscopy, *Applied Physics* **14**, 337 (1977).
- [29] B. N. J. Persson and R. Ryberg, Dipole-coupling-induced line narrowing in adsorbate vibrational spectroscopy, *Chemical Physics Letters* **174**(5), 443 (1990).
- [30] P. Jakob and B. N. J. Persson, Dephasing of localized and delocalized vibrational modes: CO adsorbed on Ru(001), *Physical Review B (Condensed Matter)* **56**(16), 10644 (1997).
- [31] C. J. Hirschmugl, Frontiers in infrared spectroscopy at surfaces and interfaces, *Surface Science* **500**, 577 (2002).
- [32] Y. Chabal, Surface infrared spectroscopy, *Surface Science Reports* **8**(5-7), 211 (1988).

- [33] E. Preuss, B. Krahl-Urban and R. Butz, *Laue Atlas*, Bertelsmann Universitätsverlag, Düsseldorf (1974).
- [34] T. Niedermayer, *Helium Adsorption auf Pt(111)*, Ph.D. thesis, TU München (2002).
- [35] W. Frieß, *Der Einfluss der Oberfläche auf Haften und thermische Desorption von physisorbierten Gasen*, Ph.D. thesis, TU-München (1995).
- [36] A. N. Artsyukhovich, V. A. Ukraintsev and I. Harrison, Low temperature sticking and desorption dynamics of oxygen on Pt(111), *Surface Science* **347**(3), 303 (1996).
- [37] T. E. Madey and D. Menzel, Adsorption of CO on (001) ruthenium at temperatures  $\geq 300$  K, *Japanese Journal of Applied Physics. suppl.* **2**(2), 229 (1974).
- [38] E. D. Williams and W. H. Weinberg, The geometric structure of carbon monoxide chemisorbed on the ruthenium (001) surface at low temperatures, *Surface Science* **82**(1), 93 (1979).
- [39] G. E. Thomas and W. H. Weinberg, High resolution electron energy loss spectroscopy of chemisorbed carbon monoxide and oxygen on the ruthenium (001) surface, *Journal of Chemical Physics* **70**(2), 954 (1979).
- [40] H. Pfnür, D. Menzel, F. M. Hoffmann, A. Ortega and A. M. Bradshaw, High resolution vibrational spectroscopy of CO on Ru(001): the importance of lateral interactions, *Surface Science* **93**(2-3), 431 (1980).
- [41] H. Pfnür, P. Feulner and D. Menzel, The influence of adsorbate interactions on kinetics and equilibrium for CO on Ru(001). II. Desorption kinetics and equilibrium, *Journal of Chemical Physics* **79**(9), 4613 (1983).
- [42] I. Langmuir, The mechanism of the catalytic action of platinum in the reactions  $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$ , *Transactions of the Faraday Society* **17**, 621 (1922).

- [43] T. Engel and G. Ertl, Elementary steps in the catalytic oxidation of carbon monoxide on platinum metals, *Advances in Catalysis* **28**, 1 (1979).
- [44] G. Ertl, M. Neumann and K. M. Streit, Chemisorption of CO on the Pt(111) surface, *Surface Science* **64**(2), 393 (1977).
- [45] N. R. Avery, Electron energy loss spectroscopic study of CO on Pt(111), *Journal of Chemical Physics* **74**(7), 4202 (1981).
- [46] H. Steininger, S. Lehwald and H. Ibach, On the adsorption of CO on Pt(111), *Surface Science* **123**, 264 (1982).
- [47] B. N. J. Persson, M. Tüshaus and A. M. Bradshaw, On the nature of dense CO adlayers, *Journal of Chemical Physics* **92**(8), 5034 (1990).
- [48] K. Kostov, P. Jakob and D. Menzel, A new high density CO/oxygen coadsorbate layer on Pt(111) and its role in CO oxidation, *Surface Science* **377-379**, 802 (1997).
- [49] H. Froitzheim, H. Hopster, H. Ibach and S. Lehwald, Adsorption sites of CO on Pt (111), *Applied Physics* **13**(2), 147 (1977).
- [50] P. Jakob, Investigation of one- and two-dimensional vibrational density of states using two-phonon infrared absorption spectroscopy, *Journal of Chemical Physics* **114**(8), 3692 (2001).
- [51] R. Shigeishi and D. King, Chemisorption of carbon monoxide on platinum (111): reflection-absorption infrared spectroscopy, *Surface Science* **58**(2), 379 (1976).
- [52] A. Crossley and D. King, Infrared spectra for CO isotopes chemisorbed on Pt (111): evidence for strong adsorbate coupling interactions, *Surface Science* **68**, 528 (1977).
- [53] B. E. Hayden, K. Kretzschmar, A. M. Bradshaw and R. G. Greenler, An infrared study of the adsorption of CO on a stepped platinum surface, *Surface Science* **149**(2-3), 394 (1985).
- [54] M. Tüshaus, E. Schweizer, P. Hollins and A. Bradshaw, Yet another vibrational study of the adsorption system Pt{111} - CO, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **44**, 305 (1987).

- [55] J. Yoshinobu and M. Kawai, Thermal excitation of oxygen species as a trigger for the CO oxidation on Pt(111), *Journal of Chemical Physics* **103**(8), 3220 (1995).
- [56] D. Hoge, M. Tüshaus, E. Schweizer and A. Bradshaw, The metal-carbon stretch in the vibrational spectrum of CO adsorbed on Pt(111), *Chemical Physics Letters* **151**, 230 (1988).
- [57] U. Engström and R. Ryberg, Coupling to dipole-forbidden modes: CO on Pt(111) studied by infrared spectroscopy, *Physical Review Letters* **78**(10), 1944 (1997).
- [58] K. Kyuno, A. Golzhauser and G. Ehrlich, Growth and the diffusion of platinum atoms and dimers on Pt(111), *Surface Science* **397**(1-3), 191 (1998).
- [59] M. Bott, M. Hohage, M. Morgenstern, T. Michely and G. Comsa, New approach for determination of diffusion parameters of adatoms, *Physical Review Letters* **76**(8), 1304 (1996).
- [60] F. Hoffmann and J. Paul, A FT-IRAS study of the vibrational properties of CO adsorbed on Cu/Ru(001). II. The dispersion of copper, *Journal of Chemical Physics* **87**, 1857 (1987).
- [61] E. Kampshoff, E. Hahn and K. Kern, Correlation between surface stress and the vibrational shift of CO chemisorbed on Cu surfaces, *Physical Review Letters* **73**(5), 704 (1994).
- [62] E. Hahn, E. Kampshoff and K. Kern, Surface stress effects in chemical activation, *Chemical Physics Letters* **223**(4), 347 (1994).
- [63] J. Xu and J. T. Yates, Terrace width effect on adsorbate vibrations: a comparison of Pt(335) and Pt(112) for chemisorption of CO, *Surface Science* **327**(3), 193 (1995).
- [64] R. Smulochowski, Anisotropy of the electronic work function of metals, *Physical Review* **60**, 661 (1941).
- [65] K. Besocke, B. Krahl Urban and H. Wagner, Dipole moments associated with edge atoms; a comparative study on stepped Pt, Au and W surfaces, *Surface Science* **68**, 39 (1977).

- [66] R. L. C. Wang, H. J. Kreuzer, P. Jakob and D. Menzel, Lateral interactions in coadsorbate layers: Vibrational frequency shifts, *Journal of Chemical Physics* **111**(5), 2115 (1999).
- [67] H. Lee and W. Ho, Single-bond formation and characterization with a scanning tunneling microscope, *Science* **286**(5445), 1719 (1999).
- [68] H. Lee and W. Ho, Structural determination by single-molecule vibrational spectroscopy and microscopy: Contrast between copper and iron carbonyls, *Physical Review B (Condensed Matter)* **61**(24), R16347 (2000).
- [69] L.-F. Yuan, Y. Yang, Q. Li and Q.-S. Zhu, First-principles investigation for  $M(\text{CO})_n/\text{Ag}(110)$  ( $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{and Ag}; n = 1, 2$ ) systems: Geometries, STM images, and vibrational frequencies, *Physical Review B* **65**, 035415 (2002).
- [70] B. Hammer, O. H. Nielsen and J. K. Nørskov, Structure sensitivity in adsorption: CO interaction with stepped and reconstructed Pt surfaces, *Catalysis Letters* **46**, 31 (1997).
- [71] M. Kalff, G. Comsa and T. Michely, How sensitive is epitaxial growth to adsorbates?, *Physical Review Letters* **81**(6), 1255 (1998).
- [72] S. Kneitz, J. Gemeinhardt and H. P. Steinrück, A molecular beam study of the adsorption dynamics of CO on Ru(0001), Cu(111) and a pseudomorphic Cu monolayer on Ru(0001), *Surface Science* **440**(3), 307 (1999).
- [73] K. Kyuno and G. Ehrlich, Diffusion and dissociation of platinum clusters on Pt(111), *Surface Science* **437**(1-2), 29 (1999).
- [74] J. T. Yates, Surface chemistry at metallic step defect sites, *Journal of Vacuum Science & Technology A (Vacuum, Surfaces, and Films)* **13**(3, pt.2), 1359 (1995).
- [75] K. Kyuno and G. Ehrlich, Cluster diffusion and dissociation in the kinetics of layer growth: an atomic view, *Physical Review Letters* **84**(12), 2658 (2000).

- [76] P. Hollins, K. J. Davies and J. Pritchard, Infrared spectra of CO chemisorbed on a surface vicinal to Cu(110): the influence of defect sites, *Surface Science* **138**(1), 75 (1984).
- [77] M. Zinke Allmang, L. C. Feldman and M. H. Grabow, Clustering on surfaces, *Surface Science Reports* **16**(8), 377 (1992).
- [78] H. Brune, Microscopic view of epitaxial metal growth: nucleation and aggregation, *Surface Science Reports* **31**(4-6), 121 (1998).
- [79] H. Röder, E. Hahn, H. Brune, J. P. Bucher and K. Kern, Building one- and two- dimensional nanostructures by diffusion-controlled aggregation at surfaces, *Nature* **366**, 141 (1993).
- [80] A. Schlapka, U. Käsberger, D. Menzel and P. Jakob, Vibrational spectroscopy of CO used as a local probe to study the surface morphology of Pt on Ru(0 0 1) in the submonolayer regime, *Surface Science* **502-503**, 129 (2002).
- [81] H. Brune, H. Röder, C. Boragno and K. Kern, Microscopic view of nucleation on surfaces, *Physical Review Letters* **73**(14), 1955 (1994).
- [82] T. Michely, M. Hohage, M. Bott and G. Comsa, Inversion of growth speed anisotropy in two dimensions, *Physical Review Letters* **70**(25), 3943 (1993).
- [83] G. Boisvert, L. J. Lewis and M. Scheffler, Island morphology and adatom self-diffusion on Pt(111), *Physical Review B (Condensed Matter)* **57**(3), 1881 (1998).
- [84] R. J. Reutt, D. Doren, Y. Chabal and S. Christman, CO diffusion on Pt(111) with time-resolved infrared-pulsed molecular beam methods: critical tests and analysis, *Journal of Chemical Physics* **93**(12), 9113 (1990).
- [85] J. Wintterlin, J. Trost, S. Renisch, R. Schuster, T. Zambelli and G. Ertl, Real-time STM observations of atomic equilibrium fluctuations in an adsorbate system: O/Ru(0001), *Surface Science* **394**(1-3), 159 (1997).

- [86] H. A. Gasteiger, J. Ross, P. N. and E. J. Cairns, LEIS and AES on sputtered and annealed polycrystalline Pt-Ru bulk alloys, *Surface Science* **293**(1-2), 67 (1993).
- [87] E. Christoffersen, P. Liu, A. Ruban, H. L. Skriver and J. K. Nørskov, Anode materials for low-temperature fuel cells: A density functional theory study, *Journal of Catalysis* **199**, 123 (2001).
- [88] J. A. Rodriguez, Physical and chemical properties of bimetallic surfaces, *Surface Science Reports* **24**(7-8), 225 (1996).
- [89] G. Ehrlich and F. Hudda, Atomic View of Surface Self-Diffusion: Tungsten on Tungsten, *Journal of Chemical Physics* **44**, 1039 (1966).
- [90] R. Schwoebel and E. Shipsey, Step Motion on Crystal Surfaces, *Journal of Applied Physics* **37**, 3682 (1966).
- [91] K. Kyuno and G. Ehrlich, Step-edge barriers on Pt(111): an atomistic view, *Physical Review Letters* **81**(25), 5592 (1998).
- [92] M. Hohage, M. Bott, M. Morgenstern, Z. Zhenyu, T. Michely and G. Comsa, Atomic processes in low temperature Pt-dendrite growth on Pt(111), *Physical Review Letters* **76**(13), 2366 (1996).
- [93] P. Jakob, Fermi resonance distortion of the Ru-CO stretching mode of CO adsorbed on Ru(001), *Journal of Chemical Physics* **108**(12), 5035 (1998).
- [94] I. Malik and M. Trenary, Infrared reflection-absorption study of the adsorbate-substrate stretch of CO on Pt(111), *Surface Science* **214**, L237 (1989).
- [95] P. Jakob, Comment on "Coupling to dipole forbidden modes: CO on Pt(111) studied by infrared spectroscopy", *Physical Review Letters* **79**(15), 2919 (1997).
- [96] A. Schiffer, P. Jakob and D. Menzel, The  $(2\text{CO} + \text{O})(2 \times 2)/\text{Ru}(001)$  layer: preparation, characterization, and analysis of interaction effects in vibrational spectra, *Surface Science* **389**(1-3), 116 (1997).
- [97] R. J. Behm, Spatially resolved chemistry on bimetallic surfaces, *Acta Physica Polonica A* **93**(2), 259 (1998).

- [98] M. Tüshaus, W. Berndt, H. Conrad, A. M. Bradshaw and B. Persson, Understanding the structure of high coverage CO adlayers, *Applied Physics A (Solids and Surfaces)* **A51**(2), 91 (1990).
- [99] K. L. Kostov, H. Rauscher and D. Menzel, Adsorption of CO on oxygen-covered Ru(001), *Surface Science* **278**(1-2), 62 (1992).
- [100] M. Mavrikakis, B. Hammer and J. K. Nørskov, Effect of strain on the reactivity of metal surfaces, *Physical Review Letters* **81**(13), 2819 (1998).
- [101] M. Gsell, P. Jakob and D. Menzel, Effect of Substrate Strain on Adsorption, *Science* **280**, 717 (1998).
- [102] P. Jakob, M. Gsell and D. Menzel, Interactions of adsorbates with locally strained substrate lattices, *Journal of Chemical Physics* **114**(22), 10075 (2001).
- [103] B. E. Hayden and A. M. Bradshaw, The adsorption of CO on Pt(111) studied by infrared reflection-adsorption spectroscopy, *Surface Science* **125**(3), 787 (1983).
- [104] H. J. Kreuzer, S. H. Payne, P. Jakob and D. Menzel, Coupled desorption and site conversion of co-adsorbates: a lattice gas analysis of thermal desorption and spectroscopic data of (NO+O)/Ru(001), *Surface Science* **424**(1), 36 (1999).
- [105] T. Madey, H. Engelhardt and D. Menzel, Adsorption of oxygen and oxidation of CO on the ruthenium (001) surface, *Surface Science* **48**(2), 304 (1975).
- [106] H. Pfnür, G. Held, M. Lindroos and D. Menzel, Oxygen induced reconstruction of a close-packed surface: a LEED IV study on Ru(001)-p(2 × 1)O, *Surface Science* **220**(1), 43 (1989).
- [107] M. Lindroos, H. Pfnür, G. Held and D. Menzel, Adsorbate induced reconstruction by strong chemisorption: Ru(001)p(2 × 2)-O, *Surface Science* **222**(2-3), 451 (1989).
- [108] I. Malik and J. Hrbek, Very high atomic oxygen coverages on Ru(001), *Journal of Vacuum Science & Technology A (Vacuum, Surfaces, and Films)* **10**(4), 2565 (1992).

- [109] F. M. Hoffmann and J. Paul, A FT-IRAS study of the vibrational properties of CO adsorbed on Cu/Ru(001). I. The structural and electronic properties of Cu, *Journal of Chemical Physics* **86**(5), 2990 (1987).
- [110] K. L. Kostov, M. Gsell, P. Jakob, T. Moritz, W. Widdra and D. Menzel, Observation of a novel high density  $3O(2 \times 2)$  structure on Ru(001), *Surface Science* **394**(1-3), L138 (1997).
- [111] C. Stampfl, S. Schwegmann, H. Over, M. Scheffler and G. Ertl, Structure and stability of a high-coverage  $(1 \times 1)$  oxygen phase on Ru(0001), *Physical Review Letters* **77**(16), 3371 (1996).
- [112] H. Over, Y. Kim, A. Seitsonen, S. Wendt, E. Lundgren, M. Schmid, P. Varga, A. Morgante and G. Ertl, Atomic-scale structure and catalytic reactivity of the RuO<sub>2</sub>(110) surface, *Science* **287**(5457), 1474 (2000).
- [113] P. He and K. Jacobi, Vibrational analysis of the  $1 \times 1$ -O overlayer on Ru(0001), *Physical Review B (Condensed Matter)* **55**(7), 4751 (1997).
- [114] T. Rahman, A. Anton, N. Avery and W. Weinberg, Electron-energy-loss spectroscopy of ordered oxygen overlayers on Ru(001), *Physical Review Letters* **51**(21), 1979 (1983).
- [115] A. Schiffer, P. Jakob and D. Menzel, Structure and lateral interactions in binary and ternary coadsorbate layers of O, H and CO on Ru(001), *Surface Science* **465**(3), 198 (2000).
- [116] C. Fan, J. Wang, K. Jacobi and G. Ertl, The oxidation of CO on RuO<sub>2</sub>(110) at room temperature, *Journal of Chemical Physics* **114**(22), 10058 (2001).
- [117] W. Mitchell, J. Xie, K. Lyons and W. Weinberg, Dissociative chemisorption of oxygen on the Ru(001) surface: spectroscopic identification of precursor intermediates at low surface temperatures, *Journal of Vacuum Science & Technology A (Vacuum, Surfaces, and Films)* **12**(4), 2250 (1994).
- [118] A. Luntz, J. Grimblot and D. Fowler, Sequential precursors in dissociative chemisorption: O<sub>2</sub> on Pt(111), *Physical Review B (Condensed Matter)* **39**(17), 12903 (1989).

- [119] W. Wurth, J. Stohr, P. Feulner, X. Pan, K. Bauchspiess, Y. Baba, E. Hudel, G. Rocker and D. Menzel, Bonding, structure, and magnetism of physisorbed and chemisorbed O<sub>2</sub> on Pt(111), *Physical Review Letters* **65**(19), 2426 (1990).
- [120] D. Outka, J. Stohr, W. Jark, P. Stevens, J. Solomon and R. Madix, Orientation and bond length of molecular oxygen on Ag(110) and Pt(111): a near-edge X-ray-absorption fine-structure study, *Physical Review B (Condensed Matter)* **35**(8), 4119 (1987).
- [121] C. Puglia, A. Nilsson, B. Hernnas, O. Karis, P. Bennich and N. Martensson, Physisorbed, chemisorbed and dissociated O/sub 2/ on Pt(111) studied by different core level spectroscopy methods, *Surface Science* **342**(1-3), 119 (1995).
- [122] A. Eichler and J. Hafner, Molecular precursors in the dissociative adsorption of O<sub>2</sub> on Pt(111), *Physical Review Letters* **79**(22), 4481 (1997).
- [123] S. Lehwald, H. Ibach and H. Steininger, Overtones and multiphoton processes in vibration spectra of adsorbed molecules, *Surface Science* **117**(1-3), 342 (1982).
- [124] N. Canning and M. Chesters, The reflection-absorption infrared spectrum of the dioxygen species adsorbed on platinum recorded by FT-IR spectroscopy, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **29**, 69 (1983).
- [125] J. Gland, B. Sexton and G. Fisher, Oxygen interactions with the Pt(111) surface, *Surface Science* **95**(2-3), 587 (1980).
- [126] G. Fisher, B. Sexton and J. Gland, Spectroscopic studies of molecular oxygen adsorbed on Pt(111), *Journal of Vacuum Science and Technology* **17**(1), 144 (1980).
- [127] B. Stipe, M. Rezaei, W. Ho, S. Gao, M. Persson and B. Lundqvist, Single-molecule dissociation by tunneling electrons, *Physical Review Letters* **78**(23), 4410 (1997).

- [128] X.-Y. Zhu, S. Hatch, A. Campion and J. White, Surface photochemistry. II. Wavelength dependences of photoinduced dissociation, desorption, and rearrangement of O<sub>2</sub> on Pt(111), *Journal of Chemical Physics* **91**(8), 5011 (1989).
- [129] K. Mortensen, C. Klink, F. Jensen, F. Besenbacher and I. Stensgaard, Adsorption position of oxygen on the Pt(111) surface, *Surface Science* **220**(2-3), L701 (1989).
- [130] J. Wintterlin, R. Schuster and G. Ertl, Existence of a "hot" atom mechanism for the dissociation of O<sub>2</sub> on Pt(111), *Physical Review Letters* **77**, 123 (1996).
- [131] P. J. Feibelman, d-electron frustration and the large fcc versus hcp binding preference in O adsorption on Pt(111), *Physical Review B (Condensed Matter)* **56**(16), 10532 (1997).
- [132] P. Norton, J. Davies and T. Jackman, Absolute coverages of CO and O on Pt(111); comparison of saturation CO coverages on Pt(100), (110) and (111) surfaces, *Surface Science* **122**(1), L593 (1982).
- [133] N. Materer, U. Starke, A. Barbieri, R. Döll, K. Heinz, M. Van Hove and G. Somorjai, Reliability of detailed LEED structural analyses: Pt(111) and Pt(111)-p(2 × 2)-O, *Surface Science* **325**(3), 207 (1995).
- [134] U. Engström and R. Ryberg, Atomic oxygen on a Pt(111) surface studied by infrared spectroscopy, *Physical Review Letters* **82**(13), 2741 (1999).
- [135] H. Steininger, S. Lehwald and H. Ibach, Adsorption of oxygen on Pt(111), *Surface Science* **123**(1), 1 (1982).
- [136] G. Derry and P. Ross, High coverage states of oxygen adsorbed on Pt(100) and Pt(111) surfaces, *Surface Science* **140**(1), 165 (1984).
- [137] D. Dahlgren and J. Hemminger, Decomposition of NO<sub>2</sub> to NO and O on Pt(111), *Surface Science* **123**(2-3), L739 (1982).
- [138] D. Parker, M. Bartram and B. Koel, Study of high coverages of atomic oxygen on the Pt(111) surface, *Surface Science* **217**(3), 489 (1989).

- [139] N. Saliba, Y.-L. Tsai, C. Panja and B. Koel, Oxidation of Pt(111) by ozone ( $O_3$ ) under UHV conditions, *Surface Science* **419**(2-3), 79 (1999).
- [140] P. Nolan, B. Lutz, P. Tanaka, J. Davis and C. Mullins, Molecularly chemisorbed intermediates to oxygen adsorption on Pt(111): A molecular beam and electron energy-loss spectroscopy study, *Journal of Chemical Physics* **111**(8), 3696 (1999).
- [141] A. Eichler, F. Mittendorfer and J. Hafner, Precursor-mediated adsorption of oxygen on the (111) surfaces of platinum-group metals, *Physical Review B (Condensed Matter)* **62**(7), 4744 (2000).
- [142] P. Nolan, B. Lutz, P. Tanaka, J. Davis and C. Mullins, Translational energy selection of molecular precursors to oxygen adsorption on Pt(111), *Physical Review Letters* **81**(15), 3179 (1998).
- [143] A. Groß, Ab initio basierte Tight-Binding-Molekulardynamiksimulationen der Adsorption von  $O_2$ /Pt(111), DPG Frühjahrstagung in Hamburg (2001).
- [144] U. Engström and R. Ryberg, Comparing the vibrational properties of low-energy modes of a molecular and an atomic adsorbate: CO and O on Pt(111), *Journal of Chemical Physics* **112**(4), 1959 (2000).
- [145] J. Grimblot, A. Luntz and D. Fowler, Low temperature adsorption of  $O_2$  on Pt(111), *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **52**, 161 (1990).
- [146] H. Schlichting and D. Menzel, Techniques for attainment, control, and calibration of cryogenic temperatures at small single-crystal samples under ultrahigh vacuum, *Review of Scientific Instruments* **64**(7), 2013 (1993).
- [147] J. Gland, Molecular and atomic adsorption of oxygen on the Pt(111) and Pt(S)-12(111)  $\times$  (111) surfaces, *Surface Science* **93**(2-3), 487 (1980).
- [148] A. Föhlisch, M. Nyberg, P. Bennich, L. Triguero, J. Hasselström, O. Karis, L. G. M. Pettersson and A. Nilsson, The bonding of CO to metal surfaces, *Journal of Chemical Physics* **112**(4), 1946 (2000).

- [149] C. Keller, *Resonante Auger-Raman-Spektroskopie als Untersuchungsmethode von dynamischen Prozessen bei Adsorbaten*, Ph.D. thesis, TU-München (1998).
- [150] M. Stichler, C. Keller, C. Heske, M. Staufer, U. Birkenheuer, N. Rösch, W. Wurth and D. Menzel, X-ray emission spectroscopy of NO adsorbates on Ru(001), *Surface Science* **448**(2-3), 164 (2000).
- [151] A. Föhlisch, M. Nyberg, J. Hasselstrom, O. Karis, L. Pettersson and A. Nilsson, How carbon monoxide adsorbs in different sites, *Physical Review Letters* **85**(15), 3309 (2000).
- [152] B. Hammer, Y. Morikawa and J. K. Nørskov, CO chemisorption at metal surfaces and overlayers, *Physical Review Letters* **76**(12), 2141 (1996).
- [153] A. Ruban, B. Hammer, P. Stoltze, H. L. Skriver and J. K. Nørskov, Surface electronic structure and reactivity of transition and noble metals, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **115**, 421 (1997).
- [154] B. Hammer and J. Nørskov, Why gold is the noblest of all the metals, *Nature* **376**(6537), 238 (1995).
- [155] B. Hammer and J. K. Nørskov, Electronic factors determining the reactivity of metal surfaces, *Surface Science* **343**(3), 211 (1995).
- [156] B. Hammer and J. K. Nørskov, editors, *Theoretical surface science and catalysis - calculations and concepts*, vol. 45 of *Advances in Catalysis: Impact of surface science on catalysis*, Academic Press, New York (2000).
- [157] G. Kresse and J. Furthmüller, Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set, *Physical Review B (Condensed Matter)* **54**(16), 11169 (1996).
- [158] G. Kresse and D. Joubert, From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method, *Physical Review B (Condensed Matter)* **59**(3), 1758 (1999).
- [159] J. Perdew, J. Chevary, S. Vosko, K. Jackson, M. Pederson, D. Singh and C. Fiolhais, Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of

- the generalized gradient approximation for exchange and correlation, *Physical Review B (Condensed Matter)* **46**(11), 6671 (1992).
- [160] M. Lischka and A. Groß, Private Kommunikation (2002).
- [161] E. Christoffersen, P. Stoltze and J. K. Nørskov, Monte Carlo simulations of adsorption-induced segregation, im Druck, *Surface Science* (2002).
- [162] H. Pfnür, P. Feulner, H. Engelhardt and D. Menzel, An example of 'fast' desorption: anomalously high pre-exponentials for CO desorption from Ru (001), *Chemical Physics Letters* **59**(3), 481 (1978).
- [163] B. Hammer, Bond activation at monatomic steps: NO dissociation at corrugated Ru(0001), *Physical Review Letters* **83**(18), 3681 (1999).
- [164] Z.-P. Liu and P. Hu, General trends in CO dissociation on transition metal surfaces, *Journal of Chemical Physics* **114**(19), 8244 (2001).
- [165] N. Avery, An EELS and TDS study of molecular oxygen desorption and decomposition on Pt(111), *Chemical Physics Letters* **96**(3), 371 (1983).
- [166] K. H. Allers, *Winkel- und Energieverteilungen und deren Korrelation bei thermisch desorbierten Molekülen*, Ph.D. thesis, TU-München (1992).
- [167] K. Allers, H. Pfnuer, P. Feulner and D. Menzel, Angle and energy distributions of thermally desorbing oxygen from Pt(111): the influences of a dynamically variable activation barrier, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **197**(1-2), 253 (1996).
- [168] B. Hammer, L. Hansen and J. Nørskov, Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals, *Physical Review B (Condensed Matter)* **59**(11), 7413 (1999).
- [169] A. Bogicevic, J. Stromquist and B. Lundqvist, First-principles diffusion-barrier calculation for atomic oxygen on Pt(111), *Physical Review B (Condensed Matter)* **57**(8), R4289 (1998).

- 
- [170] M. Lynch and P. Hu, A density functional theory study of CO and atomic oxygen chemisorption on Pt(111), *Surface Science* **458**(1-3), 1 (2000).
- [171] J. Gland and V. Korchak, The adsorption of oxygen on a stepped platinum single crystal surface, *Surface Science* **75**(4), 733 (1978).
- [172] H. Ibach and D. L. Mills, *Electron energy loss spectroscopy and surface vibrations*, Academic Press, New York (1982).



# Danksagung

Zu dieser Arbeit haben eine Reihe von Leuten direkt und indirekt beigetragen, bei allen möchte ich mich recht herzlich bedanken.

Allen voran danke ich Prof. Dr. Dr. h.c. Dietrich Menzel für die Aufnahme an das Institut E20, die finanzielle Ausstattung und die Möglichkeit, an nationalen und internationalen Konferenzen teilzunehmen.

In allen technischen und wissenschaftlichen Fragen hat mich Priv. Doz. Dr. Peter Jakob betreut, dem dafür ein besonderer Dank gebührt. Er hat zusammen mit meinem Vorgänger Dr. Axel Schiffer mit dem Aufbau der Infrarot Anlage die Voraussetzungen für meine Arbeit geschaffen. In den vergangenen drei Jahren hatte er bei Fragen und Problemen ein offenes Ohr und war bei Diskussionen stets ein kompetenter und hilfreicher Ansprechpartner.

Prof. Dr. Axel Groß und Markus Lischka haben meine Messungen als Anstoß für Ihre DFT Rechnungen genommen und konnten so viele Ergebnisse theoretisch bestätigen. Dafür sei ihnen ebenso wie Ulrich Käsberger gedankt, der mit STM Bildern viel Licht ins Dunkel der Spektroskopie gebracht hat.

Ein weiteres Dankeschön gilt den Computerspezialisten Max Glanz und Dr. Hartmut Schlichting, sowie dem Team der Werkstatt Karl Kölbl und Hans Eggstein.

An der angenehmen Atmosphäre hatten die Mitglieder der Kaffeerunde einen erheblichen Anteil. Besonders zu erwähnen ist hier der Initiator Dr. Andreas Fink, der sein Amt später an Ulrich Käsberger abgegeben hat, jedoch auch die weiteren Teilnehmer Dr. Peter Feulner, Thomas Niedermayer, Dr. Ralf Romberg, Ruth Weimar und mein Zimmerkollege Karl Eberle, der mich den Rest des Tages unermüdlich mit seiner Teeauswahl bei Lane gehalten hat.

Neben den Leuten am Physik Departement gilt mein Dank vor allem meinen Eltern Helga und Franz Schlapka, so wie meinen Brüdern Stefan, Gregor und Bernd, die mir durch ihre Unterstützung die Möglichkeit gegeben haben mich zu entwickeln und diesen Beruf zu ergreifen.

Zu guter Letzt ein ganz herzliches Dankeschön an meine Freundin Sonja Seibold für ihren moralischen Beistand während der gesamten Zeit an der Uni; ohne sie wäre ich sicher nicht so schnell so weit gekommen.