

**Herstellung ultradünner Ceroxidschichten auf
Ru(0001)-Einkristallflächen:
Rastertunnelmikroskopische und
photoelektronenspektroskopische Untersuchungen
zu Wachstum, Struktur und Eigenschaften**

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von
Mustapha Bouchtaoui
aus Fes (Marokko)

Düsseldorf 7. Dezember. 2016

Aus dem Institut für Physik der kondensierten Materie
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf.

Gedruckt mit der Genehmigung der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referent:

Prof.Dr.K.D.Schierbaum

Korreferent:

Prof.Dr. M. Getzlaff

Tag der mündlichen Prüfung:

7. Dezember. 2016

Abstract

The thesis at hand aims at a study of structure and properties of well-defined ultrathin CeO_2 films supported on $\text{Ru}(0001)$. Such systems may serve as model systems in heterogenous catalysis. The epitaxial growth of ceria films on $\text{Ru}(0001)$ surface has been achieved by electron beam evaporation of metal Cer at low background oxygen pressure of 10^{-6} mbar under ultrahigh-vacuum conditions at room temperature. Cerium oxide qualifies for proper oxygen-storage in oxidation reactions, and hence it widely used in heterogenous catalysis. The oxidation begins with the adsorption of CO on the $\text{CeO}_2(111)$ surface, and it ends with participation of lattice oxygen leading to vacancy formation and CO_2 desorption. We investigate the geometric structure by means of scanning tunneling microscopy and low energy electron diffraction. The coverage of 2.5 monolayers (ML) was sufficient to cover the substrate almost completely. We further analysed the interaction of CO with the $\text{CeO}_2/\text{Ru}(0001)$ and the $\text{Pt}/\text{CeO}_2/\text{Ru}(0001)$ systems. During the interaction process the ratio of Ce^{4+} and Ce^{3+} changes significantly. This ratio change as well as the effect of Pt evaporated onto the surface with respect to the reducibility of $\text{CeO}_2/\text{Ru}(0001)$ in CO environment has been studied by X-ray photoemission spectroscopy and it has been confirmed with thermal desorption spectroscopy. It is revealed that the Pt-Nanoparticles with a height from 7.15 Å to 9.73 Å clearly enhances the reducibility of CeO_2 .

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung der Struktur und den Eigenschaften ultradünner CeO_2 -Filme. Das epitaktische Wachstum der Ceroxid-Filme auf $\text{Ru}(0001)$ wurde unter Ultrahochvakuumbedingungen durch das Elektronenstrahlverdampfen von metallischem Cer in einem Sauerstoffhintergrunddruck von 10^{-6} mbar bei Raumtemperatur hergestellt. Wegen seiner Eignung als Sauerstoffspeicher für Oxidationsreaktionen könnte sich ein derartiges Modellsystem für die heterogene Katalyse eignen. Solche Systeme können beispielweise CO oxidieren. Diese Oxidation beginnt mit der CO-Adsorption an Ceroxid und endet mit der Reduktion der Ceroxidoberfläche und Ausbildung von Sauerstoffleerstellen. Die Morphologie der Ceroxid dünnschichten wurde hauptsächlich mit dem Rastertunnelmikroskop und Beugung niederenergetischer Elektronen untersucht. Ein Angebot von 2,5 ML(Monolage) hat ausgereicht, das Substrat fast vollständig zu bedecken. Wir haben die Interaktion der Modellsysteme $\text{CeO}_2/\text{Ru}(0001)$ und $\text{Pt}/\text{CeO}_2/\text{Ru}(0001)$ mit Kohlenmonoxid (CO) untersucht. Im Laufe dieser Wechselwirkung ändert sich das Verhältnis von Ce^{3+} und Ce^{4+} . Wir haben auch den Effekt von Pt-Nanoteilchen bezüglich der Reduzierbarkeit der $\text{CeO}_2/\text{Ru}(0001)$ -Proben in der CO-Umgebung untersucht. Der Effekt wurde mittels XPS-Aufnahmen erforscht und durch TDS bestätigt. Es wurde festgestellt, dass die Pt-Nanoteilchen mit einer Höhe von $7,15 \text{ \AA}$ bis $9,73 \text{ \AA}$ eine deutliche Reduktion des CeO_2 -Films hervorrufen.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	1
1 Einleitung	4
2 Theoretische Grundlagen	8
2.1 Grundlagen der Röntgen Photoelektronen- spektroskopie	8
2.1.1 Prinzip	8
2.1.2 Schichtdickenbestimmung mit XPS	12
2.1.3 Photoelektronenlinien	13
2.1.4 Theorie des Photoionisationsprozesses	14
2.1.5 Informationstiefe	16
2.1.6 Anfitzen der Spektren	17
2.1.7 Shirley-Untergrund	18
2.2 Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)	18
2.2.1 LEED-Konstruktion	18
2.2.2 Ewald-Konstruktion	20
2.2.3 Tunneleffekt	22
2.3 Auger-Elektronen-Spektroskopie	24
2.4 Thermische Desorptionsspektroskopie (TDS)	26
2.4.1 Adsorptionskinetik	26
2.4.2 Haftkoeffizient-Temperaturabhängigkeit	28
2.4.3 Desorptionskinetik	29
2.4.3.1 Nullte Ordnung der Desorptionskinetik ($n = 0$)	31
2.4.3.2 Erste Ordnung der Desorptionskinetik ($n = 1$)	31
2.4.3.3 Zweite Ordnung der Desorptionskinetik ($n = 2$)	32
2.4.3.4 Blyholder-Modell	32
3 Experimentelles	34
3.1 Die UHV-Apparatur	34

3.2	Kristallographische Struktur und Eigenschaften von CeO ₂	36
3.2.1	Defektstruktur, Dotierungen und elektrische Leitfähigkeit von CeO ₂ Abbildung	38
3.2.2	Präparationsverfahren der Ceroxidfilme	40
4	Ergebnisse und Diskussion	41
4.1	Probenpräparation	41
4.2	Charakterisierung mit LEED, Auger, STM und XPS	41
4.2.1	Charakterisierung mit LEED	41
4.2.2	Charakterisierung mit AES	44
4.2.3	Charakterisierung mit STM	45
4.2.4	Charakterisierung mit XPS	46
4.3	CeO ₂ (111)-Film / Ru(0001)	47
4.3.1	Bedeckungsgrad $\Theta = 1$ ML	48
4.3.2	Bedeckungsgrad $\Theta = 2$ ML	56
4.3.3	Bedeckungsgrad $\Theta = 4$ ML	61
4.3.4	Schichtdickenbestimmung mit XPS	62
4.3.5	Bedeckungsgrad $\Theta = 7$ ML	63
4.3.6	Pt auf CeO ₂	65
4.4	Interaktion von CO mit reinen und mit Pt-Nanoteilchen bedeckten Ceroxidschichten	67
4.4.1	Wechselwirkung von CO mit reinen CeO ₂ (111)/Ru(0001)	68
4.4.2	Adsorption von CO auf das System CeO _{1.95} /Ru(0001)	73
4.4.3	Interaktion von CO mit Pt-Nanoteilchen bedeckten Ceroxidschichten	75
4.4.4	Adsorption von CO auf dem System Pt/CeO _{1.95} /Ru(0001)	82
5	Zusammenfassung	86
	Literatur	88
	Abbildungsverzeichnis	100

1 Einleitung

Der Einsatz von Einkristallen für technische Anwendungen ist auf einige Spezialfälle beschränkt [1]; in der experimentellen Physik werden sie hingegen häufig als Modellsysteme z.B. für Untersuchungen zur heterogenen Katalyse eingesetzt. Die technisch eingesetzten Metalle sind fast ausschließlich polykristallin, d.h. sie bestehen aus einer Vielzahl von einzelnen Kristallen, die - zur Unterscheidung von frei gewachsenen Kristallen - als Kristallite oder Körner bezeichnet werden [1]. Als Modellsysteme sind sie in der Oberflächenphysik weniger geeignet. Die Herstellung vieler, heutzutage selbstverständlich genutzter Stoffe und Produkte erfolgt unter dem enormen Aufwand von chemischen und energiewirtschaftlichen Ressourcen. Der Einsatz von geeigneten Katalysatoren¹ ermöglicht es häufig, diesen Aufwand zu reduzieren und den Herstellungsprozess zu optimieren. Die Verbesserung bekannter und die Entwicklung neuer chemischer Prozesse ist daher eng mit der Charakterisierung und Entwicklung der Katalysatoren verknüpft. Bei katalytischen Reaktionen kommt den Übergangselementen eine wichtige und große Rolle zu. Nicht nur in metallischer Form (z.B. Pd, Pt, Au), sondern als Metalloxide (z.B. TiO₂), die breite Anwendungen in der Sensorik finden [2, 3]. Ein sehr vielseitig einsetzbares Material stellt dabei das Ruthenium dar [4]. Es ist ein chemisches Element mit dem Symbol Ru und der Ordnungszahl 44, das in einer *hcp*-Gitterstruktur (hexagonal close packed) kristallisiert. Ruthenium wird in der Technik als Katalysator eingesetzt, weshalb sich die Grundlagenforschung mit der Aufklärung seiner Funktionsweise beschäftigt. Stufendefekte des Rutheniums sind für die katalytische Wirkung bei der Aktivierung von Stickstoff von entscheidender Bedeutung [5, 6]. Unter bestimmte Bedingungen ($T = 500$ K bzw. $T = 950$ K, $P_{O_2} = P_{CO} = 4 \cdot 10^{-7}$ Torr) können geträgerte Ru-Katalysatoren das CO₂ durch Oxidation des Monoxides (CO) produzieren [7, 8] und die Entfernung von NO aus Autoabgasen ermöglichen [9]. Das System CO/Ru(0001)-Einkristall wurde u.a. von Peden und Goodman [10] bei Hochdruck sowie bei Niederdruck untersucht;

¹Katalysator bezeichnet in der Chemie einen Stoff, der die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Senkung der Aktivierungsenergie einer chemischen Reaktion erhöht, ohne dabei selbst verbraucht zu werden.

aus diesen Experimenten schlussfolgerten sie, dass der Ru-Einkristall eine katalytische Aktivität zur CO-Oxidation, Methanproduktion sowie CO-Hydrogenation² hat [10, 11, 12, 13]. Mit TDS-Spektroskopie haben Böttcher und Niehus festgestellt, dass die CO-Oxidation auf Ru(0001) von Sauerstoffangebot und Temperatur abhängig ist [14]. Die katalytische Eigenschaft des Einkristalls ist auch durch Fuggle und Menzel nachgewiesen, indem eine mit CO vorbedeckte Ru(0001)-Probe mit Elektronbeschuss untersucht wurde [15]. Durch TPD-Untersuchungen³ an Paladiumnanoteilchen auf CeO₂-Filmen sowie auf dem System CeO_x/Ru sind sie zum Ergebnis gekommen, dass die katalytische Reaktion von CO erhöht wird [16, 17]. Goodman et al. [18] referierten über die Dehydrogenierung von Cyclohexan zu Benzen auf Ru(0001) mit einer Kupferbedeckung kleiner als eine Monolage.

Ein anderes Material in dieser Arbeit, das 1803 von Jöns Jacob Berzelius entdeckte Cer, wird bereits seit Anfang des letzten Jahrhunderts großtechnisch angewendet. Es ist ein chemisches Element der *f*-Gruppe mit dem Symbol Ce und Elektronenkonfiguration ($4f^25d^06s^2$); es gehört zu den Seltenerdmetallen. Die wichtigsten Oxidationsstufen sind 3+ und 4+. Thermodynamische Daten zeigen, dass Cer in Anwesenheit von Sauerstoff instabil ist. Die Stöchiometrie der Oxide ist dabei von der Temperatur und dem Sauerstoffdruck abhängig. Seine Fähigkeit zur variablen Einstellung der Oxidationszahl zwischen Ce⁴⁺ und Ce³⁺ ermöglicht den reversiblen Ausbau bzw. Einbau des Sauerstoffs bei höheren Temperaturen („Sauerstoff-Speicher“); dieser Effekt ist mit seiner Ionenleitfähigkeit verknüpft [19]. CeO_{2-x} zählt zu den stark unterstöchiometrischen Oxide, wobei x von 0 bis 0.5 variieren kann. Diese Variation ist aufgrund der Bildung von zweifach positiv geladenen Sauerstoffleerstellen V_O^{••}, die als dominierender Defekttyp sind [20]. Die Formel Ce⁴⁺_{1-2x}Ce³⁺_{2x}O_{2-x} stellt die Zusammensetzung des CeO_{2-x} im Zusammenhang mit den Oxidationsstufen Ce⁴⁺ und Ce³⁺ dar. CeO₂ ist bei Normalbedingungen ein elektrischer Isolator mit einer Bandlücke von 6 eV und kristallisiert in der Fluorid-Struktur. Daher sind direkte Untersu-

²Methanisierung ist ein physikalisch-chemisches Verfahren zur Erzeugung von Methan aus einer Mischung verschiedener Gase $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ Die Hauptkomponenten sind Kohlenmonoxid und Wasserstoff

³Temperature programmed desorption

chungen von CeO_2 -Kristallen mit STM (Rastertunnelmikroskop) nur bei sehr kleinen Tunnelströmen im Bereich von 10-20 pA möglich. Nörenberg und Briggs führten solche STM-Experimente an CeO_2 -Einkristallen bei Raumtemperatur durch; dadurch haben sie den Typ der Sauerstoffterminierung der Oberfläche, die Beweglichkeit von Sauerstoffatomen und Leerstellen auf Ceroxid bestimmt [21]. Als Modellsysteme für den Dreiwegeabgas-Katalysator (WGS⁴) zur Reduzierung von Autoabgasen können die Systeme CeO_2/Ru , Au/CeO_2 [22, 23] sowie $\text{M}/\text{CeO}_x/\text{TiO}_2(110)$ [24] ($\text{M} = \text{Au}$, Cu , Pt) eingesetzt werden; mit ihnen kann die Wechselwirkung zwischen Ruthenium bzw. die $\text{M}/\text{CeO}_x/\text{TiO}_2(110)$ -Oberfläche und dem Oxid wichtige Elementarschritte der heterogenen Katalyse wie beispielsweise die Oxidation von CO zu CO_2 und andere Reaktionen von Abgaskomponenten untersucht werden. In industriellen Anlagen werden bei der Niedertemperatur-WGS sowie für die Synthese und Dampfreformierung von Methanol hauptsächlich $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Katalysatoren eingesetzt[25]. Modellsysteme von Ceroxid können hergestellt werden, indem man dünne, epitaktische Schichten auf geeigneten Metallsubstraten aufwachsen lässt. Beispiele dafür sind die Metalloberflächen $\text{Pt}(111)$ [20, 21, 26, 27], $\text{Rh}(111)$ [28], $\text{ZrO}_2(111)$ [29], $\text{Cu}(111)$ [30, 31, 32, 33], $\text{Pd}(111)$ [34], $\text{Ni}(111)$ [35] und $\text{Ru}(0001)$ [36, 37]. Solche dünnen Ceroxid-Schichten lassen sich nachfolgend mit Ruthenium oder anderen katalytisch aktiven Metall-Clustern modifizieren. Edelmetall-Nanoteilchen wie Au-Teilchen (3,5 nm, auch als „Au-Nanocluster“ bezeichnet) auf $\text{TiO}_2(110)$ [24, 38], $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$, Co_3O_4 und auf NiO [39], an denen die CO -Oxidation (bei tiefen Temperaturen), die Hydrierung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen und die NO -Reduktion erfolgen können. Ist Ceroxid als Nanopartikel vorhanden, erhöht sich die Aktivität des $\text{Au}/\text{Ceroxid}$ -Katalysators um zwei Größenordnungen [40, 41].

Um definierte Modellsysteme zu haben, wurden die Experimente an Ruthenium-Einkristallen unter Ultrahochvakuum-Bedingungen (UHV) durchgeführt. Ziel der vorliegenden Arbeit war, geordnete und stöchiometrische $\text{CeO}_2(111)$ -Schichten auf $\text{Ru}(0001)$ zwischen 1 und 7 Monolagen als Modellkatalysator herzustellen und dessen Wechselwirkung mit den Platin-Nanoteilchen in der Kohlenmonoxid-Atmosphäre

⁴Water-Gas Shift

CO zu untersuchen.

Die Arbeit ist wie folgt gegliedert: Im Kapitel 2 erfolgt eine Einführung in die Grundlagen der verwendeten Methoden insbesondere Rastertunnelmikroskopie (STM), Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS), Beugung langsamer Elektronen (LEED) und thermische Desorptionsspektroskopie (TDS). Anschließend werden im Kapitel 3 die aufgebaute Ultrahochvakuum (UHV)-Apparatur und die analytische Methoden unter experimentellen Gesichtspunkten beschrieben. Im Kapitel 4 wird die Herstellung und Charakterisierung von ultradünnen Ceroxidoxidfilmen auf Ru(0001) dargestellt und diskutiert. Dort werden die wichtige Experimente zur Filmherstellung mit unterschiedlichem Bedeckungsgrad sowie die Herstellung von Platin-Nanoteilchen auf den ultradünnen Ceroxidfilmen beschrieben. Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung im Kapitel 5.

2 Theoretische Grundlagen

Die ultradünnen Ceroxid-Filme und Platinnanoteilchen werden in dieser Arbeit mittels Röntgen-Photoelektronenspektroskopie, Beugung langsamer Elektronen, Rastertunnelmikroskopie, Auger-Elektronen-Spektroskopie und thermische Desorptionsspektroskopie untersucht. In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen dieser experimentellen Methoden vorgestellt.

2.1 Grundlagen der Röntgen Photoelektronenspektroskopie

2.1.1 Prinzip

Die Röntgenphotoemissionsspektroskopie wird auch XPS⁵ genannt [42]. Es handelt sich um eine der wichtigsten Methoden zur Untersuchung der chemischen Zusammensetzung, der Bindungsverhältnisse und der elektronischen Struktur von Oberflächen. Bezüglich der Anregungsenergie der Photonenquelle $h\nu$ unterscheidet man zwischen UPS⁶ $h\nu = 5...41$ eV und XPS $h\nu = 100...1500$ eV. Die Informationstiefe dieser Methode liegt nur zwischen 5\AA und 30\AA [43], das entspricht etwa 2 bis 15 Atomlagen. Die Anregungsenergie für eine Spektroskopie von Zuständen soll ungefähr so groß wie die Energie der Zustände selbst sein. Da die Bindungsenergien von Rumpfelektronen bei etwa 10 eV bis zu einigen keV liegen [44], haben Röntgenquanten genügend Energie, um kernnahe Elektronen aus den Atomenverbänden des Festkörpers herauszuschlagen, unabhängig davon, ob es sich um ein freies Atom oder um ein gebundenes Atom handelt. In der Praxis haben sich Magnesium ($MgK_\alpha = 1253.6$ eV) und Aluminium ($AlK_\alpha = 1486.6$ eV) als Röntgenanoden bewährt [19]. Es gibt mehrere Gründe, weshalb diese beiden Materialien die am häufigsten verwendeten Röntgenquellen darstellen. Beide zeichnen sich durch eine geringe Halbwertsbreite (FWHM) für die nicht monochromatisierte Röntgenstrahlung aus ($0,70$ eV für MgK_α und $0,85$ eV für AlK_α). Wird eine der beiden Materialien als Anode verwendet, las-

⁵engl. X-Ray Photoelectron Spectroscopy

⁶engl. Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy

sen sich die Peaks aller Elemente aufnehmen, die mit XPS nachgewiesen werden können. Dieses beinhaltet alle Elemente mit einer Kernladungszahl $Z > 2$. Bei der Erzeugung der Röntgenstrahlungen werden Bremsstrahlungen auftreten, die einen Untergrund bewirken, der dafür sorgt, dass die Basislinie in den XP-Spektren nicht ganz auf null abfällt. Dazu wird vom XP-Spektrum ein Shirley-Untergrund abgezogen. Die Röntgenquelle besteht aus einer Kathode bzw. einem Filament, das beim Erhitzen Elektronen thermisch emittiert, und einer Anode, auf die diese Elektronen durch ein hohes elektrisches Feld (typischerweise 10-15 kV angelegte Hochspannung) beschleunigt werden. An der Metallanode führen zwei Prozesse zur Entstehung von Röntgenstrahlung [45]:

1. Durch Abbremsen der hochenergetischen Elektronen wird der Verlust an kinetischer Energie als Röntgenstrahlung ausgesendet. Diese Strahlung wird Röntgenbremsstrahlung genannt und ist wegen ihres kontinuierlichen Spektrums nicht erwünscht. Sie wird durch ein sehr dünnes Aluminiumfenster zwischen Anode und Probe abgeschwächt.

2. Die Anodenatome werden durch die auftreffenden Elektronen ionisiert. Dabei entstehen für das jeweilige Anodenmaterial charakteristische Röntgenlinien, die dem Bremspektrum überlagert sind. Diese Röntgenstrahlung wird als Anregungsquelle für XPS verwendet. Die Erläuterung des Photoeffekts ist schematisch in Abbildung [2.1] skizziert. Während des XPS-Ablaufs, wird auch der Auger-Prozess auftreten. In einer ersten Stufe wird durch ein hochenergetisches Photon ein Elektron aus einem Rumpforbital des Atoms A herausgeschossen:



In der zweiten Stufe füllt ein Elektron aus einem energetisch höher liegenden Orbital das im ersten Schritt erzeugte Loch auf. Die dabei freiwerdende Energie führt zur Emission eines zweiten Elektrons, dem Auger-Elektron, aus einem der energetisch höher liegenden Orbitale:



Es mag zwar recht anschaulich sein, sich zwei aufeinanderfolgende Prozesse vorzustellen, die nach der anfänglichen Ionisierung zu A^+ stattfinden. In der Tat laufen

aber der Elektronentransfer und die Erzeugung des Auger-Elektrons praktisch simultan ab [46].

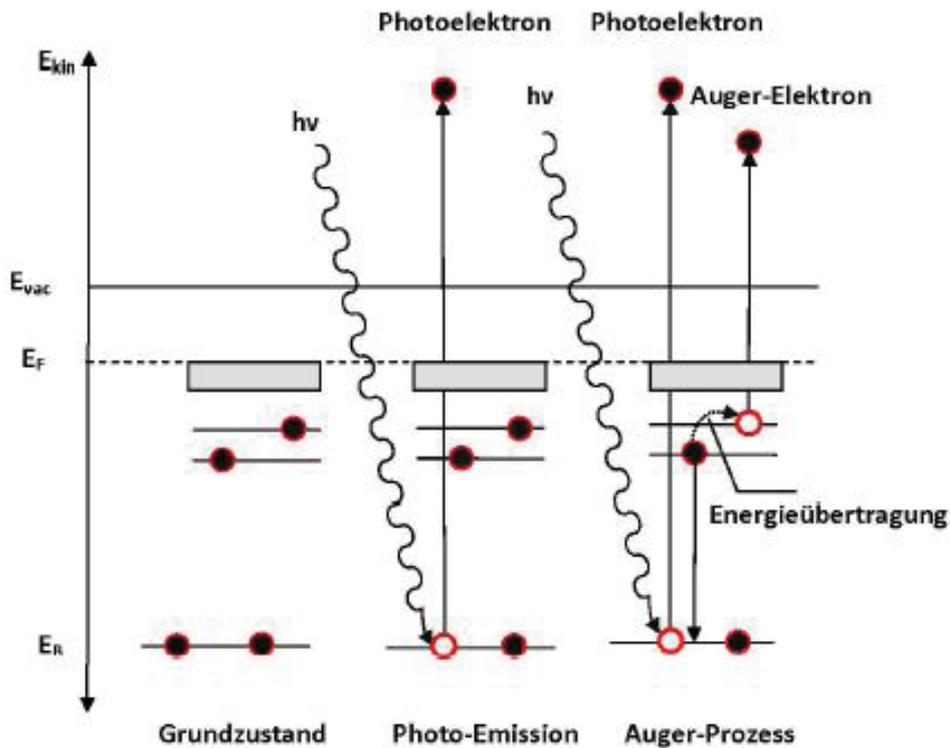


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Elektronenemission durch Röntgenstrahlungsanregung.

Die Bindungsenergie eines Zustandes wird bei Festkörpern im allgemeinen nicht vom Vakuumniveau, sondern vom Fermi-niveau aus gemessen. Mit dem Spektrometer wird jedoch die kinetische Energie der Photoelektronen bezogen auf den Analysator E_{kin}^A bestimmt. Aus diesem Grund wird bei Photoemissionsexperimenten die zu untersuchende Probe im allgemeinen ebenso wie der Analysator geerdet und daher mit diesem auf gleiches Potential gelegt [46]. Die kinetische Energie ergibt sich mit

den Aussagen der Abbildung [2.2] zu:

$$h\nu = E_B^F + \Phi^P + E_{kin}^P, \quad (3)$$

$$h\nu = E_B^F + \Phi^A + E_{kin}^A. \quad (4)$$

Die kinetische Energie der Photoelektronen bezogen auf Probe bzw. Analysator unterscheiden sich nur in der Differenz der Austrittsarbeiten von Probe und Analysator $\Phi^P - \Phi^A$. Daraus lässt sich für die Umrechnung der gemessenen kinetischen Energien E_{kin}^A in die Bindungsenergien E_B^F folgende Gleichung ausdrücken,

$$E_B^F = h\nu - \Phi^A - E_{kin}^A. \quad (5)$$

$h\nu$	Energie des eingestrahnten Photons
E^F	über Masse angeglichenes Fermi-niveau von Probe und Analysator
E_{kin}^A, E_{kin}^P	kinetische Energie des ausgelösten Elektrons bezogen auf das Vakuumniveau des Analysators bzw. der Probe
E_{Vak}^A	Vakuumniveau des Analysators
E_{Vak}^P	Vakuumniveau der Probe
E_B^F	Bindungsenergie des ausgelösten Elektrons bezogen auf das Vakuumniveau der Probe
Φ_A, Φ_P	Austrittsarbeit des Analysators bzw. der Probe.

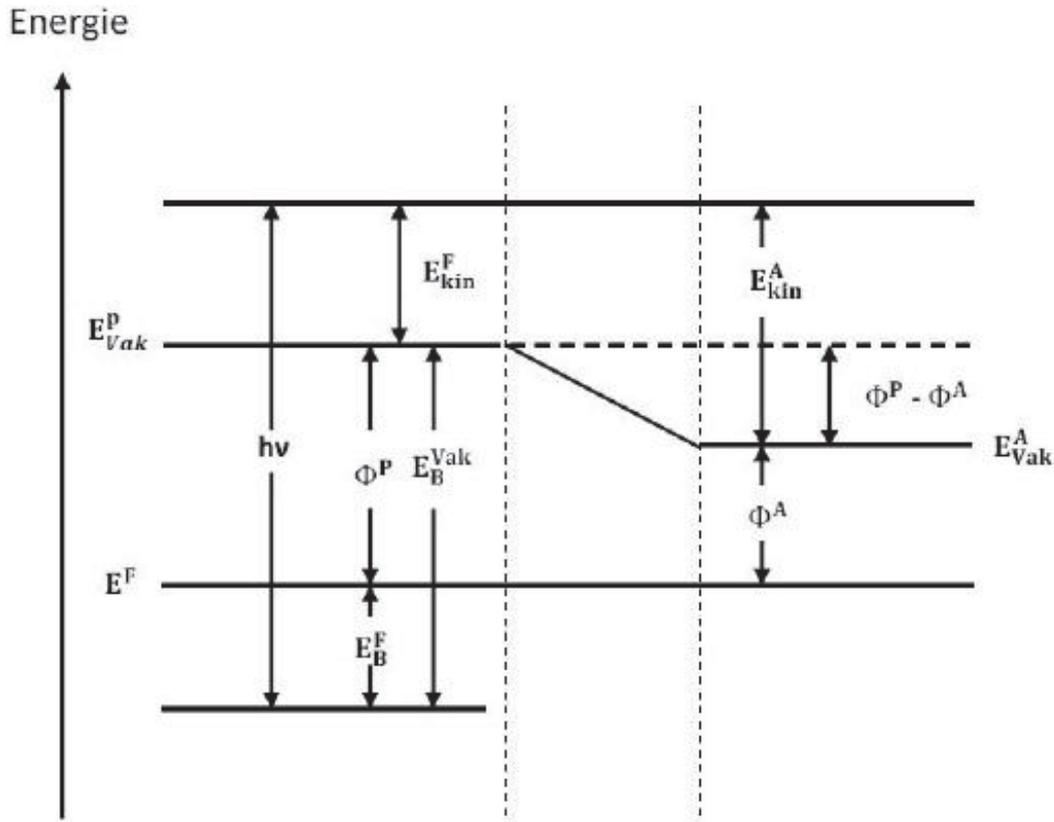


Abbildung 2.2: Energiediagramm zur Anregung und Detektion von Photoelektronen.

2.1.2 Schichtdickenbestimmung mit XPS

Mit Hilfe der XPS besteht die Möglichkeit der Bestimmung der Schichtdicke für hinreichend dünne aufgedampfte Schichten oder von Oxidfilmen. Dabei wird die Abhängigkeit der Intensität von der mittleren freien Weglänge $\lambda(E)$ der Elektronen und vom Winkel α zwischen Analysator und Probenoberfläche durch folgende Gleichung angegeben:

$$I_d = I_0 \exp\left(-\frac{d}{\lambda(E) \cdot \sin(\alpha)}\right). \quad (6)$$

Zur Bestimmung der aufgedampften Schichtdicke wird das Verhältnis der Intensitäten einer Emissionslinie des reinen I_0 und des bedeckten Substrates I_d herangezogen. Die Photoelektronen aus dem Substrat müssen einen zusätzlichen Weg durch die

Schicht der Dicke d zum Analysator zurücklegen. Dabei nimmt ihre Zahl exponentiell ab.

2.1.3 Photoelektronenlinien

Ein in fast allen Spektren erkennbarer "final-state"-Effekt ist die Aufspaltung von Emissionsbanden in Multipletts. Am häufigsten ist die Aufspaltung von p -, d - und f -Rumpf-Niveau-Emissionen in Dubletts. Sie ist die Folge der Wechselwirkung von Bahn- und Spindrehimpuls ungepaarter Elektronen. Die Bewegung eines Elektrons um den Atomkern ist mit einem Bahndrehimpuls verbunden, der durch die Quantenzahl l beschrieben wird. Zusätzlich hat das Elektron einen Spin vom Wert $\pm 1/2$. Der Gesamt-Bahndrehimpuls j ist gleich der Vektorsumme aus Bahndrehimpuls l und Spin s . j ist damit abhängig von der Orientierung von l und s . Voll besetzte Schalen tragen nicht zum Gesamt-Bahndrehimpuls eines Atoms bei. Nach der Emission eines Photoelektrons bleibt aber ein ungepaartes Elektron in einem Rumpf-Niveau zurück. Abhängig von der Kopplung des zurückbleibenden Elektrons hat das emittierte Photoelektron eine andere kinetische Energie [47].

- Ein Elektron in einer s-Schale hat einen Bahndrehimpuls von $l = 0$. Unabhängig vom Betrag des Spins ist $j = 1/2$. s-Emissionslinien sind deshalb nicht Spin-Bahn aufgespalten.
- Ein Elektron in einer p-Schale ($l = 1$) kann entweder einen Gesamt-Bahndrehimpuls von $j = 1 + 1/2 = 3/2$ oder $j = l - 1/2 = 1/2$ annehmen. Daher ist die p-Emissionslinie in ein Dublett aufgespalten. Vergleichbares wie für die p-Schale gilt für die Emissionen aus d- und f-Schalen

Anhand des Gesamt-Bahndrehimpulses j kann die relative Intensität der beiden Spin-Bahn-aufgespaltenen Linien berechnet werden. Das Verhältnis der Flächen unter der Linie entspricht dem Verhältnis der Anzahl der Entartungen einer Kopplung, die mit $2j+1$ berechnet wird [47]. In der Tabelle 1 sind die Aufspaltungsparameter der XPS-Linien zusammengefasst.

Unterschale	l	s	$j=l\pm s$	Intensitätsverhältnis $2j+1$
s	0	1/2	1/2	-
p	1	1/2	1/2, 2/3	1:2
d	2	1/2	3/2, 5/2	2:3
f	3	1/2	5/2, 7/2	3:4

Tabelle 1: Spin-Bahn-Aufspaltungsparameter.

2.1.4 Theorie des Photoionisationsprozesses

Der Photoemissionsprozess entsteht aus Wechselwirkung eines Elektrons mit der Masse m und Ladung e aus einem gebundenen Zustand mit einem elektromagnetischen Feld. Aus der Elektrodynamik stammt die Darstellung der Felder durch das Vektorpotential \mathbf{A} und das skalare Potential Φ . Im Rahmen der Störungstheorie kann der Hamiltonoperator in einen ungestörten und gestörten Term aufgeteilt werden [37, 47]:

$$H = H^0 + H^1. \quad (7)$$

H^1 beschreibt dabei eine kleine Störung, die für den allgemeinen Fall folgende Form hat:

$$H^1 = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A}(x, t) \right)^2 + e\Phi(x, t). \quad (8)$$

Mit Hilfe des Korrespondenzprinzips lautet die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = \left[\frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + e\Phi \right] \psi. \quad (9)$$

Multipliziert man das Quadrat auf der rechten Seite der Schrödinger-Gleichung aus, so erhält man für den gemischten Term

$$- \frac{\hbar e}{2imc} (\nabla \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \nabla) \psi = \frac{ie\hbar}{mc} \mathbf{A} \cdot \nabla \psi, \quad (10)$$

wobei die Coulomb-Eichung $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ verwendet wurde. Die Anwendung des Kommutators führt zu:

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + \mathbf{p} \cdot \mathbf{A} = 2\mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + i\hbar(\nabla \cdot \mathbf{A}). \quad (11)$$

Wird die Strahlungsquelle so gewählt, dass $\Phi = 0$, vereinfacht sich der Hamilton-Operator zu:

$$H^1 = \frac{e}{mc}(\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}) = \frac{ie\hbar}{mc}\mathbf{A} \cdot \nabla. \quad (12)$$

Das Vektorpotenzialfeld \mathbf{A} kann in eine Taylor-Reihe entwickelt werden:

$$\mathbf{A} = \mathbf{A}_0 \cdot e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = \mathbf{A}_0 \left(1 + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + \frac{(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})^2}{2!} + \dots \right) \quad (13)$$

Wir nehmen an, dass die Wellenlänge groß in Bezug auf atomare Abstände ist, und \mathbf{A} als konstant ($\mathbf{A} = \mathbf{A}_0$) betrachtet werden kann, wird sich das Produkt von Gleichung (9) zu

$$\langle \psi_f | H^1 | \psi_i \rangle = \langle \psi_f | \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} | \psi_i \rangle \propto \langle \psi_f | \mathbf{p} | \psi_i \rangle \quad (14)$$

vereinfacht. Die Übergangswahrscheinlichkeit von einem Anfangszustand („initial state“) in einen Endzustand („final state“) ergibt sich wie folgt:

$$W_{i \rightarrow f} \propto \frac{\hbar}{2\pi} |\langle \psi_f | H^1 | \psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - h\nu) \quad (15)$$

Wenn die Anfangs- und Endzustände mit N-Elektronen als antisymmetrisierte Produkte der Wellenfunktionen des Photoelektrons und des Restatoms mit N-1 Elektronen angenommen werden („Hartree-Fock-Näherung“), lassen sich Anfangs- und Endzustand wie folgt formulieren [37, 47] :

$$\psi_i(N) = C\Phi_{i,k}\psi_{i,R}^k(N-1) \quad \text{und} \quad \psi_f(N) = C\Phi_{f,E_{kin}}\psi_{f,R}^k(N-1). \quad (16)$$

C Kennzeichnet einen Operator, der die Wellenfunktion in geeigneter Weise antisymmetrisiert, während R den Rest beschreibt. Die Anregung wirkt nur auf das einzelne Elektron:

$$\langle \psi_f | \mathbf{p} | \psi_i \rangle = \langle \Phi_{f,E_{kin}} | \mathbf{p} | \Phi_{i,k} \rangle \langle \psi_{f,R}^k(N-1) | \psi_{i,R}^k(N-1) \rangle. \quad (17)$$

Unter der Annahme, dass die Wellenfunktion des Restatoms unverändert bleibt, man spricht von „frozen orbital approximation“:

$$\psi_{f,R}^k(N-1) = \psi_{i,R}^k(N-1), \quad (18)$$

das heisst:

$$\langle \psi_{f,R}^k(N-1) | \psi_{i,R}^k(N-1) \rangle = 1, \quad (19)$$

damit vereinfacht sich die Gleichung [17] zu:

$$\langle \psi_f | \mathbf{p} | \psi_i \rangle = \langle \Phi_{f, E_{kin}} | \mathbf{p} | \Phi_{i, k} \rangle. \quad (20)$$

Unter dieser Annahme entspricht die gemessene Energie genau der Bindungsenergie der negativen Hartree-Fock-Orbitalenergie des Elektrons,

$$E_{B, k} = -\varepsilon_k. \quad (21)$$

Nicht alle Photoelektronenprozesse führen zur Bildung von Ionen im Grundzustand. Verbleibt das Ion in einem angeregten Zustand, wird die kinetische Energie des emittierten Photoelektrons um die Energiedifferenz zwischen angeregtem Ion und Ion im Grundzustand verringert. Dies führt zur Bildung eines Satelliten-Peaks „Shake-Up“ im Spektrum [48, 49] mit einigen Volt niedrigerer kinetischer Energie als der Haupt-Peak. Neben „Shake-Up-Linie“ treten auch die sogenannten „Ghost Lines“ auf. Ursachen für diese Linien sind Röntgenstrahlen aufgrund von Verunreinigungen in den Anoden (Mg in Al oder umgekehrt), Cu von der Anodenbefestigung, der Oxidation der Anode, Al Fenster. Eine weitere Möglichkeit ist die Erzeugung von Röntgenstrahlen in der Probe selbst. Allerdings ist die Wahrscheinlichkeit für die Erzeugung von Röntgenstrahlen verglichen mit der des Auger-Prozesses gering.

2.1.5 Informationstiefe

Die Oberflächenempfindlichkeit ist eine der wichtigsten Eigenschaften der Photoelektronenspektroskopie. Entscheidend dafür ist die mittlere freie Weglänge λ der photogenerierten Elektronen im Material [43]. Diese hängt stark von der kinetischen Energie der Elektronen ab und variiert nur wenig zwischen verschiedenen Materialien. Experimentelle Werte der mittleren freien Weglänge λ in verschiedenen Materialien sind in Abbildung [2.3] dargestellt. Die eingezeichnete Linie entspricht einer theoretischen Berechnung. Die mittlere freie Weglänge besitzt ein Minimum von ca. $\lambda = 5 \text{ \AA}$ bei einer kinetischen Energie der Elektronen von ungefähr $E_{kin} = 50...70 \text{ eV}$. Für kinetische Energien bis 2000eV, wie sie bei XPS vorkommen, steigt die freie Weglänge nach $\lambda = 538E_{kin}^{-2} + 0,41E_{kin}^{\frac{1}{2}}$ bis auf Werte von $\lambda = 10...20 \text{ \AA}$ [43].

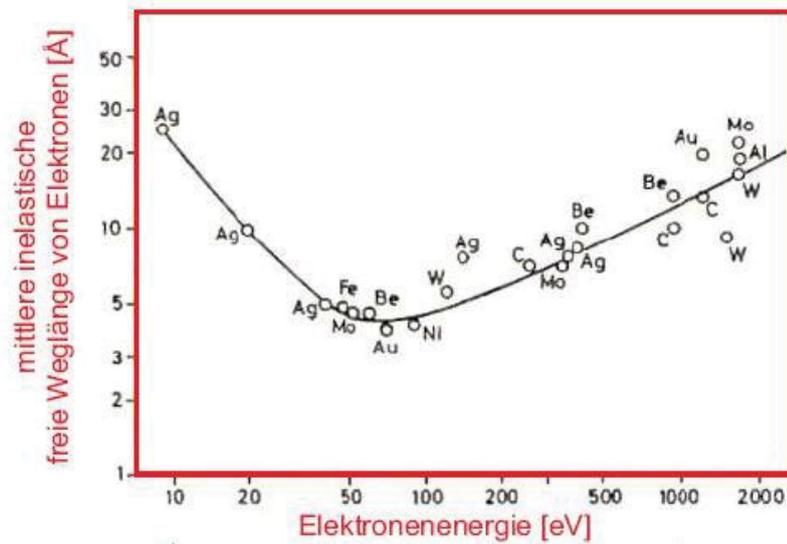


Abbildung 2.3: Mittlere freie Weglänge λ für Elektronen in Kristallen. Die freie Weglänge entspricht der Oberflächenempfindlichkeit der Photoelektronenspektroskopie aus [43].

2.1.6 Anfitten der Spektren

Bei den Auswertungen der XPS-Spektren gilt es, die Grenzen des Intervalls so zu wählen, dass das betrachtete Intervall den Peak beinhaltet und hinreichend weit über diesen hinausragt. Die Wahl der Energieintervallbreite ist hierbei nicht hundertprozentig eindeutig. Hinzu kommt, dass die Energieintervallbreite einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf die anschließende Auswertung der Peaks besitzt. Daher muss die Wahl der Energieintervallbreite für alle Untersuchungen auf die gleiche Art und Weise erfolgen, so dass die Ergebnisse der Auswertungen vergleichbar bleiben. Das Primärspektrum wird dann im allgemeinen nach [50] durch folgende Pseudo-Voigt-Funktionen angefitet [50]:

$$GL(E_0, E_B, m, w) = \frac{\exp((-4 \ln 2)(1 - m) \frac{(E_B - E_0)^2}{w^2})}{1 + 4m \frac{(E_B - E_0)^2}{w^2}}. \quad (22)$$

In der Gleichung (23) gibt E_0 den Mittelpunkt der Funktion an. E_B ist die Bindungsenergie und w ist die Hälfte der Halbwertsbreite (FWHM). Der Faktor m , mit $0 \leq m \leq 1$, ist ein Gewichtungsfaktor. Bei $m = 0$ liegt eine reine Gauß-Funktion und bei $m = 1$ eine reine Lorentz-Funktion vor.

2.1.7 Shirley-Untergrund

Die qualitative und quantitative Analyse der XPS-Signale und genau die Zerlegung von Spektren erfordert die realistische Approximation des Spektrenuntergrunds. Für leichte analytische Problemstellungen ist eine Subtraktion des Untergrunds vor der Flächenberechnung oder Peakzerlegung häufig eine vernünftige Approximation [51]. Inelastische Streuprozesse im Analysator, Energieverlustvorgänge innerhalb der Probe, Sekundärelektronen und benachbarte Peaks können Einfluss auf die Form des Spektralenuntergrunds haben. Um den Sekundärelektronenuntergrund oder Ausläufer benachbarter Peaks zu modellieren, wird oft ein Polynom niedriger Ordnung benutzt. Zur Illustration der inelastischen Streuvorgänge der Photoelektronen innerhalb der Probe, wird die Stufenfunktion des Shirley-Untergrunds erfolgreich genutzt. Der Shirley-Untergrund [51, 52] kann in vielen Fällen der Untergrund richtig angewendet werden. Er berücksichtigt insbesondere die Erhöhung des Streuuntergrunds durch die inelastischen Streuelektronen, die aus dem Photoelektronensignal selbst erzeugt werden.

2.2 Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)

2.2.1 LEED-Konstruktion

Mittels der Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)⁷ lassen sich langreichweitige periodische Strukturen von Festkörperoberflächen erforschen. Wenn ein Adsorbat eine andere Periodizität als die Einkristalloberfläche besitzt, treten andere bzw. zusätzliche Strukturen im Beugungsbild auf. Durch die geringe Eindringtiefe der Elektronen ist eine große Oberflächensensitivität gegeben. LEED hat sich als

⁷engl. low energy electron diffraction

eine der wichtigsten Techniken für die Charakterisierung der Strukturen von Einkristallobereflächen herausgestellt.

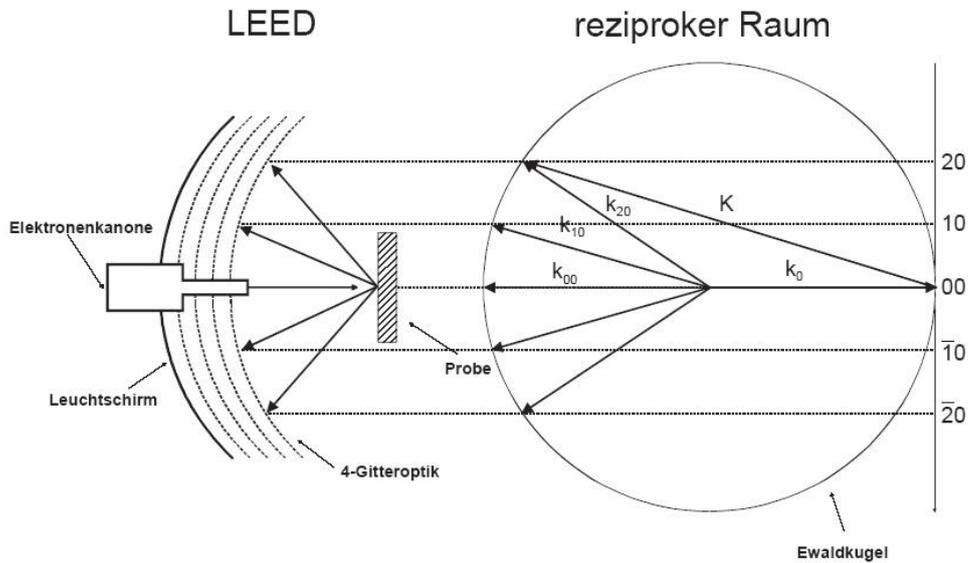


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung von LEED-Optik und Ewaldsche Kugel, \vec{k}_0, \vec{k}_{ij} Wellenvektor von einfallendem und gebeugtem Elektronenstrahl.

Entnommen aus [53]

Die Elektronen werden in der Elektronenkanone durch ein Filament erzeugt, die als monoenergetischer Elektronenstrahl auf die Oberfläche geschossen werden. Dort werden die Elektronen elastisch gestreut. Bei der an der Apparatur benutzten LEED-Optik handelt es sich um eine 4-Gitter-LEED-Optik. Wie in der schematischen Zeichnung in Abbildung 2.4 dargestellt [53], ergibt sich die Aufnahme des Beugungsmusters der gestreuten Elektronen mittels eines Leuchtschirms bzw. eines Kollektors, einer Kamera und eines elektrostatischen Gittersystems. In der Mitte des LEED-Schirms findet sich die Elektronenkanone, die den parallelen, monoenergetischen Elektronenstrahl auslöst. Für die Bildaufnahme wird die Probe so ausgerichtet, dass der Strahl senkrecht auf die Probenoberfläche fällt. Um den Anteil inelastisch

gestreuter Elektronen herauszufiltern, kommt die 4-Gitteranordnung zum Einsatz. Die Probe und das erste Gitter müssen das selbe Potential haben, damit die gestreuten Elektronen sich unbeeinträchtigt im freien Feld bewegen können. Die Erdung des Gitters 4 blockiert das kapazitive Durchgreifen der Spannungsmodulation an Gitter 2 und 3 auf den Bildschirms [54].

Zwischen dem mit einer fluoreszierenden Schicht überzogenen Leuchtschirm und dem letzten Gitter besteht eine Potentialdifferenz von etwa 4-6 kV, wodurch die Auftreffpunkte der stark beschleunigten Elektronen als Lichtflecken auf dem Leuchtschirm sichtbar werden. Diese Lichtpunkte können dann durch ein hinter dem Leuchtschirm angebrachtes Fenster mittels der Kamera aufgenommen werden [53]. Die Elektronenenergie wird so gewählt, dass die de Broglie-Wellenlänge

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m_e E_{kin}}} \quad (23)$$

in der Größenordnung der interatomaren Abstände des Festkörpers liegt.

h : Plancksches Wirkungsquantum

p : Impuls der Elektronen

m_e : Masse der Elektronen

E_{kin} : kinetische Energie der Elektronen

2.2.2 Ewald-Konstruktion

Die Punkte Abb.[2.5] sind reziproke Gitterpunkte des Kristalls. Der Vektor \mathbf{K}_0 weist in die Einfallsrichtung der Strahlung und endet an einem beliebigen Punkt des reziproken Gitters. Nun zeichnet man eine Kugel mit dem Radius $k_0 = \frac{2\pi}{\lambda}$ um den Ursprung von \mathbf{K}_0 . Schneidet die Kugel einen beliebigen anderen Punkt des reziproken Gitters, so entsteht ein gebeugter Strahl. Wie die Kugel hier gezeichnet ist, schneidet sie einen Punkt, der mit dem Ende von \mathbf{K}_0 durch den reziproken Gittervektor \mathbf{G} verbunden ist. Der gebeugte Röntgenstrahl weist in die Richtung $\mathbf{k}_0 = \mathbf{K} + \mathbf{G}$ [55]. Bei der elastischen Streuung bleibt die Photonenenergie $\hbar\omega_0$ erhalten, so dass die Frequenz $\omega = ck$ des ausgehenden Strahl gleich der Frequenz $\omega_0 = ck_0$ des einfallenden Strahls ist. Deshalb ist der Absolutbetrag von \mathbf{K}_0 und \mathbf{K} gleich,

und $k_0^2 = k^2$, ein Ergebnis, das auch für Elektronen- und Neutronenstrahlen erhalten bleibt. Das bedeutet nun, dass alle Wellenvektoren der gebeugten Wellen von A ausgehend ebenfalls auf der Kugeloberfläche enden. Notwendige Voraussetzung für das Auftreten eines Beugungsmaximums ist aber nun, dass die Laue-Bedingung

$$\mathbf{G} = \mathbf{K} - \mathbf{K}_0 = \Delta\mathbf{K} \quad \text{oder} \quad (\mathbf{G} + \mathbf{K}_0)^2 = k_0^2 \quad (24)$$

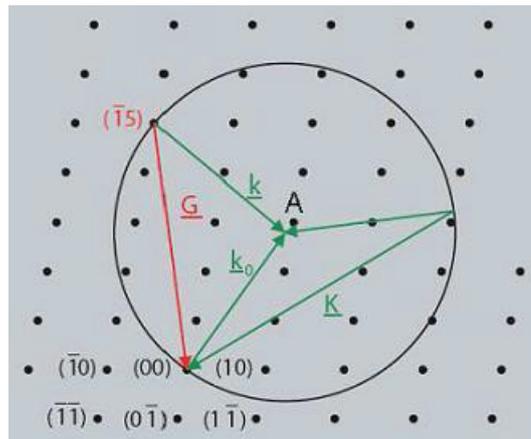


Abbildung 2.5: Schema zur Ewald-Konstruktion

erfüllt ist. Wenn \mathbf{G} ein reziproker Gittervektor ist, dann gilt das auch für $-\mathbf{G}$, und mit dieser Substitution kann man die Gleichung [24] so schreiben:

$$2\mathbf{K} \cdot \mathbf{G} = G^2. \quad (25)$$

Dieser Ausdruck wird oft als Beugungsbedingung benutzt. Der Abstand $d(hkl)$ zwischen parallelen Gitterebenen, die senkrecht zur Richtung $\mathbf{G} = hb_1 + kb_2 + lb_3$ stehen, gleich $d(hkl) = \frac{2\pi}{|\mathbf{G}|}$. Damit kann man die Gleichung [25] auch schreiben als:

$$2\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right) \sin \theta = \frac{2\pi}{d(hkl)} \quad \text{oder} \quad 2d(hkl) \sin \theta = \lambda, \quad (26)$$

wobei θ der Winkel zwischen dem einfallenden Strahl und der Kristallebene ist. Diese Gleichung ist nicht anders als die Bragg-Bedingung für Reflexion. An dieser

Konstruktion wird auch anschaulich klar, warum bei großen Wellenlängen λ (d.h. kleine Wellenzahl k) keine Beugung am Kristall stattfinden kann: Es gibt keine möglichen Vektoren \mathbf{K} mehr, die die Laue-Bedingung erfüllen können, da die Ewald-Kugel zu klein wird.

2.2.3 Tunneleffekt

Ein Elektron mit dem Impuls p_x und der Energie E , das sich im Potential $V(x)$ des Atoms bewegt, wird in der klassischen Physik durch den Energieerhaltungssatz beschrieben. Im eindimensionalen Fall gilt :

$$E = \frac{p_x^2}{2m} + V(x), \quad V(x) = V_0 \Theta(a - |x|). \quad (27)$$

Dabei ist m die Masse und p_x der Impuls des Elektrons. Bei dieser Gleichung wird nur der Fall $E < V_0$ behandelt. Ein klassisches Teilchen wird in diesem Fall vollkommen von der Barriere reflektiert. Quantenmechanisch wird das Teilchen ebenfalls in den klassisch verbotenen Bereich gelangen können, so dass auch Teilchen auf die andere Seite der Barriere eindringen können. Unter der Voraussetzung $E < V_0$ erhält man außerhalb der Potentialschwelle ($|x| > a$) die Schrödinger-Gleichung (29) und innerhalb der Schwelle ($|x| < a$) die Gleichung (30).

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = -k^2\Psi \quad k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad (28)$$

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = \kappa^2\Psi \quad \kappa = \frac{\sqrt{2m(E - V_0)}}{\hbar} \quad (29)$$

Die Lösung ergibt sich in allgemeinsten Form also zu :

$$\psi(x) = \begin{cases} Ae^{ikx} + Be^{-ikx} & , \quad x < -a \\ Ce^{-\kappa x} + De^{\kappa x} & , \quad -a < x < a \\ Fe^{ikx} + Ge^{-ikx} & , \quad x > a \end{cases} \quad (30)$$

mit den Wellenzahlen k und κ . Zur Charakterisierung der Transmission definiert man die Transmissionsamplitude.

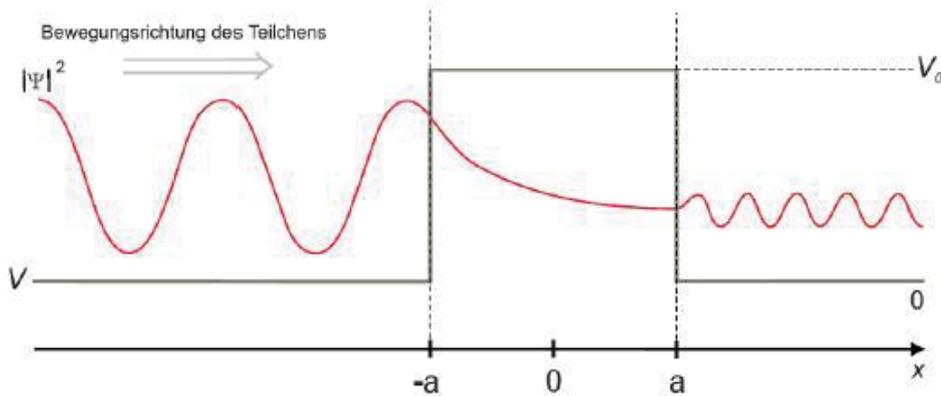


Abbildung 2.6: Potentialbarriere

$$S(E) = \frac{F}{A} = \frac{e^{-2ika}}{\cosh(2\kappa a) + \frac{i\varepsilon}{2} \sinh(2\kappa a)} \quad (31)$$

Somit ist der Durchlässigkeitskoeffizient :

$$|S(E)|^2 \simeq \exp\left(-4\frac{a}{\hbar} \sqrt{2m(V_0 - E)}\right) \quad (32)$$

$|S(E)|^2$ gibt die Wahrscheinlichkeit an, dass ein Teilchen, das auf die Potentialbarriere trifft, diese Barriere durchdringt [47].

Der Tunneleffekt beschreibt den quantenmechanischen Effekt der Moleküle bzw. Teilchen, die Überwindung einer endlichen Potentialbarriere zulassen, die nach der Ansicht der klassischen Physik für diese Moleküle bzw. Teilchen unmöglich wäre [47]. Im Zusammenhang mit der Heisenbergschen Unschärferelation [47] kann das Molekül bzw. Teilchen unter kurzzeitigem Verstoß gegen den Energierhaltungssatz die ansonsten unüberwindliche Potentialbarriere überwinden, (das Teilchen kann sich nicht andauernd in einem energetisch verbotenen Bereich aufhalten.) Eine andere äquivalente Betrachtungsweise geht von der Schrödingergleichung aus, einer Welle, die angibt, wo sich ein Teilchen aufhalten kann. Diese Welle dringt in den verbotenen Bereich ein und schwächt sich exponentiell ab (siehe Abb. 2.6). Durch die exponentielle Abschwächung der Welle in dem verbotenen Gebiet bleibt am Ende

des verbotenen Bereiches noch ein Rest der ursprünglichen Welle übrig. Der absolute Wert der Wellenfunktion gibt eine kleine Wahrscheinlichkeit an, dass das Teilchen am anderen Ende der Barriere vorkommt.

2.3 Auger-Elektronen-Spektroskopie

Der nach dem französischen Physiker Pierre Auger benannten Auger-Effekt, ist ein strahlungsloser Übergang eines Elektrons innerhalb der Elektronenhülle eines Molekuls bzw. Atoms. Lise Meitner hatte 1922 diesen Effekt bereits beschrieben. Er ist ein Konkurrenz zur Röntgenemission beim Auffüllen eines Lochs in einer stärker gebundenen Elektronenschale [42, 56]. Weil beide den Effekt unabhängig voneinander dargestellt haben, wird der Effekt in einigen neueren Publikationen auch als Auger-Meitner-Effekt bezeichnet.

Wenn ein gebundenes Elektron der inneren Schalen durch ein Elektron bzw. ein Photon genügend Energie erhält, wird es aus der Atomhülle herausgelöst. Das neue freigewordene Loch wird auf Grund seiner niedrigen energetischen Lage durch ein Elektron aus einem höheren Energieniveau wieder besetzt. Die dadurch frei werdende Energie muss aber nicht definitiv durch Emission eines Photons abgestrahlt werden (z.B. als Röntgenstrahlung), sondern kann auch auf ein anderes Elektron übertragen werden, welches das Atom als Auger-Elektron verlässt [42, 56, 57].

Die Energie des ausgestrahlten Auger-Elektrons ist von den Energieniveaus des beteiligten Atoms abhängig. Sie ergibt sich aus dem Energieniveau des ursprünglichen unbesetzten Zustands, dem Ausgangsniveau des Elektrons, das den Zustand füllt, sowie dem Ausgangsniveau des Augerelektrons.

Die Übergänge sind daher gemäß den beteiligten Elektronen benannt. Falls ein Elektron beispielsweise in der K-Schale herausgelöst wird, wird das freiwerdende Loch durch ein Elektron der L-Schale gefüllt und ein Elektron der M-Schale ausgestrahlt. Dieses Elektron wird als KLM-Auger-Elektron bezeichnet (Abbildung [2.7]). Seine kinetische Energie beträgt

$$E(KLM) = E(K) - E(L) - E(M) - \Delta E(LM), \quad (33)$$

wobei $E(K)$, $E(L)$, $E(M)$ den Bindungsenergien der beteiligten Elektronen im neutralen Atom entspricht und $\Delta(LM)$ den Anstieg der Bindungsenergie des M -Elektron aufgrund des L -Lochs beschreibt. Findet der Auger-Prozess im Festkörper statt, so ist die Energie zusätzlich um die Austrittsarbeit der Auger-Elektron aus dem jeweiligen Material reduziert. Das Resultat eines Auger-Übergangs ist ein zweifach ionisiertes Atom, wobei die zurückbleibenden Löcher Ausgangspunkt für weitere Auger-Prozesse sein können. Generell sind nur Übergänge erlaubt, bei denen der Anfangs- und der Endzustand in den Quantenzahlen L , S , J und in der Parität P übereinstimmen, so dass

$$\Delta L = \Delta S = \Delta J = 0 \quad \text{und} \quad P_{\text{vor}} = P_{\text{nach}} \quad \text{gilt.} \quad (34)$$

Der Auger-Effekt wird auch als innerer Photoeffekt bezeichnet [57, 59]. Dabei kann

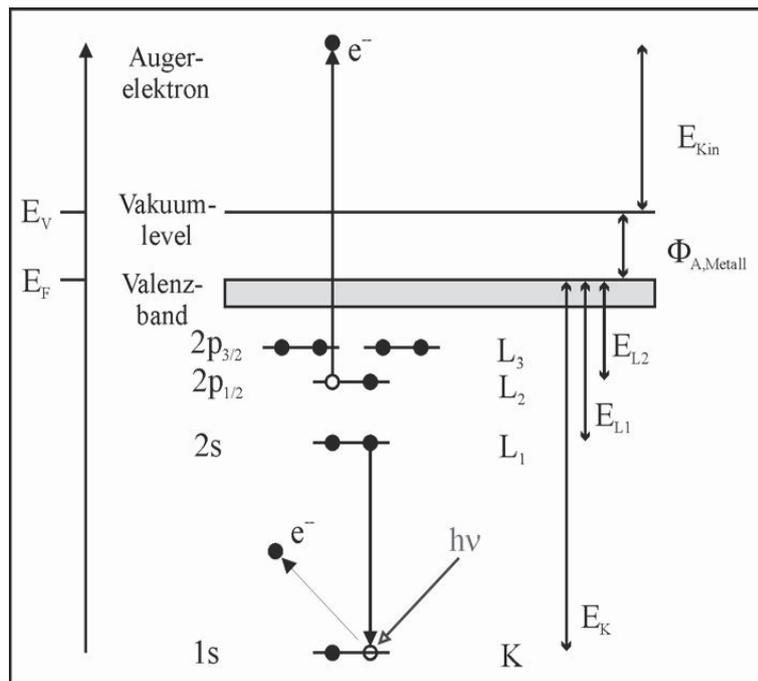


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung des Auger-Effekts aus [58]

man sich vorstellen, dass zwar ein Röntgenphoton emittiert, aber im selben Atom sofort wieder absorbiert wird, was dann zur Emission des Auger-Elektrons führt. Dieses ist aber nur eine Modellvorstellung, da der Auger-Effekt ein strahlungsfreier

Prozess ist und somit die Auswahlregeln bei den Übergängen nicht berücksichtigt werden müssen.

Die Zahl der emittierten Auger-Elektronen hängt auch von der Ordnungszahl Z des untersuchten Elements ab. Am ehesten werden Auger-Elektronen von sehr leichten Elementen emittiert. Mit zunehmender Ordnungszahl wird dagegen hauptsächlich Röntgenstrahlung emittiert, so dass die chemische Analyse mit Auger-Elektronen-Spektroskopie auf leichtere Elemente beschränkt ist. Die Auger-Elektronen-Spektroskopie ist aufgrund der geringen Reichweite von Elektronen im relevanten Energiebereich (ca. 50 eV bis 3 keV) eine sehr oberflächenspezifische Methode. Die erfasste Materialschicht umfasst typischerweise nur die obersten zehn Atomlagen. Das Verfahren kann daher sehr effizient zur örtlich hochauflösenden (0,01 μm bis 100 μm) Detektierung von Verunreinigungen benutzt werden. Soll dagegen wirklich das reine Material erfasst werden und nicht unabsichtlich aufgebrauchte Verunreinigungen, die bei der Probenpräparation entstanden sind, so müssen diese zum Beispiel durch Sputtern mit Argon entfernt werden.

2.4 Thermische Desorptionsspektroskopie (TDS)

2.4.1 Adsorptionskinetik

Die Adsorption ist die Wechselwirkung von Teilchen, Atomen oder Molekülen mit den Festkörperoberflächen. Das führt zu Änderungen an der Oberfläche bzgl. der chemischen Zusammensetzung der geometrischen, elektronischen und magnetischen Eigenschaften [60]. Sie ist abhängig von externen makroskopischen Variablen wie: Dampfdruck, Dampftemperatur, Substrattemperatur und Oberflächenstruktur des Substrates etc. Die Dynamik allgemeiner Festkörper/Gas-Wechselwirkung unter Berücksichtigung von Massentransport ist im allgemeinen wesentlich komplexer, die Abbildung 2.8 gibt eine schematische Übersicht. Festkörpervolumenzustände von Phononen, Magnonen, Elektronen etc. (1) werden an der Oberfläche modifiziert (2). Dies führt z.B. zu Oberflächen-Schwingungszuständen in charakteristischen Frequenzbereichen. Die Geschwindigkeit der Adsorption von Atomen aus der Gasphase (3), der Desorption (4) und der Oberflächendiffusion (5) bestimmen den

Materialtransport an der reinen Oberfläche [42, 60]. Die freien Bewegungen der ungestörten Teilchen in der Gasphase (6) werden an der Oberfläche modifiziert (7). Dabei können neue Schwingungsmoden auftreten (8). Adsorption- (9) und Desorptionsgeschwindigkeit (10) bestimmen den Bedeckungsgrad adsorbierter Teilchen. Adsorbierte Teilchen können entweder an der Oberfläche diffundieren (11) oder nach Oberflächenreaktionen in Atome dissoziieren (12). Die so gebildeten Atome können sich entweder zum Molekül zurückbilden (13) oder entlang der Oberfläche bzw. in das Volumen hineindiffundieren (14).

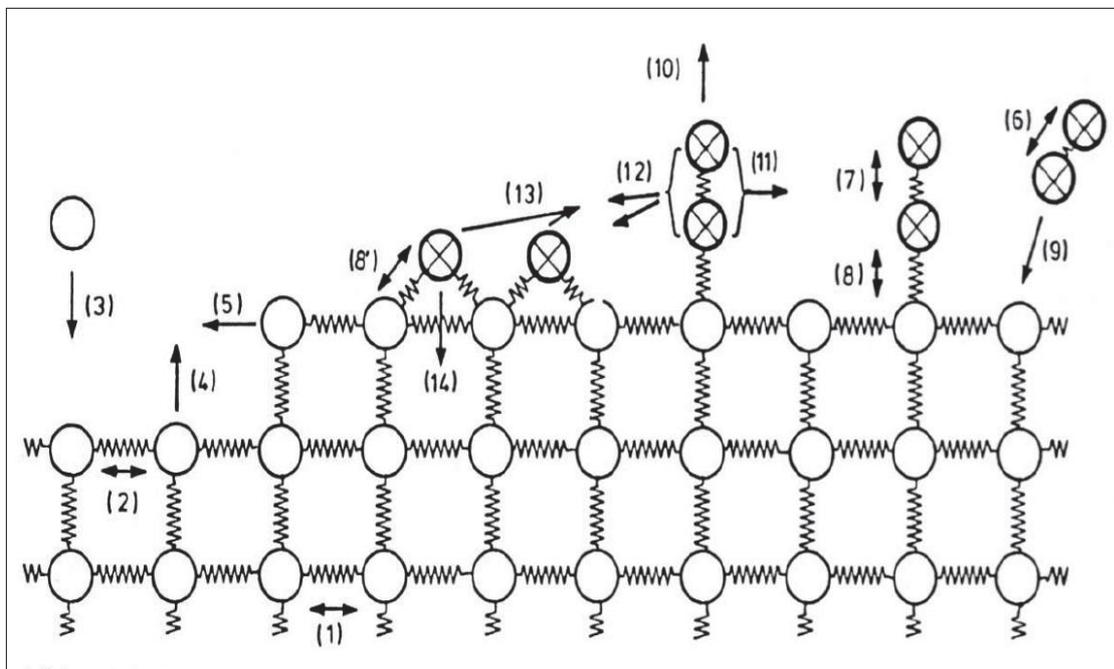


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung zur Dynamik von Massenteilchen an Festkörperoberflächen aus [42]

Die Adsorptionsrate kann beschrieben werden durch:

$$r_{ads} = I \cdot s \quad (35)$$

$$I = \frac{p}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad (36)$$

$$s = \sigma f(\Theta) \exp(-E_{act}/k_B T) \quad (37)$$

dabei sind:

p : Partialdruck des absorbierten Gases

I : die Flächenstoßzahl

s : die Haftkoeffizient

σ : der Kondensationskoeffizient. Zuständig für Effekte der Orientierung (sterischer Faktor) und Energieaufnahme des adsorbierten Teilchens.

$f(\Theta)$: eine bedeckungsabhängige Funktion. Sie beinhaltet die Wahrscheinlichkeit, einen Adsorptionsplatz zu finden, die Art der Adsorptionsreaktion (dissoziativ / nicht-dissoziativ) sowie die Mobilität des Teilchens vor der Adsorption (Precursor-Zustand).

$\exp(-E_{act}/k_B T)$: der temperaturabhängige Boltzmann-Term beschreibt das energetische Verhalten der Adsorption.

2.4.2 Haftkoeffizient-Temperaturabhängigkeit

Betrachten wir ein gefangenes Molekül in dem Precursorzustand [61]. Es kann entweder in die Gasphase desorbieren oder chemisorbieren. Die Rate der Desorption und der Adsorption von Precursorzustand werden jeweils durch die Gleichungen ausgedrückt.

$$k_d = \Theta_p \nu_d \exp(-\varepsilon_d/k_B T) \quad \text{und} \quad k_a = \Theta_p \nu_a \exp(-\varepsilon_a/k_B T) \quad (38)$$

wobei:

k_a : Übergangsrate vom Precursor-Zustand in den chemisorbierten Zustand

k_d : Desorptionsrate vom Precursor-Zustand in die Gasphase

ν_d : Desorptionskonstante

ν_a : Adsorptionskonstante

Θ_p : Bedeckung im Precursor-Zustand

Folglich ergibt sich der Anfangshaftkoeffizient zu:

$$s_0 = \frac{k_a}{k_a + k_b} = \left[1 + \frac{\nu_d}{\nu_a} \exp\left(-\frac{\varepsilon_d - \varepsilon_a}{k_B T}\right) \right]^{-1} \quad (39)$$

s_0 zeigt zwei unterschiedliche Situationen:

$\varepsilon_d < \varepsilon_a$ d.h. Adsorption mit Aktivierungsenergie s_0 steigt mit zunehmender Substrattemperatur

$\varepsilon_d > \varepsilon_a$ d.h. Adsorption ohne Aktivierungsenergie s_0 sinkt mit zunehmender Substrattemperatur

Der Wert von $\varepsilon_d - \varepsilon_a$ kann durch Auftragen von $\ln(1/s_0 - 1)$ gegen $1/T$ bestimmt werden [60, 62]

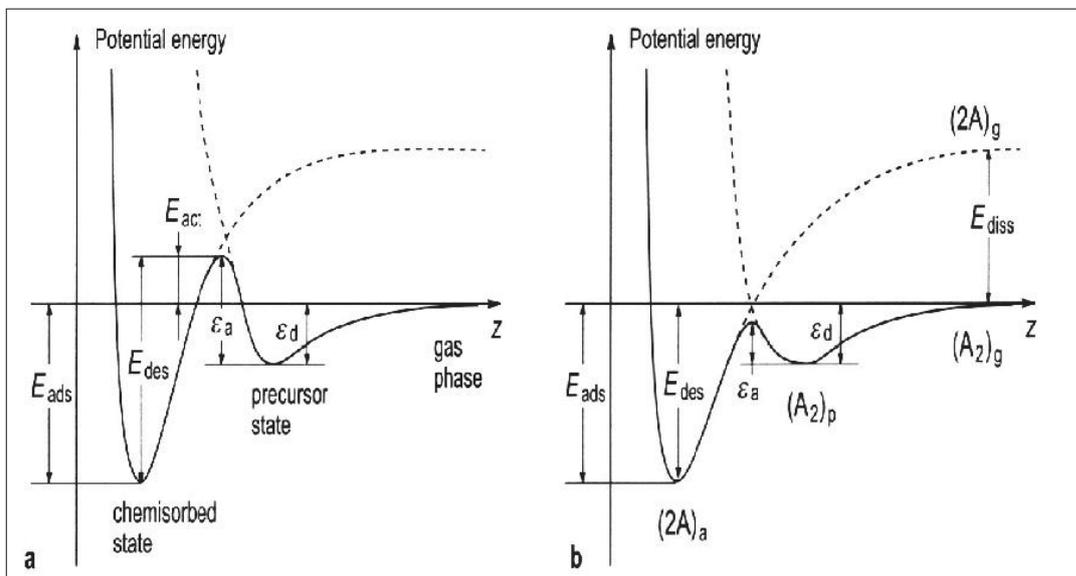


Abbildung 2.9: Adsorption mit Aktivierungsenergie links, Adsorption ohne Aktivierungsenergie rechts aus [60]

Der Anfangskoeffizient für CO zum Beispiel variiert zwischen 0,5 und 0,85 [63, 64]

2.4.3 Desorptionskinetik

Die Desorptionsspektroskopie ist ein Verfahren zur Untersuchung von Desorptionsprozessen und chemischen Reaktionen an Festkörperoberflächen [42]. Durch thermi-

sche Anregung gewinnen die adsorbierten Atome bzw. Moleküle bestimmte Energie, so dass die Bindungen aufgebrochen und die Teilchen in die Gasphase übergehen können. Der Nachweis des Partialdruckanstiegs, verursacht durch die desorbierenden Teilchen, erfolgt dabei mit einem Quadrupolmassenspektrometer. Aus den so erhaltenen Spektren, bei denen der Partialdruck als Funktion der Substrattemperatur aufgezeichnet wird, lassen sich Informationen über die Bindung des entsprechenden Adsorbats mit dem Substrat gewinnen. Bei einem TDS-Experiment wird das Substrat bei einer vorgegebenen Temperatur T_{ad} belegt, indem der Partialdruck des Adsorbatgases in der Apparatur erhöht wird. Durch Variation des Produkts aus Belegzeit und Partialdruck lassen sich verschiedene Adsorbatdichten auf dem Substrat einstellen [65]. Je nach Art der Bindungskräfte unterscheidet man zwischen Physisorption und Chemisorption. Bei der Physisorption bleiben die elektronischen Strukturen von Adsorbat und Oberfläche weitgehend unverändert. Die wirkenden Kräfte sind schwach und mit den Van-der-Waals-Kräften in Molekülen vergleichbar, d.h. auf Dipol- oder Multipolwechselwirkungen zurückzuführen. Typische Bindungsenergien für physisorbierte Spezies liegen im Bereich von 10 bis 100 meV. Bei der Chemisorption wechselwirkt das Teilchen mit den unabgesättigten Valenzen der Oberfläche, was zu einer Veränderung der elektronischen Strukturen von Adsorbat und Oberfläche führt und in allgemeinen die Austrittsarbeit des Festkörpers verändert. Typische Bindungsenergien von chemisorbierten Spezies liegen bei einigen Elektronenvolt. Bei der dissoziativen Adsorption zerfällt ein Molekül beim Adsorptionsprozess. Dieser kann dann als Kombination von Physisorption des Moleküls und nachfolgender Chemisorption einzelner Molekülbestandteile beschrieben werden [60, 66]. Nach Abpumpen des Gases wird das Substrat mit einer linearen Heizrate dT auf die Endtemperatur T hochgeheizt. Wird die Apparatur mit konstanter Rate abgepumpt, steigt der Druck zunächst an, durchläuft ein Maximum und fällt dann wieder auf den Ausgangswert ab. Quantitativ kann der Desorptionsvorgang mittels der Polanyi-Wigner-Gleichung [42, 62] erfasst werden. Diese lautet mit der Annahme, dass alle Teilchen identische Adsorptionsplätze besetzen und nicht

miteinander wechselwirken [60] :

$$r_{des} = -\frac{d\Theta}{dt} = k_n \Theta^n = k_n^0 \Theta^n \exp(-E_{des}/k_B T) \quad (40)$$

mit

E_{des} : als Aktivierungsenergie für die Desorption

n : als Ordnung der Desorptionskinetik

k_n : als Desorptionsratenkonstante

2.4.3.1 Nullte Ordnung der Desorptionskinetik ($n = 0$)

$$\Theta = \Theta_0 \left(1 - \frac{k_0 t}{\Theta_0}\right) \quad \text{wobei} \quad k_0 = k_0^0 \exp(-E_{des}/k_B T) \quad (41)$$

wobei der präexponentielle Faktor von einer Potenz der Temperatur abhängig und die Ordnung der Desorption ist. Die Desorptionsrate ist in diesem Fall bedeckungsunabhängig und bleibt konstant bei gegebener Temperatur. Dies ist möglich, wenn die Desorption einen katalytischen Prozess bewirkt. Die Gleichung 41 ist die Grundlage der Desorptionsspektroskopie. Sie gehört zu den ältesten Verfahren, Adsorptionenzustände an Oberflächen zu charakterisieren. Es gibt verschiedene Varianten des Verfahrens. Einen schnellen Überblick über Adsorptionenzustände erhält man, wenn die Temperatur der Probe linear mit der Zeit mit einer Rate α erhöht, also $T(t) = T_0 + \alpha t$ [67]

2.4.3.2 Erste Ordnung der Desorptionskinetik ($n = 1$)

$$\Theta = \Theta_0 \exp(-k_1 t) \quad \text{wobei} \quad k_1 = k_1^0 \exp(-E_{des}/k_B T) \quad (42)$$

Es handelt sich um Desorption eines Atoms oder Moleküls. Die Desorptionsrate ist proportional zur Bedeckung und Desorptionsratenkonstante k_1^0 besitzt die Einheit einer Frequenz (Sprungfrequenz ν_0).

2.4.3.3 Zweite Ordnung der Desorptionskinetik ($n = 2$)

$$\Theta = \frac{\Theta_0}{1 + k_2 \Theta_0 \cdot t} \quad \text{wobei} \quad k_2 = k_2^0 \exp(-E_{des}/k_B T) \quad (43)$$

Desorptionsrate ist proportional zu Θ^2 . Das ist der Fall von assoziativer Moleküldesorption wobei das desorbierte Molekül durch zwei Radikale von unterschiedlichen Adsorptionsplätzen entsteht [67].

2.4.3.4 Blyholder-Modell

Das Modell geht bei der Bindung von CO an einen Metall von einem Elektronentransfer vom Adsorbatmolekül.

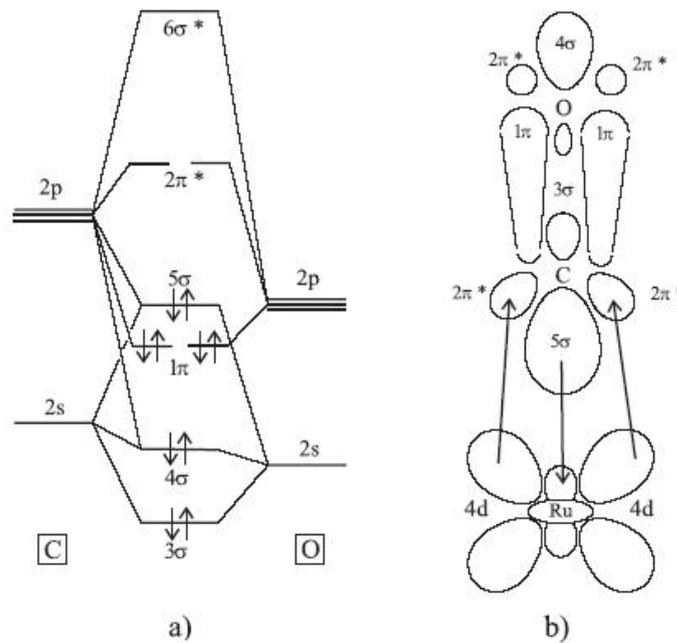


Abbildung 2.10: Chemisorption von CO auf Ru. a) Schematische Molekülorbital-Diagramm von CO [68], b) Schematische Präsentation von dem Blyholder Modell nach [69]

Adsorbiertes Kohlenmonoxid (CO) ist wahrscheinlich das am häufigsten untersuchte System der Oberflächenphysik. Zu den früh gestellten wissenschaftlichen Fragen gehörte die nach der Bindung von CO an Oberflächen und die Frage, ob und

an welchen Oberflächen CO molekular oder dissoziativ adsorbiert. Wiederum stand dabei vor allem die Adsorption an Übergangsmetallen und den Edelmetallen im Vordergrund des Interesse. Durch den Einsatz oberflächensensitiver spektroskopischer Methoden insbesondere der Schwingungsspektroskopie, wurde die Frage der Dissoziation dahin gehend geklärt, dass alle Übergangsmetalle links einer Grenze im Periodensystem, die zwischen Eisen und Kobalt liegt, CO spontan zu adsorbiertem C und O dissoziieren. Nach Absättigung der Oberfläche kann CO auch auf diesen Oberflächen bei tiefen Temperaturen in molekularer Form (schwächer gebunden) adsorbieren. Jenseits der erwähnten Grenze wird CO auf Übergangsmetallen molekular gebunden mit einer Bindungsenergie von ca. 1,5 eV [70]. Die chemische Bindung des Moleküls erfolgt nach dem Modell von Blyholder [71, 72] durch Ladungdonatoren aus dem 5σ -Orbital des CO in die unbesetzten d-Zustände des Metalls und durch Rückdotierung von Metallelektronen in das unbesetzte $2\pi^*$ -Orbital des CO Moleküls. Der $2\pi^*$ -Zustand liegt beim freien Molekül oberhalb des Fermi-Niveaus der Metalle [70].

3 Experimentelles

3.1 Die UHV-Apparatur

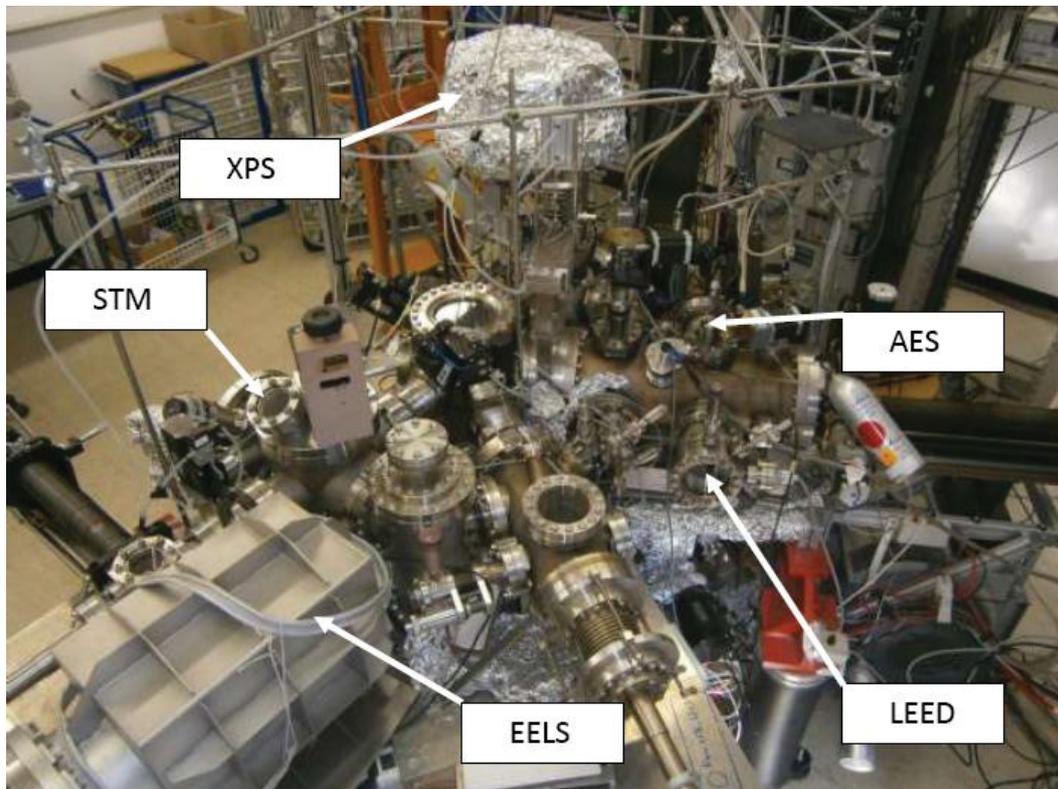


Abbildung 3.1: Photographie der Ultrahochvakuumapparatur

Die Messungen wurden in einer UHV-Apparatur (Abbildung 3.1) durchgeführt, an der die Messmethoden Beugung langsamer Elektronen (LEED⁸), Röntgenphotoemissionsspektroskopie (XPS⁹), Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS¹⁰) und Augerelektronenspektroskopie

⁸Micro-LEED(ErLeeD WA Technology)

⁹Specs

¹⁰Omicron

(AES¹¹) etabliert waren. Die Anlage besteht aus zwei Präparationskammern, einer Röntgenphotoelektronenspektroskopie-Kammer (XPS), zwei Rastertunnelmikroskop-Kammern (STM¹²), Elektronenenergieverlustspektroskopie-Kammer sowie einem zentralen Rezipienten, der die Übergabe der Probe von einer Kammer zu der andern ermöglicht.

Zum Pumpen der Präparationskammer wird eine Turbomolekularpumpe (Pfeiffer Vacuum; TMU 261) mit vorgeschalteter Drehschieberpumpe (Trivac; NT 10) verwendet. Wegen ihrer Vibrationen werden diese Pumpen im STM-Betrieb ausgeschaltet.

Da mit der Rotationspumpe und der Turbomolekularpumpe der Enddruck nicht erreicht wird, ist es notwendig, die gesamte Apparatur für mindestens 36 Stunden auf 120°C aufzuheizen, um alle in der Kammer sich befindlichen Restgase zu beseitigen und vor allem Wasser, welches sich auf allen Metalloberflächen niederschlägt, abzupumpen. Dafür wird die gesamte Apparatur mit Aluminiumfolie verpackt und mit keramischen Heizelementen und Heizbändern erhitzt. Dabei ist darauf zu achten, dass die Temperatur unten an den Wänden der Getterpumpen und oben an den Wänden der Apparatur, wo die spektroskopische Messmethoden eingebaut sind, gleich sein muss. Es dürfen nicht einige Stellen zu heiß werden, während andere Teile der Kammer nicht auf die gewünschte Temperatur gebracht werden. Die verwendeten Kupferdichungen werden im Laufe der Zeit undicht, wenn sie überhitzt werden. Die Ionen-Getter-Pumpen werden 12 Stunden vor dem Ende des Heizprozesses zugeschaltet, da sie eine große Menge an Gasen den Kammern zuführen. Das kann man sofort am Druckanstieg feststellen. Nach dem Ausschalten oder während der letzten Stunden der Heizung müssen alle sich in den Kammern befindlichen Filamente ausgegast werden, damit die eingelagerten Gase abgepumpt werden können. Die Temperaturüberwachung geschieht über Pt100-Thermowiderstände, die an den Kammern befestigt sind und mit der Konstantstromquelle verbunden sind. Während des Ausheizens wird die Temperatur in einem LabVIEW-Programm (Bakeout) eingelesen. Wenn die eingestellte Temperatur erreicht wird, wird das

¹¹OPC-105, Riber

¹²LT-STM der Firma VTS-CreaTec

Relais ausgeschaltet und somit nicht weitergeheizt. Das Ausheizen würde nicht ausreichen, um einen guten Druck zu haben, deswegen müssen Lecks vermieden und vor Einschalten der Heizung beseitigt werden (Helium-Lecksucher verwenden!). Es ist sauberes Arbeiten erforderlich, d. h., alle Teile (Bauelemente, Dichtungen etc.) sind gründlich zu reinigen und mit fettfreien Handschuhen zu montieren. Für die Probenpräparation stehen eine Elektronenstoßheizung, ein Gaseinlassventil und eine Sputterkanone zur Verfügung.

Die Probe (Durchmesser: 8mm, Dicke: 1mm) besteht aus einem zylindrischen Rutheniumkristall mit einer definierten (0001) Oberfläche. Der Hersteller (Mateck) gibt eine maximale Abweichung $<1^\circ$ von der (0001)-Oberfläche an. Sie ist auf einem Horizontalmanipulator montiert, der gerade Bewegungen in alle drei Raumrichtungen, die Rotation um die Längsachse sowie eine Kippbewegung entlang dieser Horizontalen erlaubt. Die oben genannten Kammern sind durch fünf Ventile verbunden bzw. getrennt. Die Übergabe der Probenhalter erfolgt mittels einem durch den Computer gesteuerten Manipulator sowie der mit dem zweier Magnet-Transferstäbe, die am Ende Gabeln mit gelagerten und gefederten Zinken zum Eingriff in die seitlichen Nuten am Probenhalter haben.

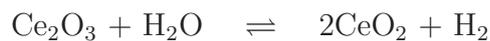
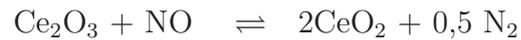
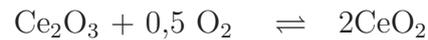
Zur Entkopplung der Apparatur von äußeren mechanischen Störungen, ist sie über drei Luftfedern angehoben. Die Präparationskammer ist mit für unsere Experimente benötigten Aufdampfern (Ce, Pd und Pt) und Sputterprozessen (Argon- und Neonflaschen) ausgestattet. Ansteuerung und Rückmeldung von Betriebszuständen der Komponenten der UHV-Apparatur werden durch einen PC und ein im Institut entwickeltes LabVIEW-Programm durchgeführt.

3.2 Kristallographische Struktur und Eigenschaften von CeO_2

Ceroxide CeO_{2-x} ($0 < x < 0,5$) sind bekannt für ihre gute Transport- und Speicherefähigkeit (OSC) von Sauerstoff, sie werden daher in industriellen Anwendungen in Katalysatoren, Brennstoffzellen und Sauerstoffsensoren eingesetzt. Sie sind eine wesentliche Komponente in Drei-Wege-Katalysatoren [24, 73].

Als Sauerstoffspeicher-Komponenten dienen CeO_2 und anorganische Mischoxide wie $\text{ZrO}_2/\text{CeO}_2$. Diese Oxide sind in reduzierter Form in der Lage, bei magerer Gaszusammensetzung Sauerstoff aufzunehmen. Dabei laufen folgende Reaktionen ab [74].

1. Sauerstoffeinspeicherung unter „mageren“ Bedingungen:



2. Speicherregeneration unter „fetten“ Bedingungen:

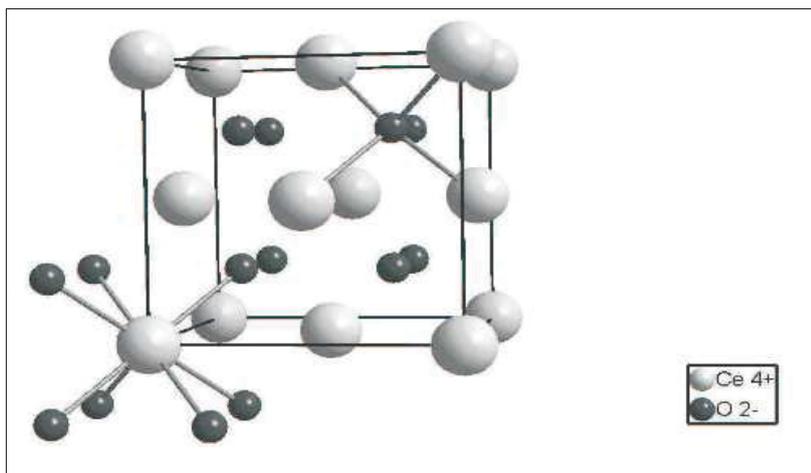
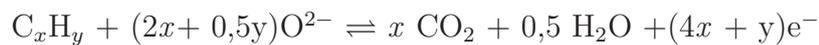
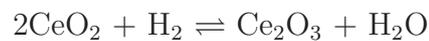
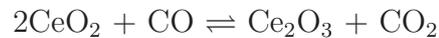


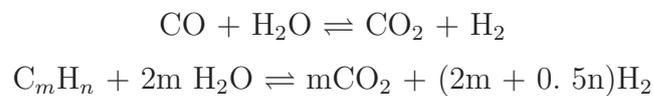
Abbildung 3.2: Die CeO_2 -Elementarzelle

Cer(IV)-Oxid besitzt eine Struktur vom Fluorit-Typ, in der die Cer-Atome eine kubisch dichteste Packung bilden und Sauerstoff alle Tetraederlücken besetzt (siehe Abbildung 3.2).

Bemerkenswert ist, dass die Fluorit-Struktur selbst bei Verlust von großen Sauerstoffmengen und der damit verbundenen Entstehung von vielen Sauerstoff-Fehlstellen, erhalten bleibt. Dies führt dazu, dass CeO_{2-x} leicht wieder zu CeO_2

oxidiert werden kann. Aufgrund der hohen Beweglichkeit von Sauerstoff in Ceroxid erfolgt die Einspeicherung sehr schnell, während die Reduktion deutlich langsamer verläuft, wobei die Reaktionsrate diffusionskontrolliert ist. Somit wird die Netto-Speicherkapazität bei zyklischem mager/fett-Wechsel durch die Kinetik der Reduktion bestimmt.

Ceroxid weist, abgesehen von der Sauerstoffspeicherfähigkeit, zahlreiche weitere Eigenschaften auf, die sich günstig auf die Umsetzung von Schadstoffen in Autoabgasen auswirken. So ist die Katalyse der Wasser-Gas-Shift-Reaktion sowie der Wasserdampf- Reformierung eine weitere wichtige Eigenschaft von CeO_2 [24, 74].



3.2.1 Defektstruktur, Dotierungen und elektrische Leitfähigkeit von CeO_2 Abbildung

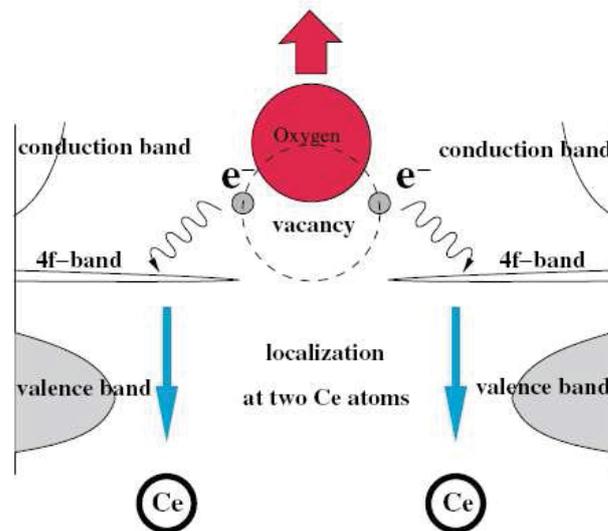


Abbildung 3.3: Formationsmechanismus der Sauerstoffleerstelle aus [73]

Das Sauerstoffatom (Abbildung 3.3) bewegt sich aus seiner Gitterposition und hinterlässt zwei Elektronen, die an dem Ce-Atom lokalisiert bleiben und dabei wandelt

sich Ce^{4+} in Ce^{3+} um [73].

Beide Oxide sind Isolatoren und ionische Kristalle. In CeO_2 werden die vier Valenzelektronen ($6s^25d^14f^1$) in das Sauerstoff p-Band übergehen, während in Ce_2O_3 das Ce f-Elektron voll lokalisiert ist [73]. Lokalisation-Delokalisation von Ce-4f Elektron ist der Hauptgrund der CeO_2 - Ce_2O_3 Umwandlung. Nach dem Reduktionsprozess von CeO_2 entsteht Ce_2O_3 , welches in einer Typ-C Struktur (Abbildung 3.4) kristallisiert [75].

Diese Typ-C Struktur(Ce_2O_3) kann man aus acht CeO_2 -Einheitszellen mit 25% ordentlichen Sauerstoffleerstellen konstruieren, indem man das Volumen von CeO_2 um 3% vergrößert und die Sauerstoffatomenanzahl entlang sich nicht überschneidender $\langle 111 \rangle$ -Diagonalen um 25% verringert [73] (Abbildung 3.4).

Der Mechanismus der CeO_2 - Ce_2O_3 Umwandlung ist von der Erzeugung der Lokalisation von 4f-Elektronen an Ce-Atom begleitet. Diese außerordentliche Eigenschaft vereinfacht den reversiblen Reduktions-Oxidationsprozess [73]. LEED- und XPS-Untersuchungen an $\text{CeO}_2/\text{Re}(0001)$ zeigen den Übergang von Ce^{4+} nach Ce^{3+} bei $T = 1000 \text{ K}$ im UHV und die Umwandlung Ce^{3+} in Ce^{4+} bei $T = 700 \text{ K}$ [75].

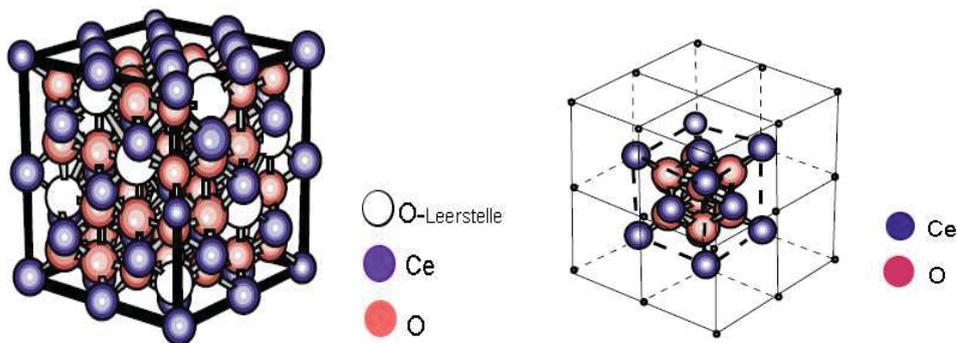


Abbildung 3.4: links: Ce_2O_3 -Einheitszelle C-Typ, rechts: CeO_2 -Einheitszelle(Typ-C) [73]

CeO_2 kann bei erhöhter Temperatur und bei niedrigem Sauerstoffpartialdruck reduziert werden und eine Reihe von nichtstöchiometrischen Oxiden bilden. Die α -Phase existiert erst bei 988 K zwischen $\text{CeO}_{1,714}$ (Ce_7O_{12}) und CeO_2 . Bei niedrigen

Temperaturen findet innerhalb der α -Phase ein Unordnungs-Ordnungs-Prozess statt.

3.2.2 Präparationsverfahren der Ceroxidfilme

1. **In Düsseldorf:** In der UHV-Anlage an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (IPkM, Abteilung für Materialwissenschaft) herrscht in der Präparationskammer ein Basisdruck von ca. 10^{-10} mbar. Die Herstellung der Ceroxidschichten wurde mittels eines bei ca. 30 Watt eingeschalteten und stabilisierten Cerverdampfers realisiert. Dann wurde Sauerstoff bei 10^{-6} mbar eingelassen und bei diesem Wert gehalten. Danach wurde die Probe zur Evaporationsposition gefahren. Nach der erwünschten Verdampfungsrate wurde der Verdampfer ausgeschaltet und die Probe wurde schnell zur Präparationsposition zurückgefahren, um weiteres Cer-Material, das auf die Probe kommen könnte, zu vermeiden. Schließlich wurde der Einkristall in einem Sauerstoffumgebungsdruck von 10^{-6} mbar bei $T = 1000\text{K}$ für 10 Minuten getempert. Die Verdampfungsrate wurde durch einen Schwingquarz ermittelt und lag bei ca. 10 Monolage pro Stunde.

2. **In Prag:** in der UHV-Anlage in der Universität Prag herrscht ein Basisdruck von ca. $4 \cdot 10^{-10}$ mbar. Der Verdampfer wurde bei 13 Watt und mit einem Emissionstrom von $I_{em} = 17$ mA betrieben. Dann wurde Sauerstoff eingelassen und bei einem Druck von 10^{-6} mbar gehalten. Nach der Cer-Deposition wurde die Probe für 10 Min im Sauerstoff ($p_{o_2} = 10^{-6}$ mbar) bei $T = 1000$ K getempert. Die Verdampfungsrate lag bei 6 Monolagen pro Stunde.

4 Ergebnisse und Diskussion

Ziel der vorliegenden Arbeit war, geordnete und stöchiometrische $\text{CeO}_2(111)$ -Schichten auf $\text{Ru}(0001)$ als Modellkatalysator herzustellen und dessen Wechselwirkung mit den Platin-Nanoteilchen in der Kohlenmonoxid-Atmosphäre (CO) zu untersuchen.

4.1 Probenpräparation

Die Ruthenium-Einkristalloberfläche wird bei einem Argondruck von etwa 10^{-6} mbar (in Prag 10^{-2} mbar) für 30 Minuten mit Argonionen beschossen. Die kinetische Energie der Argonionen hat einen Wert von 1.5 keV. Der Ionenstrom I_{prob} beträgt $3\mu\text{A}$ (in Prag $0.5\mu\text{A}$). Durch das Sputtern werden die obersten Schichten der Einkristalloberfläche und somit die Verunreinigungen abgetragen. Defekte, die bei diesem Prozess entstehen, werden ausgeheilt, indem man die Probe anschließend 15 Minuten bei einer Temperatur von 1300K im UHV ($p = 10^{-11}$ mbar) tempert [36, 76]. Danach wird die Probe auf etwa 1000K in einer Sauerstoff-Umgebung bei ca. 10^{-6} mbar abgekühlt. Durch diesen Vorgang werden Kohlenstoffverunreinigungen als Kohlenstoffdioxid (CO_2) von der Kristalloberfläche entfernt. Nach diesem sogenannten „Rösten“ wird die Oberfläche für eine Minute auf eine Temperatur von ca. 1500K erhitzt [53], um den restlichen verbliebenen Sauerstoff, der auf der Ruthenium-Oberfläche ist, zu desorbieren. Der Prozess wird in mehrmaligen Zyklen solange wiederholt, bis die Einkristalloberfläche frei von den unerwünschten Fremdatomen bzw. Kontaminationen ist. Zur Überwachung der Einkristalloberfläche stehen LEED, Auger, XPS und STM zur Verfügung.

4.2 Charakterisierung mit LEED, Auger, STM und XPS

4.2.1 Charakterisierung mit LEED

Die LEED-Untersuchungen wurden mit einer 4-Gitter ErLEED-Optik der Firma VSI durchgeführt. Die Positionierung der Probe bzw. des Analysenmanipulators LEED sowie die Einstellung des Filamentstroms ($I_{fil} = 2,4\text{A}$) wurden durch Schrittmotoren

toren und das Steuerprogramm GG-Steuerung20.vi eingestellt. Abbildung 4.1 zeigt ein LEED-Bild, das nach der oben beschriebenen Präparation der Ruthenium(0001)-Oberfläche bei einer Primärenergie von 85 eV aufgenommen wurde. Die Ru(0001)-Oberfläche zeigt in den LEED-Bildern im reziproken Raum bei Raumtemperatur die hexagonal angeordneten Beugungsreflexe der (1×1) -Struktur einer nichtrekonstruierten Ru(0001)-Oberfläche. Sie besagt, dass die Probenoberfläche gut geordnet ist.

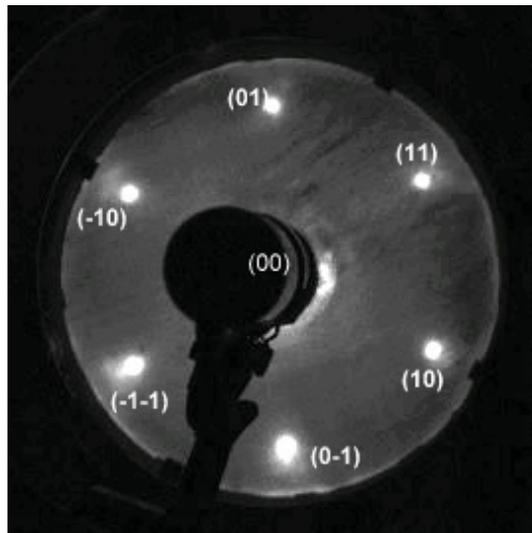


Abbildung 4.1: LEED-Beugungsmuster einer sauberen Ru(0001)-Oberfläche bei einer $E_{el} = 82\text{eV}$

In der Mitte des Beugungsbildes ist ein dunkler Fleck zu erkennen, es handelt sich dabei um die Elektronenkanone der LEED-Apparatur, die den mittleren Reflex $(0,0)$ -Reflex) des Beugungsbildes abschirmt.

Eine geringe Menge Sauerstoff wurde durch eine Überstruktur im LEED-Bild sichtbar gemacht (Siehe Abbildung 4.2).

Bei Raumtemperatur und einem Sauerstoffdruck von etwa 10^{-6} mbar treten zusätzliche Beugungsintensitäten bei Adsorption von Sauerstoff auf, die einer (2×2) -Überstruktur entsprechen. Diese Beugungen lassen sich auf chemisorbiertem Sauerstoff, der dissoziativ auf hcp-Plätzen liegt, zuordnen [14, 63, 77, 78, 79, 80, 81].

Das System $O(2 \times 2)/Ru(0001)$ ist schon seit Jahren Gegenstand zahlreicher Untersuchungen, wobei die unterschiedlichsten Methoden der Oberflächenphysik angewandt wurden [78, 81]. Sauerstoff zeigt auf der $Ru(0001)$ -Oberfläche dissoziative Chemisorption. Dabei erfolgt die Adsorption in zwei Schritten. Im ersten Schritt landet ein Sauerstoffmolekül auf der Oberfläche.

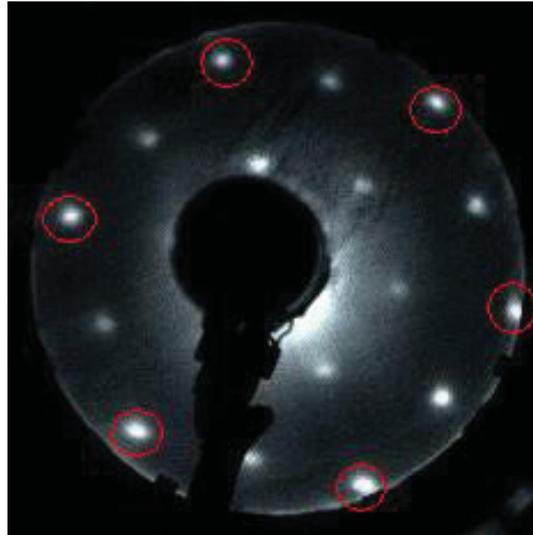


Abbildung 4.2: LEED-Aufnahme einer 2×2 -Struktur mit $E_{el} = 52$ eV. Die Grundgitter-Reflexe sind mit roten Kreisen kenntlich gemacht

Auf Grund der geringen Wechselwirkung dieses Moleküles mit dem Substrat, ist dieser auch als Precursor-Zustand charakterisierte physisorbierte Zustand auf der Oberfläche beweglich [81]. Im zweiten Schritt wird der physisorbierte Zustand durch Dissoziation in einen chemisorbierten Zustand überführt [81]. Dabei ergibt sich eine erhöhte Dissoziationswahrscheinlichkeit in der Nähe von schon mit Sauerstoffatomen besetzten Plätzen. Durch LEED-Untersuchungen wurde gezeigt, dass die Sauerstoffatome auf den dreifach koordinierten hcp-Plätzen der $Ru(0001)$ -Oberfläche sitzen [78]. Diese (2×2) -Überstruktur kann in eine (1×1) -Sauerstoffmonolage übergehen, indem der O_2 -Druck ausreichend hoch sein muss [82, 83]. Diese Struktur entspricht einem Bedeckungsgrad von $\Theta = 1$.

Die Struktur von Abbildung 4.3 entspricht einer Bedeckung von 0,25 ML und wird durch das Kugelmodell schematisch erklärt. Nach dem Heizen der Probe über 300 K verschwindet diese Überstruktur [77].

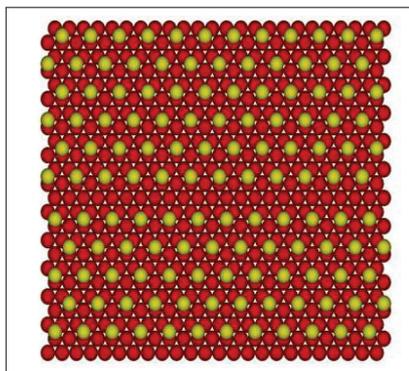


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung der Sauerstoffüberstrukturen $O(2 \times 2)$ aus [76, 78, 81]

4.2.2 Charakterisierung mit AES

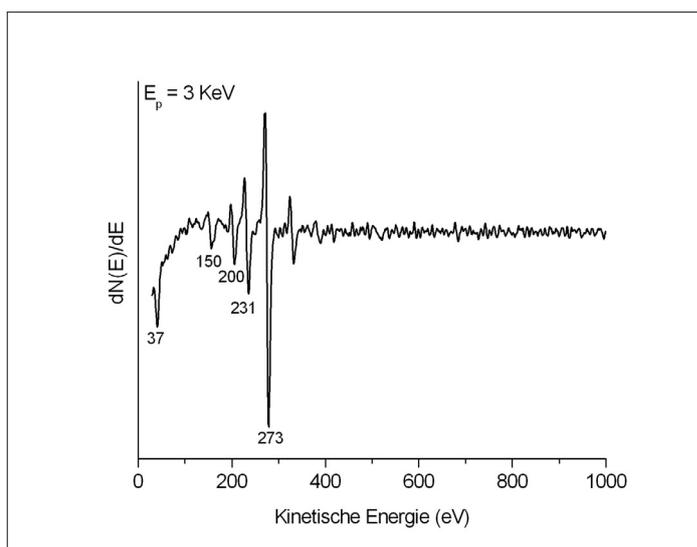


Abbildung 4.4: Auger-Spektrum der sauberen Ru(0001)-Oberfläche

Die Abb. 4.4 stellt das mit dem AES-Instrument aufgenommene Auger-Spektrum der sauberen Ru(0001)-Oberfläche dar. Die Ru-Übergänge bei 37, 150, 200 eV und 231 eV sind deutlich und gut aufgelöst. Der Auger-Peak bei 273 eV wird durch den Kohlenstoff hervorgerufen [13, 58, 84, 85].

4.2.3 Charakterisierung mit STM

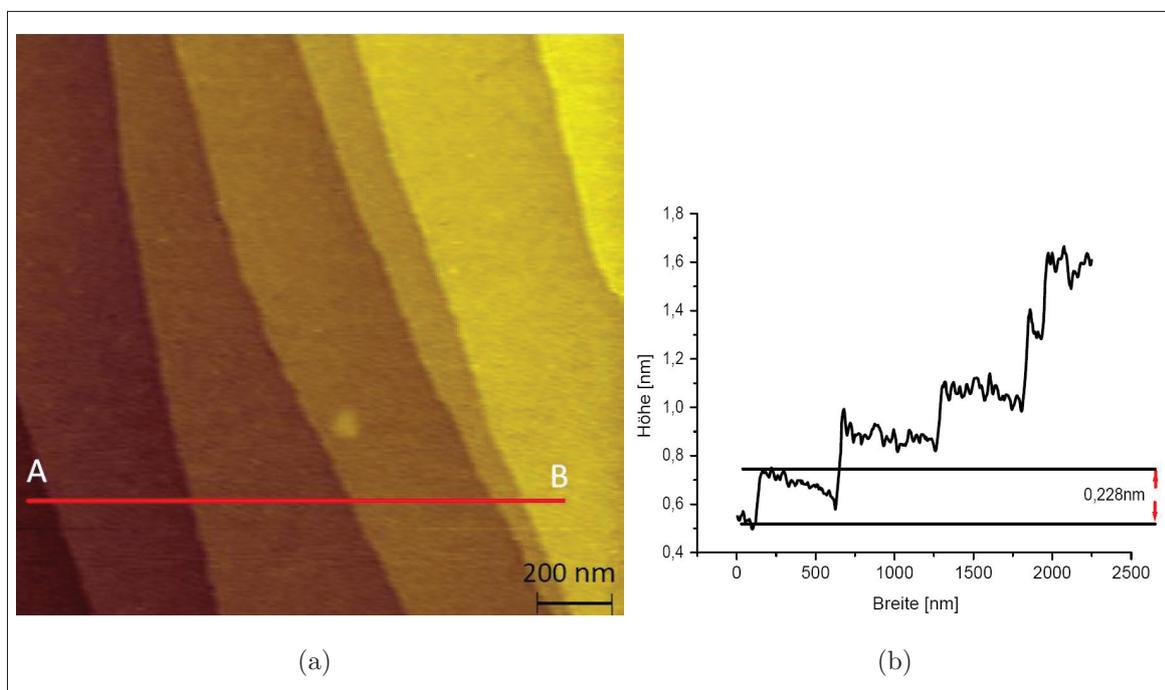


Abbildung 4.5: STM-Aufnahme der Ru(0001)-Oberfläche ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$, $I_T = 3,12 \text{ nA}$, $U_T = 0,350 \text{ V}$) mit breiten Terrassen, die durch einatomige Stufen getrennt sind.

Abbildung 4.5 zeigt links eine $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ STM Aufnahme und rechts Linienprofile der Topographie entlang der Linie (AB) der sauberen Ruthenium(0001)-Oberfläche. Die Terrassen sind durch monoatomare Stufen mit einer Höhe von ca. 2.28 \AA getrennt. Die STM-Aufnahmen des so präparierten Rutheniumeinkristalls zeigen eine saubere, atomar glatte Oberfläche.

4.2.4 Charakterisierung mit XPS

Die Auswertung und das Anfitten der Spektren und somit auch die Entfaltung der Peaks wird mit der Software KolXPD durchgeführt. Mit Hilfe der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie lässt sich die Sauberkeit der Ru(0001)-Oberfläche nochmals nachweisen. In der Abbildung 4.6 sind die XP-Spektren der reinen Ruthenium(0001)-Oberfläche zu sehen. Abbildung 4.6 zeigt ein Übersichtsspektrum über den gesamten Energiebereich der Bindungsenergien von 0 bis 1000 eV. Durch Vergleich mit der Literatur [86] lassen sich die einzelnen Signale den verschiedenen Elektronenniveaus zuordnen. Zusätzlich zu Rutheniumorbitalen sind weitere Signale bei 412, 394, 231 und 228 eV zu erkennen. Diese vier Peaks entsprechen dem $3p_{1/2}$ -, $3p_{3/2}$ -, $3d_{3/2}$ - und dem $3d_{5/2}$ - Orbitalen des Molybdäns. Da der Röntgenstrahl schräg auf die Probe auftrifft, wird der Molybdänhalter, der den Einkristall in der Mitte des Probenhalters festhält, ebenfalls gescannt bzw. detektiert. Da diese vier Peaks jedoch die stärksten Signale des Molybdäns sind, werden weitere Orbitale dieses Elementes durch Rauschen überlagert. Mehr Signale sind in den XP-Spektren nicht zu erkennen, was wiederum auf die Sauberkeit der Probenoberfläche schließen lässt. Alle Spektren wurden mit Aluminium K_{α} -Strahlung (1486,6 eV) aufgenommen. Durch die Erhöhung der Anzahl des Scans, die sich dann zum endgültigen Spektrum aufaddieren, werden die einzelnen Signale noch besser aufgelöst. Dies ist in der Abbildung 4.6 dargestellt.

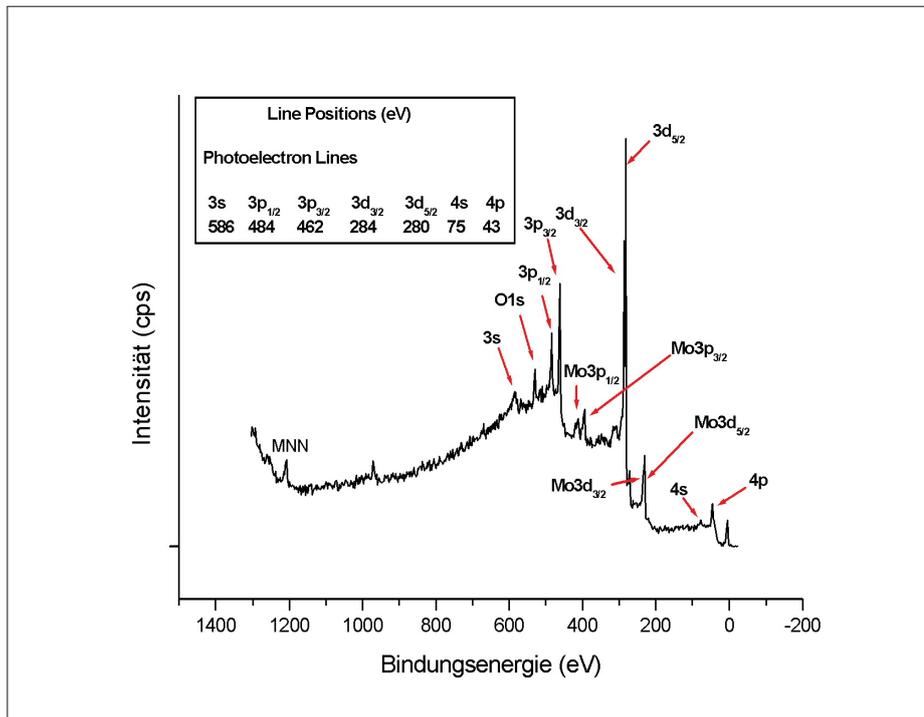


Abbildung 4.6: XPS-Übersichtsspektrum der reinen Ruthenium(0001)-Oberfläche

4.3 CeO₂(111)-Film / Ru(0001)

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse zum adsorbat-modifizierten Wachstum von ultradünnen Cerdioxid-Filmen mit Schichtdicken von wenigen Nanometern vorgestellt. Zur Untersuchungen der Cer-Schichten kamen hauptsächlich Rastertunnelmikroskopie (STM), Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED), X-Ray Photoelektronenspektroskopie (XPS), Augerelektronenspektroskopie (AES) und Thermischen Desorptionsspektroskopie (TDS) zum Einsatz. Die Herstellung der Ceroxidschichten hat am Institut für Experimentelle Physik der Universität Düsseldorf und am Institut für Oberflächenphysik in Prag stattgefunden. Bevor das Substrat bedampft werden kann, wird dieses zuerst, wie in Abschnitt 4.1 beschrieben, gereinigt. Wird der Erfolg dieser Reinigung anhand von STM, XPS

und LEED Messungen verifiziert, so kann anschließend damit begonnen werden, Cer aufzudampfen. Nach der Probenpräparation wurde das epitaktische Wachstum der Ceroxid-Filmen auf Ru(0001) durch das Elektronenstrahlverdampfen von Cer in einem Sauerstoffhintergrunddruck von 10^{-6} mbar bei Raumtemperatur realisiert. Hierfür wurden verschiedene Mengen an Cer mit einer Aufdampftrate von 1 Monolage (ML) pro 10 Minuten bei 300 K auf der Ru(0001)-Oberfläche aufgedampft. Die Schichtdicken betragen hier zwischen $3,1\text{\AA}$ (~ 1 ML) und 22\AA (~ 7 ML). Die Höhe der Monolage Ceroxid wird hier als die Schichtdicke einer O-Ce-O $\text{CeO}_2(111)$ -Trilage der Fluorit-Struktur definiert und entspricht damit etwa $3,12\text{\AA}$.

4.3.1 Bedeckungsgrad $\Theta = 1$ ML

Abbildungen 4.7 und 4.8 stellen eine gewachsene 1 ML $\text{CeO}_2(111)$ Dünnschicht auf Ru(0001) bei Raumtemperatur und in einem Sauerstoffpartialdruck von 10^{-6} mbar dar. Nach Präparation des Filmes zeigt die Probe im STM, dass sehr große Bereiche von unbedeckten Ru(0001)-Oberflächen vorhanden sind. Die Ceroxide wachsen in mehrlagigen flachen Inseln. Diese sind goldbraun dargestellt. Auf einigen Inseln wird Inselwachstum in zweiter bis vierter Lage beobachtet (siehe Profil). Das generelle Filmwachstum ist dreidimensional und entspricht dem Volmer-Weber-Wachstum. Der Film benetzt nicht die komplette Ru(0001)-Oberfläche, sondern es bilden sich einzelne flache CeO_2 -Inseln mit einer Größe von einigen 50 nm auf dem Substrat. Es wird vermutet, dass man für den Aufbau des CeO_2 -Films mehr Cer benötigt oder die Probentemperatur zu niedrig war. Eigentlich ist das schichtweise Wachstum nahe am Gleichgewicht erwünscht, so dass die freien Oberflächenenergien von Substrat, Schicht und Grenzfläche der Young'schen Gleichung folgen:

$$\gamma_{\text{Ru}(0001)} - \gamma_{\text{Grenz}} = \gamma_{\text{Ce}} \cos \theta \quad (44)$$

wobei θ der Randwinkel ist. Für flüssiges Cer bei $T=1083$ K (Schmelzpunkt 1071 K) wird ein Wert von $\gamma_{\text{Ce}} = 0.74\text{J/m}^2$ berichtet [20]. Ruthenium besitzt eine sehr hohe Oberflächenenergie von $\gamma_{\text{Ru}} = 2.93\text{ J/m}^2$. Bei einem Randwinkel $0 < \theta < 90^\circ$

ergibt sich somit eine Grenzflächenenergie $2.19 < \gamma_{Grenz} < 2.93$. Dieses Ergebnis entspricht dem Bauer-Kriterium für dreidimensionales Inselwachstum (Volmer-Weber-Wachstum)[20, 70, 87]. Dieser Modus tritt auf, wenn die anziehenden Kräfte zwischen den Adatomen stärker sind als die wirkenden Kräfte zwischen Adatom und Substrat. U. Berner hat das Wachstum von Cer auf Pt(111) mittels STM untersucht [20] und festgestellt, dass das Wachstum auch dem Modus folgt.

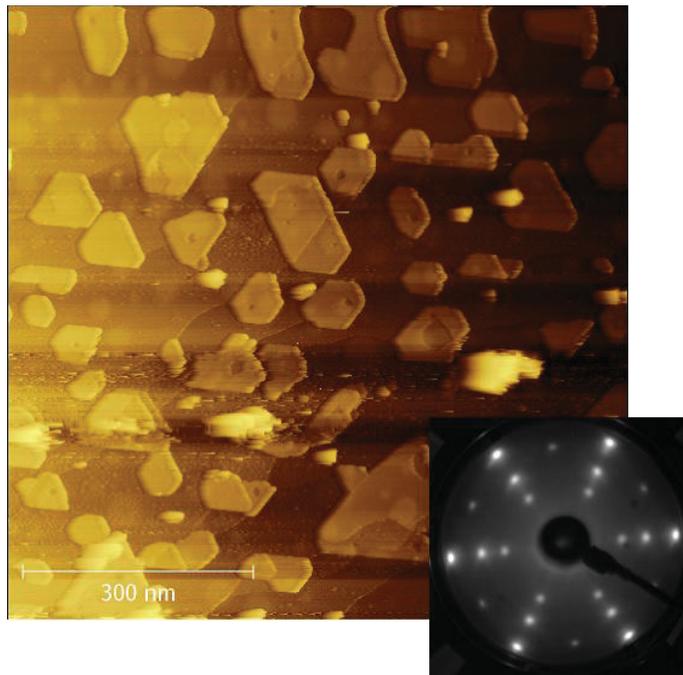


Abbildung 4.7: Die Morphologie einer 1 ML-Ceroxiddünnschicht bei $T = 300\text{K}$ ($800 \times 800 \text{ nm}^2$, $U_T = 2,4 \text{ V}$, $I_T = 0,39 \text{ nA}$. Das Bild unten rechts zeigt die LEED-Aufnahme bei einer $E_{el} = 52\text{eV}$)

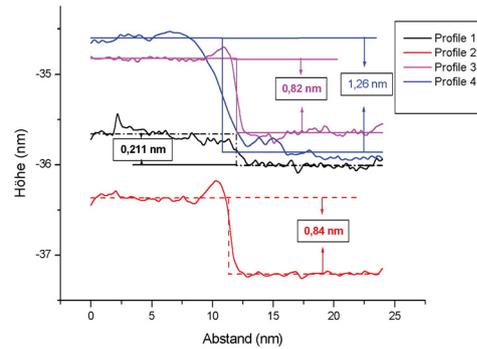
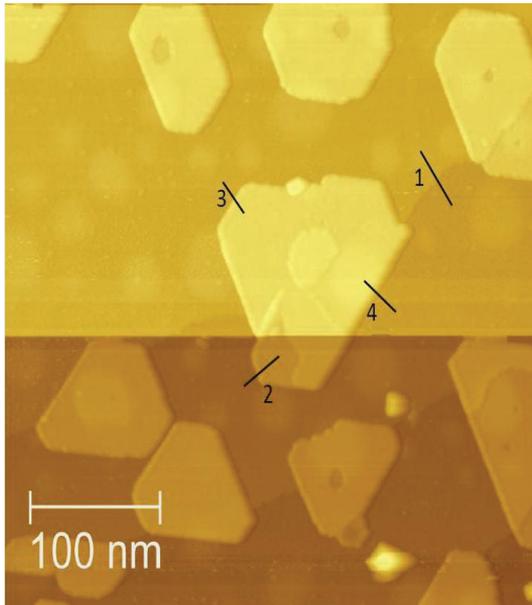
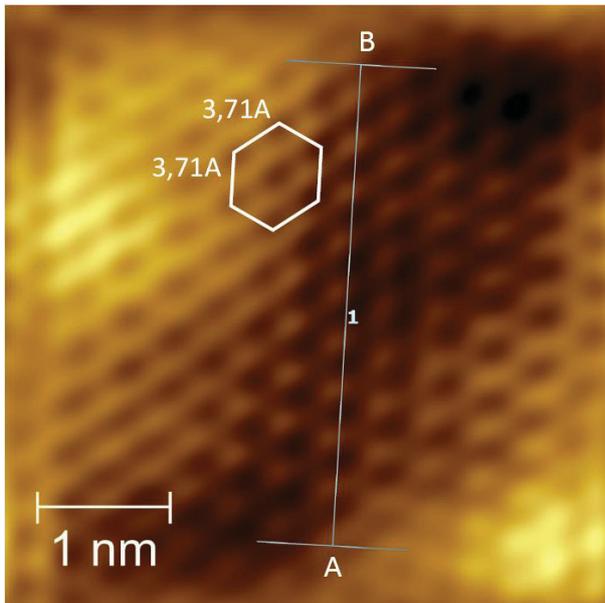


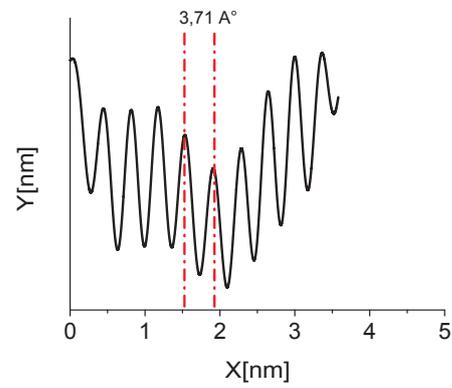
Abbildung 4.8: Die Morphologie einer 1 ML-Ceroxiddünnschicht bei $T = 300\text{K}$ ($400 \times 400 \text{ nm}^2$, $U_T = 2,49 \text{ V}$, $I_T = 0,36 \text{ nA}$) und zugehöriges Profil

Die so präparierte Cer-Schicht zeigt auch weitere Reflexionen, die dem RuO_2 zugeordnet sind wie das LEED-Bild in der Abbildung 4.7 zeigt (BE ist ungefähr 281 eV Abbildung 4.10). Die sind durch eine Oxidation von Ru (RuO_2) aufgetreten, wobei die Gitterkonstante bei $a = 3,11 \text{ \AA}$ und $c = 6,38 \text{ \AA}$ liegen [68, 88].

Bei einer höheren Auflösung (siehe Abbildung 4.9) kann man das Gitter des Ceroxids mit einer Gitterkonstanten von $3,71 \text{ \AA}$ erkennen.



(a)



(b)

Abbildung 4.9: a) $U_T = -1.39$ V, $I_T = 0.06$ nA, $44\text{\AA} \times 44\text{\AA}$; eingezeichnet ist auch die Elementarzelle des Ceroxidgitters, b) Linienprofil durch Abbildung 4.9(a) entlang AB

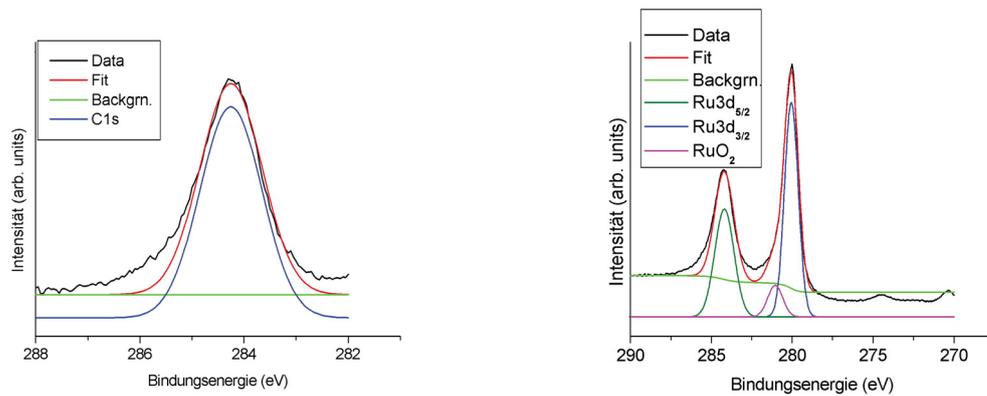


Abbildung 4.10: XPS-Spektren von C1s und Ru3d nach der Präparation (Anregung mit $\text{Al } K_\alpha$)

Da es bei isolierenden Substraten häufig zu Aufladungseffekten in der Probe kommt, entsteht während der Messung ein zusätzliches Potential im Festkörper,

durch das sich die Bindungsenergie der Orbitale verschiebt. Die Aufladungseffekte rühren daher, dass die während einer Messung entstehenden Löcher in den Orbitalen nicht durch weitere Elektronen der Probe ausgeglichen werden können. Hierbei wird davon ausgegangen, dass die Aufladung der Probe die Bindungsenergien aller Orbitale in gleichem Maße verschiebt. Um diesen Effekt auszugleichen, muss das Spektrum zuerst kalibriert werden, indem der Bindungsenergie eines Orbitals des untersuchten Materials sein Literaturwert zugeordnet wird. In Rahmen dieser Arbeit wurde dazu der C 1s-Peak mit $E_B = 284,3$ eV (Siehe Abbildung 4.10) bei XPS-Messungen als Kalibrierung benutzt. Anschließend muss der inelastische Untergrund entfernt werden, um das Primärspektrum zu erhalten. Die Abbildung 4.11 stellt die Ce3d-Spektren der 1 ML vollständig bei 1000 K und in einem Sauerstoffumgebungsdruck von 10^{-6} mbar oxidierten Ceroxidfilm auf der Ru(0001)-Oberfläche dar. Figur 4.11 zeigt das Ce3d_{3/2,5/2} Spektrum, bezogen auf den CeO₂ Anteil. Dies ist zusammengesetzt aus zwei Multipletts (u und v), die auf die Spin-Bahn Aufspaltung der 3d_{5/2} und 3d_{3/2} Kernlöcher (core holes) zurückzuführen sind. Die Spin-Orbit-Aufspaltung liegt bei ca. 18,5 eV und das Intensitätsverhältnis $I_{3d_{5/2}}/I_{3d_{3/2}}$ beträgt 1,5.

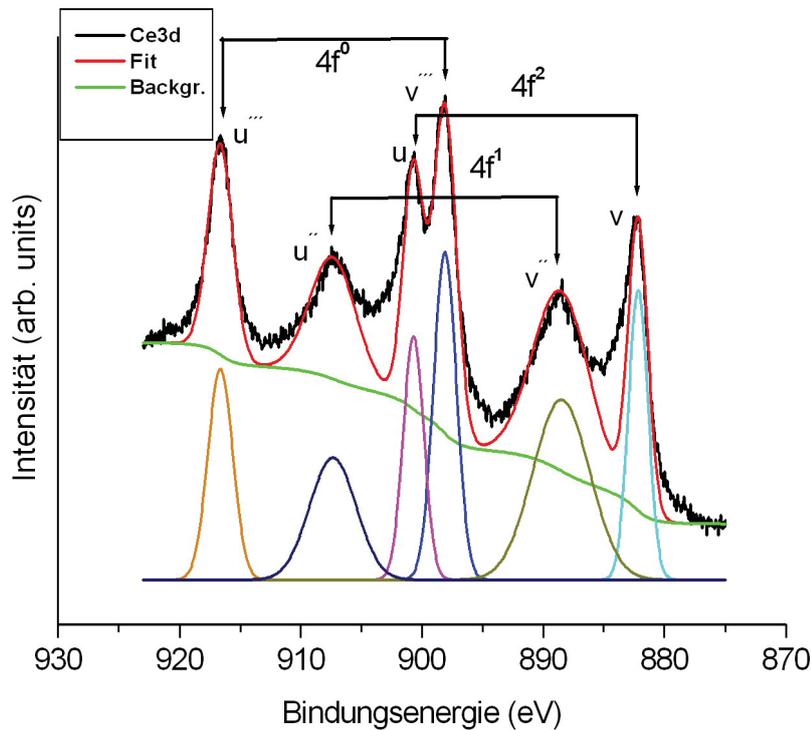


Abbildung 4.11: Ce3d-XPS-Spektren von einem ML ultradünnen Ceroxid-Film bei 300 K und einem Sauerstoffhintergrunddruck von $p_{o_2} = 10^{-6}$ mbar gemessen bei einer Photonenenergie von 1486 eV

Jede Spin-Bahn-Komponente des Ce3d-XPS Spektrums wird bestimmt durch drei Merkmale. Aus dem Ce3d_{3/2,5/2} (CeO₂) Spektrum können sechs Peaks erkannt werden, was der Anzahl der Paare der Spin-Bahn Dubletts (4f⁰, 4f¹ und 4f²) entspricht. Das stimmt gut mit Ergebnissen anderer Autoren überein [26, 33, 37, 89, 90, 91]. Die Ce3d-Peaks sind die Folge der Anfangs- und Endkonfiguration der Ce4f in Kombination mit der Spin-Bahn-Spaltung.

Die Entfaltung der Ce3d ergibt sich auch als Folge der Hybridisierung zwischen den unbesetzten Ce4f- und den besetzten O2p-Orbitalen [92]. Die Peaks der höchsten Bindungsenergie, u''' und v''' sind das Resultat eines Endzustandes der Konfiguration Ce3d⁹4f⁰O2p⁶ und liegen hauptsächlich in den Bereichen 916,65 und 898,1 eV. Der Spitzenwert u''' , zugehörig zum Ce3d_{3/2}, ist ein charakteristisches

Indiz für das Vorhandensein von vierwertigen Ce (Ce^{4+} Ionen) Anteilen. Die geringsten Bindungsenergiezustände u, v, u'', v'' , die bei Energien von ca. 900.1, 882.1, 907.3, und 888.5 eV liegen, resultieren aus den Endzuständen $\text{Ce}3\text{d}^94\text{f}^2\text{O}2\text{p}^4$ und $\text{Ce}3\text{d}^94\text{f}^1\text{O}2\text{p}^5$. Für die Cer-IV-Oxide konnte von anderen Autoren bereits gezeigt werden, dass die Spitzenwerte mehr aus Energieerträgen (shake-down) zustande kommen als von Energieverlusten (shake-up) [93].

Ion	Anfangskonfiguration	Endkonfiguration	Energiebereich
Ce^{3+}	$3\text{d}^{10}4\text{f}^1$	$v^0, u^0 : 3\text{d}^9\text{O}2\text{p}^54\text{f}^2$	880.2 - 896.34 eV
	$3\text{d}^{10}4\text{f}^1$	$v', u' : 3\text{d}^9\text{O}2\text{p}^64\text{f}^1$	886.2 - 903,72 eV
Ce^{4+}	$3\text{d}^{10}4\text{f}^0$	$v, u : 3\text{d}^9\text{O}2\text{p}^44\text{f}^2$	882.1 - 900.7 eV
	$3\text{d}^{10}4\text{f}^0$	$v'', u'' : 3\text{d}^9\text{O}2\text{p}^54\text{f}^1$	888.5 - 907.35 eV
	$3\text{d}^{10}4\text{f}^0$	$v''', u''' : 3\text{d}^9\text{O}2\text{p}^64\text{f}^0$	898.1 - 916.65 eV

Tabelle 2: Elektronenkonfiguration der Anfangs- und Endzustände des Photoelektronenprozesses sowie die Signalbezeichnungen aus der Abbildung 4.11 und aus [26]

Die in Tabelle 2 angegebenen Bindungsenergien für die einzelnen spektroskopischen Übergänge in den Ce3d-XP-Spektren stimmen gut mit Ergebnissen aus der Literatur für reine Ceroxide überein. Die Werte von Schierbaum [26] sind etwa 100 meV kleiner, solche von Eric Bêche [89] ungefähr 200 meV größer als die hier angegebenen. Im Allgemeinen bestehen die Ce3d Spektren aber aus Anteilen von Ce^{4+} - und Ce^{3+} -Zuständen. Tatsächlich erfordert bei einem Ceroxid der Zusammensetzung CeO_{2-x} die Bestimmung des Anteils an Ce^{3+} eine volle Entfaltung des XP-Spektrums in sämtliche zehn Zustände, x kann dann wie folgt bestimmt werden [26].

$$x = \frac{1}{2} \frac{v^0 + u^0 + v' + u'}{\sum v + u} \quad (45)$$

In diesem Präparationsverfahren des Ceroxides liegt das Verhältnis bei ca. 0.022, dh. 2,2% des Cers liegt als Ce^{3+} vor. Aus dem XPS-Spektrum lässt sich schließen, dass

ein vollständiger, epitaktischer $\text{CeO}_2(111)$ -Dünnsfilm mit einer Dicke von ungefähr 1 ML bei den oben genannten Präparationsbedingungen gewachsen ist. Die Tatsache, dass die Übergänge $4f^2$ und $4f^0$ intensiver sind als $4f^1$, bedeutet, dass für eine solche Präparation CeO_2 überwiegt [29, 33, 92, 93]. Hirschauer et al. konnten in XPS-Untersuchungen zeigen [94], dass während des Ceroxid-Wachstums der Oxidationszustand von Cer unter identischen Wachstumsparametern von der Schichtdicke abhängt. Für Schichtdicken im Ångström-Bereich liegt der Ce^{3+} -Oxidationszustand vor. Mit steigender Schichtdicke können beide Oxidationszustände Ce^{3+} und Ce^{4+} nachgewiesen werden, bis bei Filmen mit einer Schichtdicke von mehreren Nanometern fast ausschließlich der Ce^{4+} -Oxidationszustand vorherrscht [94, 95, 96]. Dies haben wir auch in dieser Arbeit und aus [91] bestätigt, indem wir die Peaks von O1s von unterschiedlichen Schichtdicken verglichen haben (siehe Tabelle 3).

$\Theta_{\text{CeO}_{2-x}/\text{XPS}}$ [ML]	Ce^{3+} -Anteil in %
1	13,5
2	12,8
4	4,5
7	4,3

Tabelle 3: Ce^{3+} -Anteil bei unterschiedlichen CeO_{2-x} -Bedeckungen

Nach der Analyse der O1s-Spektren von den Schichten (1ML, 2ML, 4ML, 7ML) (siehe Abbildung 4.12) lässt sich schnell erkennen, dass die Spektren zusätzliche kleine Komponenten ($\text{BE} = 531,45 \text{ eV}$) in höheren Bindungsenergie zeigen. Skoda et al. [90] haben einen Ceroxidfilm auf Cu(111) bei 523K präpariert und den Peak O1s mittels XPS untersucht. Sie haben festgestellt, dass der kleine Peak dem mit Ce^{3+} gebundenen Sauerstoff (Ce_2O_3) zuzuordnen ist, während der Peak bei ca. $\text{BE} = 529,5 \text{ eV}$ zu CeO_2 gehört. Diese Feststellung von Skoda et al. untermauert die Beobachtung von Hirschauer et al. [94] sowie unsere Messung.

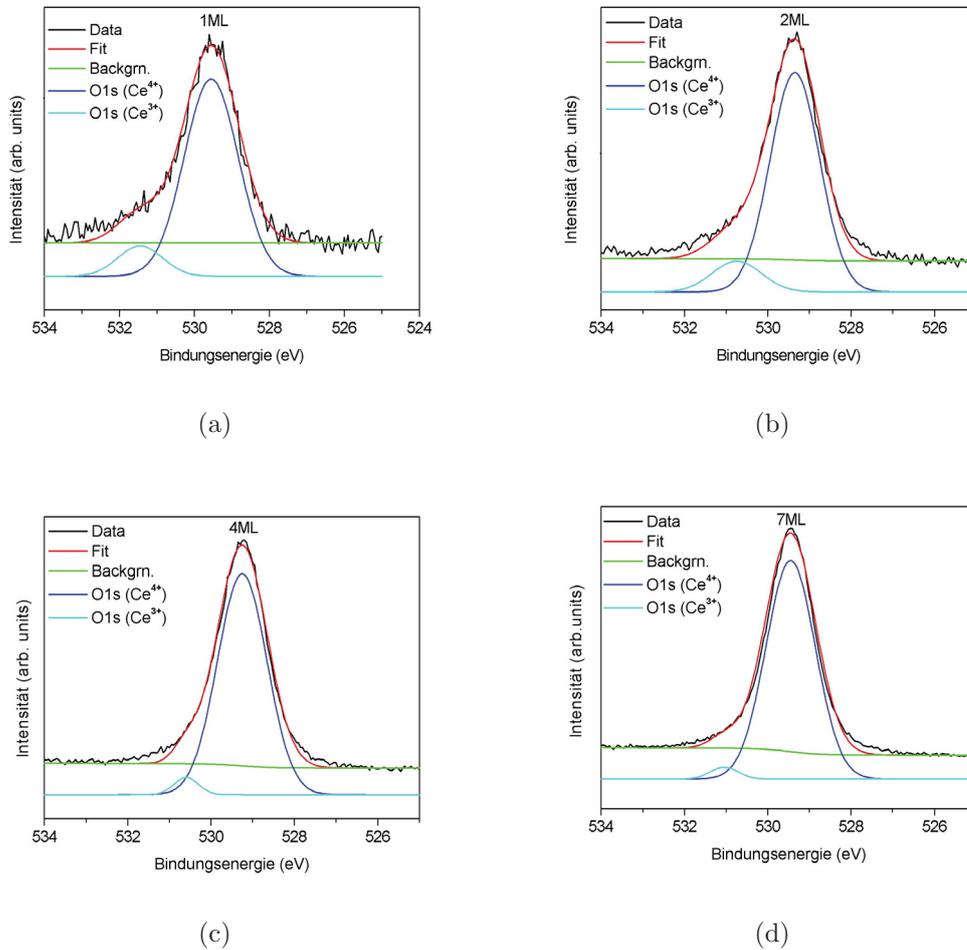


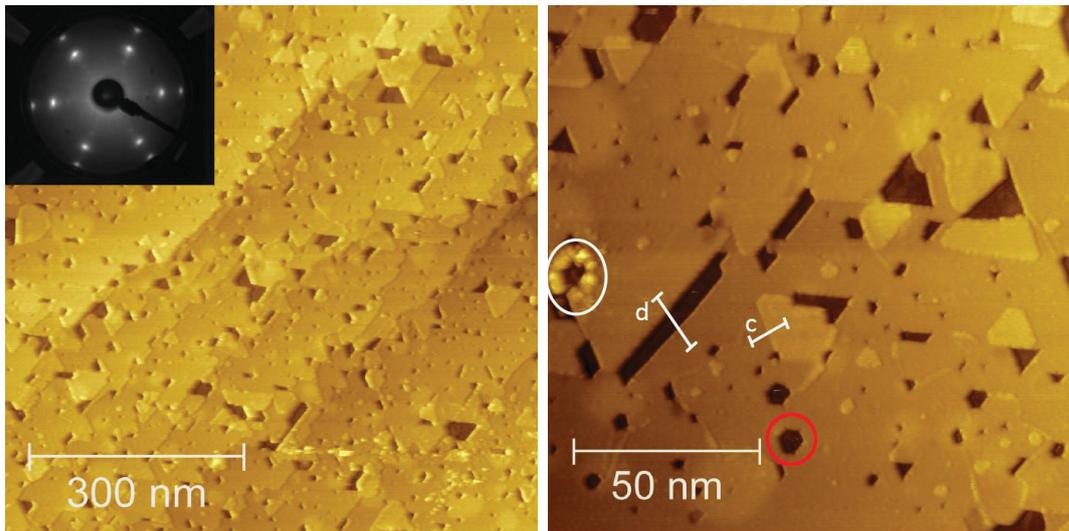
Abbildung 4.12: O1s-XPS-Spektren von unterschiedlichen Schichtdicken (Anregung mit Al K_{α})

4.3.2 Bedeckungsgrad $\Theta = 2$ ML

Für metallische Cer-Schichten und metallisches Cer sind bisher keine Untersuchungen zu katalytischen Eigenschaften und der Wechselwirkung von Molekülen mit diesen Filmen bekannt. Es wurde in diesem Abschnitt eine geschlossene Cer-oxidschicht auf Ru(0001) hergestellt, um die Wechselwirkung organischer Moleküle wie Kohlenmonoxid und Wasser bei Adsorptionsexperimenten untersuchen zu können. Ceroxidfilme wurden auf Pt(111)[20, 21, 26, 27], Rh(111)[28], ZrO₂(111)[29], Cu(111)[30, 31, 32, 33], Pd(111)[34], Ni(111)[35], Si(111)[94] und Ru(0001)[36, 37]

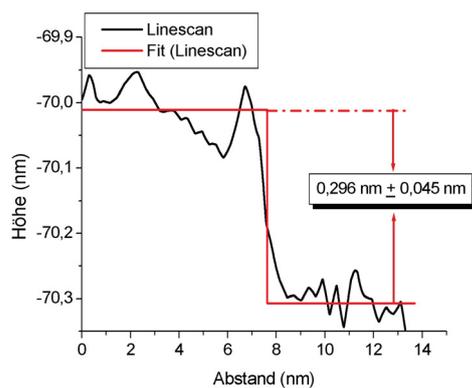
präpariert. Das anspruchsvollere Wachsen kristalliner $\text{CeO}_2(111)$ -Filme ist auf den Substraten $\text{Pt}(111)$ [20, 26], $\text{Ru}(111)$ [28], $\text{Rh}(111)$ [28], $\text{Cu}(111)$ [33] gelungen. Cherradi [33] präparierte ein dünnes Schichtceroxid auf $\text{Cu}(111)$ und fand, dass der Film inhomogen auf dem Substrat wächst. Mullins et al. stellte eine Präparationsmethode für $\text{CeO}_2(111)$ -Schichten auf $\text{Ru}(0001)$ vor. Es zeigte sich, dass die Präparation nicht zuverlässig reproduzierbar ist und Filme zum Teil nur kleine Terrassen und tiefe Löcher aufweisen [35, 37]. Berner stellte durch Oxidation und Reduktion der Metalllegierung Pt_5Ce bei 1000K ein gut geordnetes CeO_2 her und hat festgestellt, dass der Film nicht das ganze Substrat bedeckt [20].

Eine Ursache für das schlechte Lagenwachstum liegt in dem großen Unterschied (44%) zwischen der Gitterkonstanten von $\text{CeO}_2(111)$ (3,9 Å) und $\text{Ru}(0001)$ (2,7 Å). LEED-Beugungsbilder solcher Proben zeigen gut geordnete CeO_{2-x} -Oberflächen mit einer $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ -Überstruktur bezogen auf die 1×1 -Reflexe des $\text{Ru}(0001)$ -Substrats (siehe Abb. 4.13). Ceroxid versucht, die Grenzfläche zwischen sich und dem Rutheniumsubstrat so gering wie möglich zu halten und wächst dreidimensional im sogenannten Volmer-Weber-Wachstum [37]. Die Ceroxidfilme wurden in einem Sauerstoffhintergrunddruck von $p_{\text{O}_2} = 10^{-6}$ mbar bei Raumtemperatur präpariert. Hier werden die STM-Bilder sowie XPS-Spektren von 2 ML-Ceroxid vorgestellt und diskutiert. Der resultierende Film ist in Abbildung 4.13 als Übersicht und im Detail gezeigt.

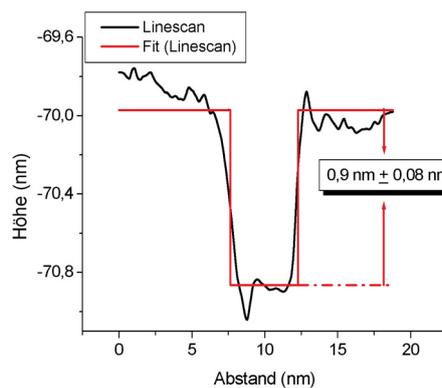


(a)

(b)



(c)



(d)

Abbildung 4.13: Die Morphologie einer 2 ML-Ceroxid dünnschicht bei $T = 300 \text{ K}$ (links $751 \times 751 \text{ nm}^2$, rechts $300 \times 300 \text{ nm}^2$, $U_T = -2,59 \text{ V}$, $I_T = 0,58 \text{ nA}$)

Der 2 ML dicke CeO_2 -Film zeigt eine fast vollständige Bedeckung des Substrates und nur an kleinen Stellen ist dieses sichtbar. In der Detailabbildung ist in Profil c eine Stufe einer Insel gemessen worden, die ungefähr eine CeO_2 -Einfachstufe entspricht. In Profil d sind Vertiefungen zu sehen, die zu einer Dreifachstufe von CeO_2 korrelieren. Der runde Defekt (weißer Kreis), der in der Abbildung sichtbar ist, ist eine Folge einer Berührung der STM-Spitze mit der Oberfläche, um auf einer Seite

die Auflösung der Spitze zu erhöhen und auf einer anderen die Verschmutzung an der STM-Spitze abzulösen. Der Film zeigt auch Drei- sowie Sechsecke-Löcher (roter Kreis), die auf eine hexagonale Struktur des Ceroxides hinweisen. Bemerkenswert sind die dreieckförmigen Inseln mit einer Höhe von ungefähr 3\AA , bei denen drei Kanten ähnlich lang und die jeweils gegenüberliegenden Kanten (siehe Abbildung 4.14) kürzer sind. Sie haben folglich die Form abgestumpfter gleichseitiger Dreiecke und sind um 180° gedreht.

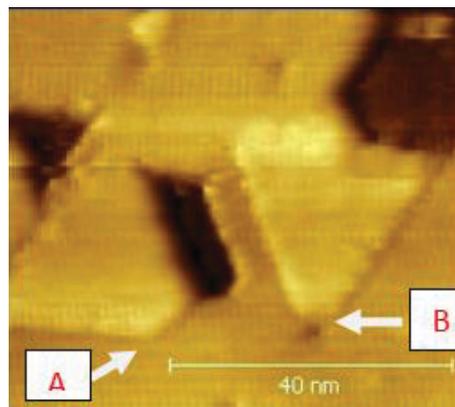


Abbildung 4.14: Vergrößerter Bereich aus der Abbildung 4.13

In Abbildung 4.15 ist ein Strukturmodell einer Insel auf der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche dargestellt. Die Seitenansicht offenbart die verschiedene Strukturen der gegenüberliegenden Kanten aus [37]. Die langen (110)-Kanten und die kurzen (100)-Kanten sind unterschiedlich aufgebaut. Infolgedessen könnte durch unterschiedliche Koordination der Ceratome deren Oxidationszustand verschieden sein. Es ist auch möglich, dass an der (110)-Kante Sauerstoffdefektstellen leichter zu erzeugen sind [37]. An der (110)-Kante sind die Ceratome nur mit 6 Sauerstoffnachbaratomen verbunden, während auf der Terrasse über 7 Sauerstoffnachbaratome zur Verfügung stehen. Die Ceratome der (110)-Kante könnten im Gegensatz zu denen der (100)-Kante den Oxidationszustand 3^+ einnehmen. Berechnungen zeigen, dass an (110)-Oberflächen Sauerstoffdefekte sehr wahrscheinlich sind und eine entscheidende Rolle für die CO-Oxidation spielen können [37, 97].

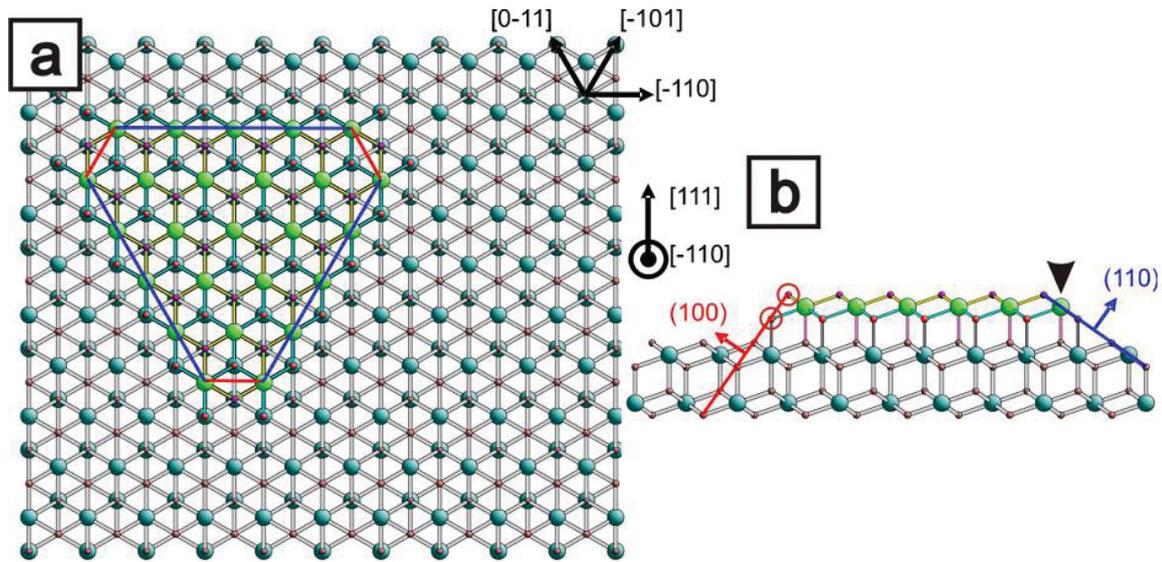


Abbildung 4.15: Inselstrukturmodell auf $\text{CeO}_2(111)$: grüne bzw. türkise Kugeln stellen Ceratome der Insel bzw. der Unterlage dar. Kleine rosa, rote bzw. lila Kugeln symbolisieren Sauerstoffatome der Unterlage, der zweiten Sauerstofflage der Insel bzw. der obersten Sauerstofflage der Insel. Rote bzw. blaue Linien markieren (100)-Kanten bzw. (110)-Kanten; (a) Aufsicht; (b) Seitenansicht: Die roten Kreise heben eventuell nicht vorhandene Sauerstoffatome hervor. Der Pfeil zeigt auf ein Ceratom mit nur 6 Nachbar-Sauerstoffatomen [37]

Abbildung 4.16 zeigt ein typisches XPS-Spektrum eines $\text{CeO}_{2-x}/\text{Ru}(0001)$ -Schichtsystems. Das Spektrum entspricht den in der Literatur publizierten Spektren für stöchiometrisches CeO_2 [26, 37, 39, 51, 52, 74, 89]. Die einzelnen Linien im Spektrum sind den Elementen Cer, Ruthenium und Sauerstoff zuzuordnen.

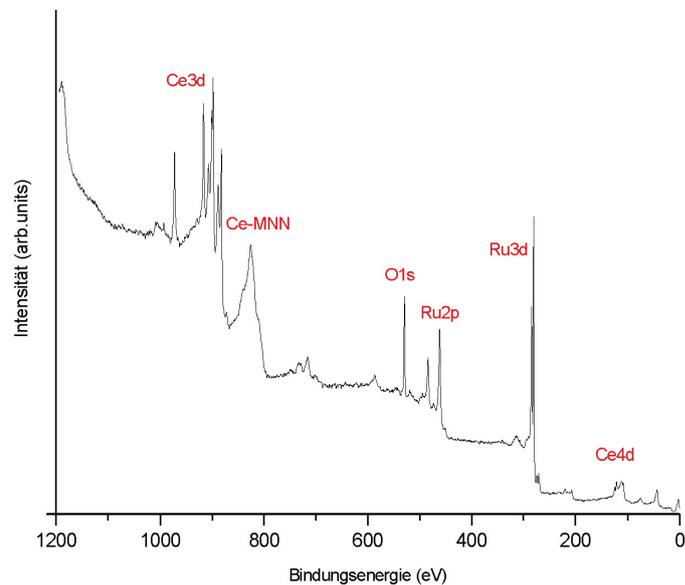


Abbildung 4.16: XPS-Spektrum eines 2 ML dicken Ceroxidfilms auf der Ru(0001)-Oberfläche

4.3.3 Bedeckungsgrad $\Theta = 4$ ML

Die Raumtemperatur-Belegung der Ru(0001)-Oberfläche mit 4 ML Ceroxid führt offensichtlich zur Ausbildung einer vollständig mit Ceroxid benetzten Ru-Oberfläche (siehe Abb. 4.17). Man kann annehmen, dass die Oberflächendiffusion von Ceroxid bei 300 K ausreichend ist, um vollständige Koaleszenz des Filmes zu ermöglichen. Bei diesem Bedeckungsgrad kommt es zur Ausbildung einer labyrinthartigen Struktur, die aus voneinander getrennten Inseln aufgebaut ist und eine Höhe von ca. 3\AA hat. Auf diesen Inseln sind auch helle granulare Teilchen zu erkennen. Man könnte annehmen, dass die Helligkeit daraus folgert, dass beim Anlegen von negativen Biasspannungen an den CeO_2 -Film Elektronen hauptsächlich von den besetzten $\text{O}2p^6$ -Orbitalen des Oxides in die Spitze tunneln, also dass Sauerstoffionen abgebildet werden [20, 37].

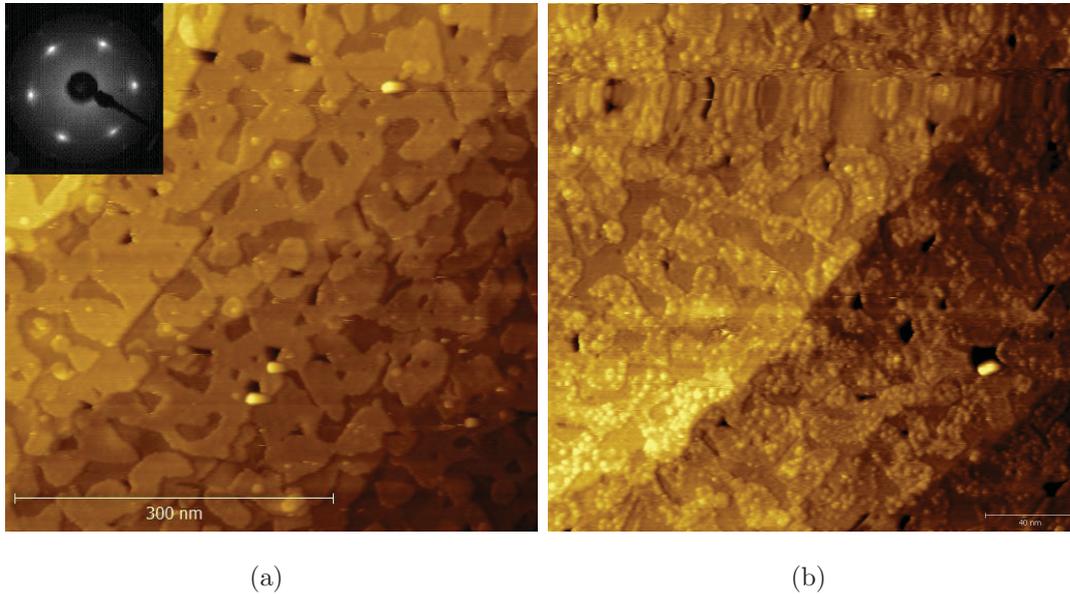


Abbildung 4.17: Die Morphologie einer 4 ML-Cerioxid dünnschicht bei $T = 300 \text{ K}$
 (links: $501 \times 501 \text{ nm}^2$, rechts: $230 \times 230 \text{ nm}^2$) $U_T = -2,59 \text{ V}$, $I_T = 0,51 \text{ nA}$

4.3.4 Schichtdickenbestimmung mit XPS

Mit Hilfe der XPS besteht die Möglichkeit der Bestimmung der Schichtdicke für hinreichend dünne aufgedampfte Schichten oder von Oxidfilmen. Die Photoelektronen aus dem Substrat müssen einen zusätzlichen Weg durch die $\text{CeO}_2(111)$ -Schicht der Dicke d zum Analysator zurücklegen. Dabei nimmt ihre Zahl exponentiell ab. Wenn beide Messungen unter gleichen Bedingungen durchgeführt werden, ergibt sich bei Normalemission die Schichtdicke d aus dem Lambert-Beerschen Gesetz:

$$d = \ln(I_0/I_f) \lambda_{\text{CeO}_2} \quad (46)$$

mit λ_{CeO_2} der mittleren freien Weglänge der Photoelektronen im Film.

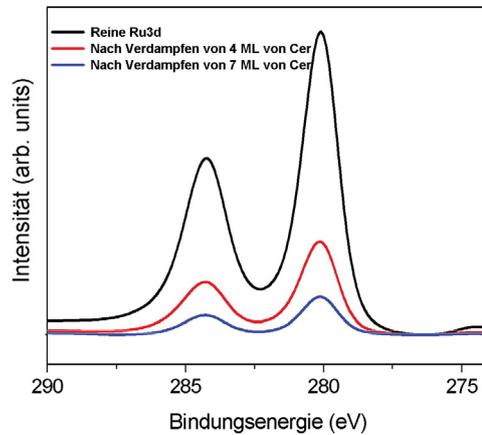


Abbildung 4.18: PE-Spektrum der Ru3d Region vor und nach Cer-Verdampfen

Die experimentellen Daten sind jeweils in verschiedenen Farben dargestellt und die Schichtdicke wächst von oben nach unten an. Nach dem Verdampfen ist eine deutliche Schwächung der Ru3d-Signale zu beobachten. Berechnet man hier die Schichtdicken, findet man mit $\lambda_{CeO_2} = 11,19 \text{ \AA}$ (Das Lambda kann man durch die Steigung der Funktion $\ln(I_0/I_f)$ rechnen) für die Verdampfungsrate von 4 ML (bzw. 7 ML) eine Dicke von $d(4 \text{ ML}) = 13 \text{ \AA}$ (bzw. $d(7 \text{ ML}) = 22,73 \text{ \AA}$), das entspricht ungefähr 4,15 ML (bzw. 7,26 ML). Mit einer Abweichung von 4% stimmt das Ergebnis mit der Voreinstellung des Verdampfers überein.

4.3.5 Bedeckungsgrad $\Theta = 7 \text{ ML}$

Bei der Herstellung von stöchiometrischen und komplett geschlossenen, glatten $CeO_2(111)$ -Oberflächen ergeben sich im Allgemeinen zwei unterschiedliche Probleme. Zum einen muss die richtige Oxidationstemperatur, die zu einer stöchiometrischen Oxidation führt, gefunden werden und zum anderen ist es oft notwendig, relativ dicke CeO_2 -Filme herzustellen, bis diese Oxidoberflächen komplett geschlossen sind. Für ersteres gilt, dass bei zu hohen Temperaturen eine Reduktion und eine Sauerstofffehlstellenbildung einsetzt, aber bei zu niedrigen Oxidationstemperaturen die Mobilität des Sauerstoffs nicht hoch genug ist, um eine stöchiometrische Oxidation zu erreichen [98]. Hier wurden die Ceroxidfilme in einer Sauerstoffatmo-

sphäre von $p_{o_2} = 10^{-6}$ mbar bei Raumtemperatur hergestellt. Die Evaporationszeit lag bei 70 Min, was einer mittels Schwingquarz ermittelten Aufdampftrate von ca. 7 ML CeO_{2-x} auf der Ru(0001)-Oberfläche entspricht. Danach wurde der Film bei $T = 1000K$ in einer Sauerstoffumgebung von $p_{o_2} = 10^{-6}$ mbar für 10 Min getempert. Bei diesem Bedeckungsgrad wurde ein vollständig bedecktes Substrat erwartet, was aber nicht der Fall war. Die Abbildung 4.19 zeigt das dreidimensionale Filmwachstum. Die Stufenhöhe zwischen dem Substrat und der darauf wachsenden Schicht zeigen häufig Mehrfachstufen mit einer Höhe von $9,36 \text{ \AA}$ (Profil 1) und $9,17 \text{ \AA}$ (Profil 2), was fast dreilagigen Ceroxid entspricht. In manchen Bereichen ist bereits die fünfte Lage $CeO_{2-x}(111)$ gebildet. Das Cer-Angebot von 7 ML bedeckt unvollständig das Substrat, daraus kann man schlussfolgern, dass die Inseln die Tendenz haben, dreidimensional zu wachsen (Volmer-Weber-Wachstum). Es scheint, dass es bei einem hohen Bedeckungsgrad zu einem starken Massentransport von Ceroxid aus der ersten Monolage in die höheren Lagen kommt. Sichtbar sind auch Drei- sowie Sechsecklöcher (Weiße Kreise), die auf eine hexagonale Struktur des Ceroxides hinweisen.

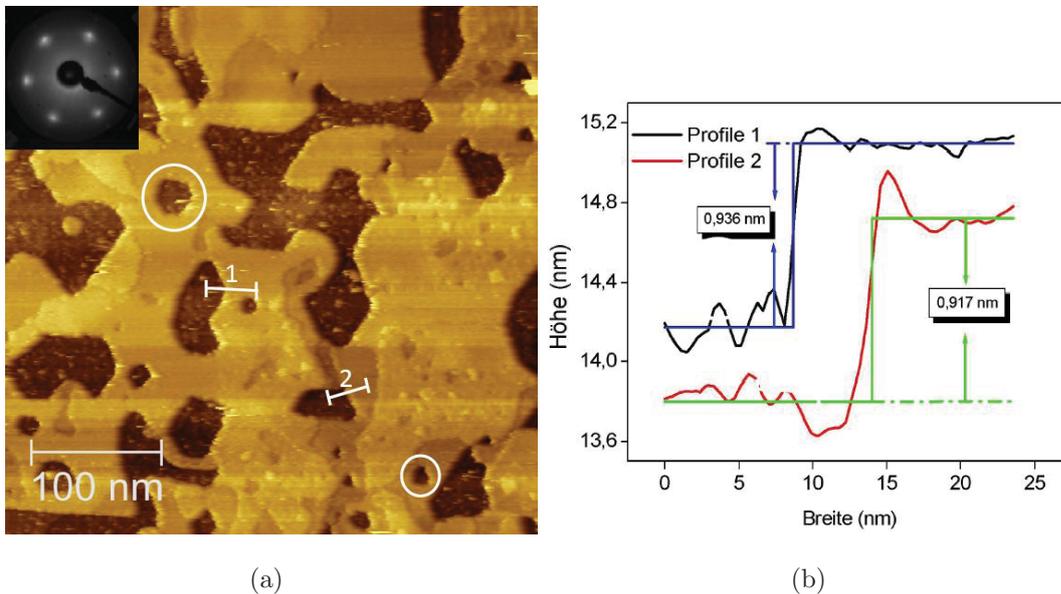


Abbildung 4.19: Die Morphologie einer 7 ML-Ceroxid dünnschicht bei $T = 300 \text{ K}$, $400 \times 400 \text{ nm}^2$, $U_T = -2,3 \text{ V}$, $I_T = 0,55 \text{ nA}$

4.3.6 Pt auf CeO₂

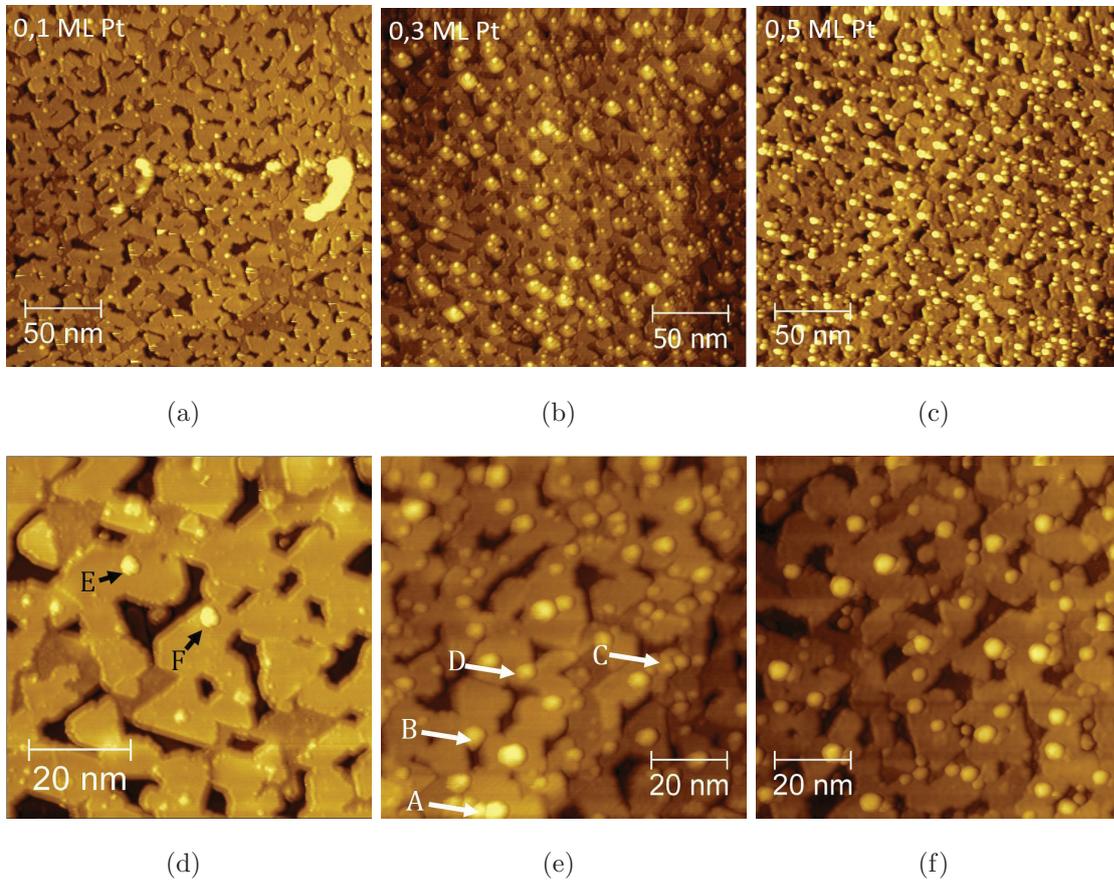


Abbildung 4.20: STM-Bilder von Platin auf einer oxidierten 2ML-Ceroxiddünnschicht bei $T = 300$ K

Nach der Präparation der Probe und deren erfolgreichen Charakterisierung mit den Messmethoden wurde eine 2ML-Ceroxidschicht in einer Sauerstoffatmosphäre von 10^{-6} mbar bei Raumtemperatur hergestellt. Um die Verteilung der Platin-Nanoteilchen zu gewährleisten, wurde die Probe auf 700K geheizt, um Sauerstoffleerstellen zu erzeugen [99]. Anschließend wurde Platin mit einem Elektronenstoß-Verdampfer (0,1, 0,3 und 0,5 ML) unter UHV-Bedingungen bei $T = 300$ K auf CeO₂/Ru(0001) aufgedampft. Der Film bietet verschiedene Unterkoordinatenatomen, die am Rand liegen, welche sich als Nukleationszentren für Pt-Teilchen dar-

stellen [100]. Abbildung 4.20 zeigt, dass die Wechselwirkung stärker am Stufenrand als auf den Terrassen ist, wobei die $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche Sauerstoff terminiert (Aufnahme e : Stellen A, B, C und D). Es gibt wenige auf den Terrassen liegende Pt-Teilchen (Bild (d) Stellen E und F), welche mit den Punktdefekten verbunden sind. Die Gruppe um H.J. Freund (Fritz Haber Institute of the Max Planck Society) hat STM an dem System Au-Nanoteilchen auf partiellen reduzierten $\text{CeO}_2(111)$ -Film untersucht und ist zu der Schlussfolgerung gekommen, dass die Au-Teilchen zuerst die auf der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche vorhandenen Punktdefekte bzw. die Leerstellen besetzen, wobei die Wechselwirkung stärker als woanders ist [100]. M. Baron hat mit STM einen mit Gold aufgetragenen vollständig oxidierten $\text{CeO}_2(111)$ -Film untersucht und beobachtet, dass die Mehrheit der Goldpartikel sich an Stufenkanten findet, während sich auf den Terrassen nur wenige Partikel gebildet haben [37]. Die Feststellungen von der Gruppe um H.J. Freund und Baron sind konsistent mit der Beobachtung in dieser Arbeit. Die Abbildung 4.21 zeigt das XPS-Übersichtsspektrum nach dem Aufdampfen von Pt. Neben den Cer- und Ru-Peaks treten kleine neue Signale von Pt auf. Die Pt $4f_{5/2}$ und $4f_{7/2}$ -Peaks liegen bei 71,5 eV bzw. 74,5 eV. Man kann den Pt-Peaks aufgrund ihrer Bindungsenergie Nanoteilchen von Pt zuordnen. Diese Verschiebung um 0,50 eV ist ein Effekt kleiner Teilchen. Sobald ein Röntgenphoton ein Elektron des Pt-Nanoteilchen auslöst, laden sich die Nanoteilchen auf und sorgen so für eine Verschiebung des Peaks im XPS-Spektrum. Dies folgt auch aus der Arbeit von D. Ostermann [101]. Er hat Palladium ($\Theta = 0,3$ ML) bei Raumtemperatur auf das System $\text{TiO}_2/\text{Pt}(111)$ aufgedampft und mittels XPS untersucht. Er hat die Schlussfolgerung daraus gezogen, dass der Pd-Hauptpeak in XPS-Aufnahme um 1.2 eV verschoben ist.

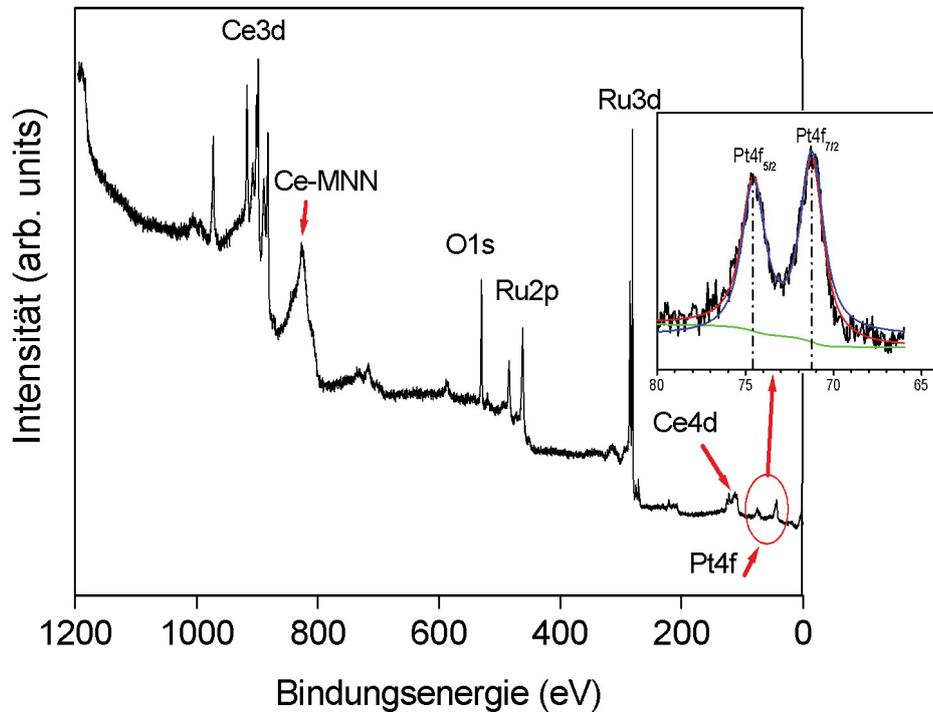


Abbildung 4.21: XPS-Spektrum bei $h\nu = 1486,7$ eV nach Aufdampfen ca. 0,5 ML Pt

4.4 Interaktion von CO mit reinen und mit Pt-Nanoteilchen bedeckten Ceroxidschichten

Oberflächen fester Stoffe sind nach wie vor interessante Untersuchungsobjekte. Man kennt heute für bestimmte Klassen von Materialien wie Edelmetalle, Metalloxide und elementare Halbleiter schon recht detailliert den Zusammenhang zwischen geometrischer und elektronischer Struktur sowie deren Konsequenzen für die chemische Reaktivität [72]. Hier wurde als heterogener Modellkatalysator das System Pt/CeO₂(111)/Ru(0001) eingesetzt und dessen Wechselwirkung mit CO untersucht. Dafür kommen XPS (Röntgenphotoelektronenspektroskopie) und TDS (Thermische Desorptionsspektroskopie) zum Einsatz.

Die Reduktion des Ceroxids beim Angebot von Kohlenmonoxid ändert die Struktur

und Morphologie der Ceroxidschichten. Diese Änderungen wurden mittels der Messmethode XPS der Ce 3d-Zustände überwacht. Die Experimente wurden am Institut für Oberflächenphysik im Prag realisiert. Die Ceroxidfilme wurden durch das Verdampfen des metallischen Cers in einem Sauerstoffhintergrunddruck von $p_{o_2} = 10^{-6}$ mbar bei Raumtemperatur präpariert. Die Dicke der Ceroxid-Dünnschicht wurde mittels der Intensität des Ru3d-Signals vor und nach der Beschichtung herausgefunden. Sie lag bei $9,8 \text{ \AA}$, was ca. 3 ML $\text{CeO}_{2-x}(111)$ entspricht.

4.4.1 Wechselwirkung von CO mit reinen $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$

In diesem Abschnitt wurde der Anteil von Ce^{3+} mittels XPS als Messmethode gemessen. Die Abbildung 4.22 stellt die Ce3d-Spektren der 3 ML dünnen, vollständig bei 800 K oxidierten Ceroxidschicht auf der Ru(0001)-Oberfläche in verschiedenen Farben dar.

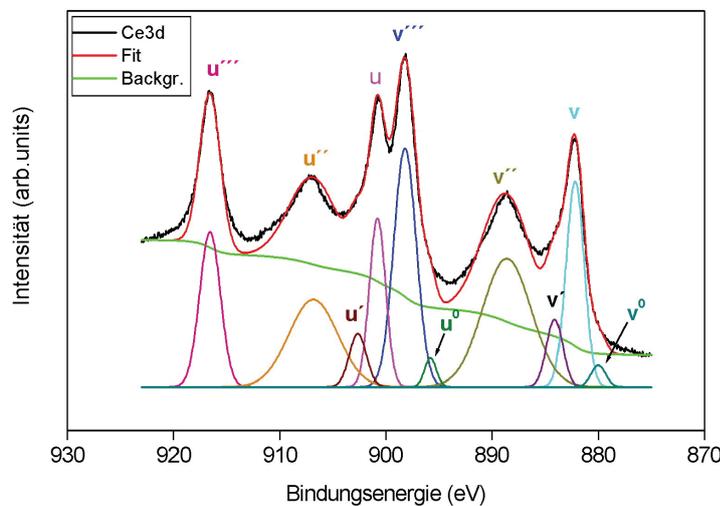


Abbildung 4.22: XPS-Spektren von $\text{CeO}_{2-x}/\text{Ru}(0001)$ vor Belegung mit CO und nach dem Heizen bei 800 K

Im XPS-Spektrum des Ce3d-Peaks erkennt man neben der Ce^{4+} -Komponente auch noch Ce^{3+} -Komponenten (v^0, u^0, u', v'). Die höchsten Peaks der Bindungsenergie u' und v' liegen bei etwa 903,7 eV und 886,2 eV und ergeben sich aus dem

Endzustand $Ce3d^94f^1O2p^6$. Die Zustände der geringsten Bindungsenergie u^0 und v^0 sind auf die Konfiguration $Ce3d^94f^2O2p^5$ zurückzuführen und liegen bei 896,3 eV und 880,2 eV. Um den Anteil an Ce^{3+} mittels der Ce 3d-XPS-Spektren zu bestimmen, können laut der Literatur mehrere Methoden angewendet werden. Eine Möglichkeit ist die Berücksichtigung des Ce $3d_{3/2}4f^0$ -Signals, weil es nicht von Ce^{3+} -Anteilen gestört ist [102, 103]. Kotani et al. [104] berichtet, dass dessen Intensität nicht linear mit dem Ce^{3+} -Anteil fällt. Ein weiteres Verfahren besteht in der kompletten Entfaltung des Ce3d-Spektrums. Die Analyse des Ce3d-Rumpfzustandes von reinen Oxidfilm ergibt (anhand der Gleichung 45) die Auswertung von 89.85% Ce^{4+} und 10.15% Ce^{3+} . Dabei beträgt die Unterstöchiometrie des CeO_{2-x} -Films ungefähr $x = 0,05$. Die Auswertung zeigt, dass CeO_{2-x} unterstöchiometrisch ist und Ce^{3+} Ionen enthält. Die Tabelle 4 fasst die unterschiedlichen Parameter zusammen.

	Fläche	Summe	Verhältnis %
$Ce^{3+}3d$ vor CO-Angebot	56318	554675.4	10.15
$Ce^{4+}3d$ vor CO-Angebot	498357.4		
$Ce^{3+}3d$ nach 10L CO	54332.5	543290.5	10
$Ce^{4+}3d$ nach 10L CO	488958		
$Ce^{3+}3d$ nach 100L CO	52067.3	483414.6	10.77
$Ce^{4+}3d$ nach 100L CO	431347.3		

Tabelle 4: Bewertung des Verhältnisses von $Ce^{3+}/(Ce^{3+}+Ce^{4+})$

Die voroxidierte Ceroxidschicht stellt im Photoelektronenspektrum einen O 1s-Zustand mit einem Peak bei 529.3 eV und einen kleinen bei 530.75 eV dar. Nach der Wechselwirkung von 10 L CO bzw. 100 L ($1 L = 1.3310^{-6}mbar.s$) bei 100K zeigt das O 1s-Signal einen Peak bei 529.35 eV und einen kleinen bei 530.85 eV. Diese haben einen Anteil von ca. 10% an der gesamten Fläche. In der Tat erwartet man eine Zunahme des Ce^{3+} -Anteils, was aber nicht der Fall ist. Die Abnahme des Verhältnisses kann durch Oxidation des Films erklärt werden, indem die Probe sogar bei $T = 100 K$ in geringen Mengen O_2 aus dem Restgas des UHV-Rezipienten adsorbiert.

Beobachtet wird eine leichte Verschiebung des Spektrums zu großen Bindungsenergien um ca. 0.05 eV. Sie kann durch eine geringfügig erhöhte Austrittsarbeit Φ der Probe erläutert werden [33]. Nach einer Dosierung von 100 L beobachtet man eine Zunahme des Ce^{3+} -Anteils (er lag bei ca. 10.77%). Durch diesen Anstieg kann man feststellen, dass eine Wechselwirkung zwischen Kohlenmonoxid und Ceroxid stattgefunden ist.

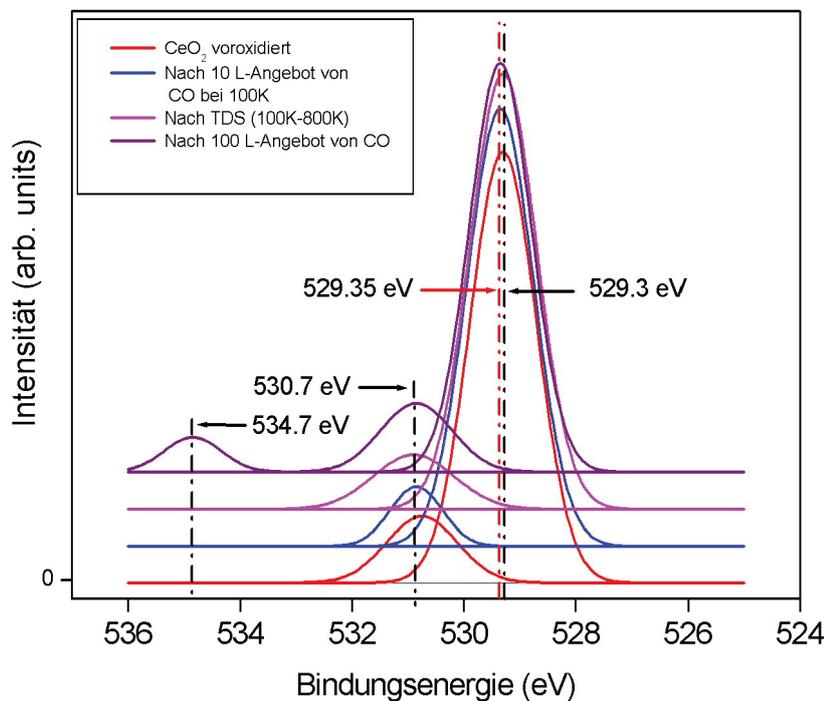


Abbildung 4.23: Serien von O 1s-XPS-Spektren vor und nach dem Angebot von CO

Die entstandene Ceroxid-Phase lässt sich durch die Gleichung 45 als $\text{Ce}_{2x}^{3+}\text{Ce}_{1-2x}^{4+}\text{O}_{2-x}$ formulieren. Das Angebot von 100 L CO führt zu einer Reduktion des Films. Es entsteht eine reduzierte Ceroxidschicht mit $x = 0.053$ ($\text{Ce}_{0.107}^{3+}\text{Ce}_{0.892}^{4+}\text{O}_{1.947}$). CO in hohen Dosen scheint in der Lage, den Film zu reduzieren. Die durch CO induzierten Defekte bieten einen Adsorptionsplatz für weiteres CO [37]. Das Spektrum zeigt auch einen durch die Dosierung entstanden Peak bei 534.7 eV (siehe Abb. 4.23). Held et al. [105] haben 0.30 L CO auf Ni(111) mittels XPS

bei tiefer Temperatur untersucht und beobachtet, dass das O 1s-Signal einen kleinen Peak bei 534 eV zeigt, welcher dem Kohlendioxid zugeordnet ist. Das XP-Spektrum von CO zeigt, dass eine 1s-Ionisierungsenergie für CO 295.8 eV benötigt wird [46], um ein Elektron aus dem 1s-Orbital des Kohlenstoffs herauszuschlagen. Der Peak ist bei unserer C 1s-Aufnahme nicht zu sehen. All dies weist darauf hin, dass die Wechselwirkung mit Kohlenmonoxid das Ceroxid verändert und CO₂ erzeugt.

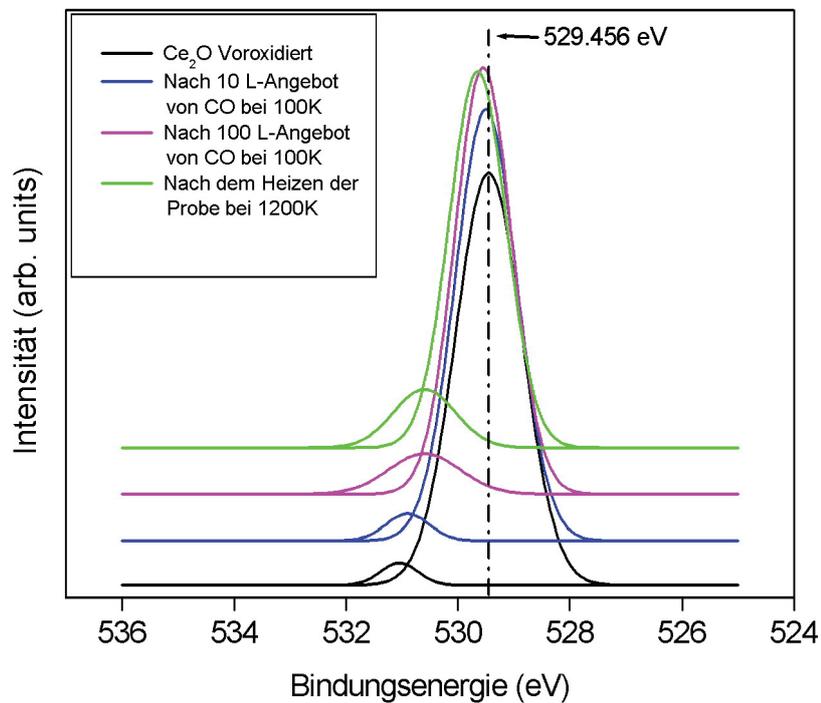
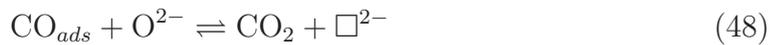


Abbildung 4.24: Serien von O 1s-XPS-Spektren von 7 ML vor und nach dem Angebot von CO

Nach der Untersuchung von 3 ML Ceroxid auf Ru(0001) lag es nahe, im weiteren die Wechselwirkung mit einem 7 ML dicken Film zu vergleichen. Die Interaktion des Systems $\text{CeO}_2/\text{Ru}(0001)$ mit Kohlenmonoxid CO wird nach jedem CO-Angebot untersucht, indem man die XPS-Spektren von dem O 1s-Signal in dem Energiebereich von 525 eV bis 535 eV aufnimmt und das Verhältnis $\text{Ce}^{3+}/(\text{Ce}^{3+} + \text{Ce}^{4+})$ ausrechnet [89, 91, 106]. Die Abbildung 4.24 stellt die O 1s-Spektren der 7 ML dünnen, vollständig oxidierten Ceroxidschicht auf der Ru(0001)-Oberfläche sowie deren Wechselwirkung mit CO in verschiedenen Farben dar und die Tabelle 5 fasst die unterschiedlichen Parameter zusammen. Man kann beobachten, dass sich CeO_2 teilweise in Ce_2O_3 umgewandelt hat. Diese Umwandlung wurde bei den dicken Ceroxidfilmen immer kleiner [95]. CO-IRAS Aufnahmen von Baron [33] zeigen, dass sich der Film durch längere CO-Dosen reduzieren lässt. An den so entstandenen Defekten interagiert CO mit Ce^{3+} und zeigt eine Streckfrequenz von 2129 cm^{-1} . Tovarelli [107] hat vorgeschlagen, dass die Wechselwirkung schrittweise abläuft. Nach der CO-Adsorption an Ceroxid tritt die Reduzierung des Sauerstoffs des CeO_2 -Oxides auf und anschließend bilden sich die Sauerstoffleerstellen gemäß:



Wobei gilt: [*]-freie Oberflächenplätze des Adsorbens und \square^{2-} -Sauerstoffleerstellen. Man beobachtet, dass die Erhöhung der Dosierung auf 100 L von der Erhöhung der Reduktion begleitet wird. Beobachtet wird auch die Verschiebung des O 1s-Peaks zur größeren Energien, ein Hinweis dafür, dass die Wechselwirkung mit CO das Ceroxid ändert. Werden $x \text{ O}^{2-}$ -Ionen aus dem Cerdioxid entfernt, werden $2x \text{ Ce}^{3+}$ -Ionen entstehen. Es entsteht ein reduzierter Film mit $x = 0.053$ ($\text{Ce}_{0.106}^{3+}\text{Ce}_{0.894}^{4+}\text{O}_{1.947}$). Durch Vergleich der Tabellen 4 und 5 kann man auch feststellen, dass je dicker der Film ist, desto geringer der Ce^{3+} -Anteil ist [95].

	Fläche	Summe	Verhältnis in %
Ce ³⁺ 3d vor CO-Angebot	81647	794587,7	10.27
Ce ⁴⁺ 3d vor CO-Angebot	712940.6		
Ce ³⁺ 3d nach 10L CO	73418	789981	9.29
Ce ⁴⁺ 3d nach 10L CO	716562.6		
Ce ³⁺ 3d nach 100L CO	793312	807960	9.81
Ce ⁴⁺ 3d nach 100L CO	728628.3		

Tabelle 5: Bewertung des Verhältnisses von $Ce^{3+}/(Ce^{3+}+Ce^{4+})$

4.4.2 Adsorption von CO auf das System $CeO_{1.95}/Ru(0001)$

Das Prinzip der thermischen Desorptionsspektroskopie (TDS) basiert auf dem Nachweis von Atomen bzw. Molekülen, die durch thermische Anregung von einem Substrat desorbiert werden. Der Nachweis des Partialdruckanstiegs, verursacht durch die desorbierenden Teilchen, erfolgt dabei mit einem Quadrupolmassenspektrometer (QMS). Aus den so erhaltenen Spektren, bei denen der Partialdruck als Funktion der Substrattemperatur aufgezeichnet wird, lassen sich Informationen über die Bindung des entsprechenden Adsorbats mit dem Substrat gewinnen [108].

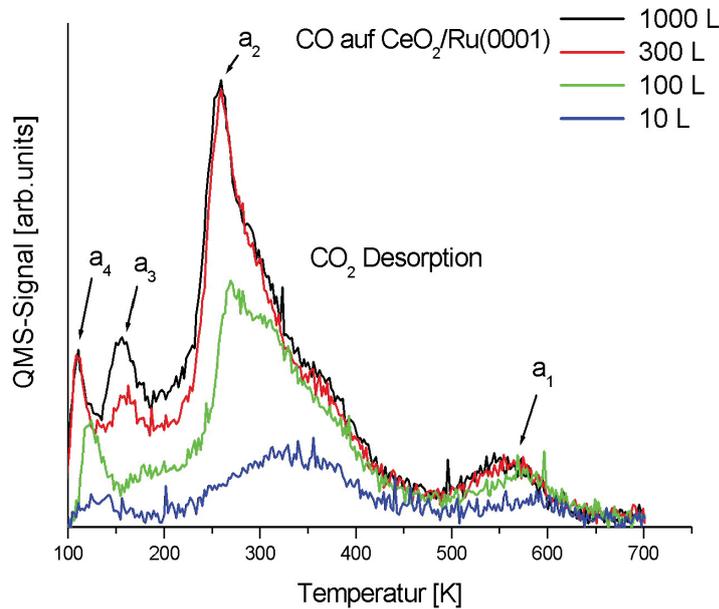


Abbildung 4.25: Thermodesorptions-Spektren für verschiedene Bedeckungen von CO auf CeO₂/Ru(0001). Das Signal des Massenspektrometers bei der Masse 44 ist gegen die Temperatur der Probe-Oberfläche aufgetragen. Die unterschiedlichen Bedeckungen sind in Langmuir (L) angegeben.

Die Adsorption von Kohlenmonoxid auf CeO_{1.95}/Ru(0001) wurde im Dosisbereich von 10 L bis 1000 L bei einer Proben­temperatur von 100 K und bei einem CO-Druck von 6.7×10^{-8} mbar durchgeführt. Anschließend wurde die Probe mit einer Heizrate von $\beta = dT/dt = 2$ K/s erhitzt und dabei mit dem Massenspektrometer (QMS) das Signal der desorbierenden CO₂-Moleküle (Masse 44) aufgenommen. Bei den unterschiedlichen (10 L, 100 L, 300 L und 1000 L) Bedeckungen treten vier Maxima auf, die in der Abbildung 4.25 mit a₁, a₂, a₃ und a₄ bezeichnet sind. Bei niedrigen Kohlendioxidangebot beginnen um etwa 561,5 K und 154,8 K die a₁-und-a₃-Zustände herauszuwachsen. Ihre Maxima verschieben sich mit zunehmender Bedeckung zu niedrigen Temperaturen hin und sind auf die Existenz von Defektspezies bzw Bilagen-Spezies zurückzuführen [108, 109]. Mit zunehmender Bedeckung Θ steigt das deutliche bei ca. 258,4 K auftretende Maximum a₂ an und

wird der Desorption der Monolage zugeordnet. Das vierte Maximum a_4 liegt bei ca. 109,9 K und wird auf Desorption der Multilage zurückgehen. Es verschwindet dementsprechend bei Dosierungen unterhalb von 10 Monolagen. Durch Kurvenanpassung des Spektrums (wird hier nicht gezeigt) und Verhältnis der Flächeninhalte lässt sich damit der Anteil der Defektspezies an der Bedeckung mit ca. 50% abschätzen. Das Verhältnis der CO_2 -Ausbeute zum CO-Angebot in Abhängigkeit von der CO-Bedeckung sind in der Tabelle 6 zusammengefasst.

CO-Angebot in Lagmuir (L)	10	100	300	1000
Das Verhältnis CO_2 -Ausbeute zum CO-Angebot	7,21	12,4	8,5	10,2

Tabelle 6: Bewertung des Verhältnisses von CO_2 -Ausbeute zum CO-Angebot

Ausgehend von diesen Ergebnissen kann man feststellen, dass Kohlenstoffmonoxid CO durch Ceroxid als Sauerstoff-Speicher oxidiert wurde.

4.4.3 Interaktion von CO mit Pt-Nanoteilchen bedeckten Ceroxidschichten

Schon früh wurde die besondere Bedeutung des Platins und seiner herausragenden Eigenschaften in der Katalyse erkannt. Bei katalytischen Reaktionen kommt den Übergangselementen eine wichtige und große Rolle zu. Nicht nur in metallischer (z.B. Pd, Pt, Au) Form, sondern als Metalloxide (z.B. TiO_2), die breite Anwendungen in der Sensorik finden [2, 42, 44], oder in anderen Verbindungen dienen sie als leistungsfähige Auslöser für verschiedene Reaktionen.

Chrétien et al. [110] haben DFT-Berechnungen an dotierten Metalloxiden durchgeführt; sie sind zum Schluss gekommen, dass die Dotierung mit Au, Ag, Cu, Pt, Pd und Ni die Bindung der Sauerstoffatome auf Cerdioxid und Titandioxid verringert und dadurch die Aktivität des Oxidationskatalysators erhöht. Sie fanden, dass Dotiermaterialien mit höher Affinität die Bindungsenergie von Sauerstoffatomen in der obersten Atomlage schwächt. Das bewirkt eine Erhöhung der katalytischen Aktivität der Oberfläche.

Um den Pt-Nanoteilchen-Effekt im Bezug auf das Reduktionsverhalten des Ceroxids unter die Lupe zu nehmen, haben wir 0.1, 0.3 und 0.5 ML von Platin auf die vorpräparierten $\text{CeO}_{1.95}$ -Schichten bei Raumtemperatur thermisch aufgedampft und die Probe mit unterschiedlichen Angeboten von CO (10 L, 30 L, 100 L und 1000 L) bei $T = 100 \text{ K}$ wechselwirken lassen. Danach wurden die XPS-Spektren aufgenommen.

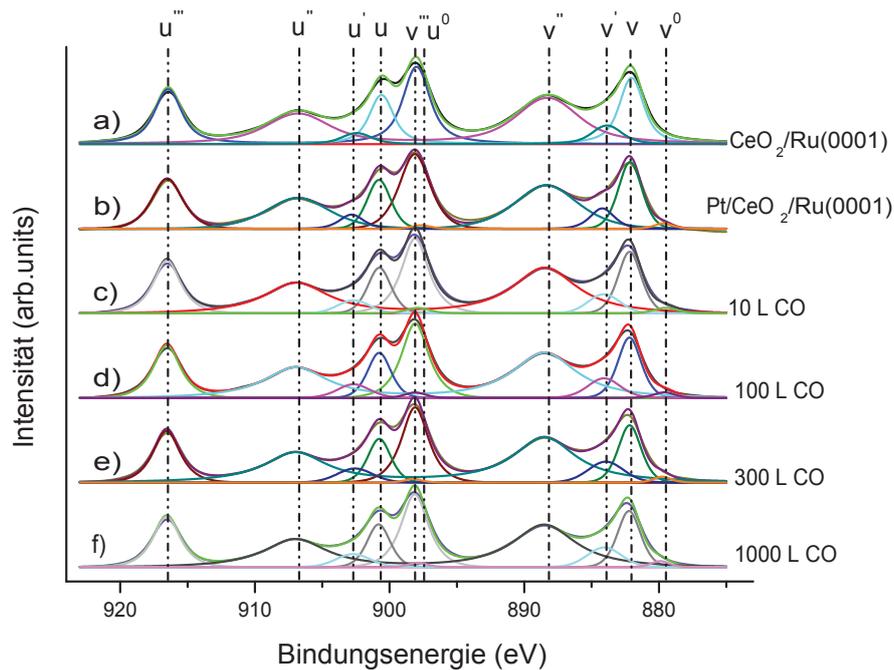


Abbildung 4.26: XPS-Spektren der Ce 3d-Region, a) dem reinen CeO_2 -Film, b) nach Aufdampfen ca. 0,1 ML Pt, c) nach Angebot von 10 L CO, d) nach Angebot von 100 L CO, e) nach Angebot von 300 L und f) nach Angebot von 1000 L

Die experimentellen Messungen wurden in der Vakuumanlage am Prag-Institut durchgeführt und sind in Abbildung 4.26 in verschiedenen Farben dargestellt. Die Halbwertsbreite und die Peakpositionen sind Tabelle 7 zu entnehmen.

Das Spektrum des reinen Ceroxids in der Abbildung 4.26 enthält alle, dem Ce^{4+} entsprechenden Spin-Bahn-Dubletts $4f^0$, $4f^1$ und $4f^2$. Nach der Platin-Deposition ist eine sichtbare Änderung zu beobachten.

Peak	Bindungsenergie (eV)	Fläche	FWHM (eV)
v ⁰	880	5039	1,5
v	882,3	70699	2,1
v'	884,2	13365	1,6
v''	888,45	117632	5,8
v'''	898,25	92447	2,4
u ⁰	897,7	9258	1,9
u	900,85	49492	1,8
u'	902,55	15951	1,6
u''	907,2	64927	4,6
u'''	916,6	56331	2,2

Tabelle 7: Bindungsenergie und Halbbreite von Ce 3d Photoemissionspeaks des reinen Ceroxids

Das Experiment wurde in Abbildung 4.27 zusammengefasst, in dem wir den Gehalt der Ce³⁺-Ionen in Pt/CeO_{2-x}/Ru(0001) als Funktion des CO-Angebots aufgetragen haben.

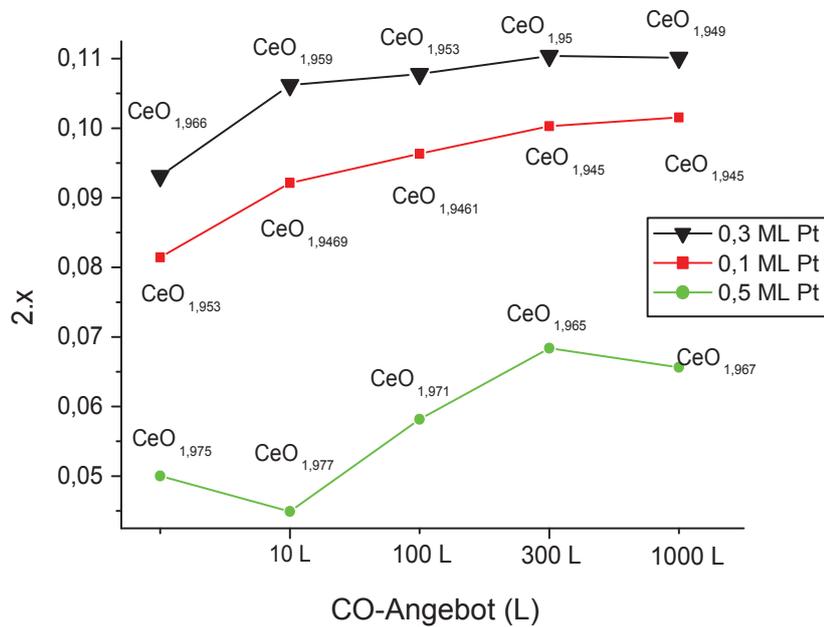


Abbildung 4.27: Entwicklung des Stöchiometrie x von Pt/CeO_{2-x}/Ru(0001) nach der Behandlung mit CO

Es wird festgestellt, dass die Reduktion mit dem CO-Angebot ansteigt und einen Wert von 11% erreicht. Der Gehalt an Ce³⁺Ionen ändert sich nur wenig ab 300 L. Cherradi [41] untersuchte mittels RESPES¹³ den Effekt der Palladium-Nanoteilchen an der CeO₂/Cu(111)Oberfläche und fand, dass Pd-Nanoteilchen eine Reduktion der Oxidschicht verursachten und dass der Reduktionsgrad mit steigender Palladiummenge ansteigt. Um den Reduktionsvorgang der Pt/CeO₂-Schichten im Kohlendioxid zu verdeutlichen, wurden die O 1s-Signale vor und nach dem CO-Angebot aufgenommen. Diese sind in Abbildung 4.28 repräsentiert.

¹³resonant photoemission spectroscopy

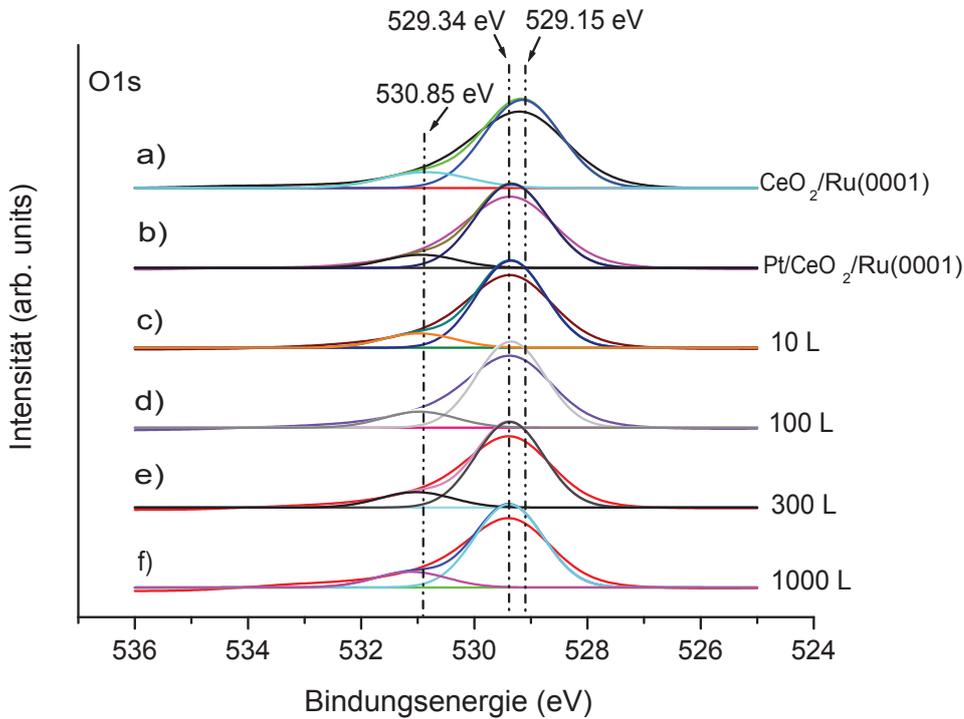


Abbildung 4.28: XPS-Spektren der O1s-Region, a) dem reinen CeO_2 -Film, b) nach Aufdampfen ca. 0.3 ML Pt, c) nach Angebot von 10 L CO, d) nach Angebot von 100 L CO, e) nach Angebot von 300 L, f) nach Angebot von 1000 L

Nach der Platin-Deposition und dem CO-Angebot sind zwei Zustände in dem O 1s-Signal bei 529.15 eV und 530,85 eV zu erkennen. Erhöht man das CO-Angebot, verschiebt sich der O 1s-Zustand um ca. 0,19 eV in Richtung höherer Bindungsenergien. Die Fläche bzw. die Intensität des zweiten Zustandes wächst mit steigendem CO-Angebot. Aus der Arbeit der Gruppe von Matolin et al.[91] kann die Schulter den O^{2-} -Ionen, die an Ce^{3+} -Ionen gebunden sind, zugeordnet werden. Es wird auch ein neuer Peak in dem O 1s-Signal bei 543.9 eV auftreten (Siehe Abbildung 4.29), der nach [105] zu CO_2 zuzuordnen ist.

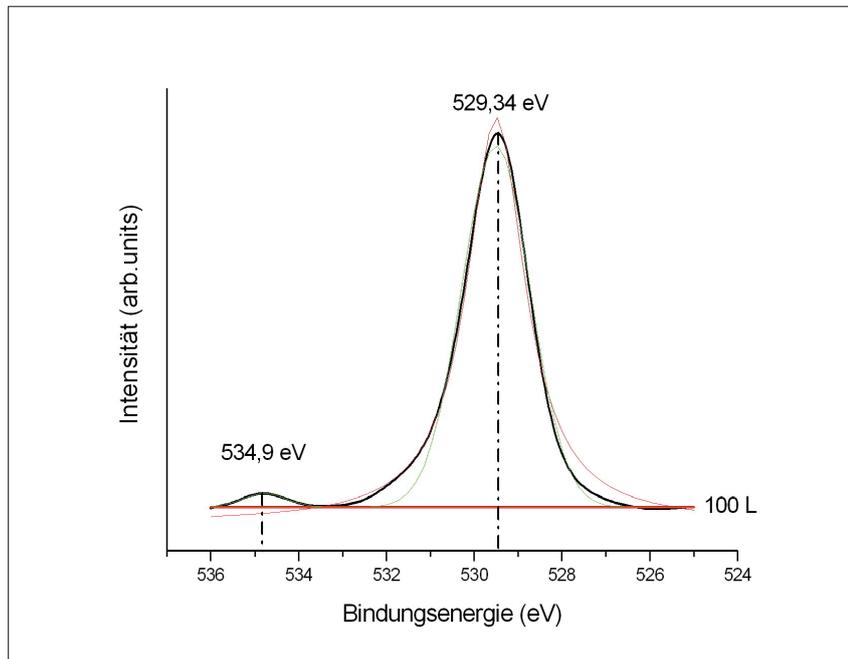


Abbildung 4.29: XPS-Spektrum der O1s-Region nach Angebot von 100 L CO

Aus den Grundlagen der XPS-Experimente können wir beweisen, dass Platin eine deutliche Reduktion der Ceroxidschichten im Vergleich zu reiner CeO_2 -Schicht mit sich bringt. Die Reduktion wird deutlicher bei CO-Angebot. Der Anteil der Ce^{3+} -Ionen beträgt bei reinem CeO_2 6.82%, bei 0.3 ML Pt/ $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$ ca. 9.31% und bei CO-Angebot wird ein Wert von ca. 11% erreicht. Die O1s-XPS-Analyse kann diese Unterscheidung jedoch leisten und belegt, dass die Filme nach dem CO-Angebot aus einem signifikanten Anteil von Ce_2O_3 bestehen.

Abbildung 4.30 zeigt eine Serie von Pt 4f-XPS-Spektren. Um die Pt 4f Peaks zu fitten, wurde der Abstand zwischen Pt $4f_{7/2}$ und Pt $4f_{5/2}$ auf 3,3 eV festgesetzt, die Peakfläche des Pt $4f_{7/2}$ Peaks entspricht $4/3$ der Peakfläche von Pt $4f_{5/2}$ und die Halbwertsbreite beider Peaks ist gleich [23]. Der Pt $4f_{7/2}$ -Peak liegt bei einer Bindungsenergie von 71,04 eV und ist Pt(0) zuzuordnen, während das in Abbildung 4.30 f) zu sehende zweites Pt $4f_{7/2}$ -Signal bei einer Bindungsenergie von 71,75 eV liegt und (Pt^{2+}) PtO zuzuordnen ist. Dessen Intensität nimmt mit steigender CO-Angebot ab und stimmt den Phasenübergang von Pt^{2+} zu Pt-Metall zu. Die

beobachteten Dubletts für Pt(0) sowie für PtO sind in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten [26, 111, 112]. Der Wert bei 71,75 eV wird metallischen Pt-Teilchen zugeschrieben, deren Austrittsarbeit etwa 0,50 eV höher als die Bindungsenergie des metallischen Platins (71,20 eV) ist [19]. Diese Energieverschiebung weist auf das Vorhandensein von kleinen, metallischen Platin-Clustern auf der Oberfläche hin. Diese Feststellung ist auch durch STM-Abbildung 4.20 untermauert. A. Bruix et al.[99] untersuchten das System Pt/CeO₂(111) mittels XPS und UPS¹⁴ und fanden, dass der Peak 4f_{7/2} um ca. 0,7-0,9 eV in höhere Energie verschoben ist. Gleichzeitig im Vergleich zum Platinmetall zeigten UPS-Aufnahme in der Valenz-Region von dem Modell Pt/CeO₂(111) eine Abnahme der Pt 5d Zustandsdichte in der Nähe von Fermi-niveau. Sie stellten fest, dass die Verschiebung sowie die Zustandsdichteabnahme durch einen Ladungstransfer von Pt zu CeO_{2-x} erläutert wurde.

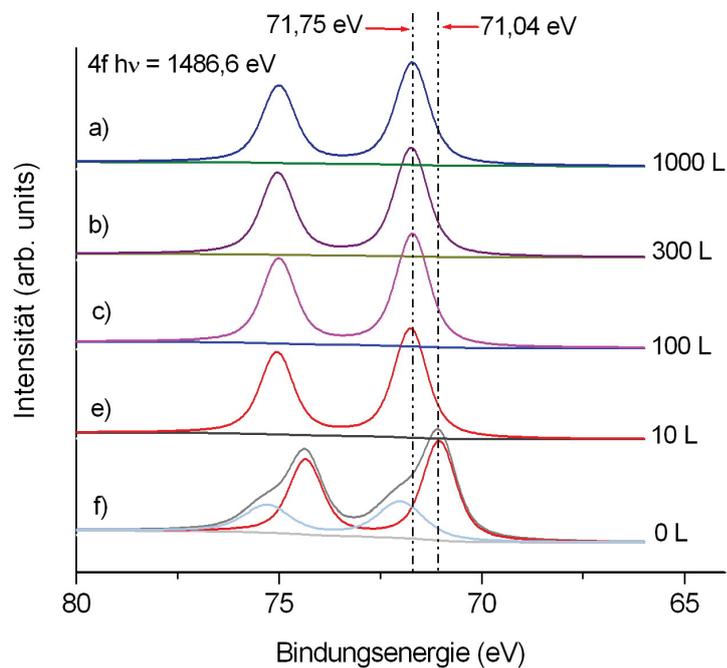
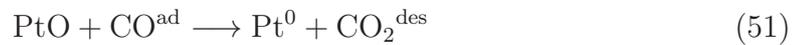
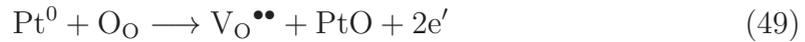


Abbildung 4.30: XPS-Spektren der Pt 4f-Region ($h\nu = 1486,6$ eV) der 0.3 ML Pt/CeO₂/Ru(0001)-Probe in Abhängigkeit von dem CO-Angebot

¹⁴Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie

Yinghui et al. [112] erforschten das Wachstum von Platin-Nanoteilchen auf einem $\text{CeO}_2(111)$ -Film und fanden, dass die Reduktion von Ce^{4+} -Zustände in $\text{CeO}_2(111)$ sowie die Platin-Peaks-Verschiebung durch einen Ladungstransfer (Elektron) von Metall zu Oxid verursacht wird. Sie vermuteten auch, dass es um Migration von den Sauerstoffatomen von der CeO_2 -Oberfläche zu den Pt-Teilchen gehen könnte. Dadurch wird PtO gebildet und bei CO-Angebot findet die CO_2 -Desorption und Zersetzung des Platinoxids statt [113]. In dieser Arbeit findet man in der Ce 4f-Region eine Zunahme der Ce^{3+} -Konzentration in Pt/ CeO_2 /Ru(0001), die mit steigendem CO-Angebot ansteigt. Diese Zunahme ist mit 0,1 und 0,3 ML Pt sichtbar (Siehe Abbildung 4.32). Die Reduktion von Ceroxid und Platinoxid sind miteinander gekoppelt. Die Verschiebungen in Pt 4f- und O 1s-Zustände erläutern die Zersetzung des Platinoxids und die Reduktion des Ceroxids. Den gesamten Vorgang kann man durch folgende Gleichungen zusammenfassen:



Dabei kommt es zu einer Oxidation von Pt (Pt^0 zu Pt^{2+}) und einer Reduktion des $\text{Ce}_{\text{Ce}}^\times$ (d.h. Ce^{4+} auf einem Ce-Gitterplatz) zu Ce'_{Ce} (d.h. Ce^{3+}). Dann reagiert das Platinoxid mit Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid und metallischem Platin. Anschließend erfolgt die Desorption des Kohlendioxids. Diese Reaktionen laufen in unterschiedlichen Maße gleichzeitig ab, da die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte verschiedene Zeitkonstanten haben.

4.4.4 Adsorption von CO auf dem System Pt/ $\text{CeO}_{1.95}$ /Ru(0001)

Nach der TDS-Charakterisierung des Systems $\text{CeO}_{1.95}$ /Ru(0001) mit den verschiedenen CO-Bedeckungen wurde Platin als Nanoteilchen (0.1 ML, 0.3 ML und 0.5 ML) auf das System verdampft. Dann wurde die Wechselwirkung des Systems

Pt/CeO_{1.95}/Ru(0001) mit dem CO-Angebot untersucht. TDS-Untersuchungen sind in Abbildung 4.31 für die CO₂-Ausbeute vorgestellt.

Die CO₂-TD-Spektren sind nicht identisch mit denen des reinen CeO₂/Ru(0001)-Systems. Das heißt, die Intensität der Desorptionssignale und ihre Energien sind in Gegenwart von Platin nicht gleich. Mit steigender CO-Bedeckung wird die CO₂-Ausbeute immer größer. Das Verhältnis der CO₂-Ausbeute zum CO-Angebot in Abhängigkeit von der CO-Bedeckung sind der nachstehenden Tabelle 8 zu entnehmen.

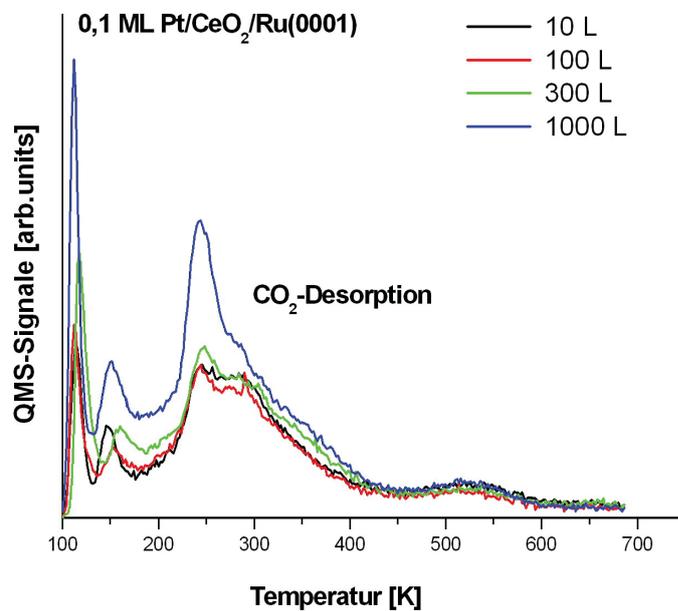


Abbildung 4.31: Thermodesorptions-Spektren für verschiedene Bedeckungen von CO auf 0,1 ML Pt/CeO₂/Ru(0001).

Aus den Daten vor und nach der Pt-Deposition auf dem Ceroxidfilm zeigt sich, dass die Pt-Nanoteilchen eine sichtbare Änderung der Ausbeute mit sich gebracht haben.

CO-Angebot in Langmuir (L)	10	100	300	1000
Das Verhältnis CO ₂ -Ausbeute zum CO-Angebot in % für reines Ceroxid	7,21	12,4	8,5	10,2
für 0,1 ML Pt	57,0	30,7	22,7	25,0
für 0,3 ML Pt	47,4	37,8	20,8	19,0
für 0,5 ML Pt	15,5	12,3	10,4	10,4

Tabelle 8: Bewertung des Verhältnisses von CO₂-Ausbeute zum CO-Angebot

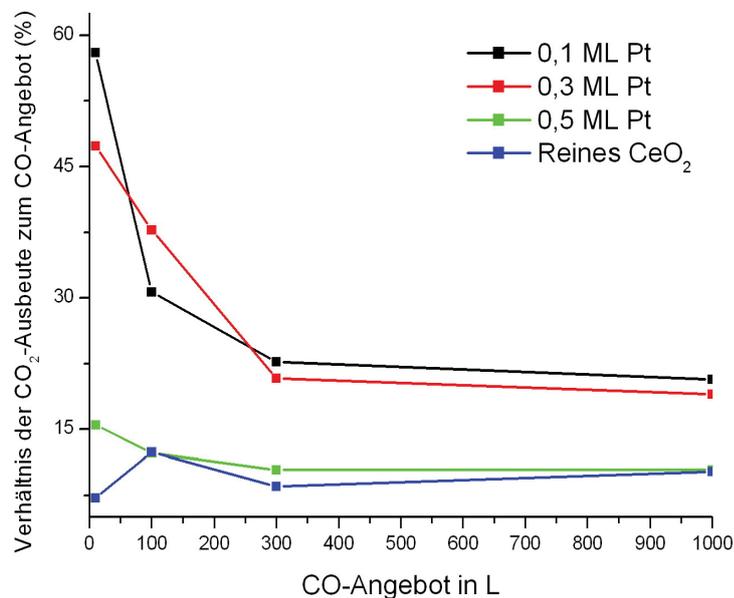


Abbildung 4.32: Thermodesorptions-Spektren für verschiedene Pt-Bedeckungen auf CeO₂/Ru(0001). Die Verhältnisse sind in Prozent angegeben.

Carrettin et al.[40] haben CO-Oxidation auf dem System Au/CeO₂ untersucht und sind zur Schlussfolgerung gekommen, dass Gold-Nanoteilchen von 3 bis 5 nm die Aktivität des Katalysators um zwei Größenordnungen erhöht. Diese Eigenschaft haben auch Haruta et al. [39] gezeigt, dass die Gold-Nanoteilchen auf ein abgedecktes Metall-Oxid eine hohe katalytische Aktivität für die CO-Oxidation bei niedrigen Temperaturen weist. Aus der Grundlage der TDS-Messungen können wir

bestätigen, dass Platin zu einer deutlichen Oxidation des Kohlenmonoxids im Vergleich zu reiner CeO₂-Schicht führt. Die Änderungen werden bei 0,1 und 0,3 ML Pt deutlicher (Abbildung 4.32) zu erkennen. Die Messung der Partikelhöhe ergibt eine Größenvariation von 7,15 bis 9,73 Å für 0,1 und 0,3 ML Pt. Für 0,5 ML Pt haben die Teilchen eine Höhe von 11,88 Å. Das heisst, je kleiner die Teilchen sind, desto besser ist die Aktivität. Diese Feststellung ist durch auch Abbildung 4.32 bestätigt.

5 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden epitaktische ultradünne Ceroxidschichten mit Elektronenstoßverdampfer auf Ru(0001)-Einkristall hergestellt und mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS), Rastertunnelmikroskopie (STM), Augerelektronen-Spektroskopie (AES) und niederenergetischer Elektronen (LEED) untersucht. Die Präparation der Probe nach dem Einschleusen in die Kammer bestand zunächst aus einem Sputterprozess. Typische Präparationsbedingungen waren für das Sputtern mit 1,5 keV-Ar⁺-Ionen bei Raumtemperatur: Ionenstrom I_{prob} beträgt 3 μA (in Prag 0,5 μA) bei einem Ar-Partialdruck von etwa 10^{-6} mbar (in Prag 10^{-2} mbar), gesputtert wurde 30 Minuten. Anschließend wurde die Probe auf etwa 1000 K in einer Sauerstoff-Umgebung von ca. 10^{-6} mbar abgekühlt. Nach der Präparation der Ru(0001)-Einkristallobersfläche zeigt die LEED scharfe (1x1)-Reflexe. STM zeigt eine (1 \times 1)-rekonstruierte Ru(0001)-Oberfläche mit breiten Terrassen, die durch monoatomare Stufen mit einer Höhe von ca. 2,18 Å getrennt sind. XPS- und Auger-Aufnahmen bestätigen, dass die Oberfläche von chemischen Verunreinigungen frei ist. Auf die Ru(0001)-Oberfläche wurde Cer aus einem thermischen Verdampfer (99,9% Cer) in $p_{O_2} = 10^{-6}$ mbar aufgedampft und für 10 Min. im gleichen Sauerstoffumgebungsdruck bei $T = 1000$ K getempert. Es wurden CeO_{2-x}-Bedeckungen mit $1 \leq \Theta \leq 7$ ML hergestellt und untersucht, wobei eine Monolage Ceroxid hier als die Schichtdicke einer O-Ce-O CeO₂(111)-Trilage der Fluorit-Struktur definiert wird und damit etwa 3,12 Å entspricht.

Bei einer Schichtdicke von $\Theta = 1$ ML wachsen die Ceroxide in mehrlagigen flachen Inseln. Der Film benetzt nicht die komplette Ru(0001)-Oberfläche und die Inseln haben eine Größe von einigen 50 nm, wie die STM-Bilder zeigen. LEED-Beugungsbilder zeigen gut geordnete CeO_{2-x}-Oberflächen mit einer $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ -Überstruktur bezogen auf die 1 \times 1-Reflexe des Ru(0001)-Substrats und bestätigen die hexagonale Struktur des Ceroxids. In hochauflösenden STM-Bildern kann man die hexagonale Struktur des Ceroxides wieder erkennen. Die Gitterkonstante liegt bei ca. 3,71 Å. Die Auswertung der XPS-Spektren ergibt eine Stöchiometrie von CeO_{1,97}.

Der 2 ML Ceroxidfilm wurde in einem Sauerstoffhintergrunddruck von

$p_{O_2} = 10^{-6}$ mbar präpariert. Der CeO_2 -Film zeigt eine fast vollständige Bedeckung des Substrates und nur an kleinen Stellen ist dieses sichtbar. Bemerkenswert sind die dreieckförmigen Inseln mit einer Höhe von ungefähr 3 \AA , bei denen drei Kanten ähnlich lang und die jeweils gegenüberliegenden Kanten kürzer sind. Das XPS zeigt die Ce 3d-Peaks, die vollständig von Ce^{4+} gebildet sind. Das LEED-Beugungsbild ist identisch mit dem LEED-Beugungsbild von 1 ML. Bei einem Bedeckungsgrad von $\Theta = 4$ ML kommt es zur Ausbildung einer labyrinthartigen Struktur, die aus voneinander getrennten Inseln aufgebaut ist und eine Höhe von ca. 3 \AA haben. Bei einer Bedeckung von 7 ML wurde ein vollständig bedecktes Substrat erwartet, was aber nicht Fall war. Die Abbildung 4.19 zeigt das dreidimensionale Filmwachstum. Das Cer-Angebot von 7 ML bedeckt unvollständig das Substrat, was schlussfolgern lässt, dass die Inseln die Tendenz haben, dreidimensional zu wachsen (Vollmer-Weber-Wachstum). Die Untersuchung der Wechselwirkung mit CO an reinen und mit Platin modifizierten $CeO_{2-x}(111)$ -Schichten wurde mittels Photoelektronenspektroskopie ermittelt. Die Wechselwirkung der CeO_2 -Schicht mit verschiedenen Angeboten von Kohlenmonoxid ($\Theta_{CO} = 10, 100, 300$) und 1000 L führt zur elektronischen Änderungen der CeO_2 -Oberfläche. Dieses wurde anhand TDS und Photoelektronenspektroskopie der Ce 4f- und O 1s-Signale veranschaulicht. Dabei wurde die Reduktion des Ceroxids nachgewiesen und die Konzentration $[Ce^{3+}]$ für verschiedene CO-Angebote und für verschiedene CeO_2 -Bedeckungen ausgewertet. Im Weiteren wurde dieser Film (2.5 ML CeO_2) in Modellsystemen als Substrat für verschiedene Submonolagen von Platin untersucht. TDS-Messungen geben einen Hinweis auf die Bildung geringer Mengen CO_2 durch Disproportion. Diese CO_2 -Bildung, die durch Platin-Nanoteilchen verursacht wurde, wurde mittels XPS-Aufnahmen untermauert. Dabei lässt sich eine neue Emission aus dem Ce 4f-Zustand identifizieren, welche auf die Reduktion der Ceroxidschichten hinweist. Diese Reduktion wurde auch durch den Anstieg der Signale v_0, u_0, u' und v' , die durch das CO-Angebot auftritt, bestätigt.

Literatur

- [1] H.J. Bargel and G. Schulze. *Werkstoffkunde*. Springer-Verlag, 1980, Berlin Heidelberg.
- [2] M. Elachhab. *Struktur reiner und platin-bedeckter elektrochemisch oxidierter Titanfolien und ihre Eigenschaften bei Wasserstoffoxidation*. PhD thesis, Heinrich-Heine-Universität, 2013.
- [3] A. Eberheim. *Qualifizierung von Halbleiter-Gassensoren für die Detektion spezifischer organischer Rauchgaskomponenten*. PhD thesis, Justus-Liebig-Universität Gießen, Juni 2003.
- [4] A. A. Deler. *Untersuchungen an verschiedenen Metalloxiden und deren Oberfläche und Wachstum metallischer Schichten*. PhD thesis, Universität Bochum, 2007.
- [5] J. H. Larsen R. C. Egeberg and I. Chorkendorff. Molecular beam study of N₂ dissociation on Ru(0001). *Journal of Molecular Catalysis*, 3:2007–2011, 2001.
- [6] A. Hellman, K. Honkala, I. N. Remediakis, A. Logadottir, A. Carlsson, S. Dahl, C. H. Christensen, J. K. Norskov. Insights into ammonia synthesis from first-principles. *Surface Science*, 600:4264–4268, 2006.
- [7] L. Zang and H. Kisch. Room temperature oxidation of carbon monoxide catalysed by hydrous ruthenium dioxide. *Angewandte Chemie International Edition*, 39:3921–3922, 2000.
- [8] Ho-In. Lee, J. M. White. Carbon monoxide oxidation over Ru(0001). *Journal of Catalysis*, 63:261–264, 1980.
- [9] T. E. Madey, H. A. Engelhardt and D. Menzel. Adsorption of oxygen and oxidation of CO onset the Ru(0001)-surface. *Surface Science*, 48:304–328, 1975.

- [10] Ch. H. F. Peden and D. W. Goodman. Kinetics of CO oxidation over Ru(0001). *J. Phys. Chem.*, 90:1360–1365, 1986.
- [11] M. Muhler H. Over. Catalytic CO oxidation over ruthenium-bridging the pressure gap. *Surface Science*, 72:3–17, 2003.
- [12] D.W. Goodman, T. E. Madey, M. Ono, John T. Yates Jr. Interaction of hydrogen, carbon monoxide and formaldehyde with ruthenium. *Journal of Catalyst Elsevier*, 50:279–290, 1977.
- [13] D. W. Goodman and J. M. White. Measurement of active carbon on ruthenium (110): Relevance to catalytic methanation. *Surface Science*, 90:201–203, 1979.
- [14] A. Böttcher and H. Niehus. CO oxidation reaction over oxygen-rich Ru(0001) surfaces. *The Journal of Chemical Physics*, 101:11185–11191, 1997.
- [15] J.C. Fuggle, E. Umbach, P. Feulner and D. Menzel. Electron induced dissociation of CO on Ru(0001). *Surface Science*, 64:69–84, 1977.
- [16] S.D. Senanayake, J. Zhou, A.P. Baddorf, D.R. Mullins. The reaction of carbon monoxide with palladium supported on cerium oxide thin films. *Surface science*, 601:3215–3223, 2007.
- [17] H. Cordatos and R. J. Gorte. CO, NO, and H₂ adsorption on ceria-supported pd. *Journal of Catalysis*, 159:112 –118, 1995.
- [18] D. W. Goodman and C. H. F. Peden. Adsorption and reaction on strained-metal overlayers Cu/Ru(0001). *J. Chem. SOC., Faraday Trans. I*, 83:1967–1973, 1987.
- [19] E. Peter. Sobol J. F. Moulder, F. W. Stickleand Kenneth D. Bomben. *Handbook of x-ray photoelectron spektroskopy*. Physical Electronic, Inc, 1995.
- [20] B. Ulrich. *Struktur und Reaktivität ultradünner Ceroxidschichten auf Pt(111)-Einkristalloberflächen*. PhD thesis, Universität Düsseldorf, 2002.

- [21] Ch. Hardacre, G. M. Roe, R. M. Lambert. Structure, composition and thermal properties of cerium oxide films on Platinum(111). *Surface Science*, 326:1–10, 1995.
- [22] Q. Fu, H. Saltsburg, M. Flytzani-Stephanopoulos. Active nonmetallic au and pt species on ceria-based water-gas shift catalysts. *Science*, 301:935–938, 2003.
- [23] Rainer Leppelt. Untersuchungen zur CO-Oxidation und Wassergas-Shift Reaktion an Au/TiO₂ und Au/CeO₂ Katalysatoren-Aufbau eines Niederdruck- und eines Temporal Analysis of Products Reaktors. PhD thesis, Universität Ulm, 2007.
- [24] J. B. Park, J. Graciani, J. Evans, D. Stacchiola, S. D. Senanayake, L. Barrio, P. Liu, J. Fdez. Sanz, J. Hrbek and J. A. Rodriguez. Gold, Copper, and Platinum nanoparticles dispersed on CeO_x/TiO₂(110) surfaces: High water-gas shift activity and the nature of the mixed-metal oxide at the nanometer level. *Jacs*, 132:356–363, 2009.
- [25] Patrick Kurr. Mikrostrukturelle Charakterisierung von Cu/ZnO/Al₂O₃ Katalysatoren für die Synthese und Dampfreformierung von Methanol. PhD thesis, Von der Fakultät II - Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Berlin, 2008.
- [26] K.-D. Schierbaum. Ordered ultra-thin cerium oxide overlayers on Pt(111) single crystal surfaces studied by LEED and XPS. *Surface Science*, 399:29–38, 1998.
- [27] P. Luches, F. Pagliuca, S. Valeri and F. Boscherini. Structure of ultrathin CeO₂ films on Pt(111) by polarizationdependent x-ray absorption fine structure. *Phys. Chem. C*, 117:1030–1036, 2013.
- [28] S. Eck, C. Castellarin-Cudia, S. Surnev, M. G. Ramsey, F. P. Netzer. Growth and thermal properties of ultrathin cerium oxide layers on Rh(111). *Surface Science*, 520:173–185, 2002.

- [29] M. A. Henderson, C. L. Perkins, M. H. Engelhard, S. Thevuthasan and C. H. F. Peden. Redox properties of water on the oxidized and reduced surfaces of $\text{CeO}_2(111)$. *Surface. Science.*, 1:1–18, 2003.
- [30] J. A. Rodriguez, J. Graciani, J. Evans, J. B. Park, F. Yang, D. Stacchiola, S. D. Senanayake, S. Ma, M. Pérez, P. Liu, J. F. Sanz and J. Hrbek. Water-gas shift reaction on a highly active inverse $\text{CeO}_x/\text{Cu}(111)$ catalyst: Unique role of ceria nanoparticles. *Angew. Chem.*, 121:8191–8194, 2009.
- [31] F. Satura, M. Cabala, L. Sedlacek, T. Skala, M. Skoda, V. Matolin, K.C. Prince and V. Chab. Epitaxial growth of continuous $\text{CeO}_2(111)$ ultra-thin films on $\text{Cu}(111)$. *Science Direct*, 516:6120–6124, 2007.
- [32] F. Yang, J. Graciani, J. Evans, P. Liu, J. Hrbek, J. Fdez. Sanz and J. A. Rodriguez. CO oxidation on inverse $\text{CeO}_x/\text{Cu}(111)$ catalysts: High catalytic activity and ceria-promoted dissociation of O_2 . *J. Am. Chem. Soc.*, 133:3444–3451, 2011.
- [33] El. M. Cherradi. Ultradünne Ceroxid-schichten auf $\text{Cu}(111)$ -Einkristallflächen: Rastertunnelmikroskopische und photoelektronenspektroskopische Untersuchungen zu Wachstum, Struktur und Eigenschaften. PhD thesis, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2013.
- [34] M. Alexandrou, R. M. Nix. The growth, structure and stability of ceria overlayers on $\text{Pd}(111)$. *Surface. Science*, 321:47–57, 1994.
- [35] D.R Mullins, P. V. Radulovic, S. H. Overbury. Ordered cerium oxide thin films grown on $\text{Ru}(0001)$ and $\text{Ni}(111)$. *Surface Science*, 429:186–198, 1999.
- [36] J. L. Lu, H. J. Gao, S. Shaikhutdinov and H. J. Freund. Morphology and defect structure of the $\text{CeO}_2(111)$ films grown on $\text{Ru}(0001)$ as studied by scanning tunneling microscopy. *Surface. Science.*, 600:5004–5010, 2006.
- [37] M. Baron. *Untersuchung Ceroxid-basierter Modellkatalysatoren*. PhD thesis, Humboldt-Universität zu Berlin, 2010.

- [38] M. Valden, X. Lai, D. W. Goodman. Onset of catalytic activity of gold clusters on titania with the appearance of nonmetallic properties. *Science*, 281:1647–1650, 1998.
- [39] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, and S. Iijima. Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide. *Journal of Catalysis*, 115:301–309, 1989.
- [40] S. Carrettin Dr., P. Concepción Dr., A. Corma Prof., J. M. L. Nieto Dr., V. F. Puntes Dr. Nanocrystalline CeO₂ increases the activity of Au for CO oxidation by two orders of magnitude. *Angewandte Chemie*, 43:2538–2540, 2004.
- [41] T. Tabakova, D. Dimitrov, M. Manzoli, F. Vindigni, P. Petrova, L. Ilieva, R. Zanella, K. Ivanov. Impact of metal doping on the activity of Au/CeO₂ catalysts for catalytic abatement of VOCs and CO in waste gases. *Elsevier*, pages 51–58, 2013.
- [42] M. Henzler and W. Göpel. *Oberflächenphysik des Festkörpers*. B. G. Teubner Stuttgart, 1991.
- [43] M. P. Seah and W. A. Dench. Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids. *Surface and Interface Analysis*, 1:2–11, 1979.
- [44] D. Haarer, H. W. Spiess. *Spektroskopie amorpher und kristalliner Festkörper*. Stainkopff Darmstadt, 1995.
- [45] C. N. Berglund and W. E. Spicer. Photoemission studies of copper and silver. *American Physical Society*, 136:1030–1044, 1964.
- [46] J. M. Hollas. *Moderne Methoden in der Spektroskopie*. Vieweg, 1995.
- [47] F. Schwabl. *Quantenmechanik (QMI)*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1998.

- [48] A. G. Kochur and V. A. Popov. The relative role of shake-up and shake-off processes in additional monopole excitation of L and M electrons due to inner atomic shell ionization. *Optics and Spectroscopy*, 100:645–651., 2006.
- [49] K. S. Klim and N. Winograd. Charge transfer shake-up satellites in x-ray photoelectron spectra of cations and anions of SrTiO₃, TiO₂, and Sc₂O₃. *Chemical Physics Letters*, 31:312–317, 1975.
- [50] *CasaXPS Manual 2.3.15*.
- [51] R. Hesse. *Verbesserung der qualitativen und quantitativen Analyse*. PhD thesis, Die Fakultät für Chemie und Mineralogie der Universität Leipzig, 2006.
- [52] D. A. Shirley. High-resolution x-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold. *Physical Review*, 5:4709–4714, 1972.
- [53] M. Parthenopoulos. Elektrochemische und spektroskopische Untersuchung dünner Edelmetallfilme auf einer Ru(0001)-Oberfläche. PhD thesis, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, 2009.
- [54] R. Blume. *Die Bildung nichtoxidischer Sauerstoffphasen an Ru(0001)*. PhD thesis, Humboldt-Universität zu Berlin, 2005.
- [55] Ch. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. R. Oldenbourg Verlag München Wien, 1988.
- [56] Auger-elektronen-spektroskopie. <http://www.chemie.de/lexikon/Auger-Elektronen-Spektroskopie.html>, 14.03.2016.
- [57] Demtröder. *Experimentalphysik 3: Atome, Moleküle und Festkörper*. Springer-Verlag, 1996.
- [58] T. Diemant. Adsorptions- und Reaktionseigenschaften planarer Pt/Ru(0001) und Au/TiO₂/Ru(0001)-Modellkatalysatoren: Von der Oberflächenchemie zur Katalyse. PhD thesis, Fakultät für Naturwissenschaften der Universität Ulm, 2007.

- [59] V. Shapovalov, H. M. Catalytic doped oxides: CO oxidation by $A_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$. *ScienceDirect*, 245:205–214, 2007.
- [60] M. Getzlaff. *Vorlesungsskript: Oberflächenphysik und dünne Schichten*.
- [61] M. Bowker. The role of precursor states in adsorption, surface reactions and catalysis. *Journal of Physics Condensed Matter*, 22:263002, 2010.
- [62] K. Oura, V. G. Lifshits, A. A. Saranin, A. V. Zotov, M. Katayama. *Surface Science*. Springer-Verlag, 2003.
- [63] J.C. Fuggle, T.E. Madey, M. Steinkilberg and D. Mezel. Photoelectron spectroscopic studies of adsorption of CO and oxygen on Ru(0001). *Surface Science*, 52:521–541, 1975.
- [64] Theodore E. Madey and Dietrich Menzel. Adsorption of CO on Ru(0001) at temperatures > 300 k. *Japanese Journal of Applied Physics*, 13:229, 1974.
- [65] H-R. Volpp. Untersuchung von Reaktionsprozessen auf Katalysatoroberflächen, Thermische Desorptionsspektroskopie (TDS). <http://www.pci.uni-heidelberg.de/pci/hvolpp/work/sfg/TDS.html> (abgerufen am 12.04.2016)).
- [66] Desorptionsspektroskopie Spektrum der Wissenschaft. *Spektrum Akademischer Verlag*, 1998.
- [67] B. Schäfer. *Lehrbuch der Experimentalphysik*. Walter de Gruyter, 2005.
- [68] A. Farkas. In situ IR spectroscopic studies of the CO oxidation reaction over a ruthenium model catalyst. PhD thesis, Justus-Liebig-Universität Gießen, 2008.
- [69] F. M. Hoffmann. Infrared reflection-absorption spectroscopy of adsorbed molecules. *Surface Science*, 3:107–192, 1983.
- [70] B. Schäfer. *Festkörper*. de Gruyter, 1992.

- [71] G. Blyholder. Molecular orbital view of chemisorbed carbon monoxide. *The Journal of Physical Chemistry*, 68:2772–2777, 1964.
- [72] H. J. Freund. Adsorption von Gasen an komplexen Festkörperoberflächen. 109:444–468, 1997.
- [73] N.V. Skorodumova, S. I. Simak, B. I. Lundqvist, I. A. Abrikosov, and B. Johansson. *Quantum Origin of the Oxygen Storage Capability of Ceria*. Phys Rev Lett, 2002.
- [74] C. Denis. Wechselwirkungen zwischen Sauerstoff- und NO_x-Speicherung in Diesellabgaskatalysatoren. Universität Karlsruhe Institut für Technische Chemie und Polymerchemie, April 2009.
- [75] W. Xiao, Q. Guo, E. G. Wang. *Transformation of CeO₂(111 to Ce₂O₃ (0001) films*. Elsevier, November 2002.
- [76] Y. Pan, Y. Cui, C. Stiehler, N. Nilius and H.-J. Freund. Gold adsorption on CeO₂ thin films grown on Ru(0001). *The Journal of Physical Chemistry*, 117:21879–21885, 2013.
- [77] T. E. Madey, H. A. Engelhardt, H. A. Engelhardt and D. Menzel. Adsorption of oxygen and oxidation of CO on the Ru(0001)-surface. *Surface Science*, 48:304–328, 1974.
- [78] K. Meinel, H. Wolter, Ch. Ammer, A. Beckmann, and H. Neddermeyer. Adsorption stages of O on Ru(0001) studied by means of scanning tunnelling microscopy. *J. Phys.*, 9:4611–4619, 1996.
- [79] A. V. Kalinkin and V. I. Savchenko. O₂ and CO adsorption on Ru(0001) plane. *Springer*, 20:133–137, 1982.
- [80] S. L. Parrott, G. Praline, B. E. Koel, J. M. White, and T. N. Taylor. Oxygen chemisorption on a stepped Ru(0001) crystal. *The Journal of Chemical Physics*, 71:3352–3354, 1979.

- [81] M. Mitte. Rastertunnelmikroskopie zum Wachstum und zur Struktur dünner Cu-Schichten auf Ru(0001) im Temperaturbereich von 100 K bis Raumtemperatur. PhD thesis, Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technische Fakultät (Mathematisch-Naturwissenschaftlicher Bereich) der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2001.
- [82] C. Stampfl and M. Scheffler. Anomalous behavior of Ru for catalytic oxidation: A theoretical study of the catalytic reaction $\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 = \text{CO}_2$. *Physical Review Letters*, 78:1500–1503, 1997.
- [83] C. Stampfl, S. Schwegmann, H. Over, M. Scheffler, and G. Ertl. Structure and stability of a high-coverage (1x1)Oxygen phase on Ru(0001). *Physical Review Letters*, 77:3371–3374, 1996.
- [84] Lawrence E. Davis, Noel C. MacDonald, Paul W. Palmberg, Gerald E. Riach, Roland E. Weber. *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*. Physical Electronic Division, 1976.
- [85] M.J. Van Staden and J.P. Roux. The superposition of carbon and ruthenium auger spectra. *Surface Science*, 44:259–262, 1990.
- [86] John F. Moulder, William F. Stickle, Peter E. Sbol and Kenneth D. Bomben. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Physical Electronics, Inc., 1995.
- [87] P. Nikolopoulos. *Bestimmung von Grenzflächenenergien für Oxid-Metall-Kombinationen*. PhD thesis, Kernforschungszentrum Karlsruhe, 1974.
- [88] S. F. Rohrlack. HCl-Oxidation über RuO₂-Modellkatalysatoren. PhD thesis, Justus-Liebig-Universität Gießen, 2012.
- [89] E. Bêche, P. Charvin, D. Perarnau, S. Abanades and G. Flamant. Ce 3d XPS investigation of cerium oxides and mixed cerium oxide (Ce_xTi_yO_z). *Surface and Interface Analysis*, 40:264–267, 2008.

- [90] V. Matolín, I. Matolínová, L. Sedláček, K. C. Prince and T. Skála. A resonant photoemission applied to cerium oxide based nanocrystals. *IOPScience*, 20:215706, 2009.
- [91] M. Skoda, M. Cabala, I. Matolínová, T. Skála, K. Veltruská, V. Matolán. A photoemission study of the ceria and au-doped Ceria/Cu(111) interfaces. *Science Direct*, 84:8–10, 2010.
- [92] D. R. Mullins, S. H. Overbury, D. R. Huntley. Electron spectroscopy of single crystal and polycrystalline cerium oxide surfaces. *Surface Science*, 409:307 – 319, 1998.
- [93] A. Fujimori. Mixed-valent ground state of CeO₂. *Physical Review*, 28:2281, 1983.
- [94] B. Hirschauer, G. Chiaia, M. Goethelid, U.O. Karlsson. Studies of highly oriented CeO₂ films grown on Si(111) by pulsed laser deposition. *Elsevier*, 348:3–7, 1998.
- [95] Björn Kaemena. *Adsorbat-modifiziertes Wachstum ultradünner Seltenerdoxid-Filme auf Silizium und komplementäre Studien von Ceroxid auf Ruthenium*. PhD thesis, Universität Bremen, 2013.
- [96] S. Becker. *Spektroskopische in situ-Untersuchungen der katalytischen CO-Oxidation an oxidmodifizierten Platinmetalloberflächen*. PhD thesis, die Fakultät für Verfahrens- und Systemtechnik der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, 1982.
- [97] T. X. T. Sayle, SC. Parker, C. R. A. Catlow. The role of oxygen vacancies on ceria surfaces in the oxidation of carbon monoxide. *Surface Science*, 316:329–336, 1994.
- [98] J. M. Essen. *Charakterisierung und katalytische Eigenschaften cerhaltiger Oxid- und Legierungsoberflächen*. PhD thesis, Universität Bonn, 2009.

- [99] A. Bruix, J. A. Rodriguez, P. J. Ramírez, S. D. Senanayake, J. Evans, J. B. Park, D. Stacchiola, P. Liu, J. Hrbek, and F. Illas. A new type of strong metal-support interaction and the production of H₂ through the transformation of water on Pt/CeO₂(111) and Pt/CeO_x/TiO₂(110) catalysts. *Jacs*, 134:8968–8974, 2012.
- [100] J. L. Lu, H. J. Gao, S. Shaikhutdinov, and H. J. Freund. Gold supported on well-ordered ceria films: nucleation, growth and morphology in CO oxidation reaction. *Catalysis Letters*, 114:8–16, 2007.
- [101] D. Ostermann. STM-, XPS-, LEED- und ISS-Untersuchungen an reinen und Pd-bedeckten ultradünnen Titanoxidschichten auf Pt(111). PhD thesis, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2005.
- [102] M. Hoang, A. E. Hughes and T. W. Turney. An XPS study of Ru-promotion for Co/CeO₂ Fischer-Tropsch catalysts. *applied surface science*, 72:55–65, 1993.
- [103] R.E. Soltis J.E. Devries E.M. Logothetis M. Shelef, L.P. Haack. An xps study of interactions in thin films containing a noble metal with valence-invariant and reducible oxides. *Journal of catalysis*, 137:114–126, 1992.
- [104] A. Kotani, T. Jo & J.C. Parlebas. Many-body effects in corelevel spectroscopy of rare-earth compounds. *Advances in Physics*, 37:37–85, 1988.
- [105] G.Held, J. Schuler, W. Sklarek, H.-P. Steinbrück. Determination of Adsorption Sites of Pure And Coadsorbed CO on Ni(111) by High-Resolution X-RAY Photoelectron-Spectroscopy. *Surface Science*, 398:154–171, 1998.
- [106] L. Wang, L. Zhuang, H. Xin, Y. Huang, D. Wang. Semi-Quantitative Estimation of Ce³⁺/Ce⁴⁺ Ratio in YAG: Ce³⁺ Phosphor under Different Sintering Atmosphere. *Scientific Research Publishing*, 5:12–18, 2015.
- [107] A. Trovarelli. Catalytic properties of ceria and CeO₂-containing materials. *Catalysis Reviews*, 2008:439 – 520, 2008.

- [108] H.-R. Volpp. Untersuchung von reaktionsprozessen auf katalysatoroberflächen. <http://www.pci.uni-heidelberg.de/pci/hvolpp/work/sfg/TDS.html> (abgerufen am 12.09.2016).
- [109] Uwe Muschiol. *Wechselwirkung von Wasserstoff mit der Re(10-10)- und der Pd(210)-Oberfläche*. PhD thesis, Freie Universität Berlin, 1998.
- [110] S. Chrétien and H. Metiu. Density functional study of the co oxidation on a doped rutile $\text{TiO}_2(110)$: effect of ionic au in catalysis. *Catalysis Letters*, 107:143–147, 2005.
- [111] M. Peuckert and H.P. Bonzel. Characterization of oxidized platinum surfaces by x-ray photoelectron spectroscopy. *Surface Science*, 145:239–259, 1984.
- [112] Y. Zhou, J. M. Perket and J. Zhou. Growth of Pt Nanoparticles on Reducible $\text{CeO}_2(111)$ Thin Films: Effect of Nanostructures and Redox Properties of Ceria. *The Journal of Physical Chemistry*, 114:11853–11860, 2010.
- [113] D.R. Mullins, K.Z. Zhang. Metal-support interactions between pt and thin film cerium oxide. *Surface Science*, 513:163–173, 2002.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Darstellung der Elektronenemission durch Röntgenstrahlungsanregung.	10
2.2	Energiediagramm zur Anregung und Detektion von Photoelektronen.	12
2.3	Mittlere freie Weglänge λ für Elektronen in Kristallen. Die freie Weglänge entspricht der Oberflächenempfindlichkeit der Photoelektronenspektroskopie aus [43].	17
2.4	Schematische Darstellung von LEED-Optik und Ewaldsche Kugel, \vec{k}_0, \vec{k}_{ij} Wellenvektor von einfallendem und gebeugtem Elektronenstrahl. Entnommen aus [53]	19
2.5	Schema zur Ewald-Konstruktion	21
2.6	Potentialbarriere	23
2.7	Schematische Darstellung des Auger-Effekts aus [58]	25
2.8	Schematische Darstellung zur Dynamik von Massenteilchen an Festkörperoberflächen aus [42]	27
2.9	Adsorption mit Aktivierungsenergie links, Adsorption ohne Aktivierungsenergie rechts aus [60]	29
2.10	Chemisorption von CO auf Ru. a) Schematische Molekülorbital-Diagramm von CO [68], b) Schematische Präsentation von dem Blyholder Modell nach [69]	32
3.1	Photographie der Ultrahochvakuumapparatur	34
3.2	Die CeO ₂ -Elementarzelle	37
3.3	Formationsmechanismus der Sauerstoffleerstelle aus [73]	38
3.4	links: Ce ₂ O ₃ -Einheitszelle C-Typ, rechts: CeO ₂ -Einheitszelle(Typ-C) [73]	39
4.1	LEED-Beugungsmuster einer sauberen Ru(0001)-Oberfläche bei einer $E_{el} = 82\text{eV}$	42
4.2	LEED-Aufnahme einer 2×2-Struktur mit $E_{el} = 52\text{ eV}$. Die Grundgitter-Reflexe sind mit roten Kreisen kenntlich gemacht	43

4.3	Schematische Darstellung der Sauerstoffüberstrukturen O(2×2) aus [76, 78, 81]	44
4.4	Auger-Spektrum der sauberen Ru(0001)-Oberfläche	44
4.5	STM-Aufnahme der Ru(0001)-Oberfläche ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$, $I_T = 3,12 \text{ nA}$, $U_T = 0,350 \text{ V}$) mit breiten Terrassen, die durch einatomige Stufen getrennt sind.	45
4.6	XPS-Übersichtsspektrum der reinen Ruthenium(0001)-Oberfläche	47
4.7	Die Morphologie einer 1 ML-Ceroxiddünnschicht bei $T = 300\text{K}$ ($800 \times 800 \text{ nm}^2$, $U_T = 2,4 \text{ V}$, $I_T = 0,39 \text{ nA}$. Das Bild unten rechts zeigt die LEED-Aufnahme bei einer $E_{el} = 52\text{eV}$)	49
4.8	Die Morphologie einer 1 ML-Ceroxiddünnschicht bei $T = 300\text{K}$ ($400 \times 400 \text{ nm}^2$, $U_T = 2,49 \text{ V}$, $I_T = 0,36 \text{ nA}$) und zugehöriges Profil	50
4.9	a) $U_T = -1.39 \text{ V}$, $I_T = 0.06 \text{ nA}$, $44\text{\AA} \times 44\text{\AA}$; eingezeichnet ist auch die Elementarzelle des Ceroxidgitters, b) Linienprofil durch Abbildung 4.9(a) entlang AB	51
4.10	XPS-Spektren von C1s und Ru3d nach der Präparation (Anregung mit Al K_α)	51
4.11	Ce3d-XPS-Spektren von einem ML ultradünnen Ceroxid-Film bei 300 K und einem Sauerstoffhintergrunddruck von $p_{o_2} = 10^{-6} \text{ mbar}$ gemessen bei einer Photonenenergie von 1486 eV	53
4.12	O1s-XPS-Spektren von unterschiedlichen Schichtdicken (Anregung mit Al K_α)	56
4.13	Die Morphologie einer 2 ML-Ceroxiddünnschicht bei $T = 300 \text{ K}$ (links $751 \times 751 \text{ nm}^2$, rechts $300 \times 300 \text{ nm}^2$, $U_T = -2,59\text{V}$, $I_T = 0,58\text{nA}$	58
4.14	Vergrößerter Bereich aus der Abbildung 4.13	59

4.15 Inselstrukturmodell auf CeO ₂ (111): grüne bzw türkise. Kugeln stellen Ceratome der Insel bzw. der Unterlage dar. Kleine rosa, rote bzw. lila Kugeln symbolisieren Sauerstoffatome der Unterlage, der zweiten Sauerstofflage der Insel bzw. der obersten Sauerstofflage der Insel. Rote bzw. blaue Linien markieren (100)-Kanten bzw. (110)-Kanten; (a) Aufsicht; (b) Seitenansicht: Die roten Kreise heben eventuell nicht vorhandene Sauerstoffatome hervor. Der Pfeil zeigt auf ein Ceratom mit nur 6 Nachbar-Sauerstoffatomen [37]	60
4.16 XPS-Spektrum eines 2 ML dicken Ceroxidfilms auf der Ru(0001)-Oberfläche	61
4.17 Die Morphologie einer 4 ML-Ceroxid dünnschicht bei T = 300 K (links: 501x501 nm ² , rechts: 230x230 nm ²) U _T = -2,59 V, I _T = 0,51 nA	62
4.18 PE-Spektrum der Ru3d Region vor und nach Cer-Verdampfen	63
4.19 Die Morphologie einer 7 ML-Ceroxid dünnschicht bei T = 300 K, 400x400 nm ² , U _T = - 2,3 V, I _T = 0,55 nA	64
4.20 STM-Bilder von Platin auf einer oxidierten 2ML-Ceroxid dünnschicht bei T = 300 K	65
4.21 XPS-Spektrum bei hν = 1486,7 eV nach Aufdampfen ca. 0,5 ML Pt	67
4.22 XPS-Spektren von CeO _{2-x} /Ru(0001) vor Belegung mit CO und nach dem Heizen bei 800 K	68
4.23 Serien von O 1s-XPS-Spektren vor und nach dem Angebot von CO	70
4.24 Serien von O 1s-XPS-Spektren von 7 ML vor und nach dem Angebot von CO	71
4.25 Thermodesorptions-Spektren für verschiedene Bedeckungen von CO auf CeO ₂ /Ru(0001). Das Signal des Massenspektrometers bei der Masse 44 ist gegen die Temperatur der Probe-Oberfläche aufgetragen. Die unterschiedlichen Bedeckungen sind in Langmuir (L) angegeben.	74
4.26 XPS-Spektren der Ce 3d-Region, a) dem reinen CeO ₂ -Film, b) nach Aufdampfen ca. 0,1 ML Pt, c) nach Angebot von 10 L CO, d) nach Angebot von 100 L CO, e) nach Angebot von 300 L und f) nach Angebot von 1000 L	76

4.27	Entwicklung des Stöchiometrie x von Pt/CeO _{2-x} /Ru(0001) nach der Behandlung mit CO	78
4.28	XPS-Spektren der O1s-Region, a) dem reinen CeO ₂ -Film, b) nach Aufdampfen ca. 0.3 ML Pt, c) nach Angebot von 10 L CO, d) nach Angebot von 100 L CO, e) nach Angebot von 300 L, f) nach Angebot von 1000 L	79
4.29	XPS-Spektrum der O1s-Region nach Angebot von 100 L CO	80
4.30	XPS-Spektren der Pt 4f-Region ($h\nu = 1486,6$ eV) der 0.3 ML Pt/CeO ₂ /Ru(0001)-Probe in Abhängigkeit von dem CO-Angebot . . .	81
4.31	Thermodesorptions-Spektren für verschiedene Bedeckungen von CO auf 0,1 ML Pt/CeO ₂ /Ru(0001).	83
4.32	Thermodesorptions-Spektren für verschiedene Pt-Bedeckungen auf CeO ₂ /Ru(0001). Die Verhältnisse sind in Prozent angegeben.	84

Tabellenverzeichnis

1	Spin-Bahn-Aufspaltungsparameter.	14
2	Elektronenkonfiguration der Anfangs- und Endzustände des Photoelektronenprozesses sowie die Signalbezeichnungen aus der Abbildung 4.11 und aus [26]	54
3	Ce ³⁺ -Anteil bei unterschiedlichen CeO _{2-x} -Bedeckungen	55
4	Bewertung des Verhältnisses von Ce ³⁺ /(Ce ³⁺ +Ce ⁴⁺)	69
5	Bewertung des Verhältnisses von Ce ³⁺ /(Ce ³⁺ +Ce ⁴⁺)	73
6	Bewertung des Verhältnisses von CO ₂ -Ausbeute zum CO-Angebot . .	75
7	Bindungsenergie und Halbbreite von Ce 3d Photoemissionspeaks des reinen Ceroxids	77
8	Bewertung des Verhältnisses von CO ₂ -Ausbeute zum CO-Angebot . .	84

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all denjenigen danken, die mich während der Promotionsphase unterstützt haben und zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben. Ein besonderer Dank gilt dabei:

meinem Doktorvater Herrn Professor Dr. K. Schierbaum, der jederzeit mit fachlicher Hilfestellung zur Stelle war und dessen Lehrstuhl mir ein wissenschaftlich motivierendes Umfeld für mein Promotionsvorhaben geboten hat,

Herrn Prof. Dr. M. Getzlaff für seine Bereitschaft der Übernahme des Coreferats und die ausgezeichnete Betreuung,

Herrn Prof. Dr. M. Vladimír für die freundliche Aufnahme in seiner Arbeitsgruppe in Prag,

Herrn Dr. J. Mysliveček für die Unterstützung bei den Messungen in Prag und für viele fruchtbare Diskussionen.

Herrn Dr. V. Johánek sowie Herrn F. Dvorák für ihre Hilfe bei der Durchführung der Experimente,

Herrn A. Tovt für seine Hilfe bei der STM-Durchführung,

Herrn Dr. M. El Achhab und Herrn Dr. Ö. Cakabay für die geführten Diskussionen während dieser Zeit,

Herrn Dr. M. Cherradi für die Zusammenarbeit beim Aufbau der UHV-Anlage und die zahlreichen Diskussionen,

Herrn J. van Ommen für seine technische Hilfe beim Aufbau der UHV-Anlage.

Allen Mitarbeitern des Lehrstuhls danke ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre,

Frau C. Braun für ihre nette Hilfsbereitschaft im Institut,

Mein ganz herzlicher Dank gilt auch meiner lieben Familie für ihre jahrelange Unterstützung. Besonders meiner Frau Meriame für die Ruhe und Geduld, mit der sie mir stets liebevoll zur Seite stand und mich immer wieder aufgemuntert hat und meinen Söhnen Khalil und Salim für die nächtlichen Störungen.

Erklärung

„Ich versichere an Eides Statt, dass die Dissertation von mir selbstständig und ohne unzulässige fremde Hilfe unter Beachtung der „Grundsätze zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf“ erstellt worden ist.“

Düsseldorf, den 7. Dezember. 2016

Mustapha Bouchtaoui