

Kapitel 2

Physikalische Grundlagen

Vergleicht man den energetischen Reaktionsablauf einer heterogen katalysierten mit der der unkatalysierten Reaktion wie in Abbildung 2.1 geschehen, so unterliegen beide Reaktionen der gleichen Thermodynamik. Der Reaktionspfad ist hingegen unterschiedlich. In der heterogen katalysierten Reaktion erfolgt die Bildung nicht direkt von Edukt A nach Produkt B sondern über adsorbierte Spezies A^* und B^* . Adsorption und Desorption sind also essentielle Bestandteile einer heterogen katalysierten Reaktion. Jeder einzelne Teilschritt (Adsorption, Reak-

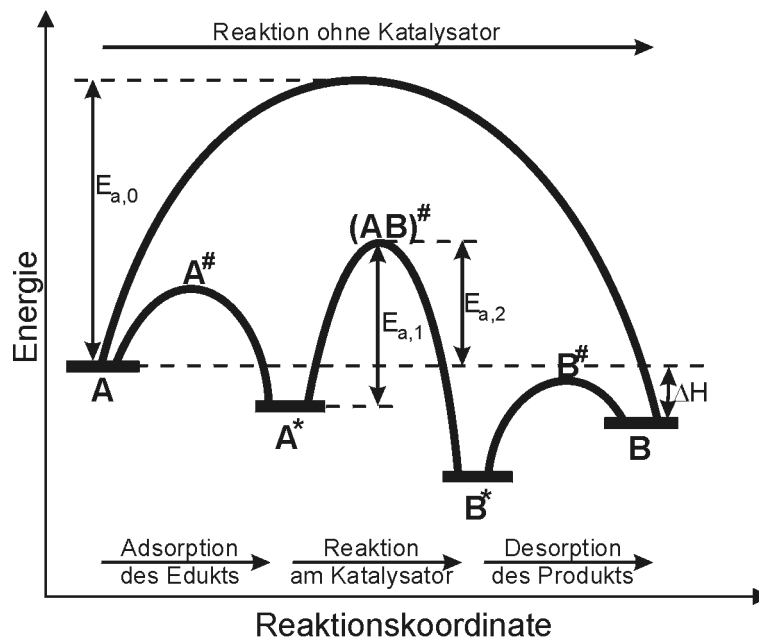


Abbildung 2.1: Vergleich des Ablaufes einer heterogen katalysierten Reaktion $A \rightarrow A^* \rightarrow B^* \rightarrow B$ mit einer unkatalysierten Gasreaktion $A \rightarrow B$.

tion und Desorption) erfolgt über einen Übergangszustand ($A^\#$, $(AB)^\#$ und $B^\#$). Die bei der katalysierten Reaktion gemessene scheinbare Aktivierungsenergie $E_{a,2}$ ist nicht identisch mit der wahren Aktivierungsenergie $E_{a,1}$ dieser Reaktion. Sie ist außerdem deutlich kleiner, als die Aktivierungsenergie $E_{a,0}$ der unkatalysierten Reaktion. Die Reaktionsenthalpie der Gesamtreaktion ΔH ist dieselbe. Die Verkleinerung der Aktivierungsenergie durch einen veränderten Reaktionsablauf macht daher die Funktion eines Katalysators aus. Der veränderte Reaktionsablauf ist auch für eine veränderte Selektivität verantwortlich.

2.1 Adsorption und Desorption

Trifft ein Gasteilchen auf eine Oberfläche, besteht die Möglichkeit, daß es auf dieser haften bleibt. Diesen Vorgang nennt man Adsorption. Entsprechend beschreibt man das Verlassen der Probe als Desorption eines Teilchens. Die Adsorption eines Teilchens wird je nach Stärke der Wechselwirkung mit der Oberfläche als Chemisorption, Physisorption oder Kondensation bezeichnet. Bei der Chemisorption bildet sich zwischen Adsorbat und Substrat eine chemische Bindung aus. Physisorbierte Teilchen wechselwirken mit der Oberfläche durch VAN-DER-WAALS Kräfte, während kondensierte Teilchen nur untereinander wechselwirken, und das Substrat keinen Einfluß auf die Adsorption hat. Die bei der Adsorption freiwerdende Wärme (Adsorptionswärme, vgl. Kapitel 2.1.1) wird oft mit der Stärke der Wechselwirkung gleichgesetzt und für die Einteilung in Chemisorption, Physisorption und Kondensation verwendet. Ab einer Adsorptionswärme von 40 kJ/mol spricht man daher oft von Chemisorption. Da die Ausbildung einer chemischen Bindung aber nicht immer mit einem großen Energiegewinn einhergehen muß, jedoch immer mit einer Veränderung der an der Bindung beteiligten Orbitale, ist ein besseres Maß für die Stärke der Wechselwirkung (und damit auch die Einteilung in Chemisorption, Physisorption und Kondensation) die Veränderung der an der Wechselwirkung beteiligten Orbitale (im Vergleich zu den ungestörten Orbitalen).

Für eine katalytische Reaktion ist eine chemische Wechselwirkung mit der Oberfläche wichtig, da durch die Bindung des Moleküls an die Oberfläche Bindungen innerhalb des Moleküls geschwächt werden. Diese Schwächung führt zu einer erhöhten Reaktivität des Moleküls, und damit zur Reaktion. Man spricht hier von einer „Aktivierung“ des Moleküls. Ist die Wechselwirkung so stark, daß es zu einem Bruch einer oder mehrerer Bindungen im Adsorbat kommt, spricht man von dissoziativer (im Gegensatz zu assoziativer) Chemisorption. Ist die Wechselwirkung jedoch zu stark, können Edukt, Produkt oder deren Zersetzungsprodukte von der Oberfläche nicht mehr desorbieren, wodurch die katalytisch aktiven Zen-

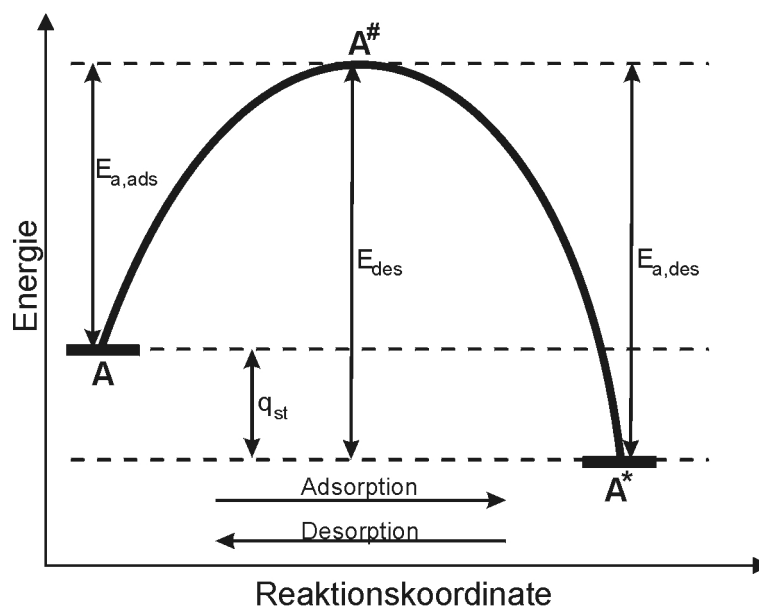


Abbildung 2.2: Energien bei der Adsorption und Desorption.

tren blockiert werden, und die Reaktion nicht mehr stattfinden kann. Dies ist z. B. der Fall, wenn sich organische Moleküle während der Reaktion zersetzen und Koks bilden.

Die aus der Chemisorption hervorgegangenen Adsorbat-Substrat-Komplexe werden häufig mit ähnlichen metallorganischen Komplexen verglichen. Die Bindungssituation des Adsorbats an die Oberflächenplätze wird als ähnlich zur Bindungssituation der Liganden zu den Zentralatomen in diesen Verbindungen angenommen.

Besonderen Einfluß auf die Chemisorption hat die Beschaffenheit der Oberfläche. Auf unterschiedlichen Oberflächenplätzen können unterschiedliche adsorbierte Zustände auftreten. Speziell Defekte wie Stufen, Kanten und Ecken oder fehlende oder zusätzliche Atome, können die Adsorptionseigenschaften entscheidend beeinflussen. Die Atome an solchen Defekten sind koordinativ ungesättigt, d. h. sie weisen zusätzliche Bindungsmöglichkeiten auf. Da diese Defekt-Plätze häufig bevorzugt werden, können zusätzliche Adsorptionzustände beobachtet werden.

2.1.1 Thermodynamik

In Abbildung 2.2 sind die energetischen Verhältnisse beim Adsorptions- und Desorptionsprozeß dargestellt. Bei der Adsorption eines Teilchens A auf einer Oberfläche muß die Aktivierungsenergie der Adsorption $E_{a,ads}$ aufgebracht wer-

den, damit sich das adsorbierte Teilchen A^* bilden kann. Die dabei freiwerdende Wärme bezeichnet man als die isostere Adsorptionswärme q_{st} . Beim umgekehrten Prozeß, der Desorption des adsorbierten Teilchens A^* zum freien Teilchen A , muß die Aktivierungsenergie der Desorption $E_{a,des}$ aufgebracht werden. Es gilt also:

$$E_{a,des} = E_{a,ads} + q_{st} \quad (2.1)$$

Die Aktivierungsenergie der Desorption $E_{a,des}$ ist gleich der Desorptionsenergie E_{des} . Diese läßt sich aus Thermodesorptionsexperimenten (TDS) ermitteln. Die isostere Adsorptionswärme q_{st} läßt sich aus Adsorptionsexperimenten bestimmen. Hier wird die Druck- und Temperaturabhängigkeit der Bedeckung der Oberfläche gemessen. Die isostere Adsorptionswärme q_{st} wird dann aus einer *ARRHENIUS*-Auftragung ($\ln p$ über $\frac{1}{T}$, vgl. Gleichung 2.2) bei konstanter Bedeckung über einen *CLAUSIUS-CLAPEYRON*-Formalismus nach

$$\ln p = -[q_{st}(\Theta)/RT] + const. \quad (2.2)$$

aus der Steigung der sich ergebenden Isosteren berechnet. Siehe hierzu auch Abschnitt 2.2.2. Diese Betrachtung ist dabei unabhängig von der Art der vorliegenden Adsorptions- und Desorptionskinetik.

2.1.2 Kinetik nach Langmuir

Für den Ansatz einer Kinetik nach *LANGMUIR* werden drei Annahmen gemacht.

1. Das Adsorbat ist immobil, d. h. ein Teilchen, das auf die Oberfläche trifft bleibt nur haften, wenn es auf einen freien Adsorptionsplatz trifft.
2. Bei einer Bedeckung von einer vollen Monolage ($\Theta = 1$) findet keine weitere Adsorption statt.
3. Es existieren keine Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen.

Die Adsorptionsrate von Teilchen auf einer Oberfläche ist dann proportional zur Zahl der auf die Oberfläche auftreffenden Teilchen und ihrer anfänglichen Haftwahrscheinlichkeit s_0 . Die Zahl der auf die Oberfläche treffenden Teilchen ist proportional zum Teilchenfluß und damit zum Druck p . Die Adsorptionsrate ist ebenfalls zur Zahl der freien Oberflächenplätze $f(\Theta_r) = (1 - \Theta_r)^n$ proportional. Θ_r ist hier die relative Bedeckung und n die Reaktionsordnung der Adsorption. Es gilt $n = 1$ für assoziative Adsorption und $n = 2$ für die dissoziative Adsorption.

Außerdem muß eine eventuelle Aktivierungsbarriere der Adsorption berücksichtigt werden. Wie in der Literatur¹⁶ hergeleitet ist die Adsorptionsrate daher

$$r_{ads} = \frac{p}{\sqrt{2\pi mkT}} \cdot s_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{a,ads}}{kT}\right) \cdot (1 - \Theta_r)^n \quad (2.3)$$

Die Desorptionsrate ist gegeben durch

$$r_{des} = \nu \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{a,des}}{kT}\right) \cdot \Theta_r^n \cdot \sigma_A \quad (2.4)$$

Auch hier ist wieder die relative Bedeckung der Oberfläche Θ_r und ein exponentieller Aktivierungsenergieterm zu berücksichtigen. σ_A ist hier die Dichte der Adsorptionsplätze und ν der Frequenzfaktor. Dieser Frequenzfaktor repräsentiert, auf atomarer Ebene gesehen, die Zahl der Versuche des Teilchens, zu desorbieren, das heißt die Wahrscheinlichkeit, das Chemisorptionspotential zu verlassen. Der Exponentialterm in Gleichung 2.4 gibt also die Zahl der Versuche, bei denen die Energie für eine Desorption ausreichen würde, während der Frequenzfaktor eine „sterischer Zugänglichkeit“ des Übergangszustandes beschreibt. Es ist also nur der Desorptionsprozeß erfolgreich, bei dem sowohl die Energie für die Desorption ausreicht, wie auch eine günstige Reaktionskoordinate beschritten wird.

Im Adsorption-Desorptions-Gleichgewicht ist die Adsorptionsrate gleich der Desorptionsrate. Man erhält dann mit $q_{st} = E_{a,des} - E_{a,ads}$ (Gleichung 2.1) für Reaktionen 1. Ordnung:

$$\Theta_{r,1}(T, p) = \frac{b_1(T)p}{1 + b_1(T)p} \quad (2.5)$$

mit

$$b_1(T) = \frac{s_0 \cdot \exp\left(\frac{q_{st}}{kT}\right)}{\nu \sqrt{2\pi mkT} \sigma_A} \quad (2.6)$$

und für Reaktionen 2. Ordnung, d. h. dissoziative Adsorption und rekombinative Desorption:

$$\Theta_{r,2}(T, p) = \frac{\sqrt{b_2(T)p}}{1 + \sqrt{b_2(T)p}} \quad (2.7)$$

mit

$$b_2(T) = \frac{s_0 \cdot \exp\left(\frac{q_{st}}{kT}\right)}{\nu \sqrt{2\pi mkT} \sigma_A^2} \quad (2.8)$$

Die Gleichungen 2.5 und 2.7 sind als LANGMUIR-Isothermen bekannt, da oft bei konstanter Temperatur und variablen Druck gearbeitet wird. Bei konstantem Druck und variabler Temperatur kommt man analog zu LANGMUIR-Isobaren. Eine weitere Möglichkeit ist, daß die Adsorption dissoziativ ist ($n_{ads} = 2$), die

Desorption aber nach quasi-erster Ordnung stattfindet ($n_{des} = 1$). Dies ist möglich, wenn die dissoziierten Spezies auf der Oberfläche immobil in räumlicher Nähe adsorbieren. Für diesen Fall lautet die LANGMUIR-Isotherme/Isobare

$$\Theta_{r,1,2}(T, p) = \frac{1 + b_1(T)p - \sqrt{1 + 4b_1(T)p}}{2b_1(T)p} \quad (2.9)$$

2.1.3 Kinetik nach Kisliuk

Die von LANGMUIR geforderten Voraussetzungen entsprechen nicht immer der Realität. Speziell die Annahme einer immobilen Adsorption ist häufig falsch. KISLIUK hat daher die Existenz eines mobilen Precursor-Zustands formuliert.³⁰ In diesem Zustand befindet sich das Teilchen bereits in der oberflächennahen Region innerhalb einer schwachen Potentialbarriere. Es ist aber noch nicht chemisorbiert und daher auch noch mobil. Es kann noch über die Oberfläche diffundieren und sich einen noch unbesetzten Oberflächenplatz suchen (Abbildung 2.3).

Das Potential des Precursors wird sich davon unterscheiden, ob es lokal schon adsorbierte Teilchen gibt, auf denen er voradsorbiert, oder ob er direkt mit der freien Oberfläche wechselwirkt. Daher muß man zwischen extrinsischen (1. Fall) und intrinsischen (2. Fall) Precursoren unterscheiden.

Liegt so eine Precursor-Kinetik nach KISLIUK vor, so ist der beobachtete Haftkoeffizient größer als in der Betrachtung nach LANGMUIR. Da der anfängliche Haftkoeffizient s_0 jedoch gleich ist, ändert sich nur die Bedeckungsfunktion $f(\Theta_r)$ zu

$$f(\Theta_r) = \frac{1 - \Theta_r}{1 + \Theta_r(K - 1)} \quad (2.10)$$

Hierbei ist K eine Konstante größer null die gegeben ist durch:

$$K = \frac{P'_d}{P_{ch} + P_d} \quad (2.11)$$

P_d , P'_d und P_{ch} sind hierbei die Wahrscheinlichkeiten der Desorption bzw. der Chemisorption der Precursoren. Für eine Adsorption nach LANGMUIR ist diese Konstante gleich 1. Ist die Desortionswahrscheinlichkeit des extrinsischen Precursors kleiner als die Summe der Wahrscheinlichkeiten des intrinsischen Precursors (zu chemisorbieren oder zu desorbieren) ist $K < 1$. Mit der erweiterten Bedeckungsfunktion (2.10) ergibt sich folgende Isotherme/Isobare für Reaktionen 1. Ordnung

$$\Theta_{r,1,K}(T, p) = \frac{1 + b_1(T)p - \sqrt{[1 - b_1(T)p]^2 + 4Kb_1(T)p}}{2(1 - K)} \quad (2.12)$$

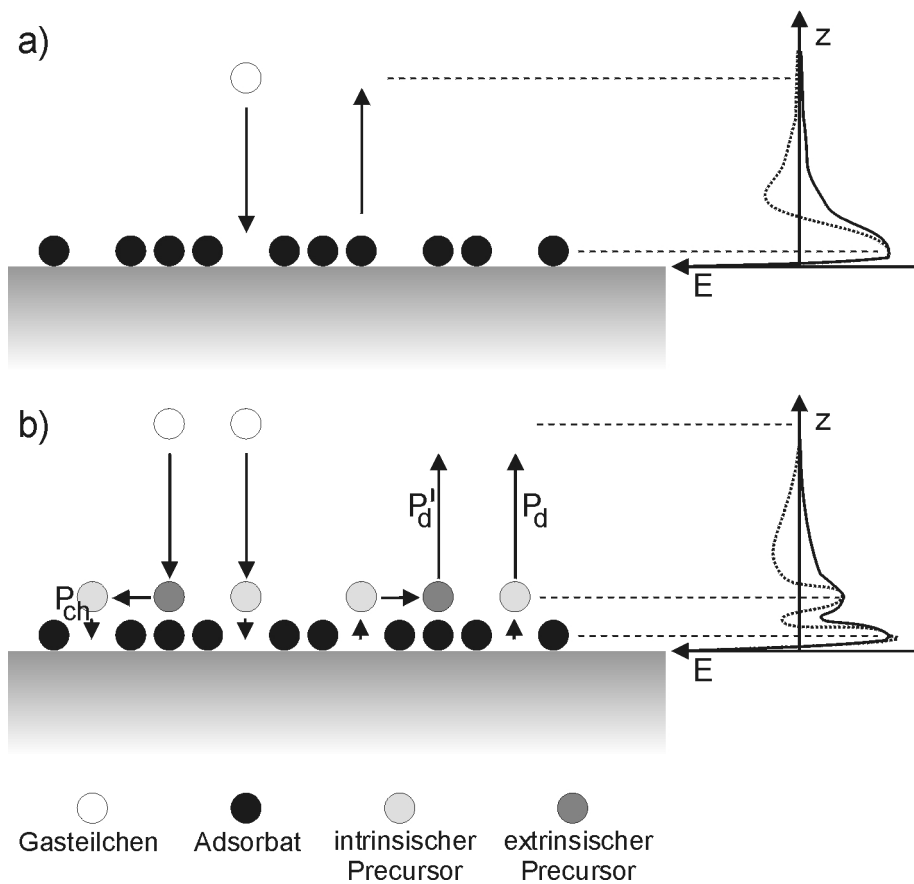


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung von Adsorption nach a) LANGMUIR und b) KISLIUK mit den entsprechenden Potentialkurven (gestrichelt = aktivierte Adsorption). P_d und P'_d sind die Wahrscheinlichkeiten der Desorption aus dem intrinsischen bzw. extrinsischen Precursor; P_{ch} die Wahrscheinlichkeit der Chemisorption aus dem intrinsischen Precursor.

2.2 Meßmethoden und Datenauswertung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Beugung langsamer Elektronen (LEED, Low Energy Electron Diffraction), die Photoelektronenspektroskopie im ultravioletten- (UPS, Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy) und Röntgen-Bereich (XPS (oder ESCA), X-ray Photoelectron Spectroscopy) und die Röntgenabsorption im Nahkantenbereich (NEXAFS (oder XANES), Near Edge X-ray Absorption Fine Structure) als oberflächenphysikalische Methoden verwendet.

LEED dient der Untersuchung der geometrischen Struktur der Oberflächen und ihrem Ordnungsgrad.

Mit UPS und XPS können die besetzten Valenz- bzw. kernnahen Zustände sau-

berer oder adsorbatbedeckter Proben untersucht werden. Im Gegensatz dazu untersucht NEXAFS die unbesetzten Zustände. Es handelt sich also hier um komplementäre Techniken. Diese Methoden geben Informationen über die elektronische Struktur und chemische Zusammensetzung der Probe.

Bei adsorbatbedeckten Proben können zusätzlich die Lage und Intensität der untersuchten Zustände im Vergleich mit Gasphasenspektren Aufschlüsse über die Art der Wechselwirkung des Adsorbats mit der Oberfläche geben. Außerdem ist es durch Wahl einer geeigneten Meßanordnung möglich, die Adsorptionsgeometrie von Adsorbaten mittels NEXAFS zu bestimmen.

Die Kombination dieser und anderer Techniken erlaubt es, Beziehungen zwischen der Oberflächenstruktur und der Oberflächenchemie herzustellen.

2.2.1 Beugung langsamer Elektronen (LEED)

Bei der Beugung langsamer Elektronen (LEED, Low Energy Electron Diffraction) werden monoenergetische Elektronen mit Energien zwischen $E \approx 20\text{-}500$ eV, d. h. mit einer DE BROGLIE-Wellenlänge im ÅNGSTRÖM-Bereich, auf die Probenoberfläche beschleunigt. Dort werden sie gebeugt und anschließend auf einem Leuchtschirm detektiert. Auf dem Leuchtschirm wird ein Beugungsreflex beobachtet, wenn es zur konstruktiven Interferenz der gebeugten Strahlen kommt. Diese Interferenz tritt an einem zweidimensionalen Gitter auf wenn die zwei vektoriellen LAUE-Gleichungen

$$\vec{a}_1(\vec{k}_1 - \vec{k}_0) = 2\pi h \quad (2.13)$$

und

$$\vec{a}_2(\vec{k}_1 - \vec{k}_0) = 2\pi k \quad (2.14)$$

erfüllt sind. Dabei sind \vec{a}_1 und \vec{a}_2 sind hier die Basisvektoren der Oberfläche, \vec{k}_0 und \vec{k}_1 die Wellenvektoren in Richtung des einfallenden und gebeugten Strahls und h und k die MILLERSchen-Indices. Die LAUE-Gleichungen sind erfüllt, wenn gilt

$$\vec{k}_1 - \vec{k}_0 = \vec{G}, \quad (2.15)$$

d. h. wenn der Streuvektor $\vec{K} = \vec{k}_1 - \vec{k}_0$ gleich einem reziproken Gittervektor \vec{G} ist.

Dies ist auch anhand der EWALD-Konstruktion ersichtlich. Bei einem Radius der EWALD-Kugel von $\frac{1}{\lambda}$ findet genau dann konstruktive Interferenz statt, wenn der gebeugte Strahl genau den Schnittpunkt von EWALD-Kugel und reziprokem Gitter trifft. Die Versuchsanordnung sowie die EWALD-Konstruktion ist schematisch in Abbildung 2.4 dargestellt. Das LEED-Bild ist also eine Projektion des reziproken Gitters der Oberfläche auf den Leuchtschirm. Man kann so die Periodizität

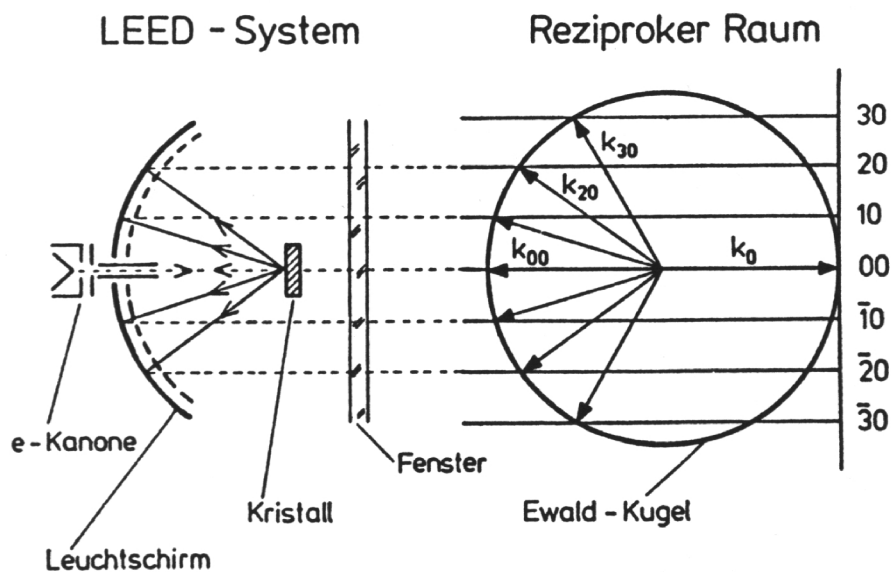


Abbildung 2.4: Schematischer Aufbau einer LEED-Optik (EWALD-Konstruktion¹⁵).

im direkten Gitter ermitteln. Reale Oberflächen enthalten immer auch Defektstrukturen. Aufschluß über die Art und Menge der Defekte kann das Profil der Beugungsreflexe geben.³¹ Ein hoher Untergrund deutet auf das Vorhandensein von Punktdefekten hin, während Stufendefekte die Beugungsreflexe verbreitern. Außerdem kann man durch Messen der Reflexintensitäten in Abhängigkeit von der Elektronenenergie (sog. I-V-Kurven) mit anschließenden Modellrechnungen die genauen Atompositionen ermitteln.

2.2.2 Photoelektronenspektroskopie (UPS/XPS)

Bei der Photoelektronenspektroskopie wird die Probe mit monochromatischem Licht bestrahlt. Je nach Energie $E = h\nu$ dieser Strahlung spricht man von UPS (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, $E \approx 4-40$ eV) oder XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy, $E \approx 1000-1500$ eV). Als Strahlungsquellen wurden in dieser Arbeit eine Heliumlampe ($E(\text{HeI})=21,2$ eV und $E(\text{HeII})=40,8$ eV) für UPS und eine Röntgenröhre mit einer Magnesiumanode ($E(\text{MgK}\alpha)=1253,7$ eV) für XPS verwendet. Diese auf die Probe treffende Strahlung löst aufgrund des photoelektrischen Effektes Elektronen aus besetzten Zuständen aus der Probe aus. Dies ist schematisch und vereinfacht (ohne Berücksichtigung von Vielteilcheneffekten) in Abbildung 2.5 dargestellt. Damit die Elektronen ins Vakuum angeregt werden können, müssen sie neben ihrer Bindungsenergie E_B die Aus-

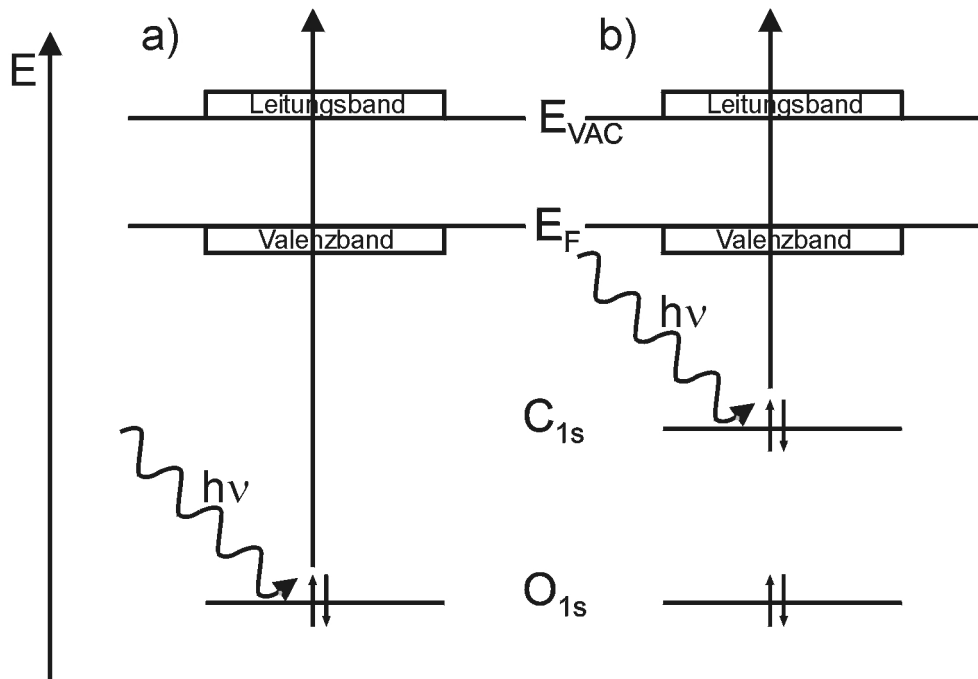


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung des XPS Prozesses: ein kernnahes Elektron wird durch Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung ins Kontinuum emittiert. a) saubere Probe, b) mit einem Kohlenstoffadsorbat bedeckte Probe.

trittsarbeit der Probe φ überwinden. Die Bindungsenergie E_B beschreibt die Energiedifferenz zwischen dem Anfangszustand des Elektrons und der FERMI-Energie E_F , während die Austrittsarbeit φ die Energiedifferenz zwischen der FERMI-Energie und der Vakuum-Energie E_{VAC} beschreibt. Die Elektronen werden nach ihrem Austritt mit einem Energieanalysator selektiv nach ihrer kinetischen Energie E_{KIN} detektiert. Sind Probe und Analysator leitend verbunden, gleichen sich die FERMI-Energien an, und nur die Austrittsarbeit des Analysators φ_A ist zu berücksichtigen. Die mit dem Analysator gemessene kinetische Energie der Elektronen ist dann gegeben durch:

$$E_{KIN} = h\nu - E_B - \varphi_A \quad (2.16)$$

Dies ist schematisch in Abbildung 2.6 dargestellt. Aus Abbildung 2.6 ist auch ersichtlich, daß die maximale kinetische Energie $E_{(max)}$, die erreichbar ist (Elektronen mit der Bindungsenergie $E_B=0$), gegeben ist durch

$$E_{(max)} = h\nu - \varphi_A \quad (2.17)$$

während die minimale beobachtete kinetische Energie der Elektronen die ist, die Elektronen haben, die gerade noch zum Erreichen der Vakuumenergie, also die

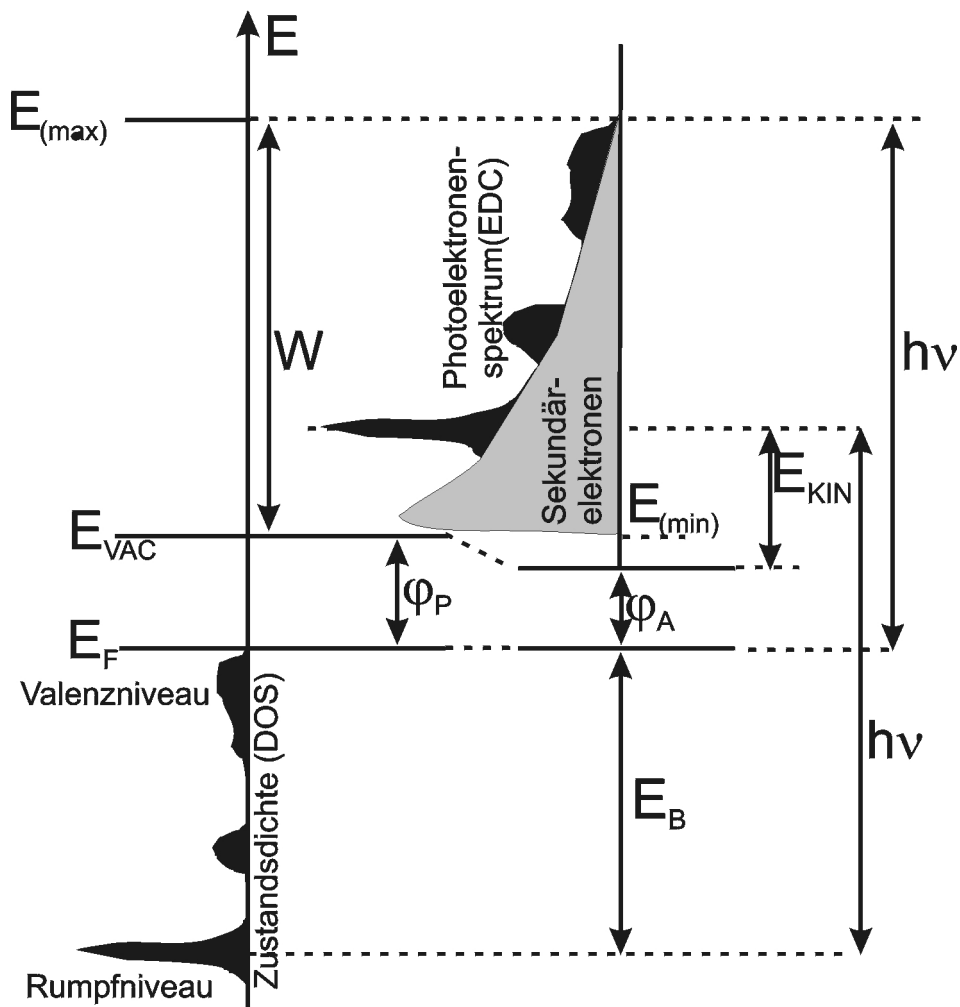


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der Energetik des XPS Prozesses.

Austrittsarbeit der Probe, notwendig ist. Sie erreichen dann den Analysator mit der kinetischen Energie

$$E_{(min)} = \varphi_P - \varphi_A \quad (2.18)$$

Die Austrittsarbeit der Probe kann nun über die Spektrenweite W des Spektrums bestimmt werden:

$$W = E_{(max)} - E_{(min)} = h\nu - \varphi_P. \quad (2.19)$$

Wie aus Abbildung 2.6 ebenfalls ersichtlich, liegen alle spektralen Strukturen auf einem Untergrund von Sekundärelektronen.

Auswertung von XP-Spektren

Alle gemessenen XP Spektren wurden energetisch kalibriert. Dazu wurden die Signale vom Pt $4f_{7/2}$ ($E_B=71.2 \text{ eV}^{32}$) eines Platin(111)-Einkristalls und die $Cu3p$ ($E_B=75.1 \text{ eV}^{32}$) und $Cu2p_{3/2}$ ($E_B=962.7 \text{ eV}^{32}$) Signale des Probenhalters verwendet. Außerdem wurde in der Regel ein Shirley-Untergrund³³ abgezogen.

Auswertung von UP-Spektren

Die Adsorptionsuntersuchungen mittels UPS wurden im Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht durchgeführt, d.h. es wurde unter einem konstanten Adsorbatpartialdruck gearbeitet. Bei einer gegebenen Temperatur stellt sich dann die entsprechende Gleichgewichtsbedeckung ein.

Durch die Adsorption kann man folgende Veränderungen im Spektrum bemerken:

1. Es kommt zur Ausbildung neuer (Adsorbat-)Zustände.
Für kleine Bedeckungen ist die Intensität dieser Zustände proportional zur Bedeckung.

$$I \propto \Theta \quad (2.20)$$

2. Die Zustände des Substrats werden durch die darüberliegende Adsorbatschicht geschwächt. Die Schwächung erfolgt nach einem LAMBERT-BEER-Gesetz (vgl. 2.21). Dies ist in Abbildung 2.7 verdeutlicht.

Es gilt:

$$I = I_0 \exp(-x/\lambda) \quad (2.21)$$

mit

$$x = d/\cos(\alpha) \quad (2.22)$$

Die exponentielle Schwächung des Signals ist damit abhängig von der Strecke x , die die Elektronen auf ihrem Weg aus der Probe zurücklegen müssen, sowie von ihrer mittleren freien Weglänge λ . Diese Strecke x ist gegeben durch die Schichtdicke d , sowie den Beobachtungswinkel α des Analysators.

Dann folgt mit dem Schwächungsfaktor SF :

$$I/I_0 = \exp(-d/l) = SF \quad (2.23)$$

bzw.

$$d/l = \ln(1/SF) \propto \Theta. \quad (2.24)$$

D. h. der Logarithmus des reziproken Schwächungsfaktors ist ebenfalls proportional zur Bedeckung.

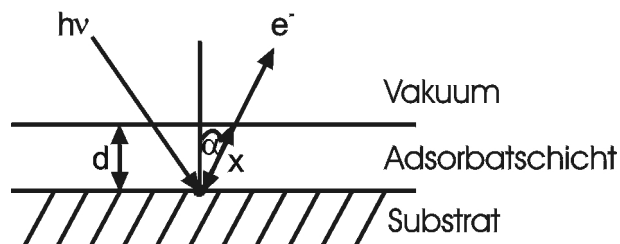


Abbildung 2.7: Schwächung des Substratsignals nach dem LAMBERT-BEER-Gesetz.

3. Die Austrittsarbeit der Probe kann sich ändern und sich damit die niederenergetische Einsatzkante des Spektrums verschieben.
Die Austrittsarbeitänderung ist zwar bedeckungsabhängig, aber im allgemeinen nicht linear.

Um aus UPS-Adsorptionsmessungen die Natur der adsorbierten Spezies identifizieren zu können wurden Differenzspektren gebildet. Dies ist exemplarisch in Abbildung 2.8 dargestellt.

Hierfür wird erst von jedem Adsorbatspektrum (siehe Abb.: 2.8a)) ein geschwächtes Substratspektrum abgezogen, so daß 0.5 eV unterhalb der FERMI-Kante das Differenzspektrum keine Intensität zeigt. Voraussetzung ist, daß an dieser Stelle keine adsorbatinduzierten Änderungen der Substratmission auftreten und das keine Adsorbatemission zu beobachten ist. Diese Differenzbildung liefert gleichzeitig den Schwächungsfaktor SF . Von den so erhaltenen Differenzspektren wird ein bei -15 eV entsprechend angepaßter (wie in Abb.: 2.8b)) empirischer Sekundärelektronenuntergrund abgezogen. Die Integration der Flächen unter den Adsorbatspektren (-14.5 eV - -0.5 eV) gibt nun ein zweites unabhängiges Maß der relativen Bedeckung. Diese zwei Maße für die relative Bedeckung können nun aufeinander skaliert werden. Es ist zu erwarten, daß die Bestimmung über die Schwächung der Substratmission zuverlässiger ist, da diese hauptsächlich von der chemischen Zusammensetzung der Adsorbatschicht abhängt und nicht so sehr von den Bindungen innerhalb der Moleküle oder deren Orientierung.

Trägt man nun die so erhaltenen relativen Bedeckungen für unterschiedliche Adsorbatpartialdrücke über die Temperatur auf, erhält man Isobaren. Aus diesen Isobaren können für konstante Bedeckung Druck/Temperatur-Wertepaare entnommen werden. Aus dem ARRHENIUS-Plot dieser Wertepaare (Isosteren) kann dann nach einem CLAUSIUS-CLAPEYRON Formalismus (vgl. Gl. 2.2) die isostere Adsorptionswärme ermittelt werden. Dieser Ansatz ist unabhängig von der vorliegenden Adsorptions- und Desorptionskinetik.

Um trotzdem Aussagen über die Adsorptionskinetik wie z. B. die Reaktionsord-

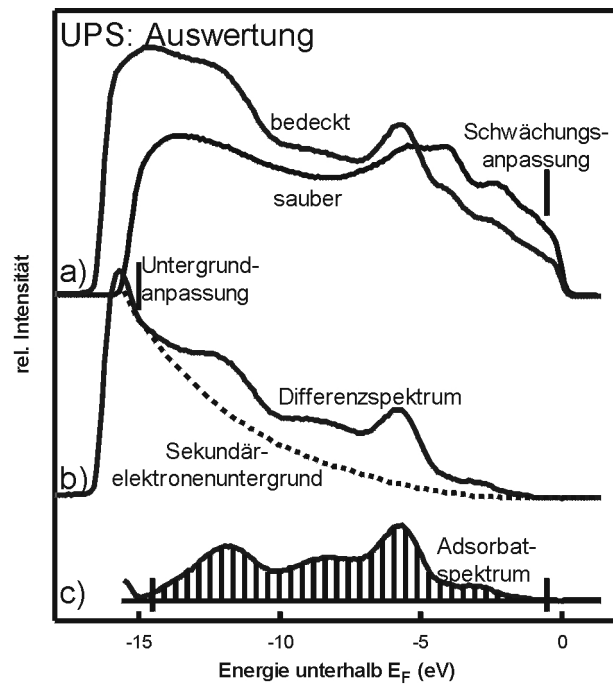


Abbildung 2.8: Auswertung der UP-Spektren a) Differenzbildung, b) Sekundärelektronenuntergrundabzug, c) Bestimmung der Adsorbatintensität.

nungen oder den Frequenzfaktor der Desorption zu treffen, können die Isobaren mit Adsorptionsmodellen z. B. nach LANGMUIR oder KISLIUK angepaßt werden.

2.2.3 Röntgenabsorption an der Nahkante (NEXAFS)

Eine weitere oberflächenanalytische Methode ist die kantennahe Röntgenabsorptionsspektroskopie³⁴ (NEXAFS). Dabei wird der Röntgenabsorptionskoeffizient von Materie in Abhängigkeit von der eingestrahlten Photonenenergie untersucht. Im Nahbereich der Röntgenabsorptionskanten wird eine Feinstruktur beobachtet. Diese hat ihre Ursache in Übergängen von kernnahen Elektronen in antibindende Zustände des Materials nach Anregung mittels Röntgenstrahlung.

Strahlungsquelle ist hierbei ein Elektronenspeicherring (Synchrotronstrahlung), bei dem Elektronen mit Geschwindigkeiten nahe Lichtgeschwindigkeit auf eine Kreisbahn gelenkt werden und dadurch tangential Strahlung abgeben. Diese Strahlung hat einen hohen Photonenfluß und ist kontinuierlich, so daß mittels geeigneter Monochromatoren Energiebereiche durchgestimmt werden können. Außerdem ist die Strahlung in der Speicherringebene linear polarisiert, was winkelabhängige Messungen möglich macht.

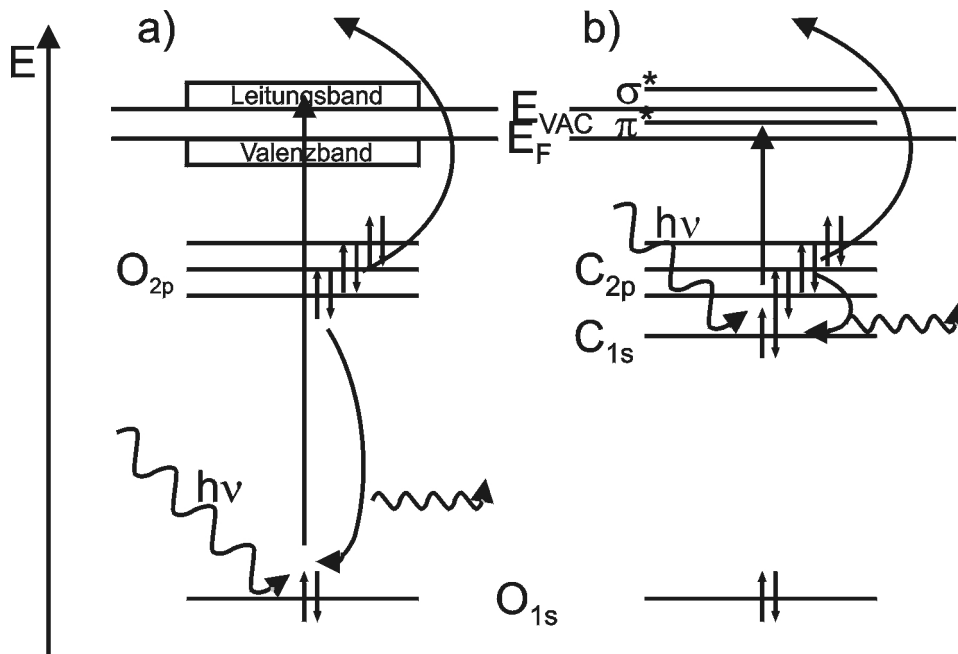


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung des Röntgenabsorptionsprozesses und seiner Folgeprozesse. a) saubere Probe b) mit einem Kohlenstoffadsorbat bedeckte Probe.

Das grundlegende Prinzip der Röntgenabsorption ist in Abbildung 2.9 dargestellt. Abbildung 2.9a) stellt hierbei den Prozeß bei einer sauberen Probe dar, während 2.9b) dies für eine adsorbatbedeckte Probe zeigt.

In beiden Fällen werden von einem kernnahen Elektron Röntgenphotonen resonant absorbiert. Dieses Primärelektron wird dabei in unbesetzte Zustände angeregt. Dadurch kommt es zur Erzeugung von Elektronenlöchern und entsprechenden Folgeprozessen, bei denen Sekundärelektronen entstehen, die die Probe verlassen können, oder zu Fluoreszenzerscheinungen. Beide Phänomene sind ein indirektes Maß für den Röntgenabsorptionsquerschnitt. Man mißt daher entweder die Ausbeute an Elektronen (Total Yield = Gesamtausbeute, Auger-Yield = Ausbeute an Augerelektronen oder Partial Yield = Ausbeute an Elektronen mit einer kinetischen Energie oberhalb eines Schwellwertes) oder an Photonen (Fluorescence Yield).

Da man bei NEXAFS die elementspezifischen Röntgenabsorptionskanten mißt, eignet sich die Methode auch gut für die Untersuchung von Adsorbaten, da Adsorbat und Substratsignal aufgrund unterschiedlicher elementarer Zusammensetzung in der Regel einfach zu separieren sind.

Die Wahrscheinlichkeit für den Übergang (Γ_{if}) vom Anfangszustand i in den Endzustand f ist daher ein Maß für die Intensität des beobachteten Resonanz-

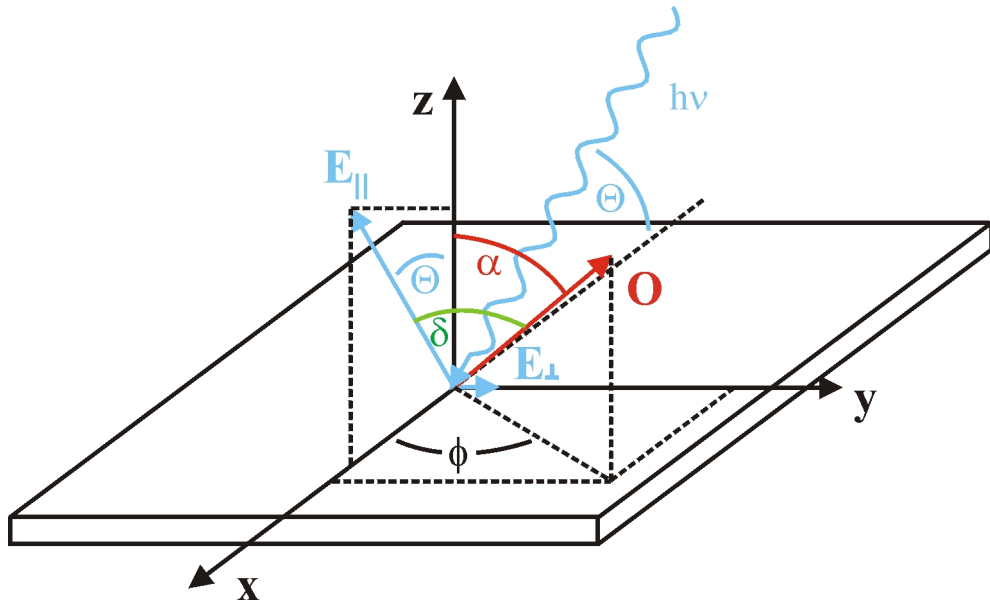


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung der beim Röntgenabsorptionsprozeß wichtigen Vektoren bezüglich der Probenoberfläche.

signals I_{Res} . Diese lassen sich durch „FERMI´s goldene Regel“ beschreiben:

$$I_{Res} = \Gamma_{if} \propto |\langle \Psi_f | \vec{E} \cdot \vec{r} | \Psi_i \rangle|^2 = |\vec{E} \cdot \langle \Psi_f | \vec{r} | \Psi_i \rangle|^2 \quad (2.25)$$

Ψ_i und Ψ_f sind hier die Wellenfunktionen von Anfangs- und Endzustand. \vec{E} beschreibt den elektrischen Feldvektor und \vec{r} den Dipoloperator. Die Resonanzintensität hängt also vom elektrischen Feldstärkevektor \vec{E} und dem Dipolmatrixelement $\langle \Psi_f | \vec{r} | \Psi_i \rangle$ ab. Bei Anregung von Elektronen aus der K-Schale ist die Wellenfunktion des Anfangszustandes Ψ_i kugelsymmetrisch. Aufgrund von gruppentheoretischen Überlegungen folgt daher, daß Übergänge nur in Endzustände mit p-Charakter erlaubt sind (Dipolwahlregel $\Delta l = \pm 1$), also daß das Dipolmatrixelement in dieselbe Richtung zeigt wie die maximale Amplitude im Endzustand des angeregten Atoms. Daher kann die Polarisationsabhängigkeit des gesamten Matrixelements $|\vec{E} \cdot \langle \Psi_f | \vec{r} | \Psi_i \rangle|$ als eine Funktion des Winkels δ zwischen der Richtung des elektrischen Feldvektors und der Richtung der maximalen Amplitude des Endzustands \vec{O} betrachtet werden.

$$I_{Res} \propto |\vec{E} \cdot \langle \Psi_f | \vec{r} | \Psi_i \rangle|^2 \propto \cos^2 \delta \quad (2.26)$$

Die Abbildung 2.10 verdeutlicht die geometrischen Verhältnisse. Hier fallen der parallele ($E_{||} = 92\%$) und senkrechte Anteil ($E_{\perp} = 8\%$) des linear polarisierten

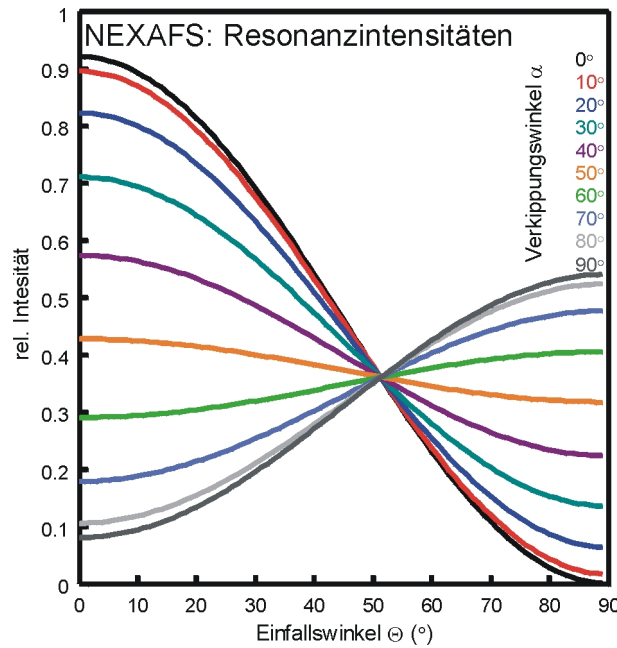


Abbildung 2.11: Darstellung von berechneten Resonanzintensitäten in Abhängigkeit vom Einfallswinkel Θ und Verkippungswinkel α .

Synchrotronlichts (Angaben des Polarisationsgrades für BESSY I) auf die Probe, wobei E_{\parallel} mit der Oberflächennormalen z den Einfallswinkel Θ bildet. Die Raumrichtung mit der maximalen Anregung wird beschrieben durch die Richtung des Dipolmatrixelements $\langle \Psi_f | \vec{r} | \Psi_i \rangle$ (oder der maximalen Orbitalamplitude des Endzustands \vec{O}), welches mit z den Winkel α und mit E_{\parallel} den Winkel δ einschließt. Die Projektion dieser Richtung auf die Probenoberfläche (xy -Ebene) bildet den Azimutwinkel Φ . Die Gleichung zur Berechnung der Resonanzintensitäten lassen sich nun aus diesen geometrischen Betrachtungen, sowie unter Berücksichtigung einer mindestens dreizähligen Substratsymmetrie zu Gleichung 2.27 vereinfachen.

$$I_{Res} \propto \cos^2 \delta = P(\cos^2 \Theta \cos^2 \alpha + \frac{1}{2} \sin^2 \Theta \sin^2 \alpha) + (1 - P) \sin^2 \alpha \quad (2.27)$$

Mit einem Polarisationsgrad P von 0.92 lassen sich für verschiedene Verkippungswinkel α und Einfallswinkel Θ die entsprechenden Resonanzintensitäten berechnen. Dies ist in Abbildung 2.11 dargestellt.

Es ist möglich, bei vorgegebenen Einfallswinkel Θ aus der Resonanzintensität den Verkippungswinkel α des Dipolmatrixelements $\langle \Psi_f | \vec{r} | \Psi_i \rangle$ (oder der maximalen Amplitude des Endzustands \vec{O}) und damit unter Berücksichtigung der molekularen Geometrie die Orientierung des Adsorbats zu berechnen. Im Falle einer Anregung in ein σ^* -Orbital ist das Dipolmatrixelement entlang der Bin-

dungsachse orientiert während im Falle eines π^* -Orbitals als Endzustand das Dipolmatrixelement senkrecht zur Bindung steht.

Auswertung von NEXAFS-Spektren

Alle NEXAFS-Adsorbatspektren (Kohlenstoff K-Kanten) wurden gleich ausgewertet. Als erstes wurde eine Energiekalibrierung mit Hilfe eines simultan aufgenommenen Signals eines Goldnetzes (I_0) bestimmt. Die Energiepositionen dieses I_0 -Signals wurde vorher durch die Messung von hochgeordnetem pyrolytischen Graphit (HOPG), dessen Spektrum eine sehr ausgeprägte π^* -Resonanz bei 285.36 eV zeigt, kalibriert. Dann wurde vom Spektrum der adsorbatbedeckten Probe das Spektrum des vorher gemessenen sauberen Substrats abgezogen, um den reinen Adsorbatbeitrag zu erhalten. Anschließend wurde das Differenzspektrum noch durch ein Spektrum einer sauberen Goldprobe geteilt um auf einen konstanten Photonenfluß zu normieren, d. h. spektrale Variationen der Anregungsintensität durch Photonenabsorption an Verunreinigungen der optischen Komponenten des Strahlrohres zu eliminieren. Letztlich erfolgte noch, zu einem besseren Vergleich der Spektren, eine Normierung auf den Kantenhub.

Bei der Auswertung der Substratspektren wurde die Energiekalibrierung anhand der π^* -Resonanz von molekularem Sauerstoff (530.8 eV) in der Gasphase³⁵ durchgeführt. Die Normierung auf konstanten Photonenfluß erfolgte durch Teilen durch das I_0 -Signal, die Normierung auf den Kantenhub wurde ebenfalls durchgeführt.