

$\text{CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$ als Modellkatalysator für die HCl-Oxidation

Genehmigte Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
am Fachbereich Chemie und Biologie
der
Justus-Liebig-Universität Gießen

von
Carl Christian Sack
aus Frankfurt am Main

Gießen 2019

Ich erkläre: Ich habe die vorgelegte Dissertation selbstständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe und nur mit den Hilfen angefertigt, die ich in der Dissertation angegeben habe. Alle Textstellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten Schriften entnommen sind, und alle Angaben, die auf mündlichen Auskünften beruhen, sind als solche kenntlich gemacht. Ich stimme einer evtl. Überprüfung meiner Dissertation durch eine Antiplagiat-Software zu. Bei den von mir durchgeführten und in der Dissertation erwähnten Untersuchungen habe ich die Grundsätze guter wissenschaftlicher Praxis, wie sie in der „Satzung der Justus-Liebig-Universität Gießen zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis“ niedergelegt sind, eingehalten.

Carl Christian Sack

Erster Gutachter: Prof. Dr. Herbert Over

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Bernd Smarsly

Publikationsliste

- i *Oxygen-Driven Porous Film Formation of Single-Crystalline Ru Deposited on Au(111)*, Benjamin Herd, Daniel Langsdorf, Christian Sack, Yunbin He und Herbert Over, *Langmuir*, **2016**, 32, 5291-5299.
- ii *Probing the Activity of Different Oxygen Species in the CO Oxidation over RuO₂(110) by Combining Transient Reflection–Absorption Infrared Spectroscopy with Kinetic Monte Carlo Simulations*, Franziska Hess, Christian Sack, Daniel Langsdorf und Herbert Over, *ACS Catal.*, **2017**, 7, 8420-8428.
- iii *Shape-Controlled CeO₂ Nanoparticles: Stability and Activity in the Catalyzed HCl Oxidation Reaction*, Chenwei Li, Yu Sun, Igor Djerdj, Pascal Voepel, Christian Sack, Tobias Weller, Rüdiger Ellinghaus, Joachim Sann, Yanglong Guo, Bernd M. Smarsly und Herbert Over, *ACS Catal.*, **2017**, 7, 6453-6463.
- iv *Interaction of HCl with a CeO₂(111) Layer Supported on Ru(0001): A Theory and Experiment Combined Study*, Christian Sack, Pablo Lustemberg, Volkmar Koller, Maria Veronica Ganduglia-Pirovano und Herbert Over, *J. Phys. Chem. C*, **2018**, 122, 19584-19592.

Danksagung

Mein größter Dank geht an Prof. Herbert Over, in dessen Arbeitsgruppe ich meine Arbeit anfertigen durfte. Er ließ mir immer genügend Freiraum, meine eigenen Ideen zu verfolgen und stets stand seine Tür offen für viele fruchtbare Diskussionen. Dabei zeigte er immer ein großes Interesse an meinen Experimenten und unterstützte mich mit zahlreichen Ideen.

Als nächstes möchte ich Dr. Philip P.T. Krause danken, der mich während meiner Masterarbeit betreute und dem ich einen Großteil meines heutigen Wissens im Umgang mit UHV-Kammer-Unikaten verdanke. Schnell entwickelte sich eine Freundschaft, die mir stets viel Freude bereitet hat. Vielen Dank auch an Dr. Daniel Langsdorf und Dr. Benjamin Herd, die mich ab dem Beginn meiner Promotion betreuten und mir in vielen fachlichen, wie praktischen Problemen weiterhelfen konnten.

Dr. Franziska Hess möchte ich für ihren Einsatz danken, auch vor unbekannten Programmiersprachen nicht zurück zu schrecken, um mich bei der Auswertung meiner Daten voranzubringen. Volkmar Koller möchte ich für seinen großen Einsatz und Durchhaltevermögen danken, mit denen er sich im Rahmen seiner Masterarbeit in die LEED-I(V)-Analyse einarbeitete und parallel dazu wunderschöne STM-Bilder aufnahm. Auch Prof. Wolfgang Moritz gebührt hier mein Dank, der uns bei der LEED-I(V)-Analyse stets mit Rat und Tat zur Seite stand. Vielen Dank auch an Dr. Pablo Lustemberg und Dr. Veronica Ganduglia-Pirovano die mir mein Modellsystem noch einmal aus einer anderen, theoretischen Perspektive näher brachten.

Ein großer Dank geht an alle ehemaligen und derzeitigen Mitglieder meiner Arbeitsgruppe für die stets heitere, hilfsbereite und freundschaftliche Atmosphäre, in der die Forschung immer Spaß gemacht hat. Das gleiche gilt für das gesamte Physikalisch-Chemische-Institut, zu wem auch immer ich mit Fragen kam, stets wurde mir engagiert geholfen. Auch unserer Feinmechanischen Werkstatt möchte ich danken, die mir über die Jahre stets halfen, kleine und größere Probleme mit unseren UHV-Kammern zu lösen.

Zuletzt möchte ich meinen Eltern danken, die mich zeit meines Lebens bei allen Entscheidungen stets unterstützt haben, sowie meiner Lebensgefährtin Paula, die mit mir zusammen den steinigen Weg der Promotion bestritt. Vielen Dank für die vielen Stunden, in denen wir uns gegenseitig unsere Forschungsfelder erklärten!

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Methoden	5
2.1	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	5
2.2	Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)	10
2.3	Rastertunnelmikroskopie (STM)	13
2.4	Thermodesorptionsspektroskopie (TDS)	15
3	Experimenteller Aufbau	19
3.1	Die XPS-Kammer	19
3.2	Die TDS-Kammer	21
3.3	Die STM-Kammer	23
3.4	Cer-Elektronenstrahlverdampfer	25
4	Grundlagen	27
4.1	Ceroxid	27
4.2	Die $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche	29
4.3	Die reduzierten $\text{CeO}_x(111)$ -Oberflächen	33
4.4	Die HCl-Oxidation über Ceroxid	36
5	Präparation von $\text{CeO}_2(111)$- und $\text{CeO}_x(111)$-Schichten auf Ru(0001)	39
5.1	Das System $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$	40
5.1.1	Bestimmung der Schichtdicke mittels XPS	40
5.1.2	Optimierung der Kristallinität	47
5.2	Quantitative LEED-I(V)-Analyse des Systems $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$	51
5.3	Das System $\text{CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$	57
5.3.1	Bestimmung des Oxidationsgrades	57
5.3.2	Rekonstruktionen der $\text{CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche	66
6	Wechselwirkung von HCl mit dem System $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$	71
6.1	Die Adsorption von HCl auf $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$	71
6.2	Die thermische Stabilität des $\text{HCl}/\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$ -Systems	79
6.3	Quantitative LEED-I(V)-Analyse der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ\text{-(Cl + H)}$ -Überstruktur auf $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$	85
7	Wechselwirkung von HCl mit teilreduzierten $\text{CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$-Schichten	91
7.1	Die thermische Stabilität der $\text{HCl}/\text{CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$ -Systeme	91
7.2	Die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Überstruktur im System $\text{HCl/ und Cl}_2/\text{CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$	102

7.3	Die Reaktivität des HCl/CeO _x (111)/Ru(0001)-Systems gegenüber O ₂ und H ₂ O	111
7.4	Die Reaktivität von CeCl ₃ /Ru(0001) gegenüber O ₂ und H ₂ O	117
8	Abschließende Diskussion	123
9	Zusammenfassung	131
10	Anhang	135
10.1	Der O 1s-Bereich in Abhängigkeit der HCl-Dosis auf CeO ₂ (111)/Ru(0001) . .	135
10.2	Die Ru(0001)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Cl-Überstruktur	135
11	Abkürzungsverzeichnis	137
12	Literaturverzeichnis	139
13	Abbildungsverzeichnis	151

1 Einleitung

In der chemischen Industrie zählt Chlor (Cl_2) zu einer der wichtigsten Grundchemikalien. Allein in der Europäischen Union (EU) wurden 2017 knapp 10 Mt (Megatonnen) produziert [1]. Die Chlorgewinnung erfolgt in der EU zu etwa 96 % durch die Chloralkali-Elektrolyse aus Natriumchlorid-Sole, bei der gleichzeitig auch Wasserstoff und Natronlauge erzeugt werden [1].

An der Herstellung von etwa zwei Dritteln aller chemischen Produkte ist Chlor beteiligt. So dient Chlor als Ausgangskemikalie für die Synthese vieler Alltagsprodukte, vor allem von Kunststoffen, wie z.B. Polyvinylchlorid (PVC), für das etwa ein Drittel der Chlorproduktion verwendet wird.

In vielen Endprodukten ist allerdings kein Chlor mehr vorhanden, sondern fällt in Form des äußerst korrosiven und toxischen Chlorwasserstoffs (HCl) als Abfallprodukt an. Als Beispiel sei hier die Gruppe der Polyurethane (PU) vorgestellt, von denen 2016 weltweit 22 Mt produziert wurden und welche einen vielfältigen Einsatzbereich bieten [2]. So werden PU-Schäume als Isolationsmaterial, Haushaltsschwamm oder auch als Matratzenfüllung verwendet. Zusätzlich finden PU-Verbindungen Verwendung in Form von Lacken, Textilbeschichtungen und Klebern. Abbildung 1.1 zeigt die beiden Syntheseschritte zur Herstellung von Hexandiisocyanat. Isocyanate sind neben Polyolen die Grundbausteine von PU. Zunächst wird aus den beiden Grundchemikalien Chlor und Kohlenstoffmonoxid (CO) Phosgen erzeugt. Dieses reagiert im nächsten Schritt mit 1,6-Diaminohexan zu Hexandiisocyanat. Bei diesem Schritt fallen pro mol Hexandiisocyanat allerdings vier mol HCl als Nebenprodukt an, im PU-Endprodukt selbst ist kein Chlor mehr enthalten.

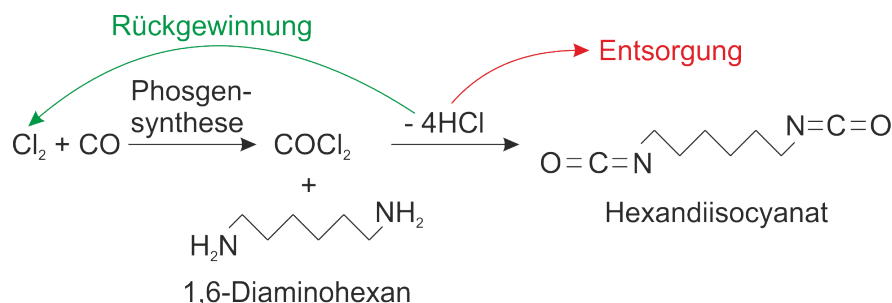


Abb. 1.1 Die Synthese von Hexandiisocyanat aus Cl_2 , CO und 1,6-Diaminohexan.

Ein Teil des produzierten HCl kann in der PVC-Synthese weiterverwendet werden. Da die Nachfrage nach PU in den letzten Jahren allerdings schneller stieg als nach PVC, ist eine weitere Alternative für die Verwendung des überschüssigen HCl nötig [3]. Eine Entsorgung ist

durch Neutralisation mit Natronlauge möglich, wodurch wieder Natriumchlorid-Sole erzeugt wird. Dieser Prozess ist aber weder ökonomisch noch ökologisch sinnvoll.

Eine weitere alternative Verwendungsmöglichkeit für den HCl-Überschuss besteht in der Rückgewinnung von Cl_2 aus HCl. Am weitesten verbreitet ist die äußerst energieintensive HCl-Elektrolyse. Hierbei wird eine wässrige HCl-Lösung an zwei, durch eine semipermeable Membran getrennten, Kohlenstoffelektroden elektrolysiert [4]. Getrennt voneinander werden an der Anode Cl_2 und an der Kathode H_2 erhalten. Der Prozess wurde von Höchst, Bayer und Uhde bereits in den 60ern kommerzialisiert. Durch Weiterentwicklungen im Bereich der Kathode konnte der Energiebedarf um etwa 30 % gesenkt werden.

Eine weitere Möglichkeit zur Rückgewinnung von Cl_2 aus HCl ist die heterogen-katalysierte Oxidation von HCl in der Gasphase. Der dem zugrunde liegende Prozess wurde nach dessen Erfinder Henry Deacon benannt und bietet eine ökologische Alternative zur HCl-Elektrolyse, da der Energiebedarf deutlich geringer ausfällt. HCl reagiert hier mit Sauerstoff in einer exothermen Reaktion zu Cl_2 und H_2O [5]:



Ursprünglich wurde für den im Jahr 1868 erfundenen Deacon-Prozess CuO als Katalysator verwendet [6]. Der Katalysator benötigt allerdings hohe Temperaturen von über 700 K zum Überschreiten der Aktivierungsbarriere. Bei diesen Temperaturen beginnt CuCl_2 mobil zu werden, was über die Zeit zu einer Deaktivierung des Katalysators führt. Aus diesen Gründen fand der ursprüngliche Deacon-Katalysator keine Anwendung im großindustriellen Maßstab.

Erst die Entwicklung eines neuen Katalysators durch Sumitomo Chemical erreichte dies [5]: Durch die Verwendung von RuO_2 auf einem rutil- TiO_2 -Trägermaterial konnte die Reaktionstemperatur auf 573 K gesenkt werden. Gleichzeitig erhöhte sich der Umsatz auf 95 %. Zudem wies der Katalysator eine hohe Langzeitstabilität auf, was den industriellen Einsatz ermöglichte. Im Vergleich zur HCl-Elektrolyse liegt der Energiebedarf bei lediglich 15 %. Der Sumitomo-Prozess stellt damit eine wirtschaftliche Alternative dar, die durch den niedrigen Energiebedarf im Betrieb deutlich ökologischer ist. Im Jahr 2002 wurde von Sumitomo Chemical ein Flussbettreaktor in Japan mit einer jährlichen Produktion von 100 kt Cl_2 lizenziert, gefolgt von drei weiteren weltweit.

Die Suche nach neuen Katalysatormaterialien für den Deacon-Prozess ist allerdings noch nicht abgeschlossen. Das in der aktiven Komponente des Sumitomo-Katalysators verwendete Ruthenium (Ru) ist zum einen teuer und führt zu hohen Anfangskosten beim Reaktorbau. Zum anderen schwankt der Preis pro Tonne stark: Zwischen Januar 2017 und Januar 2019 stieg der Preis von einem Kilogramm Ruthenium von 1.230 € auf 7.740 € an [7]. Das Allzeithoch lag im Jahr 2007 bei 27.450 €. Die ohnehin hohen Anschaffungskosten unterliegen dadurch zusätzlich einem hohen Planungsrisiko. Zudem besteht Bedarf an temperaturstabileren Katalysatormaterialien für heißere Regionen im Flussreaktor.

In den letzten Jahren erwies sich Ceroxid hierfür als vielversprechende Alternative. In der Katalysatorforschung findet Ceroxid durch seine herausragenden Redoxeeigenschaften große Beachtung [8–10]. Ein wichtiges Einsatzgebiet ist die Abgasreinigung in benzinbetriebenen Automobilen. Ceroxid dient in diesem Fall als aktives Trägermaterial für Edelmetalle wie Pt,

Pd und Rh und kann je nach Bedarf Sauerstoff abgeben oder speichern.

Auch ohne die Kombination mit Edelmetallen ist Ceroxid in der Lage Reaktionen zu katalysieren: Amrute et al. konnten zeigen, dass Ceroxid-Pulverproben als Katalysator für die Gasphasenoxidation von HCl zu Cl₂ aktiv sind [11]. Gleichzeitig wiesen die Proben eine hohe Langzeitstabilität auf. Im Anschluss erfolgten viele weitere Veröffentlichungen, in denen der Einfluss der Reaktionsbedingungen, von verschiedenen geformten Ceroxid-Nanopartikeln und von Dotierungen auf die Reaktion näher untersucht wurden [12–19]. Auf Basis von theoretischen Berechnungen wurde ein Reaktionsmechanismus vorgeschlagen [10, 11], welcher in Kapitel 4.4 genauer beschrieben wird. Ein Schlüsselpart spielt die Rekombination von zwei unterschiedlichen Chlorspezies auf der Oberfläche, welche anschließend als Cl₂ in die Gasphase desorbieren. Ein experimenteller Nachweis der am Katalysezyklus beteiligten Oberflächenspezies bzw. der Elementarschritte ist bisher nicht erfolgt.

Dies ist typischerweise das Gebiet der Modellkatalyse und die Motivation für die hier vorgestellte Arbeit. In der Modellkatalyse werden unter äußerst kontrollierten Bedingungen auf einkristallinen Oberflächen mit bekannter Struktur gezielt einfache Reaktionen durchgeführt. Dabei steht nicht die Verbesserung des Umsatzes im Vordergrund, vielmehr soll dadurch ein komplexer Katalysezyklus in einzelne Schritte zerlegt werden, um diese getrennt voneinander nachzuvollziehen. Zusätzlich kann die Reaktivität und Stabilität verschiedener Oberflächenkonfigurationen untersucht werden, um daraus Schlussfolgerungen für das Katalysatordesign und die Reaktionsführung zu ziehen.

Die RuO₂(110)-Oberfläche hat sich bereits als äußerst erfolgreiches Modellsystem, sowohl für die CO- als auch die HCl-Oxidation erwiesen [20, 21]. Das Ziel der hier vorgestellten Arbeit ist es, die HCl-Oxidation auf der Ceroxidoberfläche zu untersuchen. Als Modellsystem wurde die CeO₂(111)-Oberfläche auf einem Ru(0001)-Substrat gewählt, da dies ein in der Literatur häufig verwendetes und gut charakterisiertes System ist. Die CeO₂(111)-Oberfläche ist zudem in Pulverproben die anteilmäßig am meisten exponierte Ceroxidoberfläche [22]. Nichtsdestotrotz ist bereits die CeO₂(111)-Oberfläche allein ein komplexes System, weshalb in Kapitel 5 neue Ergebnisse für die Präparation und Charakterisierung von CeO₂(111)/Ru(0001)-Schichten vorgestellt werden. Im Anschluss wird in Kapitel 6 zunächst die Interaktion von HCl mit der stöchiometrischen CeO₂(111)-Oberfläche betrachtet. In Kapitel 7 wird anschließend die Interaktion von HCl und Cl₂ mit reduzierten CeO_x(111)-Oberflächen untersucht, welche durch zusätzliche aktive Plätze ein völlig unterschiedliches Reaktionsverhalten zur vollständig oxidierten CeO₂(111)-Oberfläche zeigen.

Die experimentellen Arbeiten der hier vorgestellten Arbeit fanden im Ultra-Hoch-Vakuum (UHV) statt und wurden an der Justus-Liebig-Universität in Gießen an drei unterschiedlichen Experimentalaufbauten durchgeführt, welche näher in Kapitel 3 beschrieben werden. Zur Analyse wurden unterschiedliche, oberflächensensitive Analytiken verwendet: Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS), die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED), die Thermodesorptions-Spektroskopie (TDS) und die Rastertunnelmikroskopie (STM). Für die Strukturaufklärung mittels theoretischer Methoden wurde eine Kooperation mit Pablo Lustemberg (Universidad Nacional Rosario, Argentinien) und Veronica Ganduglia-Pirovano (Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, Spanien) begonnen.

2 Methoden

2.1 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Mit Hilfe der Analyse von Photoelektronen, generiert durch Röntgenstrahlung (XPS, engl. *x-ray photoelectron spectroscopy*), können Informationen über die Energiezustände von Atomen in Festkörpern gewonnen werden. Die große Anwendungsvielfalt macht XPS zu einer weit verbreiteten Methode bei der Analyse von Festkörperoberflächen. Das Messprinzip beruht auf dem äußeren photoelektrischen Effekt, für dessen Beschreibung Albert Einstein 1921 einen Nobelpreis erhielt. Der photoelektrische Effekt beruht darauf, dass einstrahlende Photonen Elektronen aus einem Festkörper emittieren können, sofern die Energie der Photonen größer ist als die Energie, die benötigt wird, um ein Photoelektron (PE) aus einem Festkörper über das Vakuumniveau (E_V) zu heben (Abb. 2.1a). XPS macht sich diesen Effekt zu nutze, indem die Probenoberfläche mit Röntgenstrahlung mit einer definierten Energie bestrahlt wird, anschließend wird die kinetische Energie E_{kin} der generierten PE gemessen [23]. Für die Anregung der Röntgenstrahlung wird üblicherweise eine Magnesiumquelle verwendet, deren K_α -Strahlung eine Energie von 1253,6 eV besitzt oder eine Aluminiumquelle mit einer K_α -Strahlungsenergie von 1486,6 eV [24]. Durch die hohe Energie der verwendeten Röntgenstrahlung ist auch die Emission von Elektronen aus kernnahen Energieniveaus möglich.

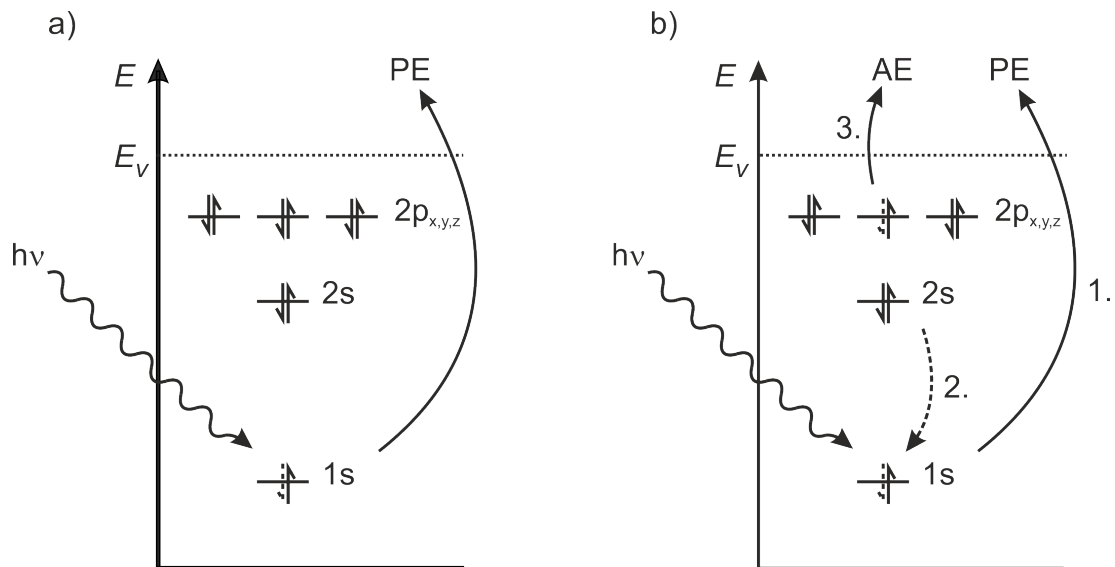


Abb. 2.1 Entstehungsprozess eines a) Photoelektrons und b) Augerelektrons.

Zusätzlich zu Photoelektronen ist auch die Emission von Augerelektronen (AE) möglich (Abb. 2.1b). Ein Augerelektron wird gebildet, wenn nach der Emission des PE (1. Schritt) ein Elektron aus einem höheren Energieniveau auf das freigewordene Energieniveau des PE fällt (2. Schritt) und die dabei freigesetzte Energie ein weiteres Elektron aus einem höheren Energieniveau über E_V anhebt (3. Schritt). Eine Unterscheidung im Spektrum ist möglich, indem die Röntgenquelle gewechselt und damit die Anregungsenergie verändert wird. Bei PE ist E_{kin} abhängig von der Anregungsenergie, bei AE ist sie unabhängig davon. Die kinetische Energie der PE ist in erster Näherung von der Anregungsenergie $h\nu$ und der Bindungsenergie E_b abhängig:

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_b - \Phi_{\text{sp}} \quad (2.1)$$

Probe und Spektrometer liegen auf dem gleichen Potential, was zu einer Angleichung der Fermi-niveaus (E_F) führt. E_{kin} ist dadurch zusätzlich noch von der Austrittsarbeit des Spektrometers Φ_{sp} abhängig (Abb. 2.2).

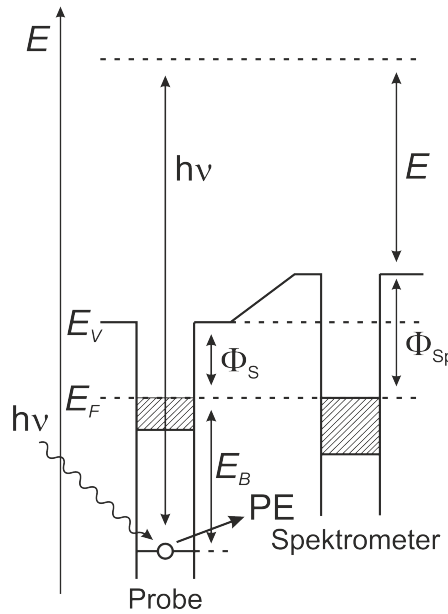


Abb. 2.2 Abhängigkeit der kinetischen Energie des PE von Φ_{sp} ; nach [23].

Durch die Elektronik lässt sich Φ_{sp} ausgleichen und Gl. 2.1 vereinfacht sich zu:

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_b \quad (2.2)$$

Die Bindungsenergie ist also durch Messung der kinetischen Energie der emittierten Photoelektronen bestimmbar. Dies gilt allerdings nur, wenn die vom Photoelektron während des Ionisationsprozesses „gesehene“ Bindungsenergie dieselbe ist, wie die vor dem Ionisationsprozess [25]. Der Zustand aller anderen Elektronen darf sich während der Ionisation demnach nicht ändern, was als Koopmans-Theorem bezeichnet wird. In der Realität ist dies allerdings eine vereinfachte Überlegung und wird nicht beobachtet: Die übrigen Elektronen können noch während der PE-Emission relaxieren, um das entstehende Elektronenloch abzuschirmen. Die

dadurch freiwerdende Energie kann vom austretenden Photoelektron aufgenommen werden, wodurch dessen kinetische Energie steigt und die „gemessene“ Bindungsenergie sinkt. Diese Differenz wird als intraatomare Relaxations-Energie E_a bezeichnet, woraus folgt:

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_b + E_a \quad (2.3)$$

Auch diese Betrachtung ist allerdings noch vereinfacht, da auch relativistische Effekte und Korrelationseffekte einen Einfluss auf E_{kin} haben.

Die Detektion der PE erfolgt typischerweise durch einen hemispärischen Plattenkondensator, an dessen Ende der Detektor sitzt (Abb. 2.3). Dabei werden die PE zunächst um einen Bremsfaktor B verlangsamt. Elektronen auf der zentralen Trajektorie besitzen die nominelle Passenergie E_{pass} , bei Elektronen mit einer höheren kinetischen Energie verschiebt sich das Abbild des Spaltes S1 nach außen, für kleinere kinetische Energien nach innen. Die Auslassebene S2 durchquerende Elektronen werden auf den Detektor beschleunigt. Das detektierte Signal wird verstärkt, ausgelesen und an einen Computer weitergeleitet. Der Energiebereich der analysierten Elektronen wird durchgefahen, indem der Bremsfaktor B verändert wird. Jeweils die Elektronen mit der Energie E_{pass} werden durch den hemispärischen Kondensator auf den Detektor gelenkt und detektiert.

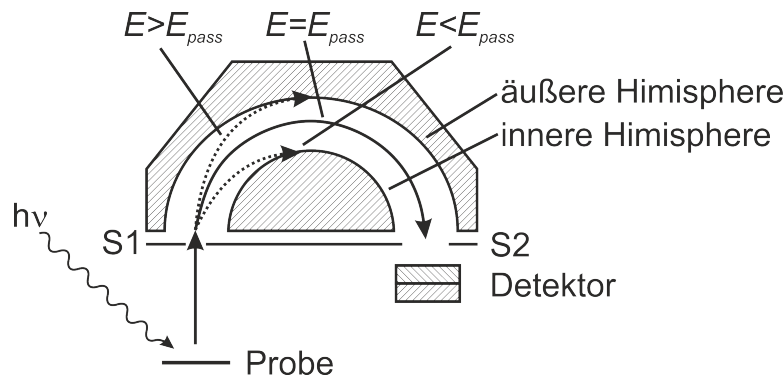


Abb. 2.3 Schematischer Aufbau eines XPS-Analysators.

XPS ist besonders sensitiv auf den Oxidationszustand des untersuchten Elements. Durch die Abschirmung der kernnahen Energieniveaus durch das Valenzband führt eine Änderung des Oxidationszustands auch zu einer Anpassung der kernnahen Niveaus, was direkt durch eine Verschiebung der resultierenden Peaks im XP-Spektrum detektierbar ist. Ein gutes Beispiel zur Veranschaulichung ist das XP-Spektrum des Si 2p-Niveaus eines ultradünnen Siliziumoxidfilms auf Si [26]. Durch die unterschiedlichen Oxidationszustände des Si (0, +I, +II, +III und +IV) kommt es zu einer Verschiebung des Si-2p-Peaks zu höheren Bindungsenergien im Vergleich zum Si-2p-Peak von metallischem Si (und damit zu niedrigeren E_{kin}). Jedem Oxidationszustand kann dabei ein separater Peak im XP-Spektrum zugeordnet werden, wie in Abbildung 2.4 gezeigt.

Durch die Spin-Bahn-Kopplung kann es zu einer Aufspaltung der Peaks zu Doublets kommen mit spezifischen Intensitätsverhältnissen und einem elementspezifischen Energieunterschied

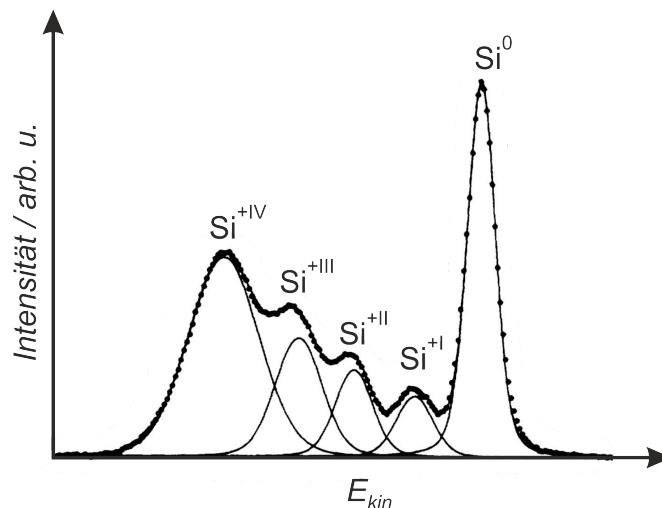


Abb. 2.4 Einfluss des Oxidationszustandes auf die Bindungsenergie des Si 2p-Niveaus, abgeändert nach [26].

zwischen den Peaks. Da im Falle von Ceroxid zusätzliche Endzustandseffekte für eine weitere Aufspaltung des Ce 3d-Niveaus sorgen, soll im Folgenden kurz die Grundlage dessen erläutert werden. Eine tiefergehende Betrachtung ermöglicht ein Reviewartikel von Kotani et al. [27]. Durch die Spin-Bahn-Kopplung der Elektronen des 3d-Niveaus sollten sowohl im XP-Spektrum von CeO_2 als auch Ce_2O_3 jeweils zwei Peaks mit einem Intensitätsverhältnis von 3:2 detektiert werden. Experimentell werden allerdings bei CeO_2 sechs Peaks und bei Ce_2O_3 vier Peaks beobachtet, sodass ein zusätzlicher Effekt dafür verantwortlich sein muss. Hervorgehoben wird dies durch eine Wechselwirkung des Ce 4f-Niveaus mit dem O 2p-Valenzband, wie im Folgenden am Beispiel von Ce_2O_3 erläutert (Abb. 2.5).

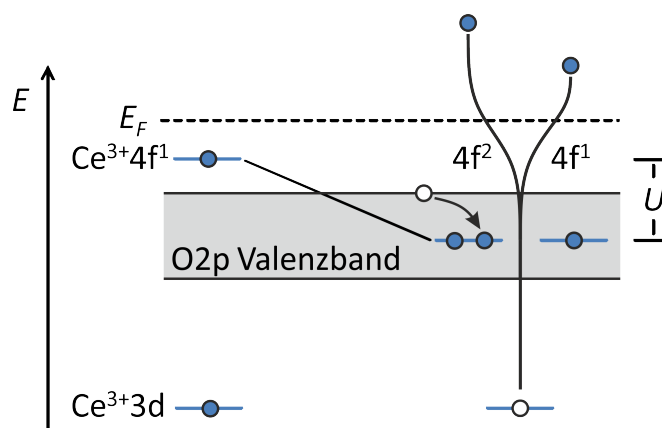


Abb. 2.5 Veranschaulichung des Endzustandseffekts am Beispiel von Ce_2O_3 .

Im Ursprungszustand liegt das einfach besetzte $\text{Ce}^{3+} 4f^1$ -Niveau energetisch leicht oberhalb des O 2p-Valenzbandes. Durch die Emission eines Photoelektrons aus dem Ce 3d-Niveau sinkt die Energie des $\text{Ce}^{3+} 4f^1$ -Niveaus um U und liegt danach unterhalb der oberen Grenze des O 2p-Valenzbandes. Hierdurch sind nun unbesetzte Zustände unterhalb des O 2p-Valenzbandes

vorhanden. Ein Elektron aus dem oberen Rand des O 2p-Valenzbandes kann anschließend einen der unbesetzten Zustände einnehmen (resultierend im Zustand $\text{Ce}^{3+} 4f^2$). Die dadurch freiwerdende Energie wird auf das Photoelektron übertragen, wodurch dieses eine höhere E_{kin} bekommt (ein sogenannter Endzustandseffekt). Dieser Prozess läuft allerdings nur mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit ab, bis das System wieder komplett relaxiert, sodass die aus dem Ce 3d-Niveau emittierten PE zwei unterschiedliche E_{kin} besitzen können (E_1 für den Endzustand $\text{Ce}^{3+} 4f^1$ und E_2 für den Endzustand $\text{Ce}^{3+} 4f^2$). Dieser Prozess spaltet das durch die Spin-Bahn-Kopplung gebildete Doublett nochmal auf, sodass die experimentell beobachteten vier Peaks auf diese Weise qualitativ erklärt werden können. Im Fall von CeO_2 ist das Ce 4f-Niveau im Grundzustand unbesetzt ($\text{Ce}^{4+} 4f^0$), der Prozess kann hier zweimal während der Emission des PE ablaufen (oder einmal oder keinmal). Die so gebildeten Endzustände sind demnach $\text{Ce}^{4+} 4f^0$, $\text{Ce}^{4+} 4f^1$ bzw. $\text{Ce}^{4+} 4f^2$, wodurch die sechs Peaks im XP-Spektrum erklärt werden können.

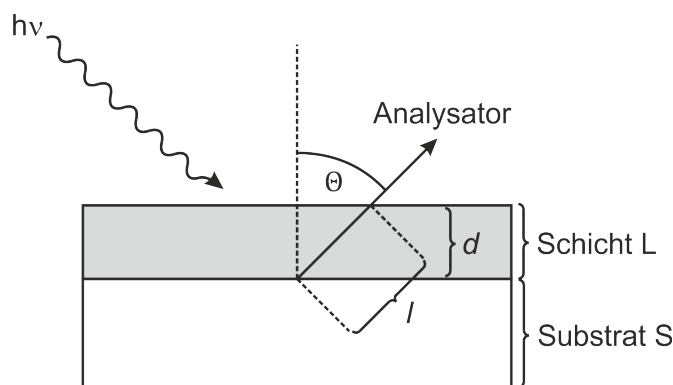


Abb. 2.6 Bestimmung von Schichtdicken durch Messung der Dämpfung des Substratsignals bei Durchstrahlung der Schicht L.

Die Informationstiefe hängt bei XPS-Experimenten hauptsächlich von der kinetischen Energie der emittierten PE ab. Zwar dringt die eingestrahlte Röntgenstrahlung mehrere μm in das Substrat ein, entscheidend ist allerdings die Tiefe, aus der die PE aus dem Festkörper austreten, ohne vorher durch inelastische Streuung Energie verloren zu haben (und damit nur noch zur Untergrundintensität beitragen). Die mittlere freie Weglänge (IMFP, engl. *inelastic mean free path*) der PE liegt bei typischerweise 1-2 nm und ist stark abhängig von der kinetischen Energie der PE [28]. Sie gibt die durchschnittliche Wegstrecke durch einen Festkörper an, nach der ein PE Energie verliert. Durch die geringe Informationstiefe eignet sich XPS sehr gut zur Analyse von Adsorbaten bzw. Oberflächenprozessen. Eine quantitative Bestimmung der IMFP ist mittels der TPP-2M-Formel von Tanuma et al. möglich, bei der auch die spezifischen physikalischen Eigenschaften der durchstrahlten Schicht berücksichtigt werden [29, 30]. Auch die Schichtdicke von dünnen Schichten auf einem Substrat lässt sich mittels XPS bestimmen [31, 32]. Dafür wird ausgenutzt, dass die Intensität der detektierten PE des Substrats I_S exponentiell von der Strecke l durch die Schicht L abhängt, die von den Substrat-PE durchstrahlt werden muss (Abb. 2.4). Die zugrundeliegende Formel leitet sich aus dem Lambert-Beerschen-

Gesetz ab:

$$I_S = I_S^\infty \exp\left(-\frac{d}{\lambda_{S,L} \cos\Theta}\right) \quad (2.4)$$

I_S^∞ beschreibt die Intensität von I_S , welche am Interface S-L ankommt (entspricht $d = 0$). $\lambda_{S,L}$ ist die effektive Dämpfungslänge (EAL, engl. *effective attenuation length*) eines PE aus dem Substrat S in der Schicht L. Die EAL leitet sich von der IMFP ab und berücksichtigt zusätzlich die elastische Streuung von PE [33]. Θ beschreibt den Winkel zwischen der Probennormalen und dem Analysator, in Kombination mit l lässt sich daraus die Dicke d der Schicht L bestimmen.

2.2 Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)

Die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED, engl. *low energy electron diffraction*) kann genutzt werden, um geordnete Strukturen auf einer kristallinen Probenoberfläche zu untersuchen. Die wichtigsten Anwendungen liegen dabei in der Bestimmung sowohl der Substrats- als auch der Adsorbateneinheit. Dabei wird ein kohärenter Elektronenstrahl senkrecht auf die Probenoberfläche gerichtet, die Energie der Elektronen liegt typischerweise zwischen 20 und 500 eV, die De Broglie-Wellenlänge mit 0,6-3 Å im Bereich der interatomaren Abstände des Festkörperlitters. Die Informationstiefe liegt mit etwa 2-5 Å noch einmal niedriger als bei XPS-Experimenten [28].

Der Elektronenstrahl kann als eine Wellenfront betrachtet werden, deren Wellenlänge in der Größenordnung der Gitterabstände eines Festkörpers liegt [34]. An der Probenoberfläche wird die eintreffende Elektronenwelle an den Gitteratomen gebeugt und teilweise wieder zurück in Richtung eines Kollektors (Fluoreszenzschirm) gestreut. Die zurückgestreuten Elektronenwellen interferieren miteinander, wodurch sich Minima und Maxima ausbilden. Das dabei gebildete Interferenzmuster wird mit Hilfe des Fluoreszenzschirms sichtbar gemacht. Die Bedingungen für die Ausbildung von Beugungsmaxima können mit Hilfe der Ewaldkonstruktion veranschaulicht werden (Abb. 2.7).

Im gezeigten Beispiel wurde die 2-dimensionale Probenoberfläche auf eine 1-dimensionale reduziert (nur der reziproke Gittervektor $\vec{a}_1^*$ wird betrachtet). Senkrecht auf die Probenoberfläche trifft der Wellenvektor $\vec{K}_0$ der einfallenden Wellenfront. An der Probenoberfläche werden die Elektronen gebeugt und eine Wellenfront mit dem Wellenvektor $\vec{K}_g$ wird zurückgestreut, wobei beide Vektoren den gleichen Ursprung besitzen. Damit es zur Ausbildung eines Interferenzmaximums kommt müssen zwei Bedingungen erfüllt werden: Die erste ist die Energieerhaltung, die besagt, dass die Energie der eingestrahlten Welle der Energie der ausgestrahlten entsprechen muss:

$$|\vec{K}_0| = |\vec{K}_g| \quad (2.5)$$

Die Energieerhaltung kann graphisch durch einen Kreis mit dem Radius $\vec{K}_0$ und dem Ursprung des Vektors $\vec{K}_0$ dargestellt werden. Die zweite Bedingung ist die Laue-Bedingung: Der Impulsübertrag parallel zur Oberfläche $\Delta\vec{K}_{g,\parallel}$ muss einem ganzzahligen Vielfachen des reziproken

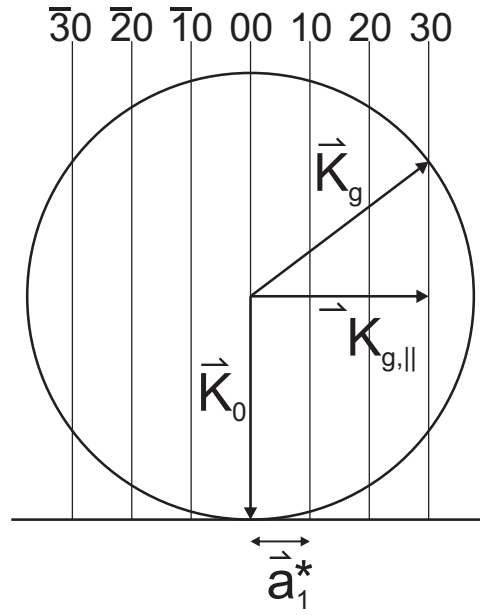


Abb. 2.7 Ewaldkonstruktion zur Veranschaulichung der Beugungsbedingungen.

Gittervektors $\vec{a}_1^*$ entsprechen:

$$\Delta \vec{K}_{g,||} = \vec{g} = n \cdot \vec{a}_1^* \quad n \in \mathbb{Z} \quad (2.6)$$

Graphisch kann die Laue-Bedingung durch Linien senkrecht zur Oberfläche mit dem Abstand $|\vec{a}_1^*|$ dargestellt werden. An den Stellen, an denen eine solche Linie den Kreis schneidet, werden sowohl die Energieerhaltung als auch die Laue-Bedingung erfüllt und es bildet sich ein Interferenzmaximum.

Durch die Betrachtung des Beugungsbildes sind lediglich Rückschlüsse auf die Periodizität der Substratoberfläche bzw. von Adsorbaten möglich. Quantitative Informationen, wie der Adsorptionsplatz und die Adsorbatbindungsgröße, sind in der Variation der gebeugten Strahlintensität bei Änderung der Energie des einfallenden Elektronenstrahls enthalten [35]. Diese Art der Experimente wird als LEED I(V)-Experiment bezeichnet. Dabei wird die Energie des einfallenden Elektronenstrahls durch eine Variation der Beschleunigungsspannung geändert und die dadurch hervorgerufene Änderung der Intensität der Beugungsreflexe detektiert. Die Intensität der Reflexe in Abhängigkeit der Energie der gebeugten Elektronen enthält alle Strukturinformationen der Oberflächengeometrie.

Die quantitative Analyse der I(V)-Kurven, um daraus ein Strukturmodell zu ermitteln, ist allerdings nicht trivial. Die wichtigsten Aspekte sind dabei, dass es zu einer Vielfachstreuung der einfallenden Elektronen kommen kann, was einen großen Einfluss auf die zurückgelegte Strecke der gestreuten Elektronen innerhalb des Festkörpers und damit auf den Gangunterschied der reflektierten Wellen hat. Des Weiteren kommt es durch Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen mit den Protonen der Atomkerne des Festkörpers zu einem Sinken des inneren Potentials der Elektronen. Um die Energieerhaltung zu erfüllen erhöht sich dabei die kinetische Energie der Elektronen, einhergehend mit einer Verkleinerung der De Broglie-Wellenlänge. Es

gibt allerdings Programme, die unter Berücksichtigung dieser und weiterer Aspekte LEED-I(V)-Kurven simulieren können, in der vorliegenden Arbeit wurde dafür das Programm *LEED-fit* von Wolfgang Moritz verwendet [36–38]. Eine direkte Bestimmung der Oberflächengeometrie aus den I(V)-Kurven ist allerdings nicht möglich, stattdessen wird die I(V)-Kurve einer postulierten Oberflächengeometrie berechnet und mit der experimentell ermittelten verglichen. Als Kriterium, wie gut beide I(V)-Kurven übereinstimmen, gilt ein *R*-Faktor (engl. *reliability factor*). Häufig wird ein *R*-Faktor von J. B. Pendry verwendet (*R_P*-Faktor), welcher zusätzlich die Steigung der Kurve gewichtet und so besonders sensitiv auf Maxima und Minima ist und weniger auf die absoluten Intensitäten [39]. Durch Variation einzelner Parameter (z.B. eine Bindungslänge) wird nun der *R*-Faktor optimiert, bis ein lokales Minimum gefunden wird. Generell wird ein *R_P*-Faktor <0,2 als gute Übereinstimmung, >0,5 als schlechte Übereinstimmung angesehen, 1,0 entspricht keinerlei Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Da lokale Minima nur schwer überwunden werden, hängt bei der quantitativen LEED-I(V)-Analyse viel von der Startstruktur ab. Meistens müssen viele verschiedene Strukturen getestet werden, um zu einem guten Ergebnis der Strukturanalyse zu kommen.

Das sogenannte *LEED fingerprinting* macht sich zu Nutze, dass die Intensität $I_g(E)$ der LEED-Reflexe in zwei Komponenten aufgeteilt werden kann, die lokale Adsorbatgeometrie und die periodische Fernordnung [40]. Nur ersteres ist allerdings abhängig von der Energie der eintreffenden Elektronen:

$$I_g(E) = \left| \sum_{j=1}^n f_j(\vec{K}_g, \vec{K}_0) e^{i(\vec{K}_0 - \vec{K}_g) \cdot \vec{r}_j} \right|^2 \cdot \prod_{l=1}^2 \frac{\sin^2(\frac{1}{2} N_l \vec{g} \vec{a}_l)}{\sin^2(\frac{1}{2} \vec{g} \vec{a}_l)} \quad (2.7)$$

mit

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \vec{K}_0 \cdot \vec{K}_0 = \frac{\hbar^2}{2m} \vec{K}_g \cdot \vec{K}_g \quad (2.8)$$

E ist die Energie der Elektronen innerhalb des Festkörpers, n die Anzahl der Atome in der dreidimensionalen Einheitszelle, r_j beschreibt die Position von Atom j in der Einheitszelle und f_j ist der renormalisierte Formfaktor von Atom j . Der erste Term enthält die Position und Streueigenschaften der Atome in der Einheitszelle und ist von der Energie der Elektronen innerhalb des Festkörpers abhängig. Der zweite Term beschreibt hingegen die Fernordnung, welche zu scharfen Reflexen auf dem Fluoreszenzschirm führt und ist nicht von E abhängig. Mit Hilfe von *LEED fingerprinting* lassen sich allein aus dem Vergleich von I(V)-Kurven eines unbekannten Systems mit denen eines bereits gelösten Systems Rückschlüsse auf die Geometrie der Adsorbatkoordination ziehen. Dabei wird sich auf die Überstruktureflexe beschränkt, da diese hauptsächlich die Informationen der Geometrie der Überstruktur enthalten, während die (1×1) -Reflexe von Vielfachstreuung innerhalb des Substrats dominiert werden.

Das in der vorliegenden Arbeit verwendete LEED-System besteht aus einer Elektronenkanone und einer Vier-Gitter-Optik (SPECS). Ein schematischer Aufbau eines vergleichbaren LEED-Systems ist in Abb. 2.8 dargestellt. Als Glühkathode zur Erzeugung des Elektronenstrahls dient ein LaB₆-Kristall. Die austretenden Elektronen werden durch eine gegenüber der Erde negativen Primärspannung auf die Geschwindigkeit langsamer Elektronen beschleunigt (20 - 500 eV). Die dahinter liegende Anode und der die Kathode umschließende Wehneltzylinder

bilden eine elektrostatische Linse, der Elektronenstrahl wird dadurch zum ersten Mal fokussiert. Dieser Fokuspunkt wird auch Crossover genannt, der Durchmesser ist entscheidend für die maximal mögliche Auflösung. Dahinter befinden sich drei weitere elektrostatische Linsen, die den Crossover auf der Probe abbilden. Zwischen Probe und Leuchtschirm befinden sich vier Gitter. Das erste ist geerdet und erzeugt so einen feldfreien Raum zwischen dem Gitter und der ebenfalls geerdeten Probe. Die beiden nächsten Gitter liegen auf einem ca. 15 % der Primärspannung betragenden Potential und bremsen damit die eintreffenden Elektronen ab. Nur elastisch gestreute Elektronen haben eine ausreichende Energie, um diese Gitter zu durchqueren. Das vierte Gitter ist wieder geerdet und schirmt die beiden Bremsgitter vom Leuchtschirm ab. Als letztes werden die durchgetretenen Elektronen durch eine Beschleunigungsspannung von 5 kV auf den Leuchtschirm beschleunigt. Auf der Rückseite des Leuchtschirms ist eine CCD-Kamera (*charge-coupled device*) montiert (backview-LEED), die das aufgenommene Bild direkt an einen Computer sendet.

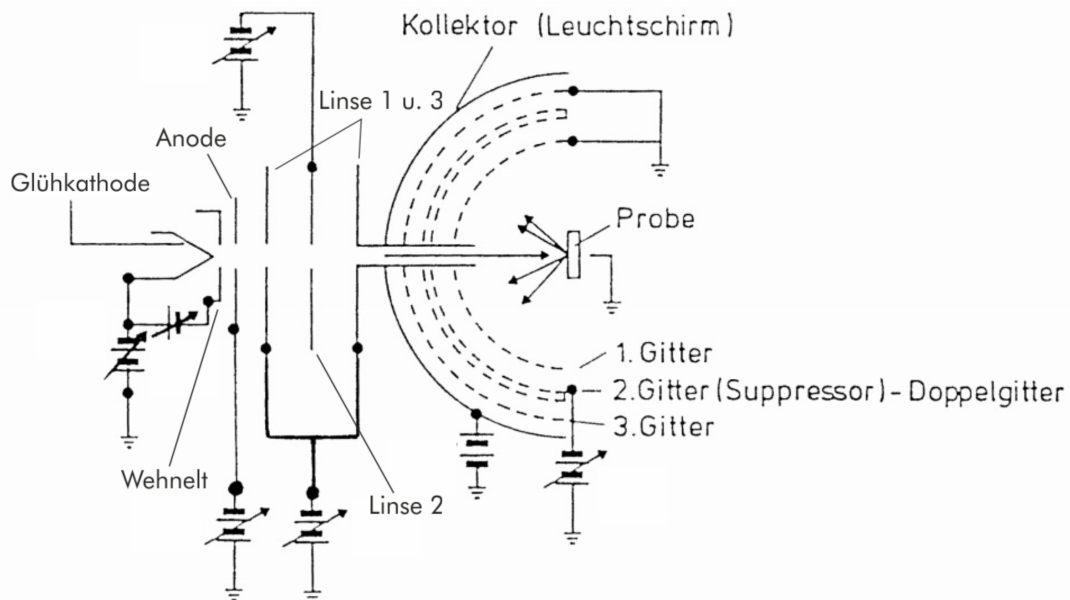


Abb. 2.8 Schematischer Aufbau eines LEED-Systems, abgeändert nach [34].

2.3 Rastertunnelmikroskopie (STM)

Die Rastertunnelmikroskopie (engl. *scanning tunneling microscopy*, STM) ist ein bildgebendes Verfahren, bei dem die elektronischen Eigenschaften einer Oberfläche bis in den subatomaren Bereich abgebildet werden können, was zusätzlich Rückschlüsse auf die Oberflächenmorphologie ermöglicht. Die herausragend hohe Auflösung macht STM zu einer weit verbreiteten Methode im Bereich der Oberflächenanalytik. Das Prinzip beruht auf dem Tunneleffekt: Eine Welle (hier eine Elektronenwelle) trifft auf eine Potentialbarriere, die es nach den Regeln der klassischen Mechanik nicht überwinden kann. Nach den Regeln der Quantenmechanik ist die

Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons innerhalb der Potentialbarriere allerdings nicht null, sondern nimmt exponentiell ab. Bei hinlänglich kleiner Dicke der Potentialbarriere kann die Elektronenwelle die Potentialbarriere durchdringen und auf der anderen Seite mit einer gedämpften Amplitude vorhanden sein. Die Höhe der Potentialbarriere entspricht in einem STM-Experiment der Austrittsarbeit Φ (vgl. Kapitel 2.1).

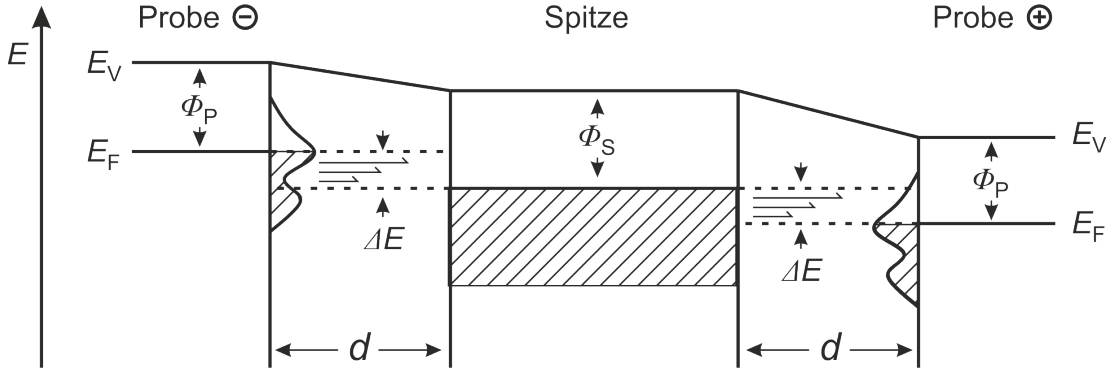


Abb. 2.9 Veranschaulichung des Tunnelstroms von besetzten Zuständen der Probe in das Leitungsband der Spitze bei negativer Probenpolarisation (links) und aus dem Valenzband der Spitze in unbesetzte Zustände der Probe bei positiver Probenpolarisation (rechts). Die angelegte Spannung führt zu einer geänderten Lage des Fermi-niveaus E_F der Probe im Vergleich zur Spitze, wodurch es zu einem präferentiellen Tunnelstrom in je eine Richtung kommt. Abgeändert nach [41].

STM nutzt den Tunneleffekt zur Abbildung der Oberfläche, indem eine metallische Spitze (oft aus Wolfram oder einer Platin/Iridium-Legierung) auf wenige Å (Abstand d) an die Probenoberfläche angenähert wird. Durch Anlegen einer Spannung U können nun Elektronen zwischen Spitze und Probe mit einem Strom I_t tunneln, die Potentialbarriere entsteht durch das Vakuum dazwischen (Abb. 2.9). Das Vorzeichen von U bestimmt die Tunnelrichtung, per Konvention bezieht sich U auf die Probe. Bei einer positiven (Proben-)Spannung tunneln demnach präferentiell Elektronen aus dem Valenzband der Spitze in unbesetzte Zustände der Probe, bei einer negativen Spannung aus besetzten Zuständen der Probe in das Leitungsband der Spitze. Die effektive Austrittsarbeit Φ_{eff} ist dabei der arithmetische Mittelwert aus der Austrittsarbeit der Probe Φ_P und der Spitze Φ_S . Lediglich die lokalen Zustandsdichten der Spitze (ρ_S) und der Probe (ρ_P) innerhalb der Potentialdifferenz $\Delta E (=eU)$ tragen zum gemessenen Tunnelstrom bei. Nach einem Modell von Tersoff und Hamann [42, 43] ergibt sich der Tunnelstrom aus:

$$I_t(x, y, d) = \exp\left(-2d\sqrt{2m\Phi_{eff}/\hbar^2}\right) \int_0^{\Delta E} \rho_S(x, y, E_F - eU + \epsilon) \rho_T(E_F + \epsilon) d\epsilon \quad (2.9)$$

Dabei ist m die Masse eines Elektrons ($9,1 \cdot 10^{-28}$ g) und $\hbar$ das reduzierte planksche Wirkungsquantum ($6,6 \cdot 10^{-16}$ eVs). $\rho_S(x, y, E_F)$ beschreibt die lokale Zustandsdichte der Spitze in Abhängigkeit der Position auf der Oberfläche (x, y) und E_F . Durch die exponentielle Abhän-

gigkeit des Tunnelstroms vom Abstand d ist der Tunnelstrom besonders sensitiv auf senkrechte Auslenkungen, wie einkristalline Stufenkanten. Eine Auslenkung um $1 \text{ \AA}$ führt zu einer Änderung von I_t um etwa den Faktor 10.

Zur Vermessung der Probenoberfläche ist es wichtig, die Spitze möglichst präzise in x-, y- und z-Richtung auslenken zu können. Ermöglicht wird dies durch die Verwendung von Piezoelementen, welche sich durch das Anlegen einer Spannung kontrahieren, bzw. ausdehnen und so äußerst kleine Schrittweiten realisieren. Zur Abbildung der Oberfläche wird die Spitze Reihe für Reihe über die Probe gerastert. Dabei gibt es zwei unterschiedliche Messmodi: Beim Messen mit konstanter Höhe wird die Auslenkung der Spitze in z-Richtung konstant gehalten, das Abbild der Oberfläche ergibt sich aus der Änderung des Tunnelstroms. Eine Alternative ist das Messen bei konstantem Strom, bei der der Abstand d durch Anpassen des Tunnelstroms konstant gehalten wird. Das Abbild der Oberfläche ergibt sich hier aus der Auslenkung des Piezoelements in z-Richtung. Ersteres ermöglicht ein besonders schnelles Abrastern der Oberfläche, da keine Rückkopplungsschleife benötigt wird, zweiteres ermöglicht dafür das Messen von rauheren Oberflächen, bei denen es sonst möglicherweise zu einem Kontakt (und damit einem Kurzschluss) zwischen Spitze und Probe kommen kann. Typische Tunnelspannungen liegen zwischen 0,5 und 10 V, daher ist es nötig, dass die Probe leitend ist, bzw. eine ausreichend kleine Bandlücke besitzt.

2.4 Thermodesorptionsspektroskopie (TDS)

Bei der Thermodesorptionsspektroskopie (TDS) wird mittels eines Massenspektrometers (MS) gemessen, bei welchen Temperaturen Moleküle von der Probenoberfläche desorbieren. Unter anderem aus der Lage der Desorptionspeaks und deren integrierten Intensitäten lassen sich Desorptionsaktivierungsenergien ΔE_{des}^* , Bedeckungsgrade¹, Desorptionsordnungen, Frequenzfaktoren ν und bei Reaktionen auf der Probenoberfläche die desorbierenden Produkte bestimmen [41]. Das Messprinzip beruht darauf, dass auf eine Substratoberfläche unterhalb der Desorptionstemperatur der untersuchten Desorptionsspezies ein Gas dosiert wird. Bei dem Gas kann es sich entweder um die anschließend detektierte Desorptionsspezies handeln, oder es reagiert erst auf der Probenoberfläche zu ihr. Nach Wiederherstellung der ursprünglichen UHV-Bedingungen wird die Probe mit einer linearen Heizrampe

$$T(t) = T_0 + t \cdot \beta \quad (2.10)$$

mit

T = Probentemperatur [K]

T_0 = Starttemperatur [K]

t = Zeit [s]

β = Heizrate [K/s]

erhitzt und die dabei desorbierenden Spezies, bzw. das entsprechende m/z -Verhältnis (Masse-

¹Der Bedeckungsgrad Θ beschreibt das Verhältnis zwischen der Anzahl adsorbierter Atome und der Anzahl der Substratome der obersten Lage.

zu-Ladung-Verhältnis), temperaturabhängig mittels eines Massenspektrometers detektiert. Das TD-Spektrum wird durch die Auftragung von T gegen die MS-Signalintensität der Desorptionsspezies erhalten.

Für die quantitative Analyse ist es wichtig, dass das MS-Signal proportional zur Desorptionsrate ist und dass die Readsorption vernachlässigbar ausfällt, sichergestellt z.B. durch eine hohe Pumprate. Durch Integration des Desorptionspeaks ist es anschließend möglich relative Bedeckungsgrade zu bestimmen, absolute Bedeckungsgrade lassen sich aus Referenzmessungen mit bekannten Adsorbatstrukturen berechnen. Unter der vereinfachten Annahme, dass es zu keinerlei Wechselwirkungen zwischen den Adsorbatmolekülen auf der Substratoberfläche kommt, kann der Desorptionsprozess mit der Wigner-Polanyi-Gleichung beschrieben werden:

$$-\frac{d\sigma_i}{dt} = \nu \cdot \sigma_i^x \exp\left(-\frac{\Delta E_{\text{des}}^*}{RT}\right) \quad (2.11)$$

Dabei ist σ_i die Oberflächenkonzentration von Spezies i , x die Desorptionsordnung und R die ideale Gaskonstante. Normalerweise entspricht ΔE_{des}^* der Adsorptionsenergie, sofern keine Aktivierungsbarriere beim Desorptionsprozess vorhanden ist.

Grundsätzlich ist eine Unterscheidung zwischen drei Desorptionsordnungen möglich:

$x = 0$: Eine Desorption nullter Ordnung tritt für den Fall auf, dass die Desorptionsrate unabhängig vom Bedeckungsgrad ist, wie bei der Desorption von Multilagen. Charakteristisch für die Desorption nullter Ordnung ist ein exponentieller Anstieg der Desorptionsrate mit steigender Temperatur, nach dem Erreichen des Maximums T_{max} kommt es zu einem abrupten Abfall. Die Bestimmung von ΔE_{des}^* erfolgt durch eine Auftragung der Desorptionsrate gegen $1/T$ mittels der Formel

$$\ln\left(\left|\frac{d\sigma_i}{dT}\right|\right) = -\frac{\Delta E_{\text{des}}^*}{RT} + \ln\left(\frac{\nu}{\beta}\right) \quad (2.12)$$

$x = 1$: Eine Desorption erster Ordnung tritt auf, wenn die Brechung der Adsorbat-Substrat-Bindung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Die Peakform ist asymmetrisch und die Lage von T_{max} verschiebt mit steigender Heizrate zu niedrigeren Temperaturen. ΔE_{des}^* lässt sich aus einer Messreihe mit variierender Heizrate bestimmen mittels

$$\ln(\beta) = -\frac{\Delta E_{\text{des}}^*}{RT_{\text{max}}} + \ln\left(\frac{\nu RT_{\text{max}}^2}{\Delta E_{\text{des}}^*}\right) \quad (2.13)$$

$x = 2$: Eine Desorption zweiter Ordnung tritt auf, wenn vor dem Desorptionsschritt zunächst zwei Moleküle auf der Substratoberfläche miteinander rekombinieren und dies der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. T_{max} verschiebt hier mit steigendem Bedeckungsgrad zu niedrigeren Temperaturen, die Peakform ist symmetrisch. Eine Bestimmung von ΔE_{des}^* ist möglich durch eine Messreihe mit variierender Oberflächenkonzentration und eine Auftragung von $\ln(\sigma)$ gegen $1/T_{\text{max}}$:

$$\ln(\sigma_{i,0}) = \frac{E_{\text{des}}^*}{RT_{\text{max}}} + \ln\left(\frac{E_{\text{des}}^* \beta}{\nu RT_{\text{max}}^2}\right) \quad (2.14)$$

Dabei ist $\sigma_{i,0}$ die Oberflächenkonzentration von Spezies i vor Beginn der Desorption.

3 Experimenteller Aufbau

3.1 Die XPS-Kammer

Eine schematische Draufsicht auf die XPS-Kammer ist in Abb. 3.1 gezeigt. Die UHV-Kammer kann in zwei Teile unterteilt werden: Die Infrarot-Zelle **A** (IR-Zelle), in der Experimente bis zu einem Druck von etwa 10^{-3} mbar durchgeführt werden können und die Analysenkammer, in der die druckempfindlichen Analytiken installiert sind, sowie die Probenreinigung und -präparation erfolgt.

Die beiden Kammerteile können über ein Schiebeventil **B** (VAT) getrennt werden. Gepumpt wird das System durch zwei Turbomolekularpumpen (**C** und **D**), je eine für die IR-Zelle und die Analysenkammer, an die jeweils eine eigene Drehschieberpumpe als Vorpumpe angeschlossen ist. Die Analysenkammer wird zusätzlich von einer Titansublimationspumpe abgepumpt. Nach einer Ausheizzeit von 36 h bei einer Temperatur von 420 K erreicht die UHV-Kammer einen Basisdruck von $1 \cdot 10^{-10}$ mbar.

Die Probe ist ein zylinderförmiger, in (0001)-Richtung geschnittener Ru-Einkristall **E** mit einem Durchmesser von ca. 9 mm und einer Dicke von ca. 2 mm. An zwei gegenüberliegenden Seiten ist der Einkristall mit je einer Nut versehen, mit deren Hilfe er zwischen zwei Wolframdrähte (Durchmesser 0,25 mm) geklemmt wird. Die Wolframdrähte werden an beiden Enden mittels Kupferblöcken an zwei Kupferbacken geklemmt und dienen als Widerstandsheizung. Eine Saphirscheibe isoliert die Probe samt Kupferbacken elektrisch vom restlichen Probenhalter, gewährleistet aber dennoch eine gute thermische Leitfähigkeit zum Unterbau des Probenhalters, bestehend aus einem Kupferblock. Die Temperatur der Probe wird mit einem an die Rückseite der Probe gepunktschweißten Thermoelement (K-Typ) gemessen und mit einem PID-Regler gesteuert, welcher auf eine Heizrate von 4 K/s optimiert wurde. Zusätzlich sitzt der Probenhalter auf einem Manipulator mit vier Freiheitsgraden, mit denen eine Bewegung in x-, y-, (**F**) und in z-Richtung (**G**) möglich ist sowie eine Rotation um 360° . Die Reinigung der Probenoberfläche erfolgt mit einer Ionenkanone **H** (Varian) mit Ar als Ionisationsgas.

Ein Elektronenstoßverdampfer **I** (EFM-3, Omicron) ermöglicht das Aufdampfen von Cer auf die Substratoberfläche mittels physikalischer Gasphasenabscheidung (engl. *physical vapor deposition*, PVD). Die Dosierung der unterschiedlichen Gase erfolgt durch Dosierventile (Varian), folgende Gase wurden verwendet: Ar (5,0 Linde), O₂ (4,5 Linde), HCl (2,8 Air Liquide), Cl₂ (5,0 Linde).

Die IR-Zelle **A** ermöglicht die Analyse der Probenoberfläche mittels RAIRS (Reflexions-Absorptions-Infrarot-Spektroskopie) mit Hilfe eines Fourier-Transformations-IR-Spektrometers (VERTEX 70v, Bruker). Im Laufe der Promotion wurde der Strahlengang zwischen Spektrometer (im Inset rechts) und UHV-Kammer und zwischen UHV-Kammer und Detektor (im Inset links) um einen flexiblen, mittels Inertgas spülbaren Aufbau erweitert. Dadurch konnten

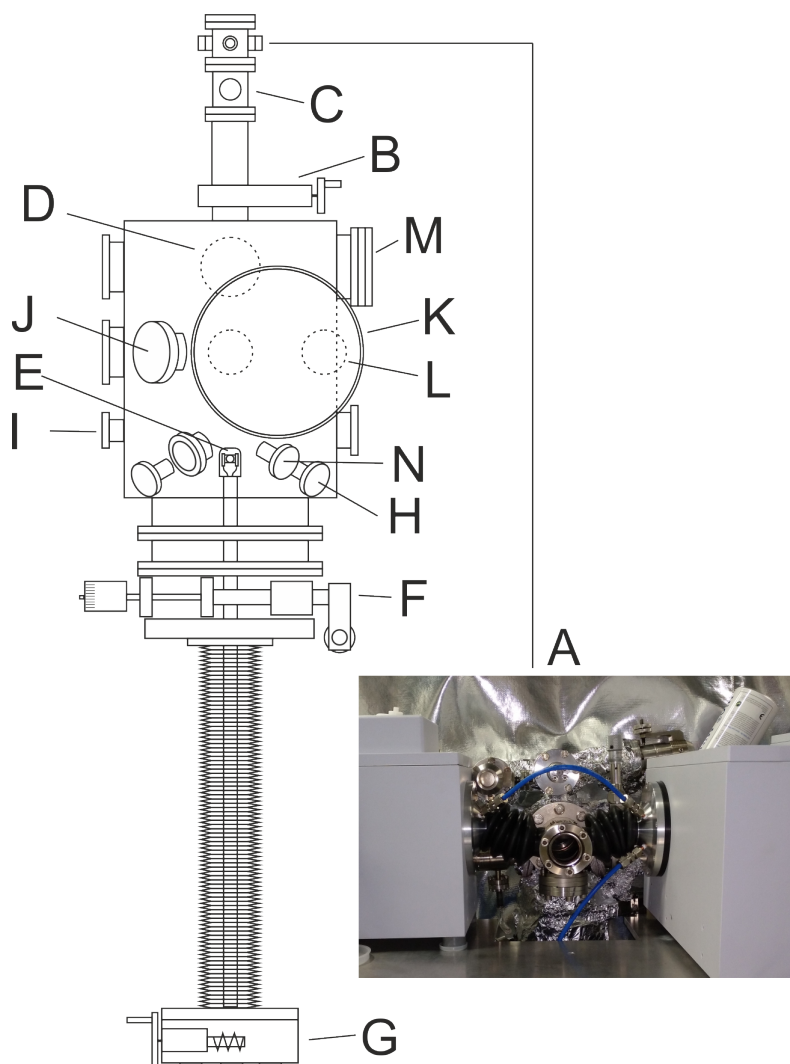


Abb. 3.1 Schematische Draufsicht auf die XPS-UHV-Kammer. A: Infrarot-Zelle, B: Schiebeventil, C,D: Turbomolekularpumpe, E: Probe, F,G: Manipulator, H: Ionenkanone, I: Elektronenstoßverdampfer, J: Doppelröntgenquelle, K: Analysator, L: Multichanneldetektor, M: LEED-Optik, N: Massenspektrometer.

Störsignale aus der Laboratmosphäre unterbunden werden, was die transiente Untersuchung von CO-Spezies auf einer $\text{RuO}_2(110)/\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche ermöglichte [44]. An der UHV-Kammer befinden sich außerdem folgende Messinstrumente:

- Ein XPS, bestehend aus einer Doppelröntgenquelle **J** (Mg/Al) und einem Analysator **K** (EA 200, Leybold). Der Analysator enthält ein mehrstufiges Linsensystem, einen hemisphärischen 180° Kondensator und einen Multichanneldetektor **L**.
- Eine vier-Gitter-„backview“-LEED-Optik **M** (Specs), deren Elektronenkanone mit einer LaB_6 -Glühkathode ausgestattet ist. Das Beugungsbild wird durch eine auf der Rückseite (Atmosphärenseite) angebrachte, hochsensitive CCD-Kamera aufgenommen (SensiCam, PCO) und an einen Messrechner weitergeleitet.
- Ein Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) PrismaPlusTM QME220 **N** (Pfeiffer Vacuum) zur Restgasanalyse.

3.2 Die TDS-Kammer

Ein Querschnitt und eine Frontalansicht der TDS-Kammer sind in Abb. 3.2 gezeigt. Die Vakuumherzeugung erfolgt durch eine Turbomolekularpumpe mit vorgeschalteter Drehschieberpumpe und einer Titansublimationspumpe. Nach dem Ausheizen der Kammer für typischerweise 36 h bei einer Temperatur von 420 K und dem Ausgasen der einzelnen Komponenten liegt der Basisdruck bei etwa $5 \cdot 10^{-11}$ mbar. Die Messungen in der vorliegenden Arbeit wurden bei einem Druck von weniger als $5 \cdot 10^{-10}$ mbar durchgeführt.

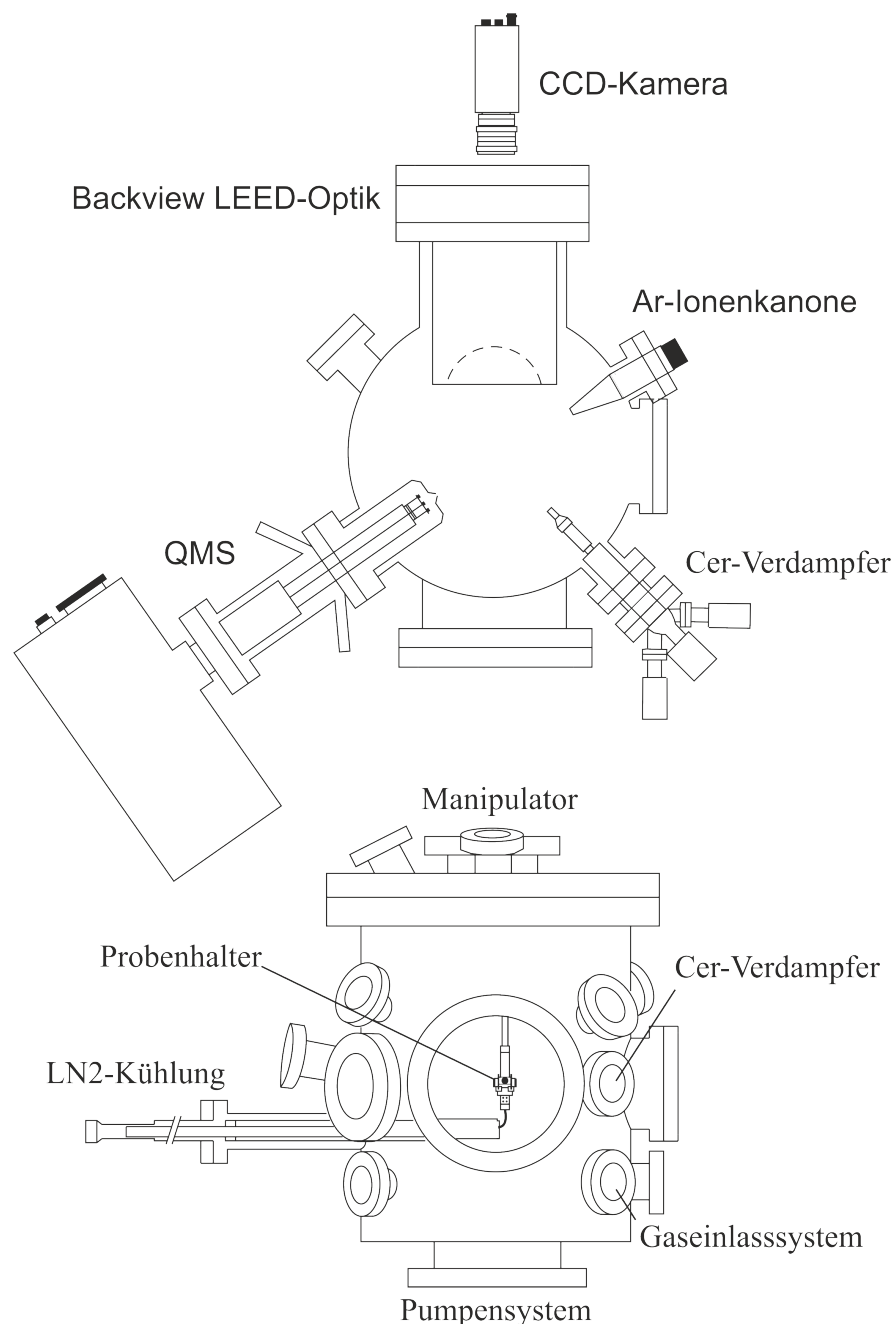


Abb. 3.2 Querschnitt und Frontalansicht der TDS-Kammer, nach [45].

Die Probe ist ein zylinderförmiger, in (0001)-Richtung geschnittener Ru-Einkristall mit einem Durchmesser von ca. 8 mm und einer Dicke von ca. 2 mm. An zwei gegenüberliegenden Seiten ist der Einkristall mit je einer Nut versehen, mit deren Hilfe er zwischen zwei Wolframdrähte (Durchmesser 0,30 mm) geklemmt wird. Die Drähte werden mittels Punktschweißen an zwei am Manipulator befestigten Stehern aus Tantal befestigt. Die Wolframdrähte können über eine Widerstandsheizung geheizt werden und sind durch Saphirplättchen thermisch, aber nicht elektrisch, mit einem Kupferblock in Kontakt. Der Kupferblock dient als Kältereservoir und ist über einen Strang aus dünnen Kupferlitzen mit einem Kühlfinger verbunden. Durch diesen wird mittels einer Membranpumpe kontinuierlich flüssiger Stickstoff (LN2) gepumpt. Mit diesem Kühllaufbau kann die Probe in etwa 15 min von 1140 K auf 125 K gekühlt werden.

Die Temperatur der Probe wird mit einem an die Rückseite der Probe gepunktschweißten Thermoelement (K-Typ) gemessen, als Referenztemperatur dient ein Eiswasserbad. Die Proben-temperatur wird über einen PID-Regler gesteuert. Dieser erlaubt sowohl das Halten einer konstanten Temperatur, als auch das Fahren einer linearen Heizrampe mit einer Heizrate von 1-10 K/s. Soweit nicht anders angegeben, wurde in der vorliegenden Arbeit eine Heizrate von 4 K/s verwendet. Die minimal erreichbare Temperatur liegt bei etwa 110 K, die maximale (kurzfristig) bei 1500 K. Durch einen 5-Achsen-Manipulator kann die Probe sowohl mittels Mikrometerschrauben in x,y, und z-Richtung bewegt werden, als auch um 360° gedreht und um etwa 5° gekippt werden. Die Justage der Winkel ist vor allem für LEED-I(V)-Experimente wichtig, um die Probenoberfläche möglichst exakt senkrecht zum einfallenden Elektronenstrahl auszurichten.

Zur Reinigung der Substratoberfläche ist eine Sputtergun (Varian) installiert mit Ar als Ionisationsgas. Für die Präparation der Ceroxidschichten wurde wie an der XPS-Kammer der EFM-3 Elektronenstrahlverdampfer (Omicron) verwendet. Die Dosierung der unterschiedlichen Gase erfolgt durch Dosierventile (Varian), folgende Gase wurden verwendet: Ar (5,0 Linde), O₂ (4,5 Linde), HCl (2,8 Air Liquide), Cl₂ (5,0 Linde), H₂O (Milli-Q, Merck, ausgegast durch mehrmaliges Gefrieren in flüssigem Stickstoff, Auspumpen der Glasphiole und anschließendem Auftauen).

An der TDS-Kammer befinden sich außerdem folgende Analytiken:

- Eine Vier-Gitter-, „backview“-LEED-Optik (Specs), deren Elektronenkanone mit einer LaB₆-Glühkathode ausgestattet ist. Das Beugungsbild wird durch eine auf der Rückseite (Atmosphärenseite) angebrachte, hochsensitive CCD-Kamera aufgenommen (SensiCam, PCO) und an einen Messrechner weitergeleitet. Für die Erzeugung von I(V)-Kurven wird zunächst ein energieabhängiges Video des Beugungsbildes aufgenommen (typischerweise im Bereich 30-500 eV), anschließend wird mit dem Programm EE2010 die Intensität einzelner Beugungsreflexe in Abhängigkeit zur Beschleunigungsspannung der Elektronen ausgemessen.
- Ein HAL 301/3F Quadrupol-Massenspektrometer (Hiden) zur Aufnahme von TD-Spektren und zur Restgasanalyse. Oxidbeschichtete Iridiumfilamenten in der Elektronenstoß-Ionenquelle benötigen für die Elektronenemission einen niedrigeren Filamentstrom im Vergleich zu herkömmlichen Wolframfilamenten. Die daraus resultierenden geringeren

Temperaturen verlangsamen die Reaktion von korrosiven Gasen wie HCl oder Cl₂ and der Filamentoberfläche, was zu einer längeren Haltbarkeit führt. Die Detektion erfolgt entweder mit einem Faraday-Käfig oder einem gepulst ausgelesenen Sekundärelektronenvervielfacher in einem Massenbereich bis 300 amu (atomic mass units). Die Detektion von Gasen, die von der Seite des Probenkristalls oder vom Manipulator desorbieren, wird mit Hilfe einer zwischen Massenspektrometer und Probenoberfläche angebrachten Tülle (2 mm Durchmesser) reduziert.

3.3 Die STM-Kammer

Eine schematische Draufsicht auf die STM-Kammer ist in Abb. 3.3 dargestellt, die UHV-Kammer kann in drei Teile unterteilt werden:

- Die Schleusenkammer, durch die Proben und STM-Spitzen aus- und eingebaut werden können, ohne die restliche UHV-Kammer zu belüften.
- Die Analysenkammer, in der die Probenpräparation erfolgt und sich ein Teil der Analytiken befindet.
- Das VT-STM (Omicron), welches sich in einem separat abgepumpten Teilabschnitt liegt.

Nach einer Ausheizzeit von 36 h bei einer Temperatur von 400 K erreicht die STM-Kammer einen Basisdruck von $1 \cdot 10^{-10}$ mbar. Der Probenaufbau ist sehr variabel und basiert auf einem System von Omicron. In der vorliegenden Arbeit wurde ein rechteckiger Ru(0001)-Einkristall verwendet mit einer Kantenlänge von 4x4 mm, welcher durch eine in den Probenaufbau integrierte Elektronenstoßheizung auf bis zu 1400 K geheizt werden kann. Die Temperaturmessung erfolgt durch ein Pyrometer (IGA 300, Impac), kalibriert durch ein K-Typ Thermoelement.

In der Schleusenkammer befindet sich ein Probenhalter **A**, auf dem die Probe mit dem Elektronenstoßheizer geheizt werden kann. Der Manipulator **B** erlaubt außerdem eine Translation in z-Richtung und eine Rotation der Probe. Durch mehrere Schiebeventile **C** kann die Schleusenkammer von der Analysenkammer und den Dosierventilen **D** (Varian) abgetrennt werden, was eine separate Belüftung erlaubt. Das Pumpensystem besteht aus einer Turbomolekularpumpe **E** (Agilent) und einer davorgeschalteten Drehschieberpumpe. Der Transfer der Proben in die Analysenkammer erfolgt mittels des Transfersystems **F**.

In der Analysenkammer befindet sich ebenfalls ein Manipulator **G**, der die Translation der Probe in z-Richtung und eine Rotation erlaubt. Zusätzlich ist durch Mikrometerschrauben **H** auch eine Bewegung in x- und y-Richtung möglich. Der Probenhalter **I** kann neben dem Heizen der Probe mittels Elektronenstoßheizung auch zum Präparieren von STM-Spitzen durch Sputtering verwendet werden. Die Reinigung der Probenoberfläche erfolgt mit einer Ionenkanone **J** (Varian) mit Ar als Ionisationsgas. Zur Präparation der Ceroxidschichten wird ein tripel EFM **K** (Omicron) verwendet, welcher bis zu drei verschiedene Quellen gleichzeitig mittels Elektronenstoßheizung verdampfen kann. Die Analyse der Probenoberfläche erfolgt mit einem XPS-System bestehend aus einer Doppelröntgenquelle **L** (Mg/Al) und einem Halbkugelanalysator **M** (PSP), zusätzlich ist ein QMS **N** (Peiffer) zur Restgasanalyse installiert. Das Pumpensystem (unterhalb von **M**) besteht aus einer Ionengetterpumpe (Perkin-Elmer) und einer magnet-

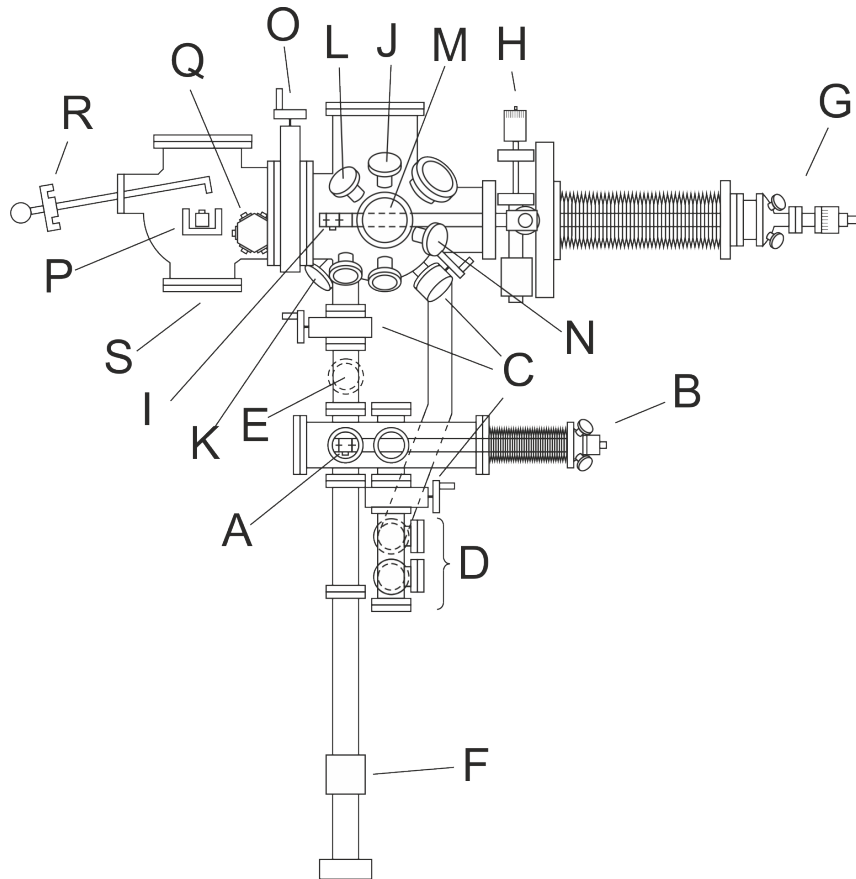


Abb. 3.3 Draufsicht auf die STM-Kammer. A: Probenhalter, B: Manipulator, C: Schiebeventil, D: Dosierventile, E: Turbomolekularpumpe, F: Transfersystem, G,H: Manipulator, I: Probenhalter, J: Ionenkanone, K: Elektronenstoßverdampfer, L: Doppellröntgenquelle, M: Halbkugelanalysator, N: Massenspektrometer, O: Schiebeventil, P: STM, Q: Probenkarussell, R: Probengreifer, S: Ionengetterpumpe.

gelagerten Turbopumpe (Edwards) mit davorgeschalteter Drehschieberpumpe. Beide Pumpen erlauben durch ihren schwingungsfreien Aufbau einen Betrieb während der besonders schwingungsempfindlichen STM-Messungen. Zur Entkopplung gegen Schwingungen von außerhalb „schwebt“ die komplette UHV-Kammer auf einem Luftkissen und steht zusätzlich auf einem vom restlichen Gebäude entkoppelten Fundament.

Ein Schiebeventil **O** trennt die Analysenkammer vom STM **P**, in dessen Kompartiment sich ebenfalls ein Probenkarussell **Q** zur Lagerung von Proben und STM-Spitzen unter UHV-Bedingungen befindet. Ein Probengreifer **R** erlaubt den Transfer von Proben und STM-Spitzen vom STM in das Probenkarussell bzw. den Manipulator der Analysenkammer. Eine weitere Ionengetterpumpe **S** (Varian) ermöglicht das separate Pumpen des STM bei geschlossenem Drehschieberventil. Das STM selbst ist zusätzlich durch eine Wirbelstrom-Dämpfung von der restlichen Kammer entkoppelt und hängt im Messbetrieb an lediglich vier Federn. Die STM-Spitzen wurden nach einem in der AG Over entwickelten Verfahren durch elektrochemisches Ätzen eines Wolframdrahtes (0,3 mm, Chempur) in 1,0 M KOH-Lösung hergestellt [46, 47].

3.4 Cer-Elektronenstrahlverdampfer

In der vorliegenden Arbeit wurde Cer mittels PVD abgeschieden. Zum Verdampfen wurden zwei Elektronenstoßverdampfer der Firma Omicron verwendet, ein EFM-3 (XPS- und TDS-Kammer) sowie ein triple EFM (STM-Kammer). Beide Verdampfer unterscheiden sich lediglich darin, dass der triple EFM bis zu drei verschiedene Quellen gleichzeitig verdampfen kann. Für die Bestückung der Elektronenstoßverdampfer mit Cer wurde eine in Parafinöl eingelegte Cerfolie (99,9 %, Goodfellow) zunächst nacheinander in mehrere Schnappdeckelgläser mit n-Hexan oder n-Heptan gegeben und jeweils gut gerührt, um anhaftendes Parafinöl zu entfernen. Um eine Reaktion mit der Cerfolie zu vermeiden sollte das Lösungsmittel unpolar und aprotisch sein. Anschließend wurde mit einem Spatel die Ceroxidschicht auf der Oberfläche der Folie entfernt und das so gesäuberte Cer in einen Wolframtiegel gegeben, welcher an den Elektronenstoßverdampfer angeflanscht wurde.

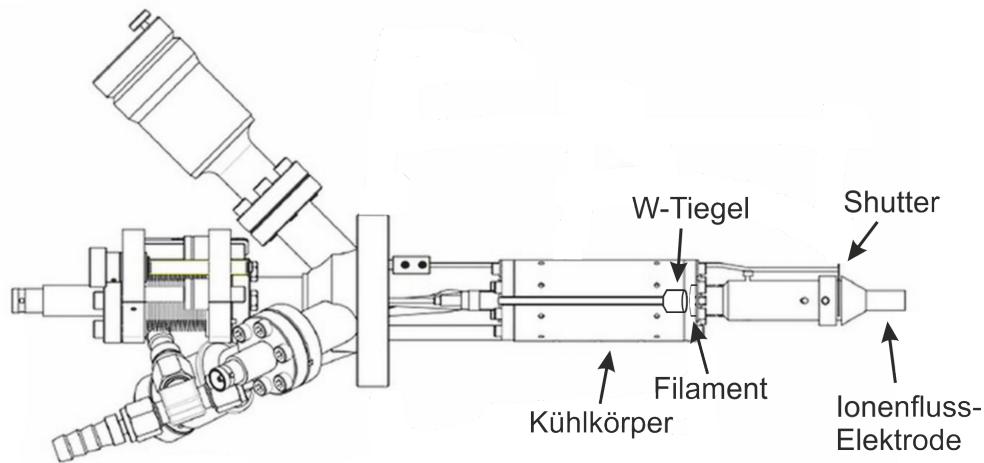


Abb. 3.4 Schematischer Aufbau des Elektronenstoßverdampfers EFM-3 (Omicron), abgeändert nach [48].

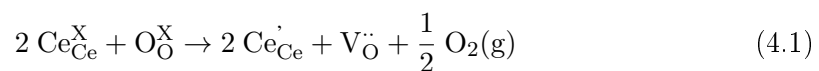
Der schematische Aufbau eines EFM-3 ist in Abb. 3.4 dargestellt. Zum Ausgasen des Verdampfers wurde zunächst das Filament mit 2,0 A betrieben, ohne dass die Wasserkühlung angeschlossen wurde, bis der Kühlkörper eine Temperatur von etwa 470 K erreichte. Nach dem Abkühlen wurde die Wasserkühlung angeschlossen und der Emissionsstrom langsam erhöht, bis der Hintergrunddruck bei einem Ionenfluss von $1,0 \mu\text{A}$ unterhalb von 10^{-9} mbar lag. Nach längerem Betrieb lag der Hintergrunddruck während dem Cer-Verdampfen bei nur noch 10^{-10} mbar. Der Ionenfluss kommt dadurch zustande, dass ein Teil des verdampften Materials durch Kontakt mit dem heißen Filament ionisiert wird. Durch Anlegen einer Spannung an der Ionenfluss-Elektrode, welche sich an der Spitze des Verdampfers befindet, kann nun ein von der Verdampfungsrate theoretisch linear abhängiger Strom gemessen werden. Da experimentell keine lineare Abhängigkeit beobachtet wurde, wurde bei einem fixen Ionenfluss von $1,0 \mu\text{A}$ aufgedampft und stattdessen die Verdampfungszeit variiert, um die Dicke der Cerschicht auf dem Substrat einzustellen. Durch einen frei beweglichen Shutter kann die Verdampfungszeit

exakt gestartet und beendet werden, da mit geschlossenem Shutter kein Cer auf dem Substrat abgeschieden wird. Die Verdampfung von Cer fand typischerweise bei einer Proben temperatur von 700 K statt. Je nach Experiment variierte der eingestellte Sauerstoffpartialdruck zwischen 10^{-8} mbar und $5 \cdot 10^{-7}$ mbar. Die Präparation der $\text{CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$ -Schichten ist in Kapitel 5 detaillierter beschrieben.

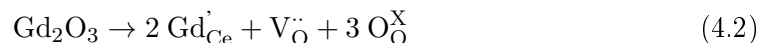
4 Grundlagen

4.1 Ceroxid

Cer gehört zur Gruppe der Seltenen Erden, mit einem Anteil von 0,0046 Gew.% in der Erdkruste kommt es ähnlich häufig vor wie z.B. Nickel oder Kupfer [49]. Metallisches Cer oxidiert an Luft sehr schnell zu Ceroxid mit einer Stöchiometrie zwischen Ce_2O_3 und CeO_2 . Cer kann allerdings auch z.B. als Halogenid wie CeCl_3 oder als Nitrat oder Hydroxid vorliegen. Stöchiometrisches CeO_2 ist ein farbloses bis leicht gelbliches Pulver, welches sich abhängig vom Reduktionsgrad mit sinkender Ce^{4+} - und steigender Ce^{3+} -Konzentration zunächst bläulich und schließlich schwarz färbt. Die Reduktion erfolgt durch einen Ausbau von Sauerstoff aus dem Anionengitter, die Summenformel CeO_x mit $1,5 \leq x \leq 2,0$ beschreibt dabei eine Mischphase aus CeO_2 (100 % Ce^{4+}) und Ce_2O_3 (100 % Ce^{3+}). Dieser Prozess kann unter oxidierenden Bedingungen leicht umgekehrt werden: Durch den Einbau von Sauerstoff steigt die Ce^{4+} -Konzentration wieder. Der einfache und reversible Ein- und Ausbau von Sauerstoff aus dem Anionengitter ist eine der hervorstechenden Eigenschaften, die Ceroxid in der Katalyse interessant machen. Ein Parameter zur Beschreibung der Reduzierbarkeit ist die Sauerstoffspeicherkapazität (engl. *oxygen storage capacity*, OSC). Bei der Reduktion wird Sauerstoff aus dem Ceroxidgitter reversibel ausgebaut, indem gleichzeitig pro ausgebautem O-Atom zwei Ce-Atome von Ce^{4+} zu Ce^{3+} reduziert werden. Die mittels Kröger-Vink-Notation aufgestellte Festkörperreaktion für diesen Prozess lautet [50]:



Auch mittels Dotierungen ist es möglich Sauerstoffvakanz zu erzeugen, wie am Beispiel von trivalentem Gadoliniumoxid gezeigt:



Den größten kommerziellen Einsatz hat Ceroxid in der Automobilindustrie im Drei-Wege-Katalysator (engl. *three way catalyst*, TWC) als aktives Trägermaterial für Edelmetalle wie Pt, Pd und Rh. Die Aufgabe des TWCs ist sowohl die Oxidation von CO und unverbrannten Kohlenwasserstoffen, als auch die Reduktion von NO_x . Ceroxid dient dabei als Sauerstoffpuffer, der Schwankungen in der Zusammensetzung des Abgasstroms abschwächen kann, indem in O_2 -armen Intervallen Sauerstoff aus dem Gitter ausgebaut und in O_2 -reichen Intervallen eingebaut wird.

In Abbildung 4.1 ist die Fluorit-Typ (CaF_2) Kristallstruktur von CeO_2 mit der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ (Nr. 225) und einer kubisch flächenzentrierten Kationen-Einheitszelle (engl. *face centered cubic*, fcc) mit einer Gitterkonstante von $a = 5,41134 \text{ nm}$ (JCPDS #43-1002) dargestellt. Die Anionen sitzen in den von Ceratomen gebildeten Tetraederlücken, umgekehrt koordinieren jeweils acht äquivalente Sauerstoffatome kubisch ein Ceratom.

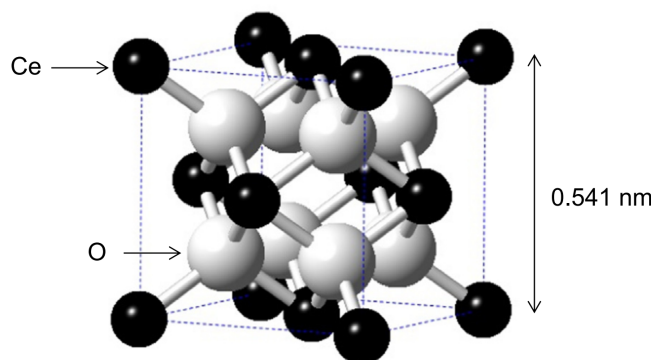


Abb. 4.1 Die fcc-Einheitszelle von CeO_2 mit Fluorit-Struktur [9].

Im CeO_2 - Ce_2O_3 -Phasendiagramm kommt es nach einem Bereich mit einer ungeordneten und nichtstöchiometrischen Zusammensetzung ($1,714 < x < 2$ in CeO_x) zur Ausbildung von mehreren Phasen mit einer geordneten Struktur der Sauerstofflückenstellen im Anionengitter [51, 52]. Zu diesen zählt Ce_6O_{11} (monoclin), $\text{Ce}_{11}\text{O}_{20}$ (triclin) und Ce_7O_{12} (rhomboedrisch). Für vollständig reduziertes Ce_2O_3 sind zwei Phasen bekannt, das der fcc-Struktur von CeO_2 ähnelnde kubische C-Typ Sesquioxid c- Ce_2O_3 mit einer Bixbyit-Struktur und ein thermodynamisch stabileres A-Typ Sesquioxid a- Ce_2O_3 mit einer hexagonalen Struktur. Durch den größeren Ionenradius von Ce^{3+} im Vergleich zu Ce^{4+} (0,1143 nm bzw. 0,097 nm) vergrößert sich die Gitterkonstante mit steigendem Reduktionsgrad innerhalb der fcc-Kristallstruktur [53]. Dabei zeigt die Änderung der Gitterkonstanten eine lineare Abhängigkeit von der Ce^{3+} -Konzentration und folgt somit der Vegardschen Regel.

In der Literatur werden hauptsächlich die niedrig indizierten (111)-, (110)- und (100)-Oberflächen betrachtet, wobei durch Berechnung der Oberflächenenergien für diese die Stabilitätsreihenfolge $(111) > (110) > (100)$ bestimmt wurde [9]. Mittels Hydrothermalsynthese ist die Präparation von Ceroxidnanopartikeln mit definierten Morphologien in Form von Oktaedern, Stäben und Würfeln möglich [54]. Während die oktaedrischen Nanopartikel (Abb. 4.2a) auf den Flächen die (111)-Facette exponieren, zeigen die stabförmigen Nanopartikel (b) die (110)-Facette entlang der Längsflächen und die würfelförmigen Nanopartikel (c) die (100)-Facette [18]. Auf diese Weise können katalytische Reaktionen auf Ceroxidnanopartikeln mit definierten Oberflächen durchgeführt werden, um Rückschlüsse auf die Reaktivität der jeweiligen Oberfläche zu erhalten [18, 55, 56]. Erst durch die Verwendung von einkristallinen Oberflächen ist allerdings z.B. die Bestimmung von Adsorbatplätzen, Bindungsenergien und den Elementarschritten einer heterogen katalysierten Reaktion möglich.

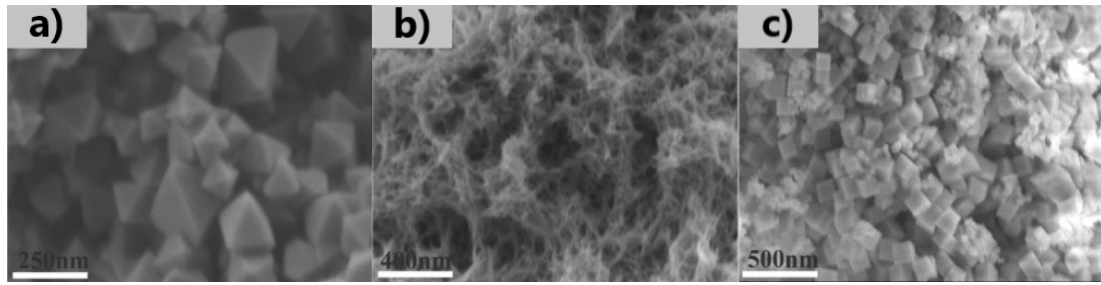


Abb. 4.2 Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen (engl. *scanning electron microscopy*, SEM) verschiedener Ceroxidnanopartikel mit definierter Morphologie. a) Oktaeder, b) Stäbe, c) Würfel. Abgeändert nach [18]

4.2 Die $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche

Für modellkatalytische Untersuchungen an heterogenen Katalysatoren ist es wichtig, auf welcher Oberfläche die entsprechenden Reaktionen betrachtet werden, da sich diese in ihrer Oberflächenenergie, den lokalen Adsorptionsplätzen und der Oberflächensymmetrie unterscheiden. Experimentell ist in der Oberflächenphysik die $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche die am intensivsten untersuchte Ceroxidoberfläche, was unter anderem an der einfachen Präparation liegt. Sie ist zusätzlich auch die thermodynamisch stabilste und in Pulverproben anteilmäßig am meisten exponierte Ceroxidoberfläche [22].

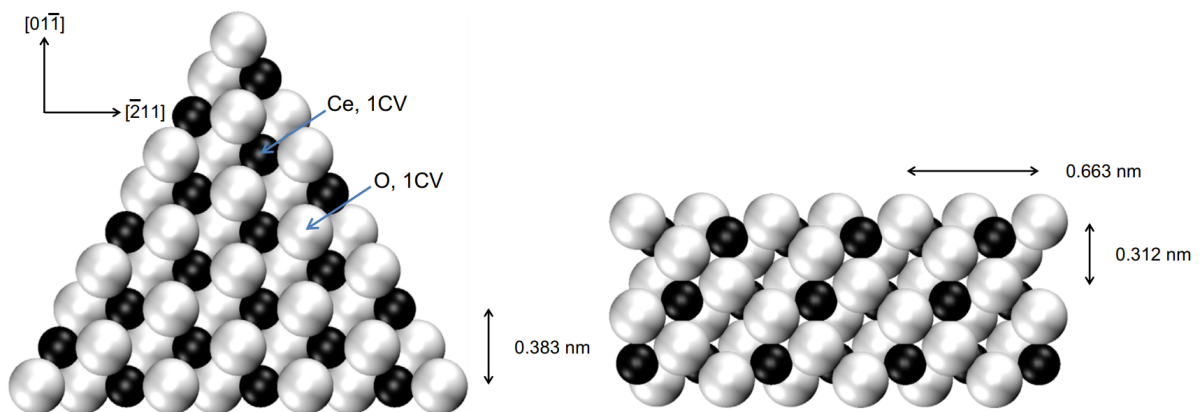


Abb. 4.3 Die $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche als volumenterminierte Struktur. links: Draufsicht, rechts: Seitenansicht [9].

Der in Abbildung 4.3 gezeigte Aufbau einer $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche besteht aus O-Ce-O-Trilayern (ein Trilayer entspricht einer Monolage (ML) CeO_2), die von einer Lage Sauerstoff terminiert werden [57]. Durch die sich wiederholenden O-Ce-O-Trilayer ist die (111)-Oberfläche unpolar und entspricht einer Tasker Typ 2 Oberfläche [58]. Jede Lage bildet eine hexagonal dichteste Kugelpackung, sowohl die Ceratome der zweiten Lage als auch die Sauerstoffatome der obersten Lage besitzen je eine Koordinationsleerstelle (engl. *coordination vacancy*, CV). Der Ce-Ce-Abstand beträgt 0,383 nm, ein Trilayer besitzt eine Höhe von 0,312 nm. Für die Präparation von $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen werden in der Literatur meistens Einkristal-

le mit einer (111)- bzw. (0001)-Oberfläche verwendet, dabei ist die Ru(0001)-Oberfläche mit das am häufigsten verwendete Substrat [57, 59–62], aber auch auf anderen Substraten wie Pt(111) [63–65], Rh(111) [66], Pd(111) [67], Cu(111) [68, 69] und Ni(111) [57] wurde bereits das Wachstum von $\text{CeO}_2(111)$ untersucht. Ein Vergleich der Oberflächengitterkonstanten von $\text{CeO}_2(111)$ mit 0,383 nm und Ru(0001) mit 0,271 nm ergibt eine rechnerische Gitterfehl-anpassung von 41 %, nichtsdestotrotz wächst Ceroxid epitaktisch mit nahezu unveränderter Gitterkonstanten auf [57, 70]. Auch für die anderen hexagonalen Substratoberflächen wurde ein ähnliches Verhalten beobachtet [57, 67, 71, 72].

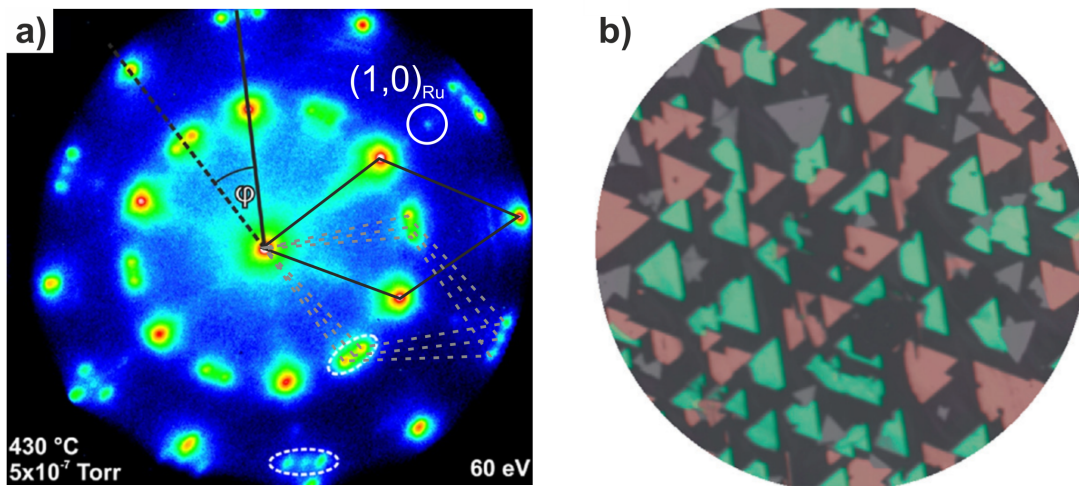


Abb. 4.4 a) LEED-Bild der $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche mit einer Schichtdicke von 3 ML, abgeändert nach [61]. Die nicht rotierte $\text{CeO}_2(1,41 \times 1,41)$ EZ ist schwarz dargestellt, die drei etwa 30° rotierten grau gestrichelt. b) LEEM-Bild (engl. *low-energy electron microscopy*) einer mit $\text{CeO}_2(111)$ -Inseln bedeckten Ru(0001)-Oberfläche [73]. Typ-A Domänen sind rot bzw. grün eingefärbt, Typ-B Domänen grau.

Das Wachstumsverhalten von Ceroxid lässt sich anhand des Beugungsbildes in LEED-Experimenten nachvollziehen: Abbildung 4.4a zeigt ein typisches LEED-Bild einer 3 ML dicken $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche [61]. Die Ru(0001)-Substratreflexe (weißer Kreis) sind nur noch mit schwacher Intensität detektierbar, die Reflexe der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche (schwarze Einheitszelle, EZ) dominieren das Bild und bilden eine $(1,41 \times 1,41)$ -Überstruktur. Während die Intensität der $\text{CeO}_2(111)$ -Reflexe entlang der Hauptsymmetrieachsen des Substrats am höchsten sind (von Kaemena et al. als Typ A Domänen bezeichnet), sind zusätzliche Reflexe von drei Rotationsdomänen erkennbar (gestrichelte, graue Einheitszellen). Diese sind um einen Winkel Φ von etwa 30° zur Substrat-EZ gedreht (Typ B Domänen). Der Anteil von Typ B Domänen im LEED-Bild ist sowohl von der Ce^{4+} -Konzentration, als auch von der Substrattemperatur während des Wachstums abhängig [61]: Sowohl bei einer nicht vollständigen Oxidation während des Wachstums, als auch bei Temperaturen oberhalb von 1270 K wurden sie nicht beobachtet. Im LEED-Bild einer geschlossenen $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$ -Schicht sind ausschließlich die Reflexe der hexagonalen $\text{CeO}_2(111)$ -Einheitszelle erkennbar [59].

Das Wachstum von $\text{CeO}_2(111)$ auf $\text{Ru}(0001)$ entspricht dem Volmer-Weber-Wachstum, d.h. die Summe aus Ru/CeO_2 -Grenzflächenenthalpie und $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächenenthalpie ist größer als die Oberflächenenthalpie des $\text{Ru}(0001)$ -Substrats [61, 74]. Dies hat zu Folge, dass es zu einem Inselwachstum auf dem Substrat in Form von gleichschenkligen Dreiecken kommt. Mittels LEEM (engl. *low-energy electron microscopy*) war es Flege et al. möglich die in Abbildung 4.4b gezeigten CeO_2 -Inseln den Rotationsdomänen zuzuordnen: Inseln mit einer Ausrichtung entlang der Hauptsymmetrieachsen des $\text{Ru}(0001)$ -Substrats wurden rot bzw. grün eingefärbt, grau eingefärbte Inseln gehören zu den Domänen Typ B [73].

Durch das Volmer-Weber-Wachstum kommt es präferentiell nicht zur Ausbildung einer geschlossenen Schicht, sondern zu separierten Inseln auf der Substratoberfläche. Mit steigender Wachstumszeit findet präferentiell ein laterales Wachstum der Inseln statt, eine Erhöhung der Substrattemperatur führt zur Ausbildung weniger, dafür größerer Inseln [61]. Für die Anwendung in der Modellkatalyse ist eine nicht geschlossene Schicht häufig nicht erwünscht: Durch die Dreiphasengrenzfläche Gas/ Ru/CeO_2 bildet sich ein inverser Katalysator¹, welcher zu unerwünschten Nebenreaktionen führen kann, wenn lediglich die Interaktion mit einer $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche experimentell betrachtet werden soll.

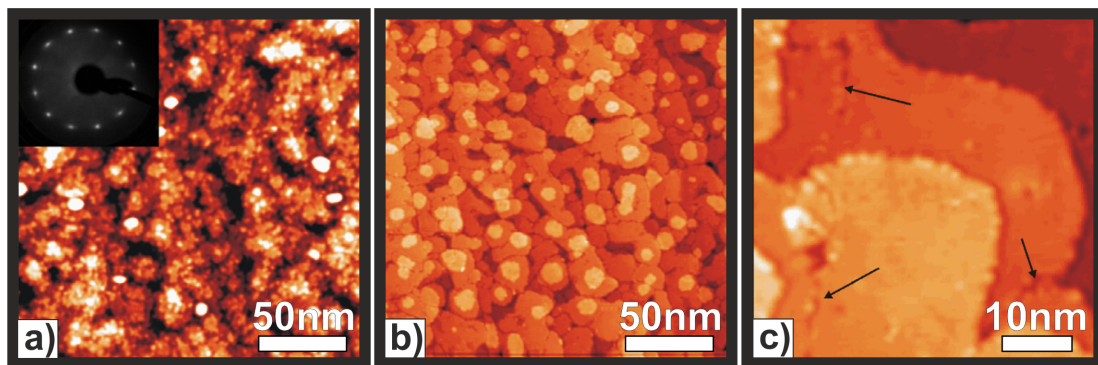


Abb. 4.5 STM-Aufnahmen einer 6 ML dicken $\text{CeO}_2(111)$ -Schicht auf $\text{Ru}(0001)$. a) nach dem Aufwachsen bei 700 K, b) nach einem Heizschritt auf 980 K, jeweils 200×200 nm, c) Detailaufnahme, schwarze Pfeile markieren Domänengrenzen, 50×50 nm. Abgeändert nach [59].

Um trotzdem eine geschlossene Ceroxidschicht zu präparieren, erfolgt das Aufdampfen der Cerschicht meist bei geringen Temperaturen von etwa 700 K [59, 75–79]. Im Anschluss wird die Probe auf Temperaturen von etwa 1000 K erhitzt, um eine höhere Kristallinität zu erhalten. Beide Schritte erfolgen in einer Sauerstoffatmosphäre von typischerweise $5 \cdot 10^{-7}$ mbar. Abbildung 4.5a zeigt beispielhaft für diese Präparationsroutine eine Rastertunnelmikroskop-Aufnahme (STM, engl. *scanning tunneling microscopy*) einer 6 ML dicken, bei 700 K aufgewachsenen $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$ -Schicht und deren LEED-Bild [59]. Im LEED-Bild sind bereits deutlich die Reflexe der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche erkennbar. Das STM-Bild zeigt aller-

¹Normalerweise befindet sich die aktive Komponente des Katalysators (z.B. Ru oder Pt) in Form von (nano-)Partikeln auf der Oberfläche des Trägermaterials (z.B. CeO_2). Ein inverser Katalysator ist umgekehrt aufgebaut, in diesem Fall in Form von CeO_2 -Inseln auf einer Ru-Oberfläche.

dings eine noch sehr raue Oberfläche bestehend aus vielen kleinen Clustern. Nach einem Heizschritt auf 980 K in $4 \cdot 10^{-7}$ mbar O_2 ist die Qualität der Schicht deutlich gestiegen: Große Terrassen sind nun erkennbar, auf denen bereits die nächste Schicht in Form von kleinen, runden Inseln erkennbar ist (Abb. 4.5b). Eine vergrößerte Darstellung zeigt dunkle Risse in den Terrassen (mit schwarzen Pfeilen markiert), welche durch Domänengrenzen entstehen (Abb. 4.5c).

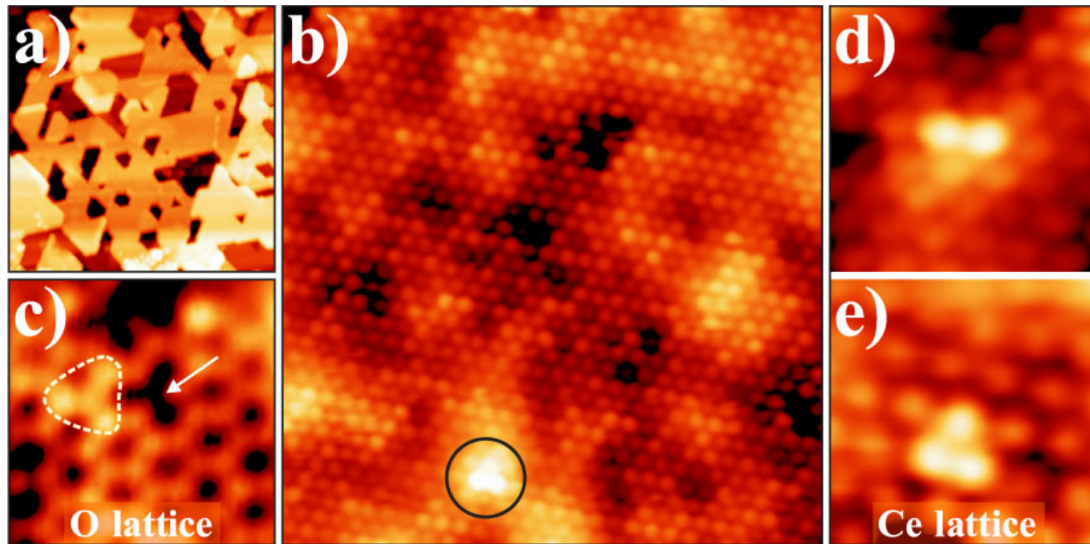


Abb. 4.6 a) STM-Aufnahme einer 5-ML-dicken $CeO_2(111)/Ru(0001)$ -Schicht (3,1 V, 100×100 nm). b) Atomar aufgelöstes Bild des Ce-Kationengitters (1,2 V, 12×12 nm). Die Erhebung im unteren Teil (schwarzer Kreis) wird durch eine einzelne Sauerstoffleerstelle hervorgerufen. d), e) Defekte auf der Oberfläche, aufgenommen mit auf das Ce-Kationengitter sensitiven Einstellungen (1,2 V, $2,4 \times 2,4$ nm). c) Sauerstoffgitter (-2,2 V), der Pfeil markiert eine Sauerstoffleerstelle in der obersten Lage des Trilayers, der gestrichelt markierte Bereich eine in der unteren Lage [80].

Mittels STM ist eine atomare Auflösung, sowohl des Anionen- als auch des Kationengitters möglich. In Abbildung 4.6 sind beispielhaft hochaufgelöste STM-Aufnahmen einer $CeO_2(111)/Ru(0001)$ -Oberfläche mit einer Schichtdicke von 5 ML gezeigt [80]. Die Aufnahmen erfolgten bei einer Proben temperatur von 10 K. In a) ist ein Übersichtsscan abgebildet, die dreieckigen $CeO_2(111)$ -Inseln sind größtenteils zusammengewachsen. Durch Anlegen einer positiven Spannung zwischen STM-Spitze und Probe wird hauptsächlich das Ce^{4+} -Gitter abgebildet (Abb. 4.6b), d) und e)): Der Tunnelprozess findet von der Spitze in die unbesetzten Ce 4f-Orbitale statt, welche innerhalb der etwa 6 eV großen Bandlücke liegen, und in die Ce 5d-Orbitale, welche das Leitungsband bilden. Umgekehrt wird bei negativer Spannung hauptsächlich das O^{2-} -Gitter abgebildet (4.6c). Der Tunnelprozess findet hier aus dem besetzten O 2p-Valenzband in unbesetzte Orbitale der STM-Spitze statt.

Defekte auf der Oberfläche, hervorgerufen durch den Ausbau von Sauerstoff aus dem Anionengitter (vgl. Formel 4.1), erscheinen im positiven Modus als paarweise (4.6d) bzw. als dreieckig

(4.6e) angeordnete Erhöhungen. Die beiden unterschiedlichen Fälle konnten mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT+U, der U-Term beschreibt die Coulombwechselwirkung der lokalisierten Elektronen) zwei unterschiedlichen Anordnungen der Ce^{3+} -Ionen zugewiesen werden: In der Konfiguration in Bild 4.6d) liegt ein Ce^{3+} -Ion in direkter Nachbarschaft zur Sauerstoffleerstelle, während das zweite auf der Position des zweit nächsten Nachbarn sitzt. In 4.6e) sitzen beide Ce^{3+} -Ionen auf der Position des zweit nächsten Nachbarn zur Sauerstoffleerstelle. In beiden Fällen kommt es somit zu einer räumlichen Trennung zwischen Sauerstoffleerstelle und Ce^{3+} -Ionen, was auch in anderen Arbeiten beobachtet wurde [81, 82]. Im negativen Modus (4.6c) werden Sauerstoffleerstellen in der oberen Lage des O-Ce-O-Trilayers als Vertiefung dargestellt (weißer Pfeil), Sauerstoffleerstellen in der unteren Lage des Trilayers als Erhöhung (gestrichelte Umrandung), wobei letzteres energetisch präferiert wird [81]. Die Erhöhung der Anzahl an Sauerstoffleerstellen über einzelne Defekte im obersten Trilayer hinaus führt zu einer starken Restrukturierung des Anionengitters und wird im folgenden Kapitel näher erläutert.

4.3 Die reduzierten $\text{CeO}_x(111)$ -Oberflächen

Für katalytische Anwendungen mit Ceroxid ist vor allem dessen Fähigkeit von Interesse, reversibel Sauerstoff aus dem Gitter aus- und wieder einzubauen. Viele Arbeiten befassen sich daher nicht nur mit der stöchiometrischen, defektarmen $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche, sondern betrachten implizit auch die Eigenschaften von reduzierten $\text{CeO}_x(111)$ -Schichten. Aufgeteilt werden können die Arbeiten in zwei größere Themengebiete: Zum einen die Änderung der strukturellen Eigenschaften, wie die Anordnung der Sauerstoffleerstellen und die Änderungen der Oberflächenmorphologie, zum anderen der Einfluss der Reduktion auf Oberflächenreaktionen, insbesondere durch die Bildung von neuen Adsorptionsplätzen - den Sauerstoffleerstellen.

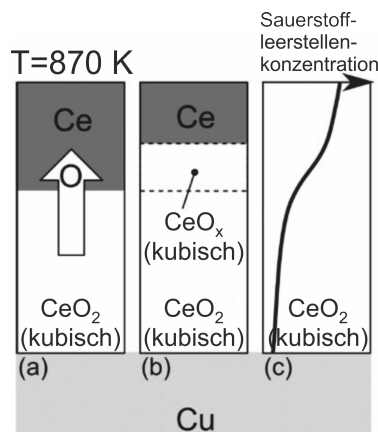


Abb. 4.7 Schematische Zeichnung der Grenzflächenreaktion nach dem Verdampfen einer metallischen Cer-Schicht (grau) auf eine Ceroxidschicht (weiß) auf einem Cu(111)-Substrat (hellgrau) und Heizen auf 870 K. a) Sauerstoff beginnt aus der Ceroxidschicht richtung Cer zu diffundieren und oxidiert dabei die metallische Cerschicht. b) Das so gebildete Ceroxid adaptiert die fcc-Kristallstruktur der darunterliegenden $\text{CeO}_2(111)$ -Schicht. c) Die Sauerstoffleerstellen bilden einen Konzentrationsgradienten, wobei der größte Anteil in der Nähe der Oberfläche liegt. Abgeändert nach [83].

Die Präparation reduzierter $\text{CeO}_x(111)$ -Oberflächen wurde bereits erfolgreich mittels verschiedener Präparationsroutinen erzielt. Der naheliegendste Weg ist das Verdampfen von metallischem Cer in einem Sauerstoffpartialdruck, der nicht ausreicht, um die Schicht vollständig zu oxidieren [57, 61]. Weitere Möglichkeiten sind die thermische Reduktion [70, 84, 85], die gezielte Reduktion einer stöchiometrischen $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche z.B. mittels MeOH [76] oder durch weiches Ar^+ -Sputtern bei niedrigen Beschleunigungsspannungen [86, 87].

Zuletzt immer häufiger verwendet ist eine von Stetsovych et al. entwickelte Präparationsroutine, bei der auf die stöchiometrische $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche zunächst metallisches Cer im Vakuum bei Raumtemperatur (RT) abgeschieden wird (Abb. 4.7a) [79, 83, 88, 89]. In Schritt b) wird die zunächst inhomogene Schicht im Vakuum auf 700-900 K erhitzt, dabei kommt es zu einer Reaktion zwischen Ceroxid und Cer. Das Ceroxid wird teilweise reduziert, während das metallische Cer oxidiert wird, dabei bleibt die fcc-Gitterstruktur erhalten. In c) ist die Mischung der metallischen Cerschicht mit der darunter liegenden Ceroxidschicht abgeschlossen. Je nach Cer-Dosis kann so die komplette Bandbreite zwischen stöchiometrischem $\text{CeO}_{1,5}(111)$ (entspricht $\text{Ce}_2\text{O}_3(111)$) und $\text{CeO}_{2,0}(111)$ präpariert werden. Durch Reduktion der Ceroxidschicht erzeugte Sauerstoffleerstellen akkumulieren an der Oberfläche, die Ce^{4+} -Konzentration bildet einen in Richtung der $\text{CeO}_2(111)$ /Substrat-Grenzfläche ansteigenden Gradienten [79, 90]. Mit Hilfe dieser Reduktionsmethode konnten mehrere, mittels LEED detektierbare, Rekonstruktionen der Ceroxid-Oberfläche gefunden werden, welche in Abb. 4.8 zusammengefasst wurden [83, 88].

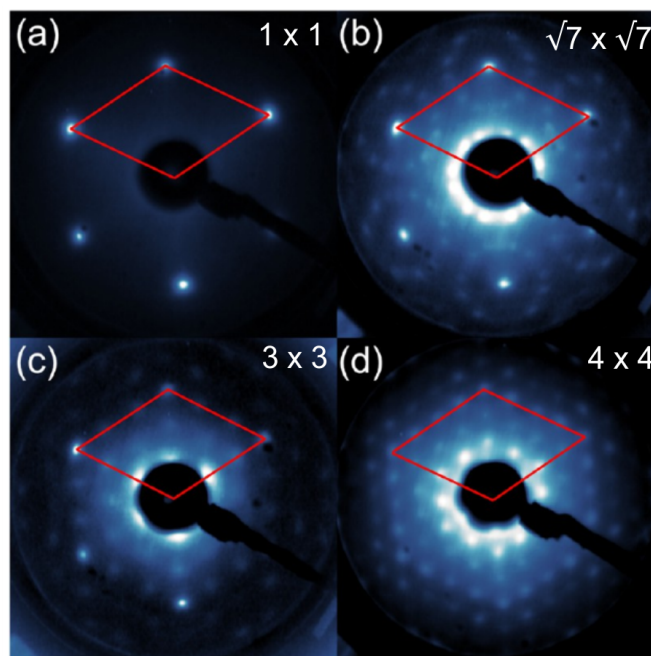


Abb. 4.8 LEED-Aufnahmen geordneter Ceroxidphasen auf $\text{Cu}(111)$ durch eine Grenzflächenreaktion zwischen Ceroxid und metallischem Cer. Der Grad der Reduktion steigt von a) zu d), die rot markierte EZ entspricht jeweils der $\text{CeO}_2(111)$ -EZ. a) (1×1) -Reflexe der $\text{CeO}_2(111)$ -Schicht, b) $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})\text{R}19,1^\circ$ -Rekonstruktion, c) (3×3) -Rekonstruktion, d) (4×4) -Rekonstruktion. Aufgenommen bei 58 eV, abgeändert nach [83].

Die gezeigten LEED-Experimente wurden auf einem Cu(111)-Substrat durchgeführt, die gleichen Rekonstruktionen konnten allerdings auch nach einer identischen Vorgehensweise auf einem Ru(0001)-Substrat beobachtet werden [79]. Zusätzlich zu den LEED-Experimenten wurden auch STM-Bilder und XP-Spektren der Proben aufgenommen. Ausgehend von einer stöchiometrischen $\text{CeO}_2(111)/\text{Cu}(111)$ -Schicht (Abb. 4.8a) ist die erste stabile Rekonstruktion eine $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})\text{R}19,1^\circ$ -Rekonstruktion bei einer Ce^{4+} -Konzentration von etwa 62 %, gefolgt von einer (3×3) -Rekonstruktion (b) bei etwa 40 % und letztendlich einer (4×4) -Rekonstruktion bei etwa 5 %. Die Rekonstruktionen konnten dabei teilweise bereits bekannten volumenterminierten Ceroxidphasen zugeordnet werden. Die $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})\text{R}19,1^\circ$ -Rekonstruktion entspricht demnach einer $\iota\text{-Ce}_7\text{O}_{12}$ -Phase, die (4×4) -Rekonstruktion der $\text{c-Ce}_2\text{O}_3$ -Phase [91, 92]. Für die (3×3) -Rekonstruktion wurde eine Stöchiometrie von $\text{CeO}_{1,67}$ vorgeschlagen. Die zu den volumenterminierten Ceroxidphasen zugehörigen (111)-Oberflächen wurden als Draufsicht in Abb. 4.9 dargestellt.

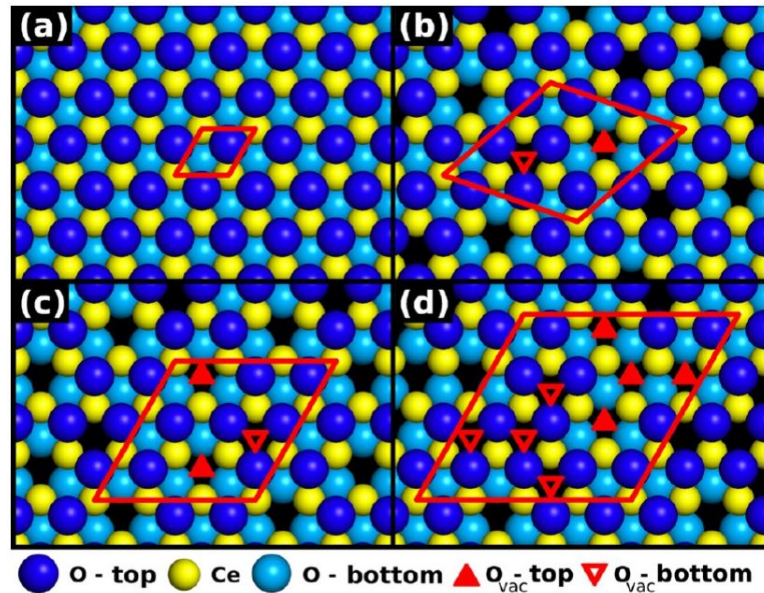


Abb. 4.9 Schematische Draufsicht auf die geordneten Ceroxidphasen auf Cu(111), jeweils eine Monolage der entsprechenden Volumenstruktur wurde abgebildet. a) $\text{CeO}_2(111)$ zugehörig zur (1×1) -EZ, b) $\iota\text{-Ce}_7\text{O}_{12}(111)$ zugehörig zur $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})\text{R}19,1^\circ$ -Rekonstruktion c) $\text{CeO}_{1,67}$ zugehörig zur (3×3) -Rekonstruktion, d) $\text{c-Ce}_2\text{O}_3(111)$ zugehörig zur (4×4) -Rekonstruktion. Die Oberflächeneinheitszellen sind rot eingerahmt, Sauerstoffleerstellen der oberen und unteren Lage des Trilayers sind jeweils mit gefüllten, bzw. leeren Dreiecken markiert [83].

Für die $\text{CeO}_{1,67}(111)$ -Oberfläche wurden die Sauerstoffvakanten gemäß einer Arbeit von Kümmerle et al. angeordnet, die mittels Neutronenbeugungs-Experimenten zeigen konnten, dass sich die Sauerstoffvakanten im Volumen ordnen [92].

Neben der idealen $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche kommt es auch in den anderen Fällen zu einer periodischen Anordnung der Sauerstoffvakanten sowohl in der oberen, als auch der unteren Lage

des O-Ce-O-Trilayers. Die c-Ce₂O₃(111)-Phase stellt einen Grenzfall da, bei der die maximal mögliche Anzahl an Sauerstoffvakanzten erzeugt wurde, die Ce⁴⁺-Konzentration beträgt demnach 0 %. Es liegt allerdings immer noch eine kubische fcc-Kristallstruktur vor.

Stetsovych et al. bestimmten mittels LEED, dass sich der Gitterparameter während der Umwandlung von CeO₂(111)/Cu(111) zu c-Ce₂O₃(111)/Cu(111) um 3,5 % vergrößert [88]. Die Phasenumwandlung von fcc CeO₂(111)/Ru(0001) zu hexagonal dichtgepacktem (hcp, engl. *hexagonal close packed*) a-Ce₂O₃(0001)/Ru(0001) wurde von Höcker et al. näher mittels LEEM untersucht [70]. Bei 970 K dauerte die thermische Reduktion von CeO₂ zu c-Ce₂O₃ etwa 80 min, die Phasenumwandlung zu a-Ce₂O₃ hingegen lief innerhalb der folgenden 6 min ab. Zusätzlich zur Phasenumwandlung wurde auch ein Massentransfer von den Ceroxidinseln auf das Ru(0001)-Substrat beobachtet, was von den Autoren auf metallisches Cer zurückgeführt wurde, welches sich durch die thermische Reduktion bildet und die Ru(0001)-Oberfläche benetzt. Nach der Phasenumwandlung konnten zwei unterschiedliche Oberflächenterminierungen identifiziert werden, jeweils mit Sauerstoff in der obersten Lage.

Oberflächenstudien beschäftigen sich häufig mit der unterschiedlichen Reaktivität von vollständig oxidierten CeO₂(111)- im Vergleich mit teilreduzierten CeO_x(111)-Schichten. Einen guten Überblick über Unterschiede und Gemeinsamkeiten verschiedenster Reaktionen gibt ein Review von Mullins [9].

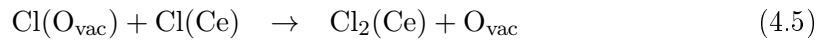
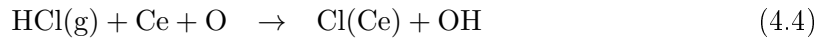
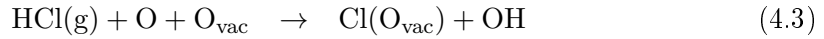
Für die hier vorgestellte Arbeit ist vor allem die Interaktion von H₂O mit unterschiedlich stark reduzierten Ceroxidschichten von Interesse, da H₂O ein Produkt des Deacon-Prozesses ist. H₂O adsorbiert auf der stöchiometrischen CeO₂(111)-Oberfläche lediglich molekular und desorbiert bereits ab etwa 170 K [87, 93–95]. Die Adsorption von H₂O führt zu einer steigenden Ce³⁺-Konzentration. Dies wurde auf einen Ladungstransfer vom adsorbierten H₂O in das unbesetzte Ce 4f⁰-Orbital der Ce⁴⁺-Kationen zurückgeführt [94]. Auf der teilreduzierten CeO_x(111)-Oberfläche adsorbiert H₂O sowohl molekular, als auch dissoziativ, wobei letzteres energetisch favorisiert ist [95, 96]. Durch die Dissoziation von H₂O in einer Sauerstoffleerstelle bildet sich eine Hydroxylgruppe an der Oberfläche. Unter Ausbildung einer weiteren Hydroxylgruppe wird das zweite Proton auf einen weiteren Gittersauerstoff übertragen. Mittels TDS wurde sowohl die Desorption von H₂O, als auch H₂ im Temperaturbereich 500-700 K beobachtet [89, 97]. Dvorak et al. detektierten für eine H₂O/c-Ce₂O₃(111)-Oberfläche eine große Menge an desorbierendem H₂, was sie auf eine Akkumulation von Wasser im Volumen der Ceroxidschicht zurückführten [89]. Auch von anderen Gruppen wurde eine Diffusion von H-Spezies in das Volumen nachgewiesen [98]. Die Stabilität von Hydroxylgruppen bis zu einer Temperatur von 500-700 K wurde auch nach der Erzeugung von Hydroxylgruppen mittels atomarem Wasserstoff beobachtet [99].

4.4 Die HCl-Oxidation über Ceroxid

Die Verwendung von Ceroxid als Katalysator für den Deacon-Prozess wurde erstmals von Amrute et al. in einer Kooperation mit Bayer in einem Flussbettreaktor untersucht [11]. Ein erstes Patent im Zusammenhang mit Ceroxid und der HCl-Oxidation wurde bereits Ende der 90er an BASF erteilt [100]. Amrute et al. konnten mit unterschiedlich gesinterten Ceroxid-

Pulverproben zeigen, dass der Katalysator für einen großen Mischungsbereich von $O_2:HCl$ stabil ist. Bei HCl-reichen Eduktströmen ($O_2:HCl \leq 0,25$) verlor der Katalysator einen Großteil seiner Aktivität. Mittels XRD (Röntgendiffraktometrie, engl. *x-ray diffraction*) konnte anschließend die Bildung einer $CeCl_3 \cdot 6H_2O$ -Phase nachgewiesen werden, die Deaktivierung wurde auf eine Volumenchlorierung des Katalysators zurückgeführt. Eine Regeneration in einem sauerstoffreicheren Eduktstrom konnte die Anfangsaktivität allerdings wiederherstellen bei gleichzeitigem Verschwinden der $CeCl_3 \cdot 6H_2O$ -Phase.

Die im Laufe des Katalysezyklus gebildeten Oberflächenspezies sind bislang nicht experimentell identifiziert worden. Aus DFT+U-Rechnungen wurde geschlossen, dass neben der Ce-ontop Position (Ce_{ot}) auch Sauerstoffleerstellen (O_{vac}) aktive Plätze auf der $CeO_x(111)$ -Oberfläche sind, in die HCl dissoziativ adsorbieren kann. Das Proton wird dabei in beiden Fällen auf einen benachbarten Gittersauerstoff übertragen und bildet eine Hydroxylgruppe. Der folgende Mars-van-Krevelen-Mechanismus [101] wurde für die HCl-Oxidation über der $CeO_2(111)$ -Oberfläche vorgeschlagen (Abb. 4.10) [10]:



Zunächst adsorbiert HCl dissoziativ in eine Sauerstoffleerstelle (2.3), das Proton wird auf einen benachbarten Gittersauerstoff (O) übertragen. Dieser Prozess ist mit -2,84 eV stark exotherm. Ein weiteres HCl adsorbiert anschließend dissoziativ (2.4), allerdings auf einer Ce-ontop Position unter Ausbildung einer weiteren Hydroxylgruppe. Die beiden Chloratome rekombinieren (2.5) und desorbieren als $Cl_2(g)$ (2.6). Im Anschluss bilden die beiden Hydroxylgruppen ein Wassermolekül (H_2O) (2.7), welches unter Ausbildung einer O_{vac} in die Gasphase desorbiert (2.8). Die beiden Sauerstoffleerstellen werden durch O_2 aus der Gasphase aufgefüllt (2.9). Um den katalytischen Kreislauf zu schließen, wird anschließend thermisch eine neue O_{vac} erzeugt. Wird lediglich die dissoziative Adsorption von HCl auf einer defektfreien $CeO_2(111)$ -Oberfläche betrachtet (entspricht Formel 4.4), so ist dieser Schritt mit -1,05 eV exotherm. Die Stabilisierung beruht hauptsächlich auf den unterschiedlichen Aciditäten der Adsorptionsplätze [102–104]: Das elektrophile Cl (Lewis-Base) adsorbiert auf dem sauren Ce_{ot} -Platz, während der Wasserstoff (Lewis-Säure) mit einem basischen Gittersauerstoff ein Hydroxyl bilden kann. Als energetisch anspruchsvollster Schritt gilt die Aktivierung des $Cl(O_{vac})$ (Formel 4.5) mit einer Aktivierungsbarriere von 2,15 eV [11]. Auch weitere DFT+U-Studien kamen zu dem Ergebnis, dass Cl in Sauerstoffleerstellen an der Oberfläche adsorbiert, sofern diese vorhanden sind [102, 103, 105, 106]. Die Adsorption auf einen Ce_{ot} -Platz ist zwar ebenfalls exotherm, die Cl-Bindungsenergie allerdings um etwa 1,8 eV geringer. Auch Sun et al. kamen bei der

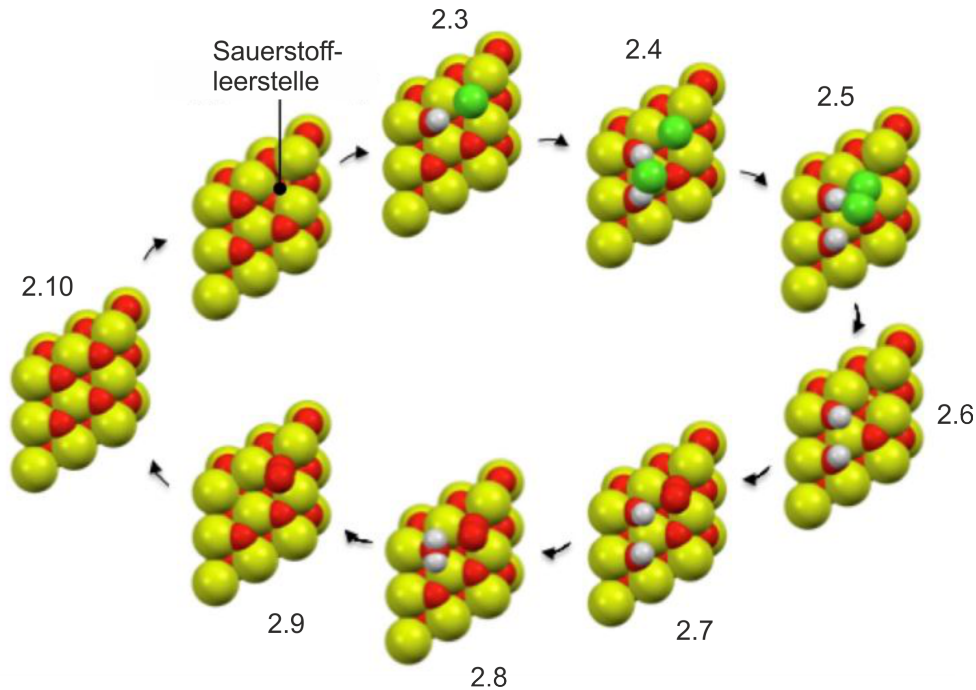


Abb. 4.10 Vorgeschlagener Mechanismus der HCl-Oxidation über $\text{CeO}_2(111)$. gelb: Cer, rot: Sauerstoff, grün: Chlor, weiß: Wasserstoff. Abgeändert nach [10].

Untersuchung von $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ -Proben zu dem Ergebnis, dass die HCl-Oxidation auf Ceroxid über einen Mars-Van-Krevelen-Mechanismus abläuft [107].

Bisherige Untersuchungen der katalytischen Aktivität von Ceroxid bezüglich der HCl-Oxidation fanden bisher ausschließlich in Form von Pulver-, bzw. nanostrukturierten Proben statt [11–19]. So konnte gezeigt werden, dass Sauerstoff eine positive Reaktionsordnung hat: Eine Erhöhung des Sauerstoffanteils im Eduktstrom erhöht den Umsatz und verhindert gleichzeitig eine Volumenchlorierung [15]. Daraus schlossen Amrute et al. unter anderem, dass es zu einer Konkurrenz von HCl und O_2 um aktive Plätze (O_{vac}) kommt, wodurch ein zu hoher HCl-Partialdruck zu einer Eduktvergiftung führen kann. Li et al. konnten zeigen, dass ein Wasseranteil im Eduktstrom von nur 1 % die Volumenchlorierung verhindern kann [19]. Sowohl bei $\text{CeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ als auch bei CeOCl konnte keine katalytische Aktivität nachgewiesen werden, bei höherem Sauerstoffanteil im Eduktstrom erfolgte jeweils eine Umwandlung zu Ceroxid [11, 108]. Während durch die hier beschriebenen Arbeiten im Bereich der Realkatalyse wertvolle Erkenntnisse bezüglich der Stabilität und Aktivität gewonnen werden konnten, gibt es bisher keine Arbeiten auf einkristallinen Modellsystemen, dem Ansatzpunkt der hier vorgestellten Arbeit.

5 Präparation von $\text{CeO}_2(111)$ - und $\text{CeO}_x(111)$ -Schichten auf $\text{Ru}(0001)$

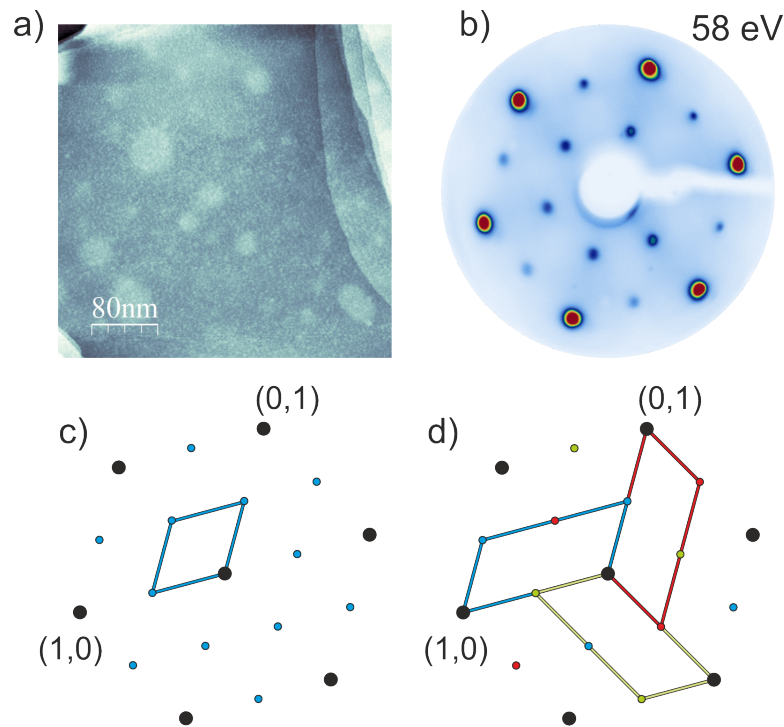


Abb. 5.1 a) STM-Aufnahme einer gesäuberten $\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche, 400×400 nm, $U = 1,2$ V, $I = 1,0$ μA . b) LEED-Aufnahme einer gesäuberten $\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche mit einer (2×2) -O- bzw. (2×1) -O-Überstruktur, 58 eV, 200 K. c) Schematische Darstellung der Reflexe einer (2×2) -Überstruktur. Schwarze Kreise markieren die Substratreflexe, blaue die Überstrukturereflexe. d) Schematische Darstellung der Reflexe einer (2×1) -Überstruktur bestehend aus drei um je 60° gedrehten Einheitszellen, markiert in blau, rot und grün.

Zur Reinigung der Substratoberfläche wurde der Rutheniumkristall bei 300 K und einem Argonpartialdruck von 10^{-5} mbar für 30 min gesputtert und anschließend typischerweise für 5 min auf 1400 K in einem Sauerstoffpartialdruck von $4 \cdot 10^{-7}$ mbar erhitzt. Dieser Vorgang wurde solange wiederholt, bis STM-Bilder eine glatte Oberfläche mit möglichst großen Terrassen zeigten (Abb. 5.1a), bzw. scharfe $\text{Ru}(0001)$ -Reflexe mittels LEED sichtbar waren (Abb. 5.1b). Die rundlichen, hellen Erhebungen auf den Terrassen werden durch Argonblasen hervorgerufen, welche sich während des Sputterprozesses bilden. Durch den Heizschritt in O_2 waren im LEED-Bild stets die Reflexe einer (2×2) -Überstruktur zu erkennen, hervorgerufen

durch eine Mischung zweier Sauerstoff-Überstrukturen mit identischem Beugungsbild, allerdings unterschiedlichen Bedeckungsgraden [109] $(2 \times 2)\text{-O}$ mit $\theta = 0,25$ (c) bzw. $(2 \times 1)\text{-O}$ mit $\theta = 0,50$ (d).

5.1 Das System $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$

Für die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Experimente war vor allem wichtig, dass die $\text{CeO}_2(111)$ -Schicht ausreichend dick ist, um die Erzeugung eines inversen Katalysators zu vermeiden, bei welchem es an der Grenzfläche $\text{Gas}/\text{Ru}/\text{CeO}_2$ zu unerwünschten Nebenreaktionen kommen könnte. Die dafür notwendige Schichtdicke ist unter anderem abhängig von der Rauheit der Schicht und wurde auf etwa 10 Monolagen geschätzt (entspricht 3,1 nm). Des Weiteren war es für die LEED- und LEED I(V)-Experimente wichtig, eine möglichst geordnete $\text{CeO}_2(111)$ -Schicht mit einer hohen Fernordnung zu präparieren. Im folgenden Kapitel wird zunächst die Bestimmung der Schichtdicke mittels XPS erläutert, im Anschluss wird eine Präparationsroute vorgestellt, mit der eine sehr hohe Fernordnung erreicht werden kann.

5.1.1 Bestimmung der Schichtdicke mittels XPS

Die Dicke von ultradünnen Filmen (mit einer Schichtdicke im Bereich von wenigen nm) auf einkristallinen Substraten lässt sich mittels XPS bestimmen (siehe Kapitel 2.1) [32]. Dies hat den Vorteil, dass die Bestimmung der Schichtdicke direkt in der UHV-Kammer und für jede einzelne Probe erfolgen kann. Des Weiteren ist XPS aufgrund der geringen Informationstiefe sehr gut für ultradünne Filme mit einer Dicke bis zu etwa 5 nm geeignet. Die in der vorliegenden Arbeit angestrebten Schichtdicken von 3-5 nm liegen damit noch in einem gut bestimmbar Bereich.

Zur Bestimmung der Schichtdicke einzelner Proben wurde zunächst eine Messreihe durchgeführt, bei der unter konstanten Bedingungen (Aufdampftrate, Temperatur, Sauerstoffpartialdruck) Ce auf das $\text{Ru}(0001)$ -Substrat aufgedampft wurde. Zu mehreren Zeitpunkten wurde das Aufdampfen unterbrochen und ein XP-Spektrum aufgenommen, um die Entwicklung des Ru 3d-, Ce 3d- und Ce 4d-Signals zu verfolgen. Es wurden folgende Präparationsbedingungen gewählt: $I_{\text{Em}} = 1,0 \mu\text{A}$, $T = 700 \text{ K}$, $p_{\text{O}_2} = 2,5 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$. Eine Auswahl an Spektren ist in Abb. 5.2 gezeigt, zur besseren Übersicht wurden nur vier der 15 aufgenommenen Spektren abgebildet.

Schon nach 7,5 min sind deutlich die Ce 3d- und 4d-Signale erkennbar, sowie ein Intensitätsanstieg im O 1s-Signal. Mit steigender Ce-Dosis wird auch das Ce 4p Orbital erkennbar, gleichzeitig sinken die Intensitäten der Ru-Signale.

Auffallend ist, dass sich die Hintergrundintensität mit steigender Ce-Dosis stark ändert, der Trend ist dabei über das komplette Spektrum hinweg allerdings nicht einheitlich. Im Bereich hoher (1000-560 eV) und niedriger (260-100 eV) Bindungsenergien steigt die Hintergrundintensität mit steigender Ce-Dosis an (angedeutet durch schwarze Pfeil nach oben). Im mittleren Bereich (560-260 eV) und bei sehr niedrigen Bindungsenergien (95-0 eV) sinkt die Hintergrundintensität hingegen (angedeutet durch schwarze Pfeil nach unten).

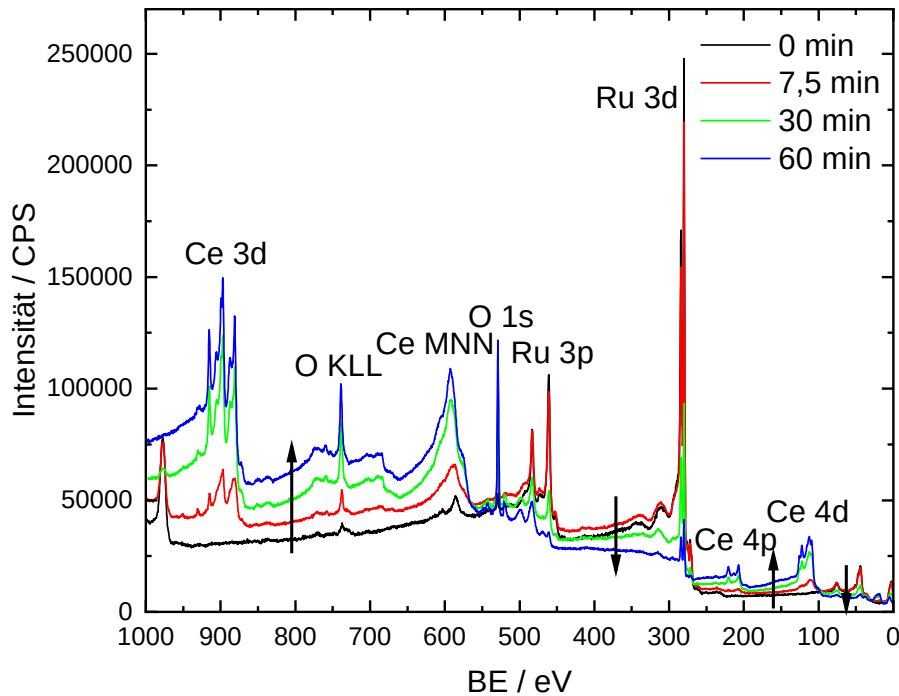


Abb. 5.2 XP-Übersichtsspektren nach unterschiedlicher langer Bedampfung einer sauberen $\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche mit Cer in einem Sauerstoffpartialdruck von $p_{\text{O}_2} = 2,5 \cdot 10^{-8}$ mbar bei einer Proben temperatur von 700 K. Die schwarzen Pfeile markieren die unterschiedliche Entwicklung des Hintergrundes über das gesamte Spektrum.

Zunächst soll die ungleichmäßige Änderung des Hintergrunds näher betrachtet werden. Da die vom MC-Detektor des XPS-Systems ausgegebene Signalintensität von Messung zu Messung nicht konstant ist, sondern leicht variiert, ist eine Intensitätsnormierung der Spektren nötig. Dies erfolgt in der Regel durch das Dividieren des Spektrums durch die Hintergrundintensität im Bereich des Signals von Interesse. Durch die variierende Schichtdicke und die damit verbundene Variation der Hintergrundintensität würde diese standardmäßige Normierung hier allerdings zu falschen normierten Intensitäten führen. Gerade bei der quantitativen Analyse von Oberflächenspezies mittels XPS ist eine möglichst genaue Normierung der Spektren aber wichtig, da die integrierte Intensität über viele Messungen hinweg reproduzierbar sein muss.

Der Verlauf der Hintergrundintensität bei den in der vorliegenden Arbeit verwendeten Normierungsenergien ist in Abb. 5.3 dargestellt. Wie bereits in Abb. 5.2 zu erkennen, ist der Verlauf für die verschiedenen Normierungsenergien unterschiedlich. Während die Intensität bei 90 eV und 536 eV mit steigender Bedampfungszeit sinkt, steigt sie bei 193 eV und 886 eV an. Auffällig sind die beiden Sprünge nach 0 min und nach 75 min. Da diese über alle untersuchten Bindungsenergien hinweg die gleiche Tendenz zeigen und jeweils zwischen der letzten Messung eines Tages und der ersten Messung des nächsten Tages erfolgten, wurden sie auf eine Änderung der Sensitivität des MC-Detektors über Nacht zurückgeführt und die betroffenen

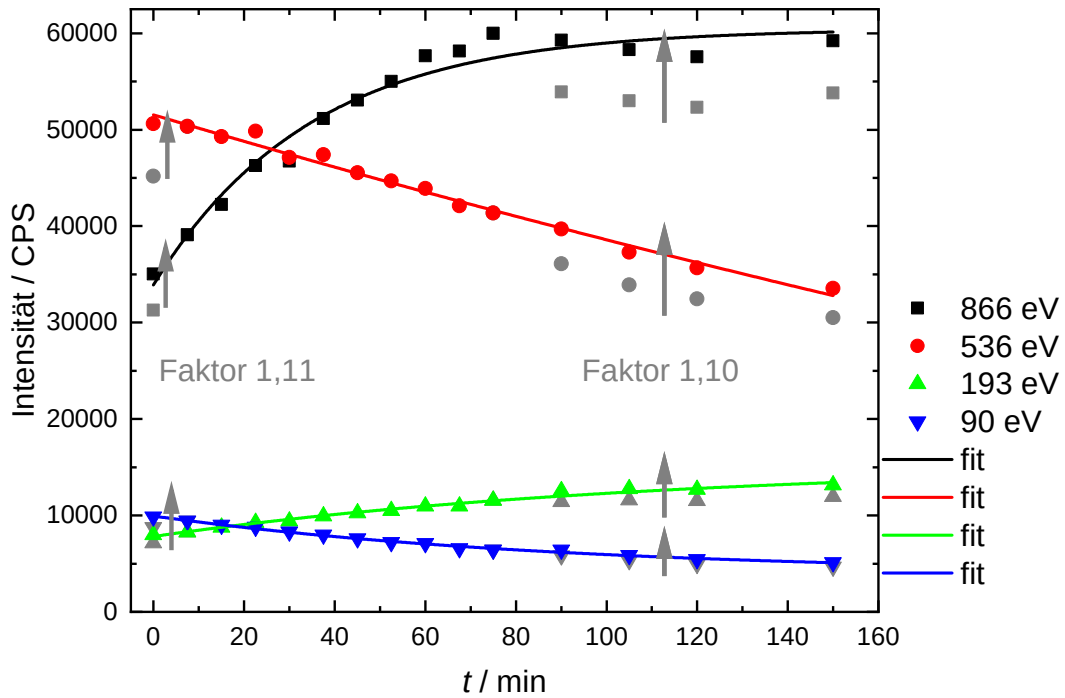


Abb. 5.3 Abhängigkeit der Hintergrundintensität von der Ce-Bedampfungszeit für verschiedene in der vorliegenden Arbeit verwendete Normierungsenergien (schwarz: 866 eV, rot: 536 eV, grün: 193 eV und blau: 90 eV). Die farbigen, durchgezogenen Linien ergeben sich durch eine Anpassung von Formel 5.1 auf die Messdaten. Graue Symbole: Um die Sensitivitätsunterschiede des MC-Detektors an unterschiedlichen Messtagen auszugleichen wurden die Intensitäten gruppenweise mit den angegebenen Faktoren multipliziert.

Messpunkte durch einen Faktor angepasst (1,11 für 0 min und 1,10 für 90-150 min), um einen stetigen Verlauf zu erhalten. Die ursprünglichen Messpunkte sind in Abb. 5.3 als graue Symbole dargestellt. Die so erhaltenen Messpunkte wurden mit einer Funktion für beschränktes Wachstum angepasst:

$$I(t) = S - (I_0 - S)e^{-kt} \quad (5.1)$$

mit

$I(t)$ = Intensität zum Zeitpunkt t [CPS]

I_0 = Anfangsintensität bei $t = 0$

S = Wachstumsgrenze [CPS]

k = Wachstumskonstante [1/min]

t = Zeit [min]

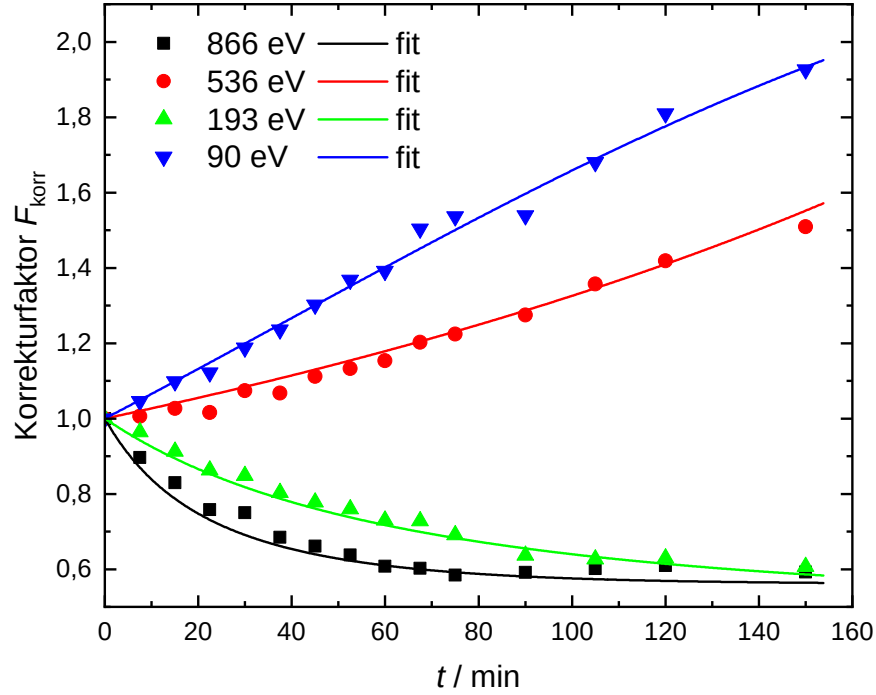


Abb. 5.4 Der für die Normierung der XP-Spektren verwendete Korrekturfaktor F_{korr} in Abhängigkeit der Verdampfungszeit. Als Referenz diente die reine $\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche.

Die Funktion erzeugt ein nach oben beschränktes Wachstum für den Fall $S > I_0$ und ein nach unten beschränktes für $S < I_0$. Die daraus erhaltenen Kurven sind in Abb. 5.3 als durchgezogene Linien eingezeichnet. Auf diese Weise konnten verdampfungszeit- und damit auch schichtdickenabhängige Korrekturfaktoren $F_{\text{korr}}(d)$ für die unterschiedlichen Normierungsenergien I_{bg} bestimmt werden, welche in Abb. 5.4 dargestellt sind. Dafür wurde die Intensität der Normierungsenergie auf den Hintergrund einer reinen $\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche normiert. Die normierte Intensität I_{norm} des Peaks von Interesse berechnet sich anschließend aus

$$I_{\text{norm}} = \frac{I_0}{I_{\text{bg}} \cdot F_{\text{korr}}} \quad (5.2)$$

Zu beachten ist, dass die hier gezeigten Kurven geräteabhängig und somit nur für die XP-Spektren gültig sind, die an der in Kapitel 3.1 beschriebenen XPS-Kammer aufgenommen wurden. Das Verfahren selbst ist allgemeingültig und kann auch an anderen Systemen verwendet werden, sofern zuvor eine Messreihe mit unterschiedlichen Schichtdicken in Abhängigkeit der Wachstumszeit aufgenommen wurde.

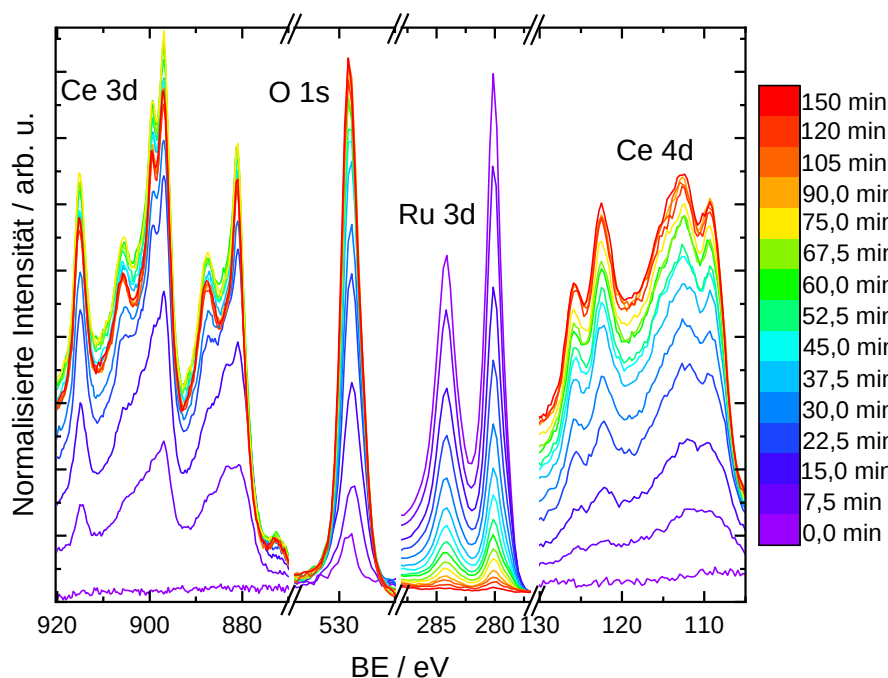


Abb. 5.5 XP-Detailspektren verschiedener Signale (v.l.n.r. Ce 3d, O 1s, Ru 3d, Ce 4d) mit aufsteigender Cer-Bedampfungszeit. Zur besseren Übersicht sind x- und y-Achsen der einzelnen Spektrenbereiche getrennt skaliert worden.

Zur Bestimmung der Schichtdicke wurden die einzelnen Signale (Ru 3d, O 1s, Ce 3d und Ce 4d) zunächst gemäß der oben beschriebenen Vorgehensweise normiert. Die normierten Spektren sind in Abb. 5.5 dargestellt. Die Form der Ce 3d- und Ce 4d-Signale ändert sich mit steigender Bedampfungszeit, wie es für Ce 3d-Spektren mit unterschiedlichen Ce^{4+} -Konzentrationen zu erwarten ist [83]. Das deutet darauf hin, dass der Sauerstoffpartialdruck zumindest bei kleinen Schichtdicken nicht ausreicht, um den Ceroxidfilm vollständig zu oxidieren. Für die Bestimmung der Schichtdicke kann eine geringe Variation der Sauerstoffkonzentration vernachlässigt werden, da die voluminösen Ce-Atome für den Hauptanteil der Signaldämpfung verantwortlich sind. Das O 1s-Signal nach einer Bedampfungszeit von 0 min ist auf eine Sauerstoffbedeckung der $\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche zurückzuführen, welche durch den Heizschritt in Sauerstoff während den Reinigungszyklen verursacht wird (siehe Kapitel 5). Wie zu erwarten steigt mit längerer Bedampfungszeit sowohl die Intensität des O 1s- als auch des Ce 4d-Signals, während die Intensität des Ru 3d-Signals abnimmt. Nach 150 min liegt die Ru 3d-Intensität nur noch bei 0,5 % der Anfangsintensität. Auffällig ist, dass sich das Ce 3d-Signal davon abweichend verhält, hier sinkt die Intensität nach einer Bedampfungszeit von 75 min wieder leicht. Dies ist auf die Normierung auf die Hintergrundintensität zurückzuführen. Die Hintergrundintensität verhält sich offensichtlich bei hohen Bindungsenergien (und damit kleiner kinetischer Energie der Photoelektronen) nicht gemäß der im vorherigen Abschnitt erläuterten Annahmen. Ursache hierfür könnten z.B. inelastisch gestreute Photoelektronen oder Sekundärelektronen mit niedriger kinetischer Energie sein. Für die spätere Bestimmung von unbekannten Schicht-

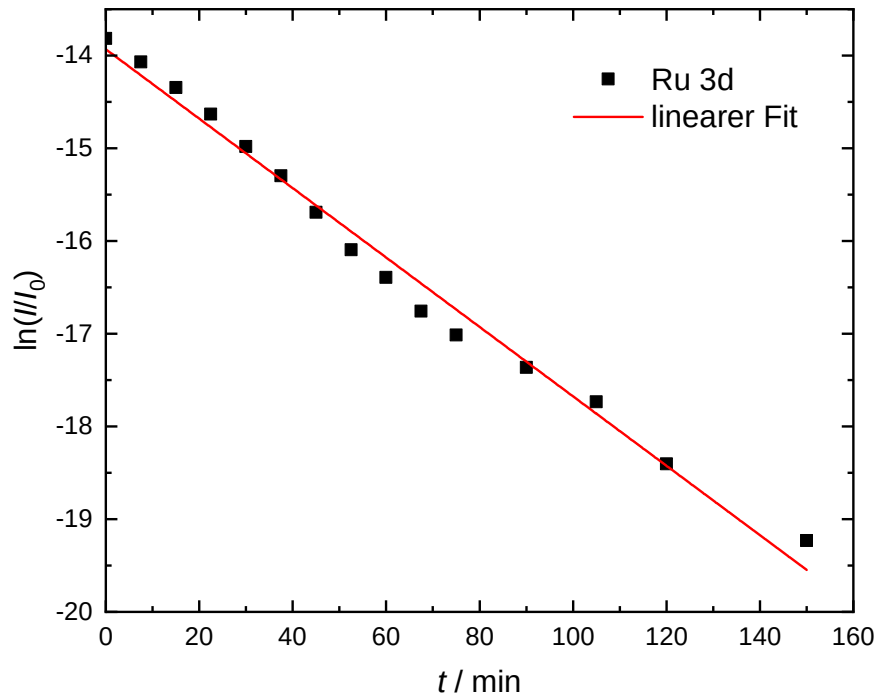


Abb. 5.6 Logarithmische Auftragung der Ru 3d-Intensität zur Bestimmung der Aufdampfrate in $\text{\AA}/\text{min}$.

dicken wurde daher das in dieser Hinsicht unproblematische Ce 4d-Signal verwendet.

Die Bestimmung der Schichtdicke erfolgte gemäß der in Kapitel 2.1 erläuterten Vorgehensweise. Abb. 5.6 zeigt die logarithmische Auftragung der Ru 3d-Intensität, aus der Steigung der linearen Regression lässt sich mittels Formel 2.4 und dem Zusammenhang

$$d = D \cdot t \quad (5.3)$$

mit

d = Schichtdicke [$\text{\AA}$]

D = Aufdampfrate [$\text{\AA}/\text{min}$]

t = Aufdampfzeit [min]

eine Aufdampfrate D von $0,48 \text{ \AA}/\text{min}$ bestimmen. Dafür wurde eine mittels der NIST Datenbank 82 berechnete effektive Dämpfungstiefe (engl. *effective attenuation length*, EAL) $\lambda_{\text{CeO}_2}^{\text{Ru3d}}$ von $13 \text{ \AA}$ und ein Analysator/Proben-Winkel von 10° verwendet [33].

Abb. 5.7 zeigt die daraus resultierenden Graphen für die Abhängigkeit des Ru 3d- und Ce 4d-Signals von der Schichtdicke. Es zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen dem Abfall der Ru 3d- und dem Anstieg der Ce 4d-Intensität. Bei einer Schichtdicke von $2,9 \text{ ML}$ (entspricht $9,0 \text{ \AA}$) liegt die Intensität des Ru 3d Signals bei 50% der Anfangsintensität, auch die Intensität des Ce 4d-Signals liegt an diesem Punkt bei 50% der Maximalintensität. Bei

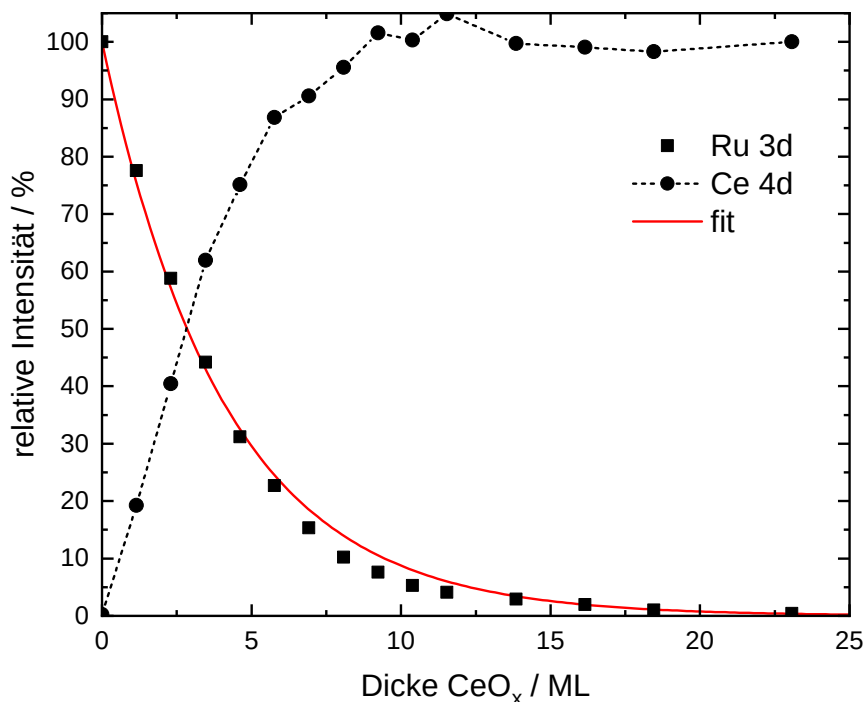


Abb. 5.7 Abhängigkeit des Ru 3d- und Ce 4d-Signals von der Schichtdicke in ML. Die Intensitäten beider Messreihen wurden relativ zur Anfangsintensität (Ru 3d) bzw. Endintensität (Ce 4d) gesetzt, um eine prozentuale Skala zu erhalten.

einer Schichtdicke von 8,1 ML liegt die Ru 3d-Intensität bei nur noch 10 % der Anfangsintensität. Eine Messung des Signals mit ausreichendem Signal-zu-Rausch Verhältnis ist bis zu einer Schichtdicke von etwa 23 ML (entspricht 71,8 Å) möglich, allerdings steigt bei größeren Schichtdicke durch die niedrige Signalintensität der Fehler deutlich an.

Da an der TDS-Kammer kein XPS zur Bestimmung der Schichtdicke vorhanden war, konnte dort keine genaue Bestimmung der Ceroxid-Schichtdicke erfolgen. Der Cer-Verdampfer und die Parametern des Cer-Verdampfers (Aufdampfzeit, Emissionsstrom, Ionenfluss) wurden von der XPS-Kammer übernommen, sodass die Verdampfungsrate näherungsweise gleich war und aus der Verdampfungszeit ein Rückschluss auf die resultierende Ceroxid-Schichtdicke gezogen werden konnte. Zusätzlich wurde darauf geachtet, dass keine Ru(0001)-Reflexe im LEED-Bild mehr sichtbar waren, welche auf eine nicht vollständig bedeckte Substratoberfläche hindeuten würden.

Zusammenfassend lässt sich die Ceroxidschichtdicke für das System $\text{CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$ bis zu einer Schichtdicke von etwa 23 ML sehr gut durch die Abschwächung des Ru 3d-Signals bestimmen. Zu beachten gilt, dass der Hintergrund des XP-Spektrums im Bereich 1000-0 eV eine starke Abhängigkeit von der untersuchten Schichtdicke zeigt, dabei allerdings kein konstantes Verhalten vorliegt. So gibt es Bereiche, in denen die Hintergrundintensität mit steigender Schichtdicke ansteigt (1000-560 eV und 260-100 eV) und Bereiche, in denen sie sinkt

(560-260 eV und 95-0 eV).

5.1.2 Optimierung der Kristallinität

Die Analyse von kristallinen Oberflächen mittels LEED und im Speziellen LEED-I(V) stellt hohe Anforderungen an die Oberfläche. Durch eine möglichst große mittlere Terrassengröße in der Größenordnung des kohärent streuenden Bereichs (ca. 10 nm) können auch bei hohen Energien noch scharfe Reflexe detektiert werden [23]. Dies ermöglicht die Auswertung von LEED-I(V) Kurven in einem größeren Energiebereich und steigert damit die Qualität der anschließenden LEED-I(V) Analyse. Bisherige Präparationsrouten von $\text{CeO}_2(111)$ -Schichten auf $\text{Ru}(0001)$ - und $\text{Pt}(111)$ -Einkristalloberflächen verwendeten meist eine zweistufige Präparation: Das Aufdampfen von Cer in einer O_2 Atmosphäre bei 700 K gefolgt von einem Heizschritt auf typischerweise 1000 K in Sauerstoff für mehrere Minuten bis Stunden [59, 75–79]. Siegel et al. erhitzen die mittels Laserstrahlverdampfen (engl. *pulsed laser deposition*, PLD) präparierte $\text{CeO}_2(111)/\text{YSZ}(111)$ -Schicht vor der LEED-I(V)-Analyse für mehr als 24 h auf 1120 K [110]. In diesem Kapitel soll gezeigt werden, dass ein dritter Präparationsschritt bestehend aus einem kurzen Heizen auf noch einmal höhere Temperaturen (1300-1400 K) zu einer deutlich gesteigerten Ordnung der Ceroxidschicht führt, ohne dass dabei die Schicht aufreißt und Teile der Substratoberfläche freigelegt werden.

Um den Temperatureinfluss auf die Kristallinität der Ceroxidschicht näher zu untersuchen, wurde zunächst eine 23,1 ML dicke $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$ -Schicht bei einer Substrattemperatur von 700 K und einem Sauerstoffpartialdruck von $2,5 \cdot 10^{-8}$ mbar präpariert und anschließend für weitere 30 min bei $p(\text{O}_2) = 2 \cdot 10^{-6}$ mbar gehalten, um die Schicht vollständig zu oxidieren (die Bestimmung des Oxidationsgrades mittels XPS wird im Kapitel 5.3.1 erläutert). Danach wurde ein LEED-Bild der Oberfläche aufgenommen und die Probe anschließend schrittweise zu höheren Temperaturen geheizt, jeweils in einer Sauerstoffatmosphäre von $2 \cdot 10^{-6}$ mbar. Die 1000 K des ersten Messpunktes wurden für 30 min gehalten, um eine Vergleichbarkeit mit bisherigen Präparationsroutinen zu haben. Bei allen weiteren Messpunkten wurde die Probe nach Erreichen der Zieltemperatur sofort wieder mit etwa 4 K/s abgekühlt. Zwischen den Messpunkten wurde jeweils ein LEED-Bild mit gleicher Belichtungszeit bei 300 K aufgenommen. Zur besseren Übersicht wurden in Abbildung 5.8 Linienscans entlang der roten Linie (LEED-Bild 700 K) gelegt und nur eine Auswahl der LEED-Bildern abgebildet. Bereits nach der Präparation bei 700 K sind die Reflexe der $\text{CeO}_2(111)$ Oberfläche erkennbar, allerdings sind sie sehr unscharf und zeigen nur eine geringe Intensität. Nach dem Heizschritt auf 1000 K steigt die Intensität leicht, gleichzeitig werden die Reflexe etwas schärfer. Zusätzliche Reflexe tauchen zwischen den Hauptreflexen auf, welche auf zusätzliche Rotationsdomänen innerhalb der $\text{CeO}_2(111)$ -Schicht zurückzuführen sind (Position markiert durch rote Kreise) [61].

Nach den nächsten Heizschritten auf 1100 K bzw. 1200 K zeigen die Hauptreflexe erneut einen kontinuierlichen Anstieg in der Intensität. Ein deutlicher Sprung von etwa 30 % auf 50 % der maximalen CCD-Detektorintensität wurde nach dem Heizschritt auf 1300 K gemessen, gleichzeitig gewinnen die Reflexe noch einmal deutlich an Schärfe. Auch die Reflexe der zusätzlichen Rotationsdomänen zeigen einen ähnlichen Intensitätsanstieg. Nach einem Heizschritt auf 1400 K ist nur noch ein kleiner Anstieg in der Intensität messbar, die zusätzlichen Reflexe

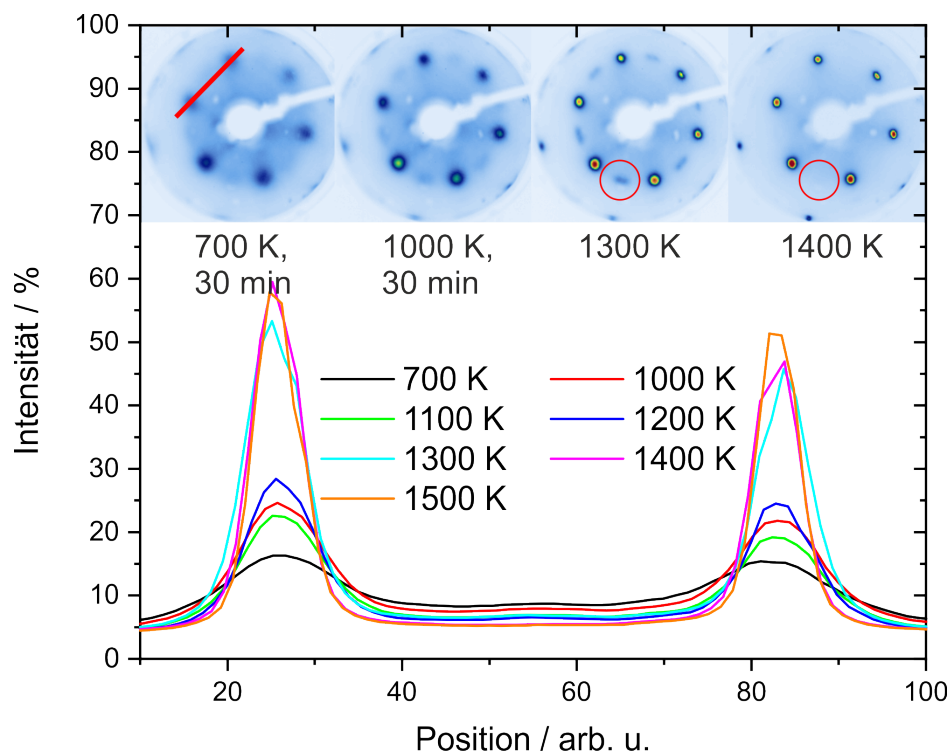


Abb. 5.8 Entwicklung des LEED-Bilds einer $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$ -Probe durch kurzzeitiges heizen auf verschiedene Temperaturen. Die Kurven zeigen Linienscans entlang der roten Linie (LEED-Bild 700 K). Die auf der y-Achse abgebildete Intensität entspricht der vom CCD-Detektor gemessenen Signalintensität. Rote Kreise markieren eine Position, an der zusätzliche Reflexe auftreten können, hervorgerufen durch zusätzliche Rotationsdomänen. LEED-Bilder aufgenommen bei 300 K, 67 eV.

sind nun allerdings nicht mehr sichtbar. Ein letzter Heizschritt auf 1500 K zeigt keine sichtbare Veränderung im LEED-Bild. Neben der Reflexintensität sinkt auch deren Halbwertsbreite mit steigender Temperatur deutlich: Nach dem Aufdampfschritt bei 700 K liegt sie zunächst bei 14,2, nach 1000 K bei 11,0 und nach einem Heizschritt auf 1500 K bei 5,9. Über die gesamte Messreihe sind keine Substratreflexe erkennbar, die auf eine Entnetzung der Oberfläche während der Heizschritte hindeuten würden.

Um zusätzlich zu den Beugungsbildern die Morphologie der Oberfläche besser charakterisieren zu können, wurden mehrere Proben analog zu der Messreihe aus Abb. 5.8 in der STM-Kammer präpariert und dort mittels STM charakterisiert. Die STM-Bilder nach Heizschritten auf 1000-1400 K sind in Abb. 5.9 dargestellt. 5.9a zeigt die $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche nach einem Heizschritt auf 1000 K für 30 min in einem Sauerstoffpartialdruck von 10^{-6} mbar. Die Oberfläche zeigt flache Inseln mit abgerundeten Ecken, auf vielen größeren Inseln mit einem Durchmesser von 20-30 nm befinden sich noch einmal kleinere Inseln mit einem Durchmesser von nur noch 10 nm oder geringer. Bei den größeren Inseln ist eine präferentielle Ausrichtung der Kanten entlang von drei um je 60° gedrehten Achsen erkennbar, markiert durch gestrichelte Linien. Aus Linienscans lässt sich eine Rauigkeit von 3-4 ML abschätzen. Vereinzelt sind tiefe Löcher erkennbar. Da mittels XPS eine Schichtdicke von 8,5 ML berechnet wurde, ist allerdings nicht davon auszugehen, dass sie bis auf die $\text{Ru}(0001)$ -Substratoberfläche reichen. Nach

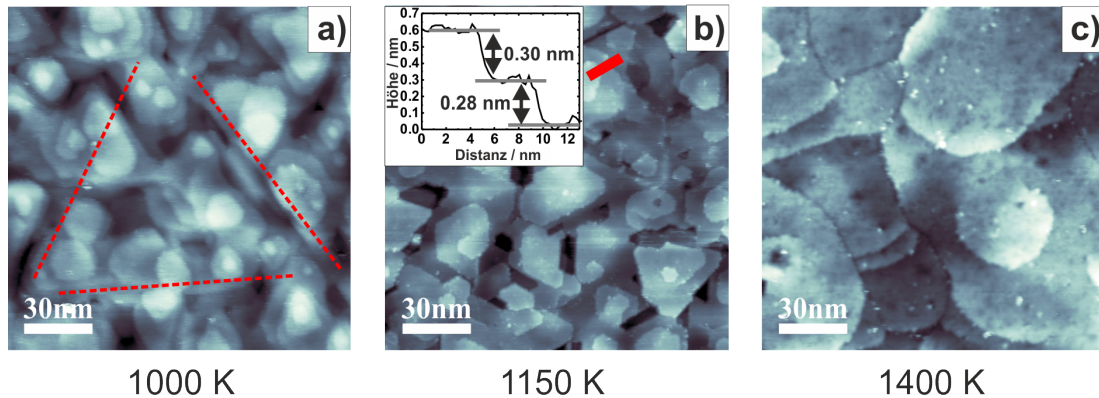


Abb. 5.9 STM-Bilder (150×150 nm) der $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche nach Heizschritt auf unterschiedliche Temperaturen in 10^{-6} mbar O_2 . a) 1000 K, $U = 4,3$ V, $I = 0,3$ nA, b) 1150 K, $U = 4,2$ V, $I = 0,3$ nA, abgeändert nach [111], c) 1400 K, $U = 4,0$ V, $I = 0,4$ nA. Das Inset in b) zeigt einen Linienscan entlang der roten Linie.

einem kurzen Heizschritt auf 1150 K in $p(\text{O}_2) = 10^{-6}$ mbar zeigt die $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche eine sehr ähnliche Morphologie, im Durchschnitt sind die Inseln etwas breiter geworden, die Anzahl der Inseln mit einer Breite unter 5 nm hat deutlich abgenommen. Die Rauigkeit liegt bei 2-3 ML, immer noch sind tiefe Löcher im Film erkennbar. Ein Linienscan entlang der roten Linie zeigt eine Stufenhöhe von $2,9 \text{ \AA}$, was gut zum Literaturwert von volumenterminiertem $\text{CeO}_2(111)$ passt ($3,14 \text{ \AA}$) [9]. Nach einem Heizschritt auf 1400 K in 10^{-6} mbar O_2 zeigt die Oberfläche eine drastisch geänderte Morphologie. Anstelle der vielen kleinen Inseln sind im STM-Bild flache Terrassen mit einer Breite von über 50 nm zu erkennen, auf denen keine weiteren Inseln mehr liegen. Zwischen den Terrassen sind Abgrenzungen in Form von dunkler dargestellten Linien zu erkennen, bei denen es sich wahrscheinlich um Korngrenzen handelt. Neben den kleineren Inseln sind auch die in a) und b) sichtbaren tiefen Löcher verschwunden, die Schicht weist noch einmal eine deutlich geringere Rauigkeit auf.

Diskussion

Der Einfluss der Substrattemperatur auf die Entwicklung der $\text{CeO}_2(111)$ -Reflexe auf einem $\text{Ru}(0001)$ Substrat wurde bereits von Kaemena et al. untersucht (Abb. 5.10). Im Unterschied zu den hier vorgestellten Experimenten war die Schichtdicke mit 2,4 ML allerdings deutlich geringer, sodass die Ceroxidschicht nicht geschlossen war, sondern aus vielen Inseln bestand. Des Weiteren wurde die Probe im Vakuum geheizt bzw. bei $p(\text{O}_2) = 4 \cdot 10^{-7}$ mbar. Eine partielle thermische Reduktion des CeO_2 -Films kann daher gerade bei den höheren Temperaturschritten nicht ausgeschlossen werden. Ein Intensitätsanstieg der $\text{CeO}_2(111)$ -Reflexe wurde im Gegensatz zu den hier vorgestellten Ergebnissen nicht beobachtet. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass die Probe von Kaemena et al. nicht aus einem geschlossenen Film bestand, sondern aus einzelnen CeO_2 -Inseln auf dem $\text{Ru}(0001)$ -Substrat. Durch das Heizen auf höhere Temperaturen beginnen die kleinen $\text{CeO}_2(111)$ -Inseln zusammenzuwachsen und größere Inseln zu bilden. Dies sollte aufgrund der höheren Kristallinität prinzipiell zu einer höheren

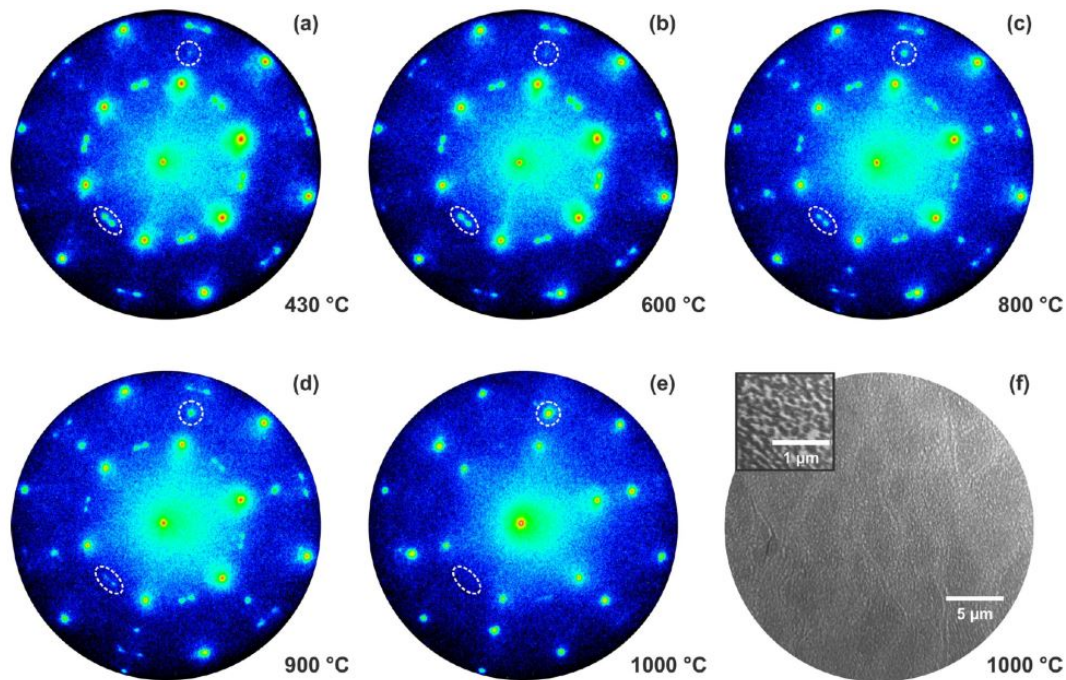


Abb. 5.10 a)-e): Entwicklung des LEED-Bilds einer 2,4 ML dicken $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$ -Schicht bei steigender Temperatur (aufgenommen bei 60 eV). Weiße Ellipsen markieren durch zusätzliche Rotationsdomänen verursachte Reflexe, weiße Kreise die Position eines $\text{Ru}(0001)$ -Reflexes 1. Ordnung. f) zeigt ein LEEM-Bild der Oberfläche bei 22,5 eV. Die Ceroxidinseln sind dunkler dargestellt, das Substrat heller. Entnommen aus [61].

Intensität der $\text{CeO}_2(111)$ -Reflexe führen. Kaemena et al. zeigten allerdings, dass die Höhe der $\text{CeO}_2(111)$ -Inseln zunimmt, sodass der Anteil an bedeckter Substratoberfläche kleiner wird. Dies führt wiederum zu einer Verringerung der $\text{CeO}_2(111)$ -Reflexintensitäten. Gleichzeitig beobachteten Kaemena et al. einen Anstieg in der Intensität der $\text{Ru}(0001)$ -Substratreflexe (markiert durch weiße Kreise), hervorgerufen durch den steigenden Anteil an nicht mehr bedeckter Substratoberfläche. Da die Intensität der $\text{CeO}_2(111)$ -Reflexe sich nicht groß änderte, heben sich die beiden Effekte (die höhere Kristallinität der $\text{CeO}_2(111)$ -Inseln und die kleinere Bedeckung der Substratoberfläche) offenbar gegenseitig nahezu auf. Im Gegensatz dazu ist die Schichtdicke in der hier vorgestellten Arbeit ausreichend, um ein Aufreißen des $\text{CeO}_2(111)$ -Films zu verhindern, was ansonsten zu sichtbaren $\text{Ru}(0001)$ -Reflexen führen würde. Dadurch ist ausschließlich der Effekt der besseren Fernordnung des $\text{CeO}_2(111)$ -Films messbar, die Intensität der $\text{CeO}_2(111)$ -Reflexe steigt bis zu einer Temperatur von 1400 K deutlich an.

Das Verschwinden der zusätzlichen Rotationsdomänen wurde von Kaemena bereits nach einem Heizschritt auf 1270 K beobachtet (Abb. 5.10e, weiße Ellipse), während in der vorliegenden Arbeit 1400 K benötigt wurden. Dies kann viele Ursachen haben (Unterschiede im Sauerstoffpartialdruck, Schichtdicke, Temperaturmessfehler bei höheren Temperaturen) und wurde nicht näher untersucht.

Sowohl aus den LEED- als auch den STM-Experimenten kann geschlossen werden, dass der Ceroxidfilm durch einen Heizschritt auf 1400 K in O_2 deutlich homogener wird und eine gestei-

gerte mittlere Terrassenbreite zeigt im Vergleich zu Heizschritten auf niedrigere Temperaturen.

Zusammenfassend decken sich die Ergebnisse in diesem Kapitel mit dem aus der Literatur bekannten Wachstumsverhalten von $\text{CeO}_2(111)$ auf $\text{Ru}(0001)$ [59, 61, 77, 85, 112, 113], die Qualität der $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$ -Schichten konnte allerdings noch einmal deutlich verbessert werden. Besonders für die Analyse von einkristallinen Oberflächen mittels LEED-I(V) ist es notwendig, dass die Probe eine hohe Fernordnung aufweist. Nur so können mittels konventionellen LEED-Analytiken I(V)-Kurven von hoher Qualität über einen großen Energiebereich aufgenommen werden. In bisherigen Arbeiten wurden geschlossene CeO_2 -Schichten meist bei 700 K in Sauerstoff aufgedampft, gefolgt von einem Heizschritt in Sauerstoff auf 1000 K für mehrere Minuten bis Stunden. In diesem Kapitel konnte sowohl anhand von LEED-Aufnahmen als auch STM-Bildern gezeigt werden, dass ein anschließender zusätzlicher, kurzer Heizschritt in Sauerstoff auf 1400 K die Ordnung der $\text{CeO}_2(111)$ -Schicht deutlich verbessert. Ein weiterer Vorteil ist das Verschwinden zusätzlicher Rotationsdomänen, welche die Auswertung von I(V)-Kurven deutlich erschweren würden. Gleichzeitig wurde bei ausreichend dicken Schichten keine Entnetzung der Oberfläche beobachtet, welche zur unerwünschten Ausbildung eines inversen Katalysators führen würde.

5.2 Quantitative LEED-I(V)-Analyse des Systems $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$

Die Strukturaufklärung der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche mittels quantitativem LEED-I(V) wurde bisher lediglich von Siegel et al. für volumenähnliche $\text{CeO}_2(111)$ -Schichten auf $\text{YSZ}(111)$ durchgeführt [110]. Im Vergleich zur von Siegel et al. verwendeten Schichtdicke von 300 nm, präpariert mittels PLD, erfolgt in diesem Kapitel die quantitative LEED-I(V)-Analyse einer ultradünnen $\text{CeO}_2(111)$ -Schicht auf $\text{Ru}(0001)$ mit einer Schichtdicke von lediglich 4,7 nm. Zum einen soll dabei geklärt werden, ob ein Unterschied zwischen volumenähnlichen $\text{CeO}_2(111)$ -Schichten und ultradünnen $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$ -Schichten besteht, zum anderen soll damit ein Ausgangsmodell für die später folgende quantitative LEED-I(V)-Analyse der geordneten HCl-Überstruktur auf $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$ erarbeitet werden.

Die Präparation der $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$ -Schicht erfolgte gemäß der in Kapitel 5.1.2 optimierten Präparationsroutine, die Schichtdicke betrug etwa 15 ML (4,7 nm). Durch die gewählte Schichtdicke sind im Beugungsbild keine $\text{Ru}(0001)$ -Substratreflexe mehr erkennbar, lediglich die Reflexe der $\text{CeO}_2(111)$ -Schicht. Die Aufnahme der LEED-I(V)-Kurven erfolgte bei 150 K bis zu einer Energie von 400 eV. Als Startstruktur für die LEED-I(V)-Analyse wurde eine defektfreie, nicht-rekonstruierte und Sauerstoff-terminierte $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche gewählt [9]. Die ideale $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche besitzt eine $p3m1$ -Symmetrie (Abb. 5.11a) mit drei dreizähligen Drehachsen (markiert durch Dreiecke) und zwei Spiegelebenen senkrecht zu den Gittervektoren a_1 und a_2 (gestrichelte Linien). Die Symmetrie des Beugungsbildes der $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche weist allerdings eine 6-zählige Symmetrie auf. Dies ist auf die zwei um 180° zueinander rotierten Typ A Rotationsdomänen zurückzuführen, mit denen $\text{CeO}_2(111)$ auf $\text{Ru}(0001)$ aufwächst und wurde bereits in Kapitel 4.2 beschrieben [73]. Im

LEED-Beugungsbild führt dies zu einer Mittlung der Beugungsbilder beider Rotationsdomänen und damit auch zu einer Änderung der Symmetrie hin zur Punktgruppe $p6mm$. Abb. 5.11b zeigt schematisch das Beugungsbild der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche und alle Reflexe, deren $I(V)$ -Kurven für die quantitative Analyse verwendet wurden (lediglich der $(0,0)$ -Reflex wurde nicht verwendet, da er von der Elektronenkanone verdeckt wird). Alle symmetrisch äquivalenten Reflexe sind in der gleichen Farbe dargestellt.

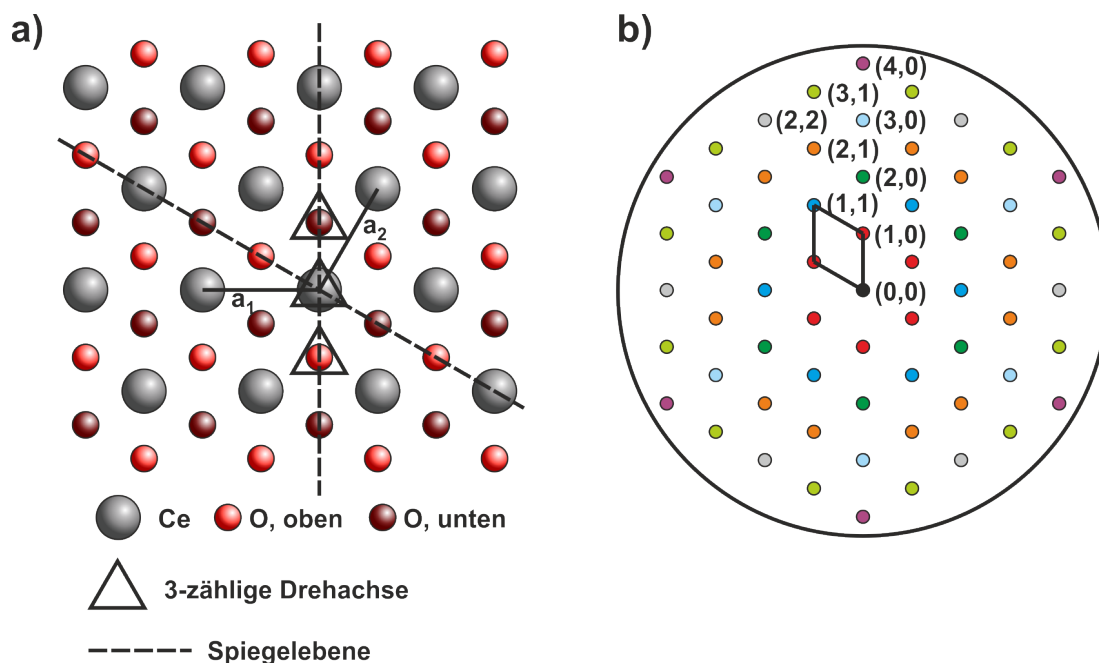


Abb. 5.11 a) Draufsicht auf eine $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche mit $p3m1$ -Symmetrie. Dargestellt ist das oberste O-Ce-O-Trilayer, "O, oben" ist die obere, "O, unten" die untere Sauerstofflage. b) Schematisches LEED-Bild der $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche, alle symmetrisch äquivalenten Reflexe sind in der gleichen Farbe dargestellt.

Für die $I(V)$ -Analyse wurden acht symmetrisch nicht äquivalente Reflexe verwendet. Der ausgewertete Energiebereich der Reflexe lag zwischen 40-358 eV, daraus resultierte ein Gesamtenergiebereich ΔE von 1297 eV. Die quantitative Analyse der $I(V)$ -Kurven erfolgte mittels dem Programm *LEEDfit* von Wolfgang Moritz, als Optimierungsmethode wurde der least-square-Algorithmus verwendet, optimiert wurde der Pendry-Faktor R_P [36–39]. Es wurden zehn Parameter optimiert: 3 O-Ce-O-Trilayer, bestehend aus 6 Sauerstoff- und 3 Ce-Lagen, sowie das innere Potential. Die Streuphasen wurden freundlicherweise von Wolfgang Moritz bereitgestellt. Als Debye-Temperatur wurde für Sauerstoff 600 K und für Cer 400 K angenommen. In der Literatur ist für das System $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$ sowohl ein Expansion [62] als auch Kontraktion [70] der Oberflächengitterkonstanten $a_{||}^{\text{CeO}_2(111)}$ um jeweils 1 % beobachtet worden. Um den Einfluss von $a_{||}^{\text{CeO}_2(111)}$ auf den R_P -Faktor zu überprüfen, wurde dieser ebenfalls optimiert. Ausgangspunkt war die für einen CeO_2 -Einkristall mittels oberflächensensitiver Röntgendiffraktometrie (eng. *surface x-ray diffraction*, SXRD) bestimmte Gitterkonstante von

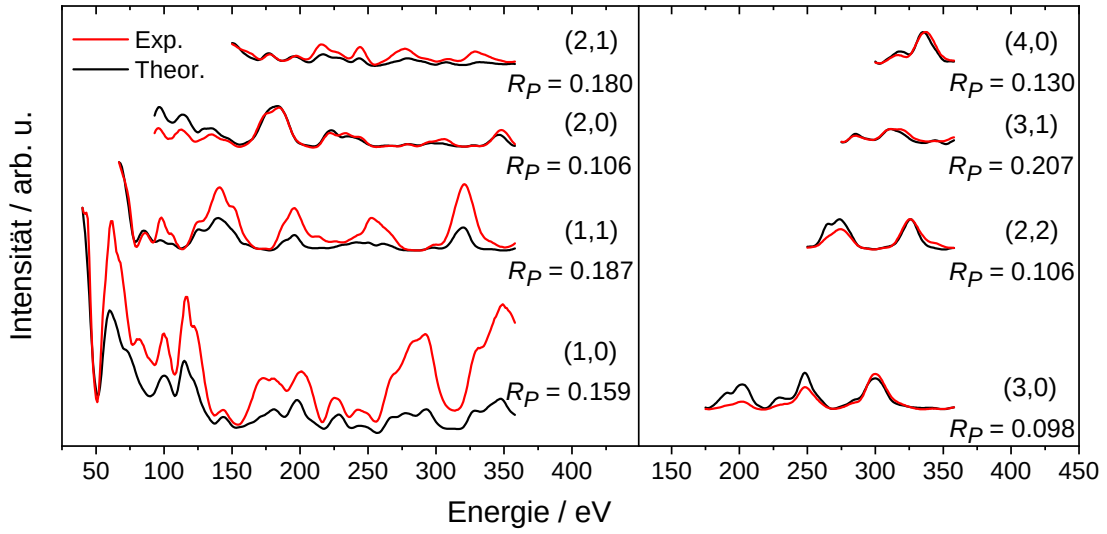


Abb. 5.12 Vergleich der experimentellen $I(V)$ -Kurven (rot) der angegebenen Reflexe mit den theoretischen (schwarz), der energieanteilig gemittelte gesamt- R_P -Faktor liegt bei 0,149.

$a_{||}^{\text{CeO}_2(111)} = 3,825 \text{ \AA}$ [114].

Für die Optimierung wurde die Gitterkonstante zwischen $3,78 \text{ \AA}$ und $3,90 \text{ \AA}$ in $0,01 \text{ \AA}$ -Schritten variiert. Der beste R_P -Faktor von 0,149 wurde für $a_{||}^{\text{CeO}_2(111)} = 3,88 \text{ \AA}$ erhalten, dafür wurden die Schichtabstände proportional zu $a_{||}^{\text{CeO}_2(111)}$ variiert. Ein Vergleich der experimentellen und theoretischen $I(V)$ -Kurven ist in Abb. 5.12 für die Struktur mit dem besten R_P -Faktor gezeigt. Auch visuell spiegelt sich der sehr gute R_P -Faktor in Form von gut übereinstimmenden Kurven wider.

Die Abhängigkeit von R_P von der Gitterkonstanten $a_{||}^{\text{CeO}_2(111)}$ ist in 5.13 dargestellt. Die schwarze Kurve zeigt die Änderung von R_P ohne, die rote Kurve mit Optimierung der Schichtabstände. Das Minimum beider Kurven liegt bei $a_{||}^{\text{CeO}_2(111)} = 3,88 \text{ \AA}$ und zeigt eine gute Konvergenz von R_P in Abhängigkeit von $a_{||}^{\text{CeO}_2(111)}$. Für eine Fehlerabschätzung wurde der von Pendry vorgeschlagene doppelte Zuverlässigkeitsfaktor (RR) verwendet, dabei ist V_{oi} der Imaginärteil des inneren Potentials [39]:

$$RR = \sqrt{\frac{8|V_{oi}|}{\Delta E}} \quad (5.4)$$

V_{oi} ist nur leicht materialabhängig und nimmt oberhalb von 30 eV einen Wert von etwa -4 eV an [39]. Jede Struktur, deren R_P -Faktor die Bedingung $R_P < R_{P,min} + RR$ erfüllt, gilt dann als akzeptable Lösung. $R_{P,min}$ ist der minimale R_P -Faktor, der durch Optimierung gefunden wurde. Die so erhaltene obere R_P -Grenze ist in Abb. 5.13 als waagerechte, orangen Linie eingezeichnet. Daraus ergibt sich, dass alle Strukturen mit $R_P < 0,172$ akzeptable Lösungen sind und die optimierte Gitterkonstante $a_{||}^{\text{CeO}_2(111)} = 3,88 \pm 0,02 \text{ \AA}$ beträgt.

Das Ergebnis der Fehlerabschätzung zeigt, dass die Expansion von $a_{||}^{\text{CeO}_2(111)}$ um $1,4 \pm 0,5 \%$ für das untersuchte System $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$ wahrscheinlich real ist: Der R_P -Faktor für

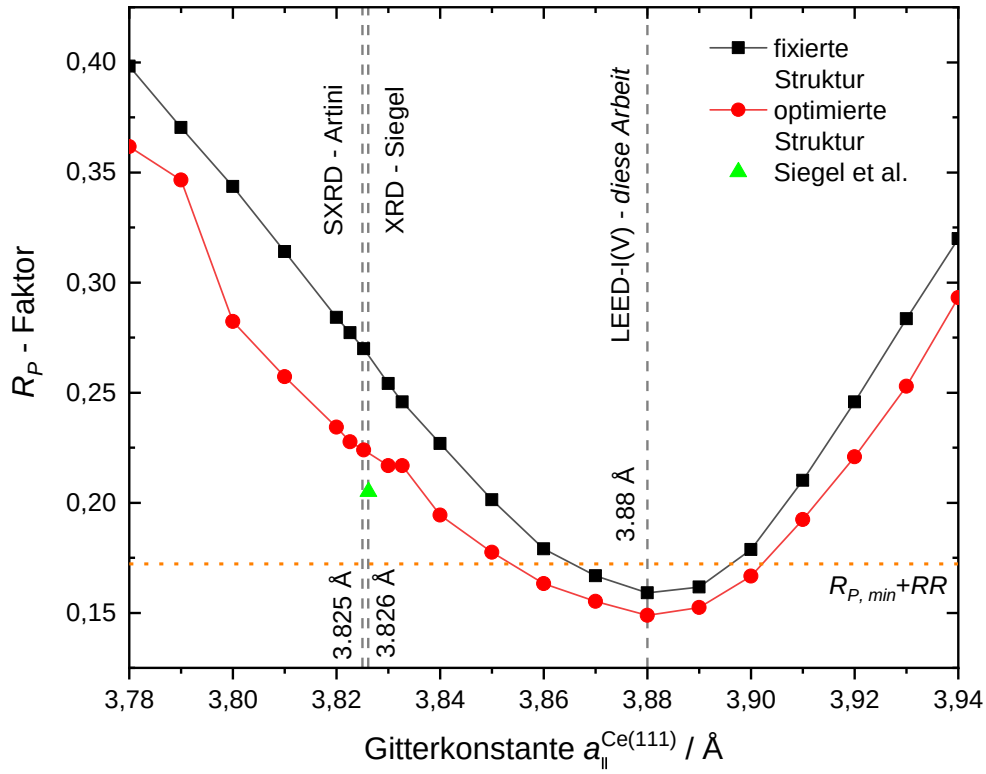


Abb. 5.13 Abhängigkeit des R_p -Faktors von der Gitterkonstanten $a_{\parallel}^{\text{CeO}_2(111)}$. Die Schichtabstände wurde proportional zu $a_{\parallel}^{\text{CeO}_2(111)}$ angepasst. Die schwarze Kurve zeigt den R_p -Faktor ohne, die rote Kurve mit Optimierung der Schichtabstände. Die Grenze des RR -Faktors ist durch eine gestrichelte, orange Linie markiert. Zusätzlich wurden mittels SXRd bzw. XRD bestimmte Volumengitterkonstanten für CeO_2 markiert.

die Volumengitterkonstante $a_{\parallel}^{\text{CeO}_2(111)} = 3,825 \text{ \AA}$ liegt bei 0,271 und damit deutlich außerhalb der Fehlerbalken.

Eine Variation von $a_{\parallel}^{\text{CeO}_2(111)}$, bei der das Kristallvolumen konstant gehalten wurde (eine Vergrößerung von $a_{\parallel}^{\text{CeO}_2(111)}$ führt zu einer Verkleinerung der Schichtabstände und umgekehrt), wurde ebenfalls überprüft. Auch hier lag das Minimum bei $3,88 \text{ \AA}$, der R_p -Faktor war mit 0,196 allerdings signifikant schlechter und lag außerhalb der Fehlerbalken. Daraus kann geschlossen werden, dass die Änderung des Kristallvolumens durch die Vergrößerung von $a_{\parallel}^{\text{CeO}_2(111)}$ nicht durch eine Verkleinerung der Schichtabstände kompensiert wird. Dass auch in diesem Fall das Minimum bei $3,88 \text{ \AA}$ gefunden wurde verdeutlicht den Unterschied von $a_{\parallel}^{\text{CeO}_2(111)}$ im System $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$ zu einer $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche mit Volumenparametern.

Siegel et al. ermittelten für eine etwa 300 nm dicke $\text{CeO}_2(111)$ -Schicht auf $\text{YSZ}(111)$ einen minimalen R_p -Faktor von 0,205 bei einer mittels Röntgendiffraktometrie (engl. *x-ray diffraction*, XRD) bestimmten Gitterkonstante von $3,826 \text{ \AA}$. Eine Optimierung der Gitterkonstanten fand allerdings nicht statt.

Die Geometrie der optimierten Struktur ist in Abb. 5.14 als Seitenansicht dargestellt. Im Ver-

gleich zu einer volumenterminierten Oberfläche vergrößert sich der Abstand zwischen der obersten O-Lage und der darunterliegenden Ce-Lage um $0,06 \text{ \AA}$ auf $0,85 \text{ \AA}$. Zwischen der Ce-Lage und der darunterliegenden O-Lage verkleinert sich hingegen der Abstand um $0,04 \text{ \AA}$ auf $0,75 \text{ \AA}$. Die übrigen Abstände unterscheiden sich nicht signifikant von einer volumenterminierten Struktur. Auch Siegel et al. fanden für die oberste O-Lage eine Vergrößerung des Schichtabstands um $0,09 \text{ \AA}$, der Abstand der zweiten Lage änderte sich allerdings nur um $0,02 \text{ \AA}$ und lag innerhalb der Fehlerbalken [110]. Auch für die restlichen Abstände wurde keine signifikante Abweichung von der Volumenstruktur gefunden.

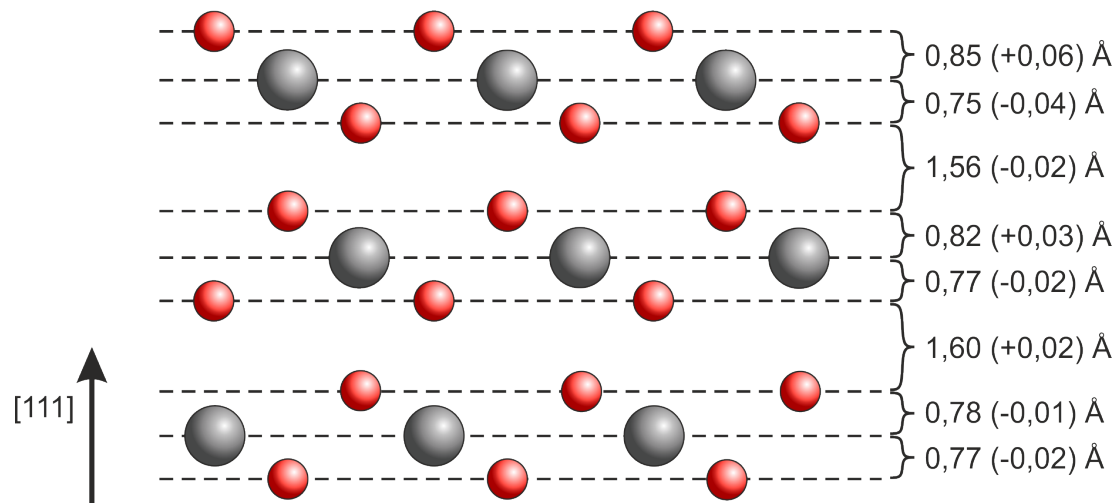


Abb. 5.14 Seitenansicht der optimierten Struktur für ultradünne $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$ -Schichten mit einem R_P -Faktor von 0,149. Die Abweichung der Schichtabstände sind relativ zu den Abständen der Volumenstruktur angegeben (O-Ce-Abstand: $0,79 \text{ \AA}$, O-O-Abstand: $1,58 \text{ \AA}$).

Diskussion

In der Literatur wurde von Sauerbrey et al. mittels TEM (transmission electron microscopy) ein Koinzidenzgitter ($a_{||}^{\text{Ru}(0001)} / a_{||}^{\text{CeO}_2(111)}$) zwischen $a_{||}^{\text{Ru}(0001)}$ und $a_{||}^{\text{CeO}_2(111)}$ von 7/10 gefunden [62]. Höcker et al. hingegen bestimmten mittels GIXRD (grazing-incidence x-ray diffraction) ein Koinzidenzgitter von 5/7 [70]. Die in der vorliegenden Arbeit bestimmte Gitterkonstante von $3,88 \text{ \AA}$ entspricht einem Verhältnis von 0,697 und favorisiert damit ein 7/10 Koinzidenzgitter. In beiden in der Literatur beschriebenen Fällen handelt es sich um $\text{CeO}_2(111)$ -Inseln auf einem $\text{Ru}(0001)$ -Substrat, welche bei 1170 K aufgewachsen wurden, aus den Präparationsbedingungen kann der Unterschied daher nicht erklärt werden. Da in diesem Kapitel gezeigt wurde, dass auch die Analyse von LEED-I(V)-Kurven relativ sensitiv auf Änderungen der Gitterparameter ist, könnte in zukünftigen Experimenten systematisch untersucht werden, ob die Präparationsbedingungen einen Einfluss auf das Koinzidenzgitter haben.

Im Vergleich zu Siegel et al. konnte der R_P -Faktor noch einmal leicht von 0,205 auf 0,149

verbessert werden. Trotz der großen Unterschiede in der Präparation (Siegel et al. verwendeten ein YSZ(111)-Substrat, die Ceroxidschicht wurde mittel PLD aufgewachsen und war etwa 300 nm dick) stimmt das Strukturmodell dafür sehr gut überein. Dies zeigt, dass ultradünne $\text{CeO}_2(111)$ -Schichten bereits ab einer Dicke von etwa 5 nm volumenähnliche Eigenschaften zeigen und sich daher gut als Modellsystem eignen. Auch für das System $\text{CeO}_2(111)/\text{Pt}(111)$ zeigten Luches et al., dass der Ceroxidfilm ab einer Schichtdicke von 3,1 nm vollständig relaxiert ist, während geringere Schichtdicken zu einer Kontraktion der Gitterkonstanten parallel zur $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche führten [115].

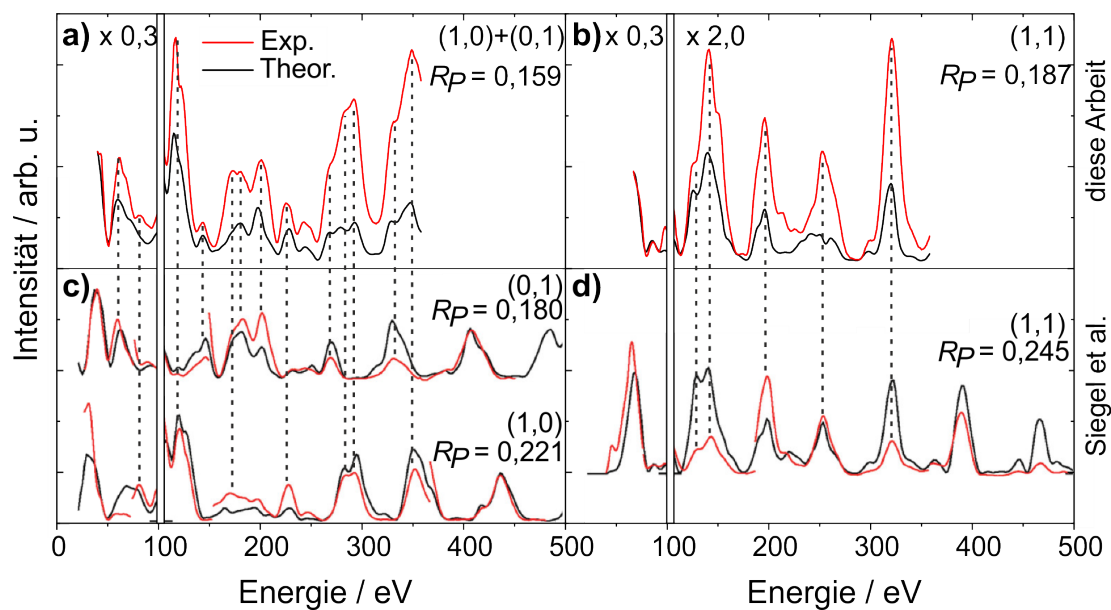


Abb. 5.15 Vergleich der in der vorliegenden Arbeit aufgenommenen LEED-I(V)-Kurven mit denen von Siegel et al. [110].

Das von Siegel et al. verwendete YSZ(111)-Substrat führt nicht zu einer Ausbildung der auf dem $\text{Ru}(0001)$ -Substrat beobachteten Rotationsdomänen. Somit kommt es lediglich zu einer dreizähligen anstelle einer sechszähligen Symmetrie im LEED-Bild. Daher kommt es auch zu keiner Überlagerung der Reflexintensitäten, wie z.B. des (1,0)- und (0,1)-Reflexes. Dies lässt sich gut durch einen Vergleich der I(V)-Kurven erkennen, wie in Abb. 5.15 dargestellt. Die in Abb. 5.15b gezeigte I(V)-Kurve aus der vorliegenden Arbeit setzt sich aus den beiden I(V)-Kurven der (1,0)- und (0,1)-Reflexe in (c) zusammen, welche von Siegel et al. aufgenommen wurden. Durch eine Überlagerung der Maxima sind alle Peaks entweder auf die I(V)-Kurve des (1,0)-Reflexes, oder des (0,1)-Reflexes zurückzuführen, angedeutet durch die gestrichelten Linien. Im Fall des (1,1)-Reflexes (b,d) liegt in beiden Fällen eine 6-zählige Symmetrie vor, daher stimmen beide I(V)-Kurven gut überein.

Zusammenfassend wurde in diesem Kapitel ein Strukturmodell für ultradünne $\text{CeO}_2(111)$ -Schichten auf einem $\text{Ru}(0001)$ -Substrat durch eine quantitative Analyse der LEED-I(V)-Kurven erstellt. Lediglich die obersten zwei Lagenabstände innerhalb eines O-Ce-O-Trilayers unterscheiden sich leicht von der volumenterminierten Oberfläche, der O-Ce-Abstand der ersten

Lage steigt um $0,06 \text{ \AA}$, während der Ce-O-Abstand der zweiten Lage um $0,04 \text{ \AA}$ sinkt. Durch eine Optimierung der Oberflächengitterkonstanten $a_{||}^{\text{CeO}_2(111)}$ konnte gezeigt werden, dass es durch die Gitterfehlانpassung zwischen der $\text{CeO}_2(111)$ -Schicht und dem $\text{Ru}(0001)$ -Substrat zu einer Expansion von $a_{||}^{\text{CeO}_2(111)}$ um $1,4 \pm 0,5 \%$ kommt. Der für Oxide äußerst gute $R_{P,min}$ -Faktor von $0,149$ wurde für $a_{||}^{\text{CeO}_2(111)} = 3,88 \pm 0,02 \text{ \AA}$ gefunden. In diesem Ergebnis spiegeln sich auch die in Kapitel 5.1.2 erarbeiteten Erkenntnisse für die Präparation von $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$ -Schichten mit hoher Kristallinität wieder. Zugleich bietet das Strukturmodell einen guten Ausgangspunkt für die später folgende quantitative Analyse der LEED-I(V)-Kurven der geordneten HCl-Überstruktur auf $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$ -Schichten.

5.3 Das System $\text{CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$

Im Fall des Deacon-Prozesses, katalysiert durch Ceroxid, wird davon ausgegangen, dass der Katalysezyklus auf einem Mars-Van-Krevelen-Mechanismus beruht [10, 11, 18, 107]. Hierbei stammt der für die Wasserbildung benötigte Sauerstoff nicht von auf der Oberfläche dissoziiert vorliegendem Sauerstoff, sondern aus dem Gittersauerstoff. Die dabei entstehende Sauerstoffleerstelle wird im Anschluss wieder durch O_2 aus der Gasphase regeneriert. Es ist allerdings auch eine Reaktion der Sauerstoffleerstellen mit den anderen im Deacon-Prozess vorliegenden Gasen (HCl , H_2O und Cl_2) möglich. Interessant ist dabei, dass es unter stark reduzierenden Bedingungen (hoher HCl Partialdruck) zu einer Volumenchlorierung des Ceroxidkatalysators kommen kann [15, 18]. DFT-Rechnungen konnten zeigen, dass Cl^* deutlich stärker in den Sauerstoffleerstellen gebunden wird, als auf der reinen $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche [11]. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es daher, die Interaktion von HCl und Cl_2 nicht nur mit der stöchiometrischen $\text{CeO}_2(111)$ -, sondern auch mit partiell reduzierten $\text{CeO}_x(111)$ -Oberflächen zu untersuchen.

Im folgenden Kapitel soll zunächst die Präparation der in der vorliegenden Arbeit verwendeten $\text{CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$ -Proben und die Bestimmung der Ce^{4+} -Konzentration und damit des Oxidationsgrades vorgestellt werden. Im Anschluss wird die Präparation der geordneten Rekonstruktionen der $\text{CeO}_x(111)$ -Oberfläche beschrieben, mit deren Hilfe definierte $\text{CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$ -Proben in den verschiedenen in der vorliegenden Arbeit verwendeten UHV-Kammern präpariert werden konnten.

5.3.1 Bestimmung des Oxidationsgrades

Für die Präparation von Ceroxidschichten mit variierendem Oxidationsgrad, also einer Ce^{4+} Konzentration zwischen 100% (reines CeO_2 , 0% Ce^{3+}) und 0% (reines Ce_2O_3 , 100% Ce^{3+}), ist es wichtig, möglichst genau die Konzentration von Ce^{4+} bzw. Ce^{3+} zu bestimmen. Eine weit verbreitete Methode ist die Bestimmung des Oxidationszustandes mittels XPS. Durch die komplexe Aufspaltung der Orbitale im Falle von Ce^{4+} und Ce^{3+} ist dies allerdings nicht trivial. Eine oft angewandte Methode ist das Anpassen von synthetischen Peaks, um damit das experimentell gemessene Ce 3d-Spektrum beschreiben zu können. Diese Methode zeigt zwar qualitativ gute Ergebnisse, ist durch die große Anzahl an synthetischen Komponenten (6 Orbitalpeaks für Ce^{4+} und 4 Orbitalpeaks + 2 Plasmonenpeaks für Ce^{3+} über einen Bereich von

etwa 20 eV verteilt) jedoch relativ fehleranfällig. Aus diesem Grund wurde sich in der vorliegenden Arbeit für eine von Allahgholi et al. vorgestellte Methode entschieden: Das Anpassen des Spektrums mittels einer Linearkombination [116]. Allahgholi zeigte, dass sich experimentelle Ce 3d-Spektren mit einer beliebigen Ce^{4+} Konzentration $S(\text{Ce}^{z+})$ durch eine Linearkombination von zwei Referenzspektren bestehend aus reinem CeO_2 , $S(\text{Ce}^{4+})$ und reinem Ce_2O_3 , $S(\text{Ce}^{3+})$ darstellen lassen:

$$S(\text{Ce}^{z+}) = x \cdot S(\text{Ce}^{4+}) + (1 - x) \cdot S(\text{Ce}^{3+}) \quad x \in [0, 1] \quad (5.5)$$

Die Genauigkeit dieser Methode hängt in besonderem Maße von der Qualität der Referenzspektren ab, d.h. diese sollten möglichst ausschließlich jeweils eine der beiden Komponenten enthalten.

In der vorliegenden Arbeit wurde sowohl der Ce 4d- als auch der Ce 3d-Bereich für die Bestimmung der Ce^{4+} -Konzentration verwendet. Dadurch, dass die IMFP stark abhängig von der kinetischen Energie der Photoelektronen ist, sollte es möglich sein, mittels der beiden Energiebereiche unterschiedliche Tiefeninformationen zu erhalten. So liegt die kinetische Energie eines Ce 3d Photoelektrons bei der Verwendung von Mg $K\alpha$ Röntgenstrahlung (1253,6 eV) lediglich bei etwa 350 eV, während sie bei Ce 4d Photoelektronen bei etwa 1140 eV liegt. Aus der in Abb. 5.16 dargestellten Abhängigkeit der IMFP von der kinetischen Energie erhält

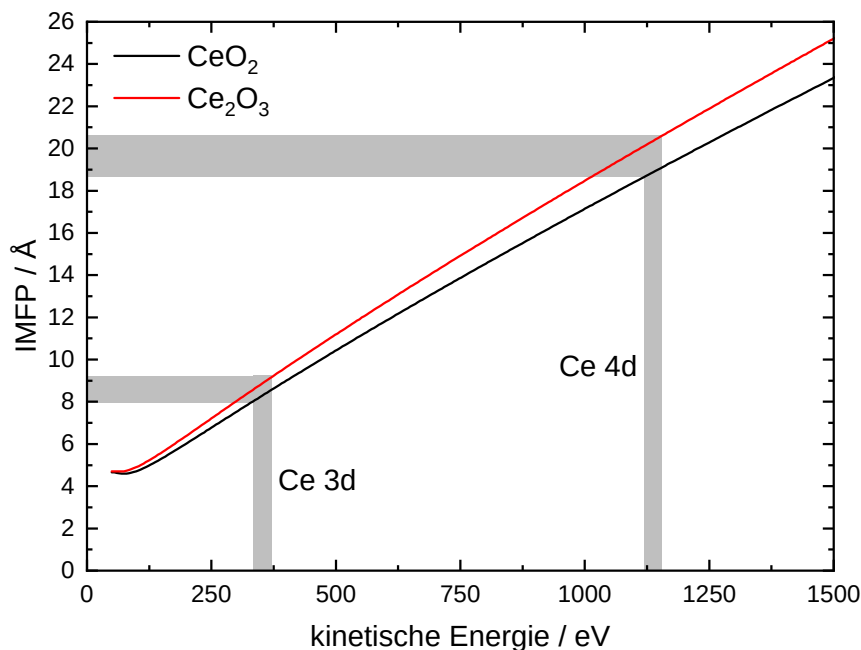


Abb. 5.16 Mittels NIST Datenbank 71 berechnete IMFP für CeO_2 und Ce_2O_3 [30] und einer Anregung mittels Mg $K\alpha$ Röntgenstrahlung. Die grauen Bereiche zeigen den jeweiligen Energiebereich der Ce 3d- und 4d-Spektren und die daraus resultierende Varianz des IMFP.

man für Ce 3d Photoelektronen eine IMFP von $8,6 \pm 0,6 \text{ \AA}$ und für Ce 4d Photoelektronen von $19,6 \pm 1,0 \text{ \AA}$. Die Informationstiefe aus dem Ce 4d-Bereich ist damit mehr als doppelt so groß, wie die des Ce 3d-Bereichs. Duchoň et al. zeigten mittels XPS-Experimenten bei unterschiedlichen Probe-Analysator-Winkeln, dass bei reduzierten $\text{CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$ -Schichten tiefere Ceroxidlagen eine höhere Ce^{4+} -Konzentration aufweisen, als Lagen nahe der Oberfläche [79]. Dazwischen bildet sich ein kontinuierlicher Konzentrationsgradient. Dieses Verhalten sollte prinzipiell auch durch die Verwendung der beiden unterschiedlichen Energiebereiche messbar sein, was den Vorteil hat, dass unterschiedlichen Tiefeninformationen aus einer einzigen Messung erhalten werden können und nicht bei zwei unterschiedlichen Probe-Analysator-Winkeln gemessen werden muss.

Für die Präparation der $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$ -Referenzprobe wurde Cer bei einem Sauerstoffpartialdruck von $5 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$ und einer Proben temperatur von 700 K aufgedampft und anschließend für eine möglichst vollständige Oxidation für 30 min bei einem Sauerstoffpartialdruck von 10^{-6} mbar auf eine Proben temperatur von 1000 K geheizt und ein XP-Spektrum aufgenommen (Abb. 5.17). Die Benennung der einzelnen Komponenten erfolgte analog zu Mullins et al. und hat den Ursprung in einer von Burroughs et al. etablierten Konvention [117, 118]. Für das $\text{Ce}_2\text{O}_3(111)/\text{Ru}(0001)$ -Referenzspektrum wurde zunächst eine $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$ -Probe präpariert. Auf diese wurde anschließend Cer ohne Sauerstoffpartialdruck bei einem Kammerdruck von 10^{-10} mbar und einer Proben temperatur von 300 K aufgedampft und anschließend für 20 min auf 900 K geheizt und ein XP-Spektrum aufgenommen. Diese Schritte wurden solange wiederholt, bis sich die Ce 3d- und 4d-Spektren nicht mehr änderten (Abb. 5.17). Die angegebenen Zeiten entsprechen den Aufdampfzeiten von Cer in Sauerstoff (im Falle der $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$ -Referenz) und der anschließenden Aufdampfzeit in UHV (rotes, grünes und blaues Spektrum).

Nach einer Aufdampfzeit von 36 min in UHV zeigen sowohl der Ce 3d-, als auch der Ce 4d-Bereich noch Anzeichen von Ce^{4+} , markiert durch schwarze, senkrechte Linien. Zwischen 41 min und 46 min konnte kein Unterschied mehr festgestellt werden. Die aufgenommenen Referenzspektren für CeO_2 und Ce_2O_3 zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit der Literatur, eine nicht 100 %ige Reinheit kann allerdings nicht vollständig ausgeschlossen werden [83, 117].

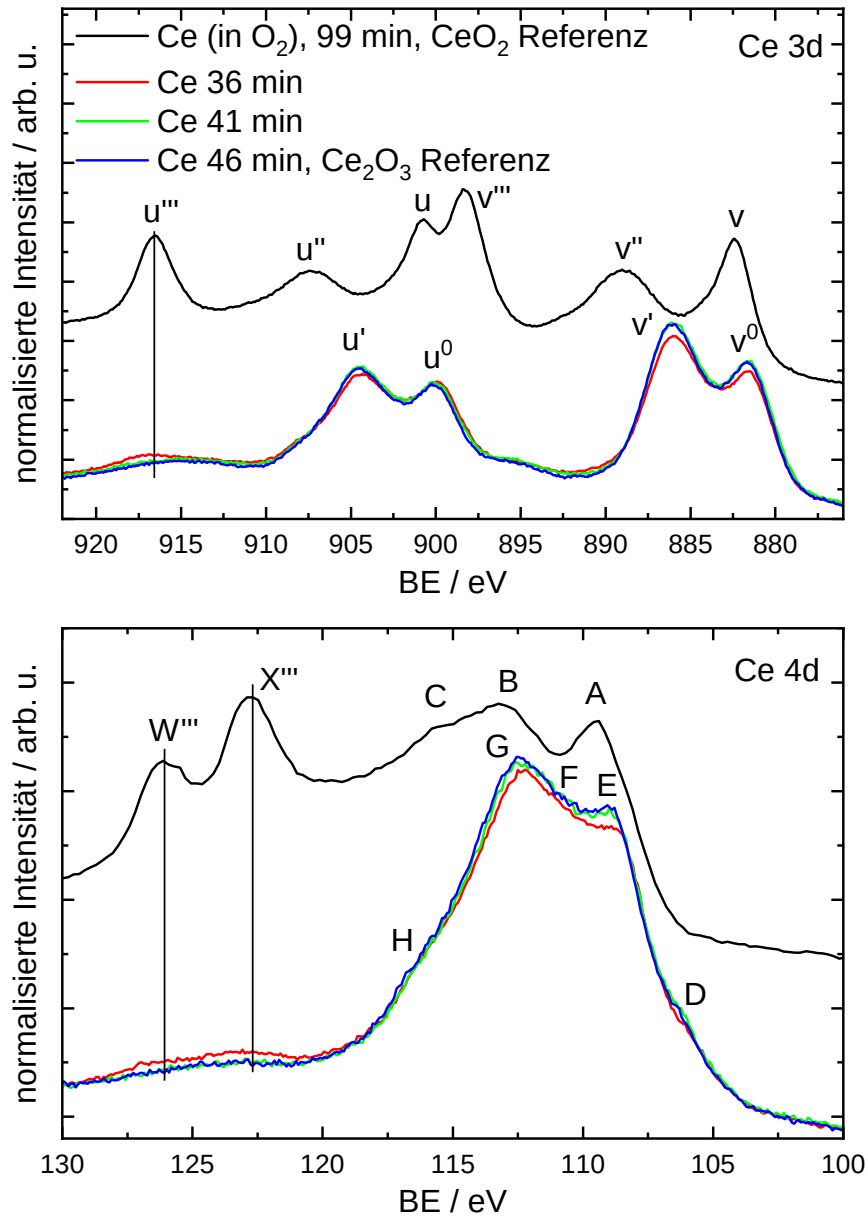


Abb. 5.17 XP-Referenzspektrum für $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$ und sukzessive Reduktion mit Cer bis zum $\text{Ce}_2\text{O}_3(111)/\text{Ru}(0001)$ -Referenzspektrum. Die obere Hälfte zeigt den Ce 3d-, die untere den Ce 4d-Bereich. Zur besseren Übersicht sind x- und y-Achsen der einzelnen Spektrenbereiche getrennt skaliert worden, das CeO_2 -Spektrum wurde zudem mit einem Offset abgebildet. Die Benennung der einzelnen Komponenten erfolgte analog zu Mullins et al. [117].

Die in Abb. 5.17 abgebildeten Referenzspektren wurden im Folgenden gemäß Gl. 5.17 zur Bestimmung unbekannter Ce^{4+} -Konzentrationen verwendet. Zu diesem Zweck wurde von F. Hess das Programm *simplefit* geschrieben, das die Anpassung unbekannter Spektren mittels Linearkombination zweier Referenzspektren erlaubt. Dabei gibt es mehrere Anpassungsmöglichkeiten: Optional kann ein vorher festgelegter Hintergrund abgezogen werden, was zu empfehlen ist. Des Weiteren erlaubt das Programm auch eine Verschiebung der Spektren entlang der Energieachse, um etwaige Ungenauigkeiten bei der Energienormierung auszugleichen. Aus der Differenz zwischen experimentellen und angepassten Spektrum wird ein R-Faktor berechnet, der es erlaubt, die Qualität des Fits abzuschätzen.

Um die Bestimmung des Oxidationsgrades mittels des Programms *simplefit* zu testen, wurde die in Abb. 5.17 als Ce_2O_3 gesetzte Probe schrittweise mit O_2 oxidiert. Um Sintereffekte zu vermeiden wurde dabei mit 900 K eine Temperatur gewählt, bei der das Anionengitter eine hohe Mobilität aufweist, das Kationengitter allerdings noch immobil ist¹. Der Sauerstoffpartialdruck wurde nach Erreichen der 900 K eingestellt, das Abkühlen erfolgte wieder in UHV. Die zwischen den Oxidationschritten aufgenommenen XP-Spektren des Ce 3d- und 4d-Bereichs sind in Abb. 5.18 abgebildet.

Bereits nach 8 L O_2 ist eine Veränderung in den Spektren zu sehen. Die Intensität der Ce^{3+} -Komponenten nimmt mit steigender Sauerstoffdosis kontinuierlich ab, während die der Ce^{4+} -Komponenten zunimmt. Besonders gut sichtbar ist dies in a) bei der Ce^{4+} -Komponente u''' mit einer Bindungsenergie von 816,7 eV und in b) bei den beiden Ce^{4+} -Komponenten W''' und X''' bei 125,5 bzw. 122,0 eV. Zwischen den Spektren nach der Dosierung von 50 L und 100 L O_2 ist nur noch ein geringer Unterschied erkennbar.

Aus den in Abb. 5.18 gezeigten Spektren wurde anschließend mit dem Programm *simplefit* der Anteil an Ce^{4+} sowohl aus den Ce 3d- als auch den Ce 4d-Spektren bestimmt (Abb. 5.19). Da der Ausgangspunkt die $\text{Ce}_2\text{O}_3(111)/\text{Ru}(0001)$ -Referenzprobe war, liegt die Ce^{4+} -Konzentration zunächst erwartungsgemäß bei 0 %. Bereits nach einer Dosierung von 4 L O_2 ist ein kleiner, allerdings nicht signifikanter Anstieg zu erkennen. Nach 8 L O_2 liegt die Ce^{4+} -Konzentration bei beiden Energiebereichen bei 2 %, ab dort kommt es zu einem stetigen Anstieg bis zu einer O_2 -Dosis von 40 L. Die aus dem Ce 4d-Bereich bestimmte Ce^{4+} -Konzentration liegt dabei im mittleren Bereich zwischen 21 und 40 L O_2 etwa 10 % oberhalb der aus dem Ce 3d-Bereich bestimmten. Nach der Dosierung von 40 L geht der Anstieg der Ce^{4+} -Konzentration in beiden Fällen in eine Sättigung über, nach 100 L liegt sie bei 99 % (Ce 4d) bzw. 95 % (Ce 3d).

¹Perkins et al. konnten mit isotoopenmarkierten Ceroxidfilmen mittels temperaturabhängiger stationärer Sekundärionenmassenspektrometrie (engl. *temperature programmed static secondary ion mass spectrometry* (TPSSIMS)) zeigen, dass das Anionengitter bereits ab 550 K mobil wird, während eine Mobilität im Kationengitter bis zu einer Temperatur von 900 K nicht detektiert werden konnte [119]

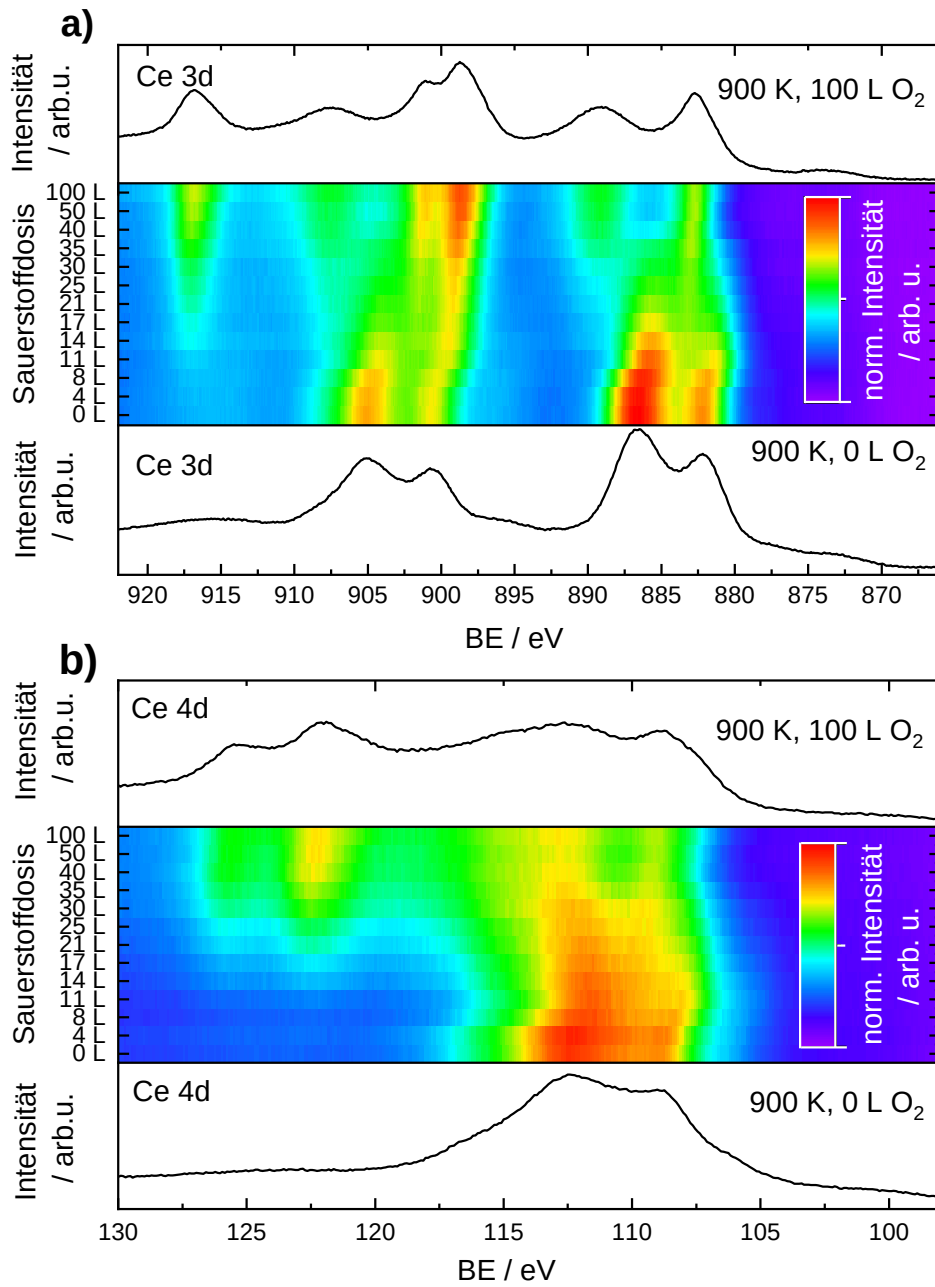


Abb. 5.18 Ce 3d- und 4d-Spektren nach der schrittweisen Oxidation bei 900 K. a) zeigt die Entwicklung des Ce 3d-Bereichs, b) die des Ce 4d-Bereichs. Das erste bzw. das letzte XP-Spektrum der Messreihe ist jeweils unter bzw. oberhalb des jeweiligen 2D-Plots abgebildet.

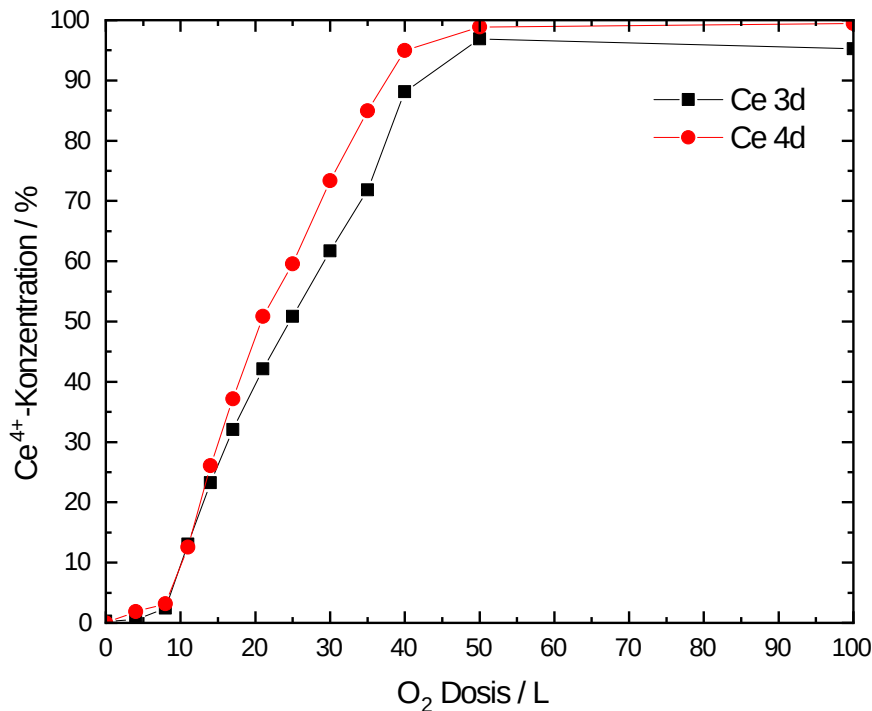


Abb. 5.19 Verlauf der Ce^{4+} -Konzentration in abhängigkeit der Sauerstoffdosis, bestimmt mit Hilfe des Ce 3d-Bereichs (schwarz) und des Ce 4d-Bereichs (rot).

Diskussion

Zu Beginn des Kapitels wurde die These aufgestellt, dass die unterschiedlichen kinetischen Energien der emittierten Photoelektronen aus den Ce 3d- und 4d-Energiebereichen auch zu unterschiedlichen Tiefeninformationen in der Ceroxidschicht führen müssten. Wie in Abb. 5.19 zu erkennen, liegt die aus dem Ce 3d-Bereich ermittelte Ce^{4+} -Konzentration im mittleren Oxidationsbereich etwa 10 % unter der aus dem Ce 4d-Bereich bestimmten. Durch die geringere kinetische Energie der Ce 3d-Photoelektronen ist die IMFP mit $8,6 \pm 0,6 \text{ \AA}$ weniger als halb so groß wie die der Ce 4d-Photoelektronen mit $19,6 \pm 1,0 \text{ \AA}$ (für eine Anregung mittels Mg $K\alpha$ -Strahlung). Die 3d-Photoelektronen sind somit deutlich oberflächensensitiver. Eine niedrigere Ce^{4+} -Konzentration im Bereich der Oberfläche bedeutet somit, dass der dosierte Sauerstoff nicht an der Oberfläche oder zumindest in einem oberflächennahen Bereich akkumuliert, sondern zunächst in das Volumen in Richtung der $\text{CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$ -Grenzfläche diffundiert. Darauf deutet auch hin, dass die Ce^{4+} -Konzentration erst nach der Dosierung von 11 L O_2 deutlich ansteigt. Eine erhöhte Sauerstoff- und somit Ce^{4+} -Konzentration im Bereich der $\text{CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$ -Grenzfläche trägt durch inelastische Streuung in tieferen Lagen nur vergleichsweise wenig zum resultierenden XP-Spektrum bei. Ein Anstieg in der Ce^{4+} -Konzentration ist erst messbar, wenn die tiefer gelegenen Lagen bereits oxidiert sind und oberflächennähere Lagen oxidiert werden. Durch die größere Informationstiefe der Ce 4d-Photoelektronen ist ein früherer Anstieg der Ce^{4+} -Konzentration messbar. Die Ergebnisse pas-

sen gut zu den mittels winkelabhängiger XPS-Experimente erhaltenen Resultaten von Duchoň et al. [83]. Auch sie schlussfolgerten einen Ce^{4+} -Konzentrationsgradienten, bei dem die Ce^{4+} -Konzentration an der Oberfläche am geringsten und an der Substratgrenzfläche am größten ist. Der Konzentrationsgradient ist dabei unabhängig davon, ob eine CeO_2 -Schicht mittels metallischem Cer reduziert, oder die reduzierte CeO_x -Schicht mittels Sauerstoff oxidiert wird. Der Ce 4d-Bereich wurde bereits von Schäfer et al. für die Bestimmung des Oxidationsgrades von Ceroxidinseln auf einer $\text{Rh}(111)$ -Oberfläche benutzt [120]. Das als Ce_2O_3 benutzte Referenzspektrum zeigt allerdings noch die in Abb. 5.17 nach 36 min sichtbaren Komponenten, die auf die beiden von Ce^{4+} stammenden Komponenten W''' und X''' zurückgeführt werden können. Schäfer et al. schätzten die Verunreinigung durch Ce^{4+} in diesem Spektrum auf 4 %, was zeigt, dass die Präparation und Auswahl der Referenzspektren mit größtmöglicher Sorgfalt geschehen sollte.

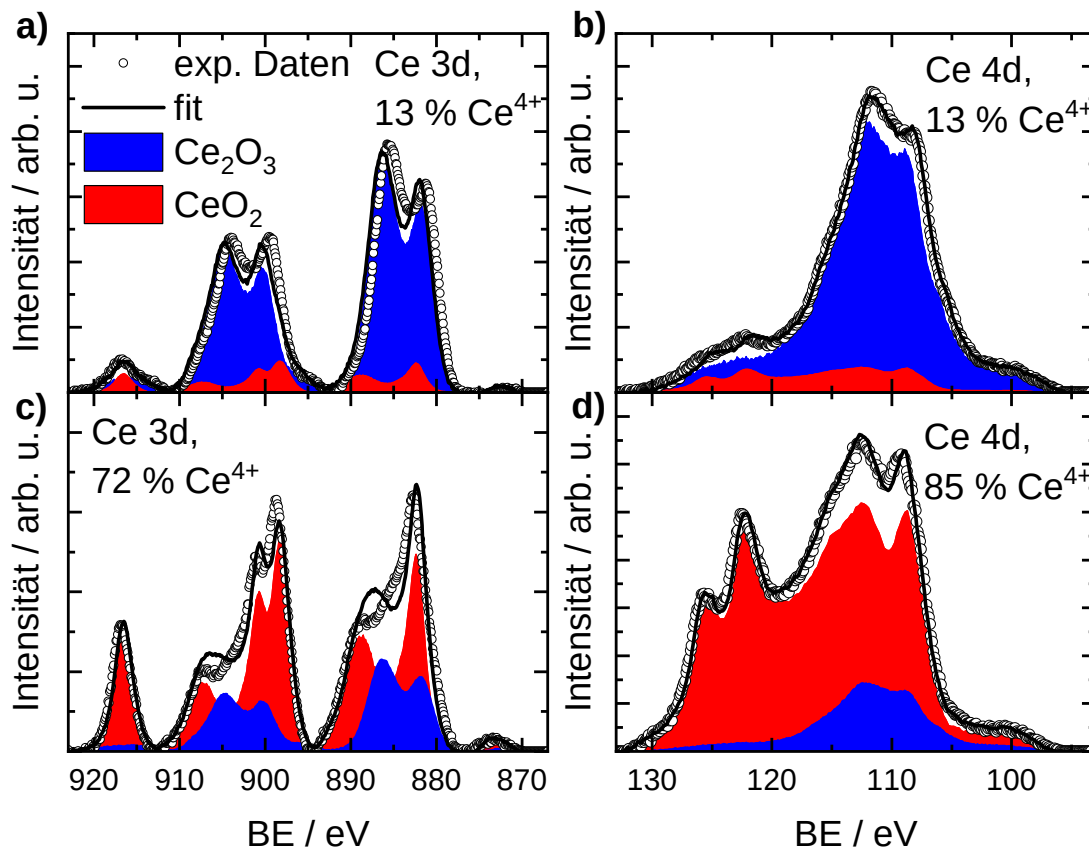


Abb. 5.20 Bestimmung der Ce^{4+} -Konzentration aus der Versuchsreihe in Abb. 5.18 mittels Linearkombination der Referenzspektren für Ce_2O_3 (blau) und CeO_2 (rot). a) und b) wurden nach einer Dosierung von 11 L O_2 aufgenommen, c) und d) nach 35 L.

Eine Auswahl an mittels *simplefit* angepassten XP-Spektren ist in Abb. 5.20 dargestellt. Allgemein gibt es eine gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen Daten und dem Fit, im Ce 3d-Energiebereich werden allerdings nicht alle Peaks korrekt angepasst. Dies ist besonders auffällig im Spektrum c) mit einer Ce^{4+} -Konzentration von 72 % bei den Bindungsenergien 906 eV und 888 eV. Statt des im experimentellen Spektrum sichtbaren Minimums kommt es in der Linearkombination bei diesen Energien zur Ausbildung eines Maximums. Eine mögliche Ursache dafür könnte eine Verschiebung der Ce^{3+} -Komponente im experimentellen Spektrum sein. Dies ist auch in a) zu erkennen, das experimentelle Spektrum ist gegenüber der Linearkombination um 0,7 eV zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben. Eine Verschiebung einzelner Komponenten wird bei einer einfachen Linearkombination allerdings nicht berücksichtigt. Dennoch liefert die Linearkombination auch für den Ce 3d-Bereich ein gutes Resultat, erkennbar an der guten Anpassung des Peaks bei 916,7 eV. Die bei dieser Energie auftretende Intensität stammt ausschließlich aus dem u''' -Peak der Ce^{4+} -Komponente. Eine gute Anpassung dieser Komponente bedeutet damit, dass weder die Ce^{4+} -Komponente überschätzt, noch die Ce^{3+} -Komponente unterschätzt wird.

Im Gegensatz zum Ce 3d-Bereich wird der Ce 4d-Bereich über die komplette Spannbreite von 0 - 100 % Ce^{4+} sehr gut durch die Linearkombination angepasst, wie in den beiden Spektren b) und d) erkennbar ist. Offenbar kommt es hier nicht zu einer Verschiebung einer der beiden Komponenten. In der Veröffentlichung von Allahgholi et al. zur Anpassung von Ceroxid XP-Spektren mittels Linearkombination wurde keine derartige Verschiebung im Ce 3d-Bereich gemessen [116]. Im Unterschied zu dem in der vorliegenden Arbeit verwendeten $\text{CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$ -System basierten die Untersuchungen auf einem $\text{CeO}_x/\text{Si}(111)$ -System. Dort wurde bedingt durch die Präparationsbedingungen eine Phasengrenze zwischen Ce_2O_3 und CeO_2 beobachtet, welche auch bei höheren Sauerstoffpartialdrücken und Proben Temperaturen unverändert blieb. Dies macht sich unter anderem darin bemerkbar, dass im O 1s-Bereich zwei unterschiedliche Sauerstoff-Peaks für Ce_2O_3 und CeO_2 detektiert wurden, anhand deren die Ce^{4+} -Konzentration bestimmt wurde (zusätzlich wurden auch noch Peaks für CeSi_xO_y und SiO_2 detektiert). Das System $\text{CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$ zeigt dieses Verhalten nicht, genauso auch das von Duchoň et al. untersuchte System $\text{CeO}_x(111)/\text{Cu}(111)$ [79, 83]. Die zu Abb. 5.18 zugehörigen XP-Spektren des O 1s-Bereichs sind in Abb. 5.21 dargestellt. Wie auch von Duchoň et al. beobachtet kommt es zu einer kontinuierlichen Verschiebung des Maximums. Bei reinem Ce_2O_3 liegt das Maximum bei 530 eV, mit steigender Sauerstoffdosis verschiebt es zu niedrigeren Bindungsenergien: Nach 100 L O_2 liegt es bei 528,6 eV, was einer Verschiebung von 1,4 eV entspricht. Eine Änderung der Halbwertsbreite des Peaks, was auf die Ausbildung einer 2. Spezies hindeuten würde, wurde nicht beobachtet.

Zusammenfassend kann geschlussfolgert werden, dass die Ce^{4+} - und Ce^{3+} -Konzentration sowohl aus dem Ce 3d- als auch Ce 4d-Bereich mittels Linearkombination aus CeO_2 und Ce_2O_3 Referenzspektren bestimmbar ist. Durch die unterschiedlichen Tiefeninformationen der Ce 3d- und 4d-Signale und einem Ce^{4+} -Konzentrationsgradienten innerhalb der Ceroxidschicht ergeben sich aus den beiden Energiebereichen unterschiedliche Ce^{4+} -Konzentrationen. Durch die geringere Informationstiefe sind Photoelektronen aus dem Ce 3d-Bereich sensitiver für Änderungen des Oxidationszustands an der Oberfläche im Gegensatz zu Photoelektronen aus dem

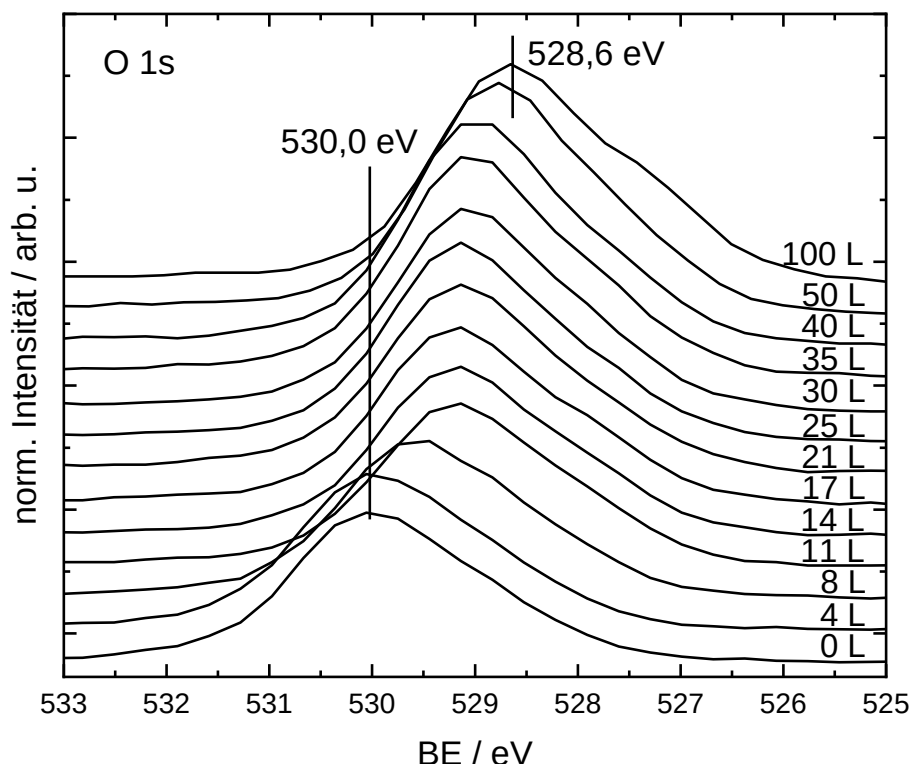


Abb. 5.21 Änderung der Lage des O 1s-Peaks mit steigender Sauerstoffdosis bei 900 K. Alle Spektren sind mit einem Offset dargestellt.

Ce 4d-Bereich, welche eine höhere IMFP besitzen und damit mehr Tiefeninformationen liefern. Da für die anschließenden Experimente vor allem Änderungen des Oxidationszustands an der Oberfläche von Interesse sind, wurde im Folgenden der Oxidationszustand mittels des Ce 3d-Bereichs bestimmt.

5.3.2 Rekonstruktionen der $\text{CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche

Da nicht an jeder der in der vorliegenden Arbeit verwendeten UHV-Kammern eine Bestimmung des Oxidationsgrades der Ceroxidsschicht mittels XPS möglich war und ein Probentransfer in die TDS-Kammer nicht möglich ist, musste ein Weg gefunden werden, reproduzierbare $\text{CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$ -Proben in den unterschiedlichen UHV-Kammern zu präparieren. Dafür wurde ausgenutzt, dass bei bestimmten Reduktionsgraden die Sauerstoffvakanz geordnete Überstrukturen auf der $\text{CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche ausbilden. Die mittels LEED detektierbaren Überstrukturen wurden von Stetsovych et al. und Duchoň et al. detailliert charakterisiert und sind in Kapitel 4.3 vorgestellt worden [79, 83, 88]. Für die Präparation der rekonstruieren Ceroxidoberflächen wurde zunächst eine stöchiometrische $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$ -Schicht mittels metallischem Cer reduziert, wie in Kapitel 5.3.1 beschrieben. Nach einem anschließenden Heizschritt auf 830 K konnten abhängig von der Ce^{4+} -Konzentration folgende Überstrukturen mittels LEED beobachtet werden: $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})\text{R}19,1^\circ$ bei $\approx 70\% \text{ Ce}^{4+}$, (3×3) bei $\approx 50\%$

Ce^{4+} und (4×4) bei $\approx 5\%$ Ce^{4+} . Die Überstrukturen sind dabei sowohl bei $\text{Cu}(111)$ als auch $\text{Ru}(0001)$ als Substrat detektiert worden.

Auch in der vorliegenden Arbeit konnten die verschiedenen rekonstruierten $\text{CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberflächen auf diese Weise erfolgreich präpariert werden. Abb. 5.22 zeigt in der XPS-Kammer präparierte Proben, von denen anschließend sowohl XP-Spektren, als auch LEED-Bilder aufgenommen wurden (vgl. Abb. 4.8). Die Präparation erfolgte gemäß der oben beschriebenen Route, die Schichtdicke der untersuchten Proben wurde aus der Ru 3d-Signalintensität bestimmt und lag zwischen 16-18 ML. Aus dem Ce 3d-Bereich wurde die Ce^{4+} -Konzentration der Proben bestimmt. Ausgehend von der stöchiometrischen $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche mit einer Ce^{4+} -Konzentration von 100 % und einer im LEED-Bild sichtbaren (1×1) -EZ erscheint die erste Rekonstruktion in Form der $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})\text{R}19,1^\circ$ Überstruktur bei einer Ce^{4+} -Konzentration von 60 %. Danach folgt die (3×3) Überstruktur bei einer Ce^{4+} -Konzentration von 43 % gefolgt von der (4×4) Überstruktur bei einer Ce^{4+} -Konzentration von 22 %. Eine stärkere Reduktion führte in manchen Fällen dazu, dass die Reflexe der (4×4) Überstruktur komplett verschwanden und nur noch die (1×1) Reflexe mit schwacher Intensität detektierbar waren.

Zwischen den reinen Phasen kommt es zu einem fließenden Übergang zwischen den verschiedenen Rekonstruktionen. Um die Abweichung zwischen einzelnen Proben abschätzen zu können, wurde jede Überstruktur vier mal präpariert und mittels LEED und XPS charakterisiert. Die aus den Ce 3d-Spektren bestimmte Ce^{4+} -Konzentrationen sind in Abb. 5.23 gegen die verschiedenen Rekonstruktionen aufgetragen. In der eingefügten Tabelle ist jeweils die mittlere

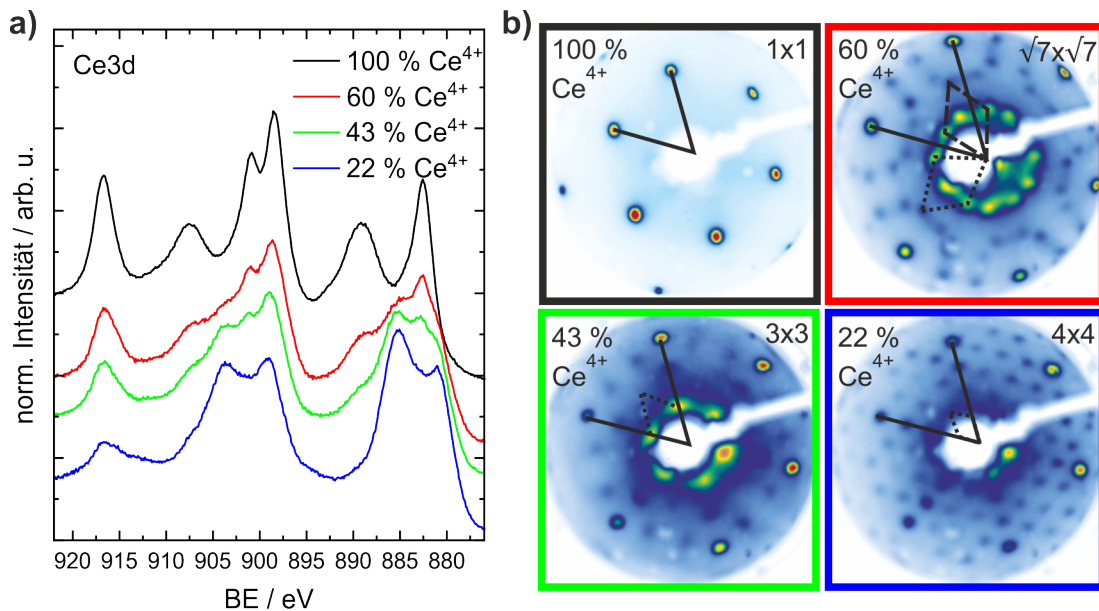


Abb. 5.22 Übersicht der mittels LEED sichtbaren Rekonstruktionen der $\text{CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche. a) zeigt den Ce 3d-Bereich und die daraus ermittelten Ce^{4+} -Konzentrationen, alle Spektren sind mit einem Offset abgebildet. b) zeigt die zugehörigen LEED-Bilder der Oberfläche bei folgenden Energien: (1×1) : 67 eV, $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})\text{R}19,1^\circ$: 30 eV, (3×3) : 38 eV, (4×4) : 40 eV, aufgenommen bei 300 K. Durchgezogene Linien markieren die $\text{CeO}_x(1 \times 1)$ -EZ, gepunktete und gestrichelte Linien die jeweiligen Überstruktureinheitszellen.

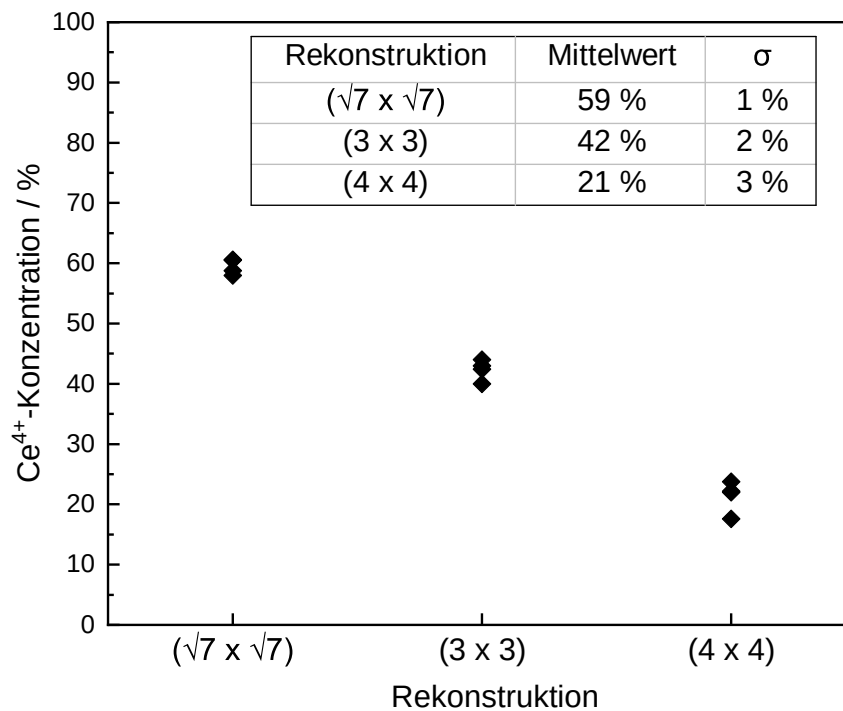


Abb. 5.23 Reproduzierbarkeit der Ce^{4+} -Konzentration durch Präparation der einzelnen Oberflächenrekonstruktionen. In der Tabelle sind der Mittelwert der Ce^{4+} -Konzentration für die mittels LEED detektierbare Rekonstruktion und die Standardabweichung aus jeweils vier Präparierten Proben angegeben.

Ce^{4+} -Konzentration einer Rekonstruktion und deren Standardabweichung σ angegeben. Die $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})\text{R}19,1^\circ$ -Überstruktur zeigt mit 1 % die kleinste Standardabweichung, bis zur (4×4) -Überstruktur steigt σ leicht auf 3 % an. Der minimale Unterschied in der Ce^{4+} -Konzentration zwischen den einzelnen Überstrukturen liegt bei 14 % zwischen der $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ und der (3×3) und bei 16 % zwischen der (3×3) - und der (4×4) -Überstruktur. Die Ce^{4+} -Konzentration lässt sich demnach mittels der im LEED-Bild beobachteten Überstrukturen mit einer guten Genauigkeit reproduzieren.

Diskussion

Verglichen mit den von Duchoň publizierten Ergebnissen ist der Trend vergleichbar, die Ce^{4+} -Konzentration der einzelnen Rekonstruktionen weicht aber um etwa 10 % von den in der vorliegenden Arbeit bestimmten ab. Die Ursache dafür könnte in der unterschiedlichen Bestimmungsmethoden der Ce^{4+} -Konzentration liegen: Duchoň et al. bestimmten sie zum einen mittels synthetischer Komponenten, zum anderen wurden die Photoelektronen mit Al $\text{K}\alpha$ -Strahlung angeregt, in der vorliegenden Arbeit wurde Mg $\text{K}\alpha$ -Strahlung verwendet. Wie bereits im Kapitel 5.3.1 gezeigt, führt eine unterschiedliche Informationstiefe der Photoelektro-

nen zu unterschiedlichen Ce^{4+} -Konzentrationen. Der Unterschied in der kinetischen Energie der Ce 3d-Photoelektronen zwischen Al $K\alpha$ - und Mg $K\alpha$ -Strahlung beträgt 233 eV, aus Abb. 5.16 kann damit abgeschätzt werden, dass der IMFP von mittels Al $K\alpha$ -Strahlung angeregten Photoelektronen um etwa den Faktor 1,4 größer ist, verglichen mit der Anregung mittels Mg $K\alpha$ -Strahlung. Die unterschiedlichen Ce^{4+} -Konzentrationen können somit zum Teil auf die unterschiedliche Informationstiefe zurückgeführt werden.

Durch das Ausnutzen der verschiedenen Rekonstruktionen der $\text{CeO}_x(111)$ -Oberfläche konnten Proben mit vier definierten Ce^{4+} -Konzentrationen präpariert werden, wobei ein großer Bereich zwischen 100 % Ce^{4+} und 21 ± 3 % Ce^{4+} abgedeckt wird. Dies erlaubte im Folgenden TDS- und LEED-I(V)-Experimente in einer UHV-Kammer, welche ansonsten über keine Möglichkeit zur Bestimmung der Ce^{4+} -Konzentration verfügt.

6 Wechselwirkung von HCl mit dem System $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$

Zunächst soll die Wechselwirkung von HCl mit der vollständig oxidierten, stöchiometrischen $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche betrachtet werden. Wie in Kapitel 5.2 gezeigt entspricht die Terminierung der obersten Lagen nahezu der Volumenstruktur, die Oberfläche ist damit wohl definiert und von der Literatur bereits ausführlich beschrieben. Für den Deacon-Prozess über Ceroxid wird davon ausgegangen, dass Defekte in Form von Sauerstoffleerstellen benötigt werden, in die Chlor atomar binden kann. Die defektfreie $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche verfügt aber nicht über diese Adsorptionsplätze und sollte somit keine Reaktivität zeigen. Der Fokus liegt zunächst auf der Adsorption von HCl auf einer stöchiometrischen $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche. Hierdurch soll der zweite für die Cl_2 -Bildung postulierten Adsorptionsplatz, Ce_{ot} , nachgewiesen werden. Im Anschluss folgen Experimente zur thermischen Stabilität der Adsorbatstruktur und eine energetische Betrachtung der Adsorptions- und Desorptionsprozesse.

6.1 Die Adsorption von HCl auf $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$

Die Adsorption von HCl auf eine 10 ML dicke $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$ -Schicht wurde mittels LEED *in situ* verfolgt, dafür wurde HCl (Reinheit 2.8) durch ein Dosierventil in die TDS-Kammer dosiert. Die Proben temperatur lag währenddessen bei 300 K, der HCl Partialdruck wurde auf 10^{-8} mbar eingestellt. Während der HCl-Dosierung wurde ein LEED-Video bei einer Energie von 49 eV aufgenommen (Abb. 6.1) [111]. Mit fortschreitender Dosis bildete sich eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Überstruktur aus, deren Intensität nach 3-4 L HCl sättigte. Der in Abb. 6.1a dargestellte Graph zeigt die Entwicklung der Intensität an der Position der Überstrukturefle 1. Ordnung ($(\frac{1}{3}, \frac{1}{3})$, $(\frac{2}{3}, -\frac{1}{3})$ und äquivalente Reflexe). Eine Modell-Zeichnung des LEED-Bildes mit Benennung der Substrat- und Überstrukturefle ist in b) dargestellt. Die Überstrukturefle waren erst nach einer HCl Dosis von etwa 1,5 L klar erkennbar, der Intensitätsanstieg davor ist vor allem auf einen Anstieg der Hintergrundintensität zurückzuführen. Prinzipiell kann die lokale Bedeckung bei einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Überstruktur 1/3 oder 2/3 betragen, je nachdem, ob pro Überstrukturzelle ein oder zwei HCl adsorbieren. Da eine dissoziative Adsorption von HCl auf $\text{CeO}_2(111)$ unter Ausbildung eines Lewis Säure-Base-Paar angenommen wird, erscheint eine lokale Bedeckung von 1/3 wahrscheinlicher. Eine Wechselwirkung zwischen zwei benachbarten Chloridionen wäre energetisch ungünstig [102, 103]. Demnach handelt es sich bei der Adsorbat-Überstruktur wahrscheinlich um eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -(Cl + H)-Überstruktur.

Die Ausbildung einer geordneten $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -(Cl + H)-Überstruktur bei der Adsorption

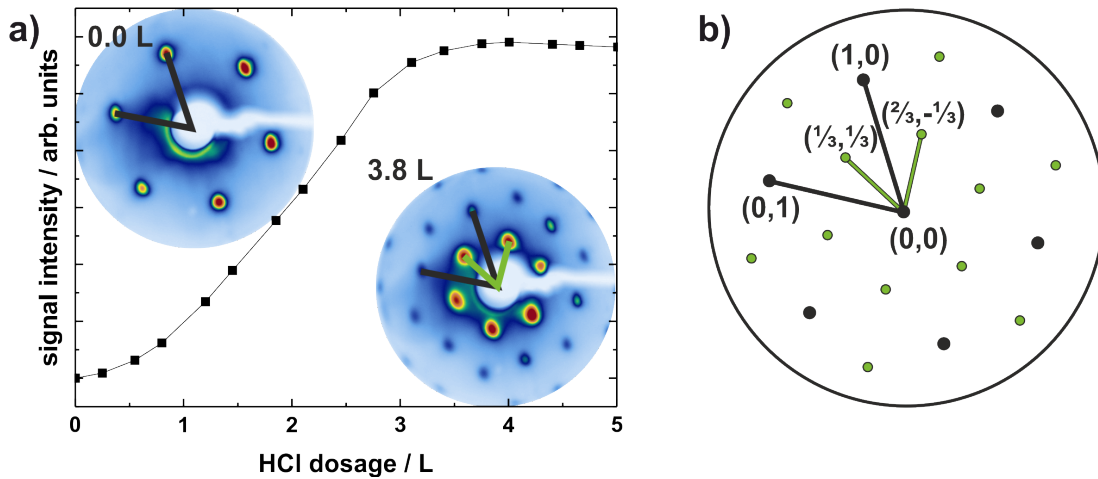


Abb. 6.1 a) LEED-Bild (49 eV) einer sauberen $\text{CeO}_2(111)$ -Schicht und nach der Dosierung von 3,8 L HCl auf $\text{CeO}_2(111)$ bei 300 K. Die (1×1) -EZ ist in schwarz dargestellt, die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Überstruktur in grün. Der Graph zeigt die integrierte Intensität des Überstruktur-Beugungsreflexes 1. Ordnung in Abhängigkeit der HCl Dosis bei 300 K, 49 eV, abgeändert aus [111]. b) Schematische Zeichnung des LEED-Bildes mit Benennung der Substrat- und Überstruktur-reflexe.

von HCl auf $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$ ist einzigartig: Bisher wurde noch keine, mittels Beugung (z.B. LEED) oder Mikroskopie (z.B. STM) nachweisbare, periodische Adsorbatstrukturen auf dieser Oberfläche beschrieben. Auch für die Adsorption von HCl auf der für den Deacon-Prozess interessanten $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche wurden keine periodischen Adsorbatstrukturen nachgewiesen [21, 121].

Die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -(Cl + H)-Überstruktur bildet sich bereits bei einer Temperatur von 300 K aus, was für eine gewisse Mobilität der adsorbierten Moleküle spricht. Um die Energetik des Adsorptionsprozesses genauer zu untersuchen, wurden in einer Kooperation mit Pablo Lustemberg und Veronica Ganduglia-Pirovano DFT+U-Simulationen durchgeführt [111]. Dabei zeigte sich, dass die Aktivierungsbarriere für die Oberflächendiffusion von adsorbiertem Chlor (Cl^*) auf der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche lediglich 0,56 eV beträgt. Dies ist klein genug für eine Diffusion bereits bei Raumtemperatur. Ist eine Hydroxylgruppe benachbart, reduziert sich die Diffusionsbarriere für Cl^* sogar auf 0,34 eV. Im Gegensatz dazu beträgt die Diffusionsbarriere für adsorbierten Wasserstoff (H^*) auf einer reinen $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche nach Fernández-Torre et al. 1,8 eV, damit ist Wasserstoff bei Raumtemperatur praktisch immobil [122]. Auch die Geometrie der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -(Cl + H)-Überstruktur auf $\text{CeO}_2(111)$ wurde mittels DFT+U-Simulationen bestimmt (Abb. 6.2) [111]: HCl adsorbiert dissoziativ auf der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche mittels einer Säure-Base Reaktion. Das Cl^- adsorbiert dabei oberhalb eines Ce-Atoms, das Proton wird auf einen benachbarten, unterkoordinierten Sauerstoff in der obersten Lage des Trilayers übertragen, dabei bildet sich eine Hydroxylgruppe. Der Cl-Ce-Abstand beträgt 2,7 Å, der O-H-Abstand 1,0 Å. Durch die neu gebildete Cl-Ce-Bindung verschieben sich die drei benachbarten O-Atome der obersten Lage um 0,1-0,2 Å im Vergleich zur volumenterminierten Struktur. Der Cl-H-Abstand von 2,1 Å führt zu einer Stabilisierung der Oberfläche um -0,38 eV im Vergleich zu einer Oberfläche, bei der der Abstand dem des

drittnächsten Nachbarn auf der CeO₂(111)-Oberfläche entspricht. Zur Veranschaulichung sind in Abb. 6.2c) der nächste, zweitnächste und drittnächste Adsorptionsplatz des zentralen Chloratoms mit 1., 2. und 3. markiert. Die stabilisierende Wirkung der Adsorption auf benachbarten Plätzen zeigt sich auch daran, dass das Cl* um 0,2 Å von der Ce-ontop Position in Richtung der Hydroxylgruppe verschoben ist (quasi-ontop Position), was auch die elektrostatische, attraktive Wechselwirkung zwischen Chlorid-Anion und Proton verdeutlicht. Das Sauerstoffatom der Hydroxylgruppe verschiebt sich um 0,3 Å aus der Sauerstofflage heraus, was zu einem Verlust der 3-fachen Rotationssymmetrie führt. Die elektrostatisch stabilisierende Wechselwirkung zwischen Adsorbaten wurde bereits für andere Systeme nachgewiesen, z.B. die Coadsorption von Alkalimetallen mit Sauerstoff und Kohlenmonoxid und ist mit der Stabilisierung durch Säure-Base-Paare vergleichbar [102, 123].

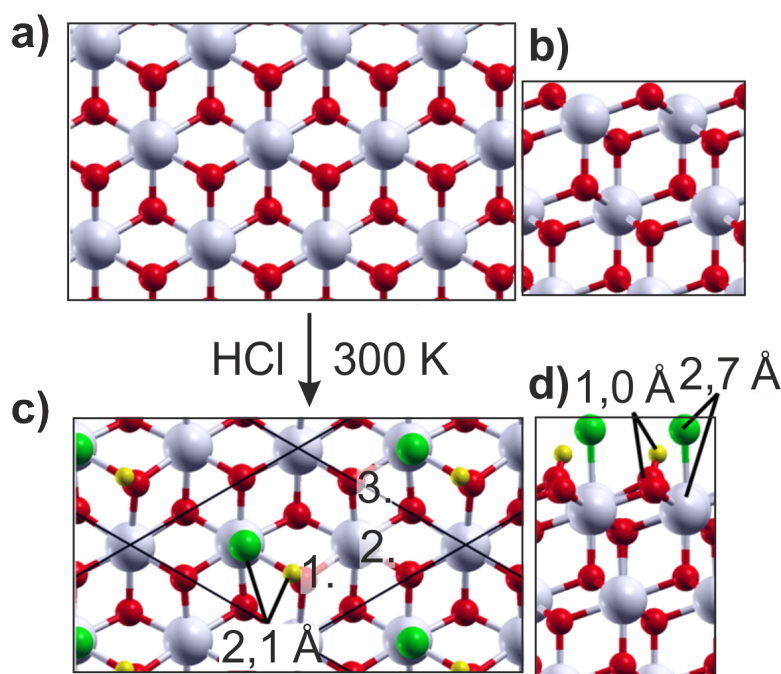


Abb. 6.2 a) Draufsicht und b) Seitenansicht der reinen CeO₂(111)-Oberfläche und c) Draufsicht und d) Seitenansicht der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -(Cl + H)-Überstruktur. Grau: Cer, grün: Chlor, gelb: Wasserstoff und rot: Sauerstoff. Abgeändert nach [111].

Zusätzlich zu den LEED-Experimenten wurde die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -(Cl + H)-Überstruktur auch mittels STM untersucht. Dabei war es möglich die Überstruktur bei verschiedenen Bedeckungsgraden aufzulösen (Abb. 6.3) [111]. Die beiden STM-Bilder a) und b) zeigen die Oberfläche mit einem mittels XPS bestimmten Bedeckungsgrad (Θ_{XPS}) von 0,12 bei 300 K und c) nach der sättigenden Dosierung von 5 L mit $\Theta_{\text{XPS}} = 0,33$. In Bild a) ist eine Oberfläche zu erkennen, auf der sich linear angeordnete, als dunkle Kugeln dargestellte Strukturen befinden. Die dunklen Kugeln sind wie auf linearen Perlenketten aneinandergereiht, welche entlang von drei rot markierten Achsen verlaufen, die einen Winkel von 120° zueinander bilden. Vereinzelt

sind auch Monomere und Dimere zu erkennen. Trimere bilden sowohl eine lineare Kette, als auch Dreiecke aus (rote Ellipse in 6.3a). Im Vergleich zu Abb. 6.3a ist die lokale Bedeckung in Abb. 6.3b deutlich höher, obwohl beide Bilder von derselben Probe stammen. Die dunklen Kugeln bedecken jetzt fast vollständig die Oberfläche unter Ausbildung einer hexagonal dichtesten Kugelpackung. Vereinzelt sind noch helle Stellen auf der Oberfläche zu erkennen, bei denen es sich vermutlich um nicht besetzte Adsorptionsplätze handelt (rote Kreise). In Abb. 6.3c ist die Bedeckung noch einmal höher, auch hier ist wieder eine Anordnung der dunklen Kugeln in Form einer hexagonal dichtesten Kugelpackung zu erkennen. Freie Adsorptionsplätze zu erkennen sind nicht mehr zu erkennen.

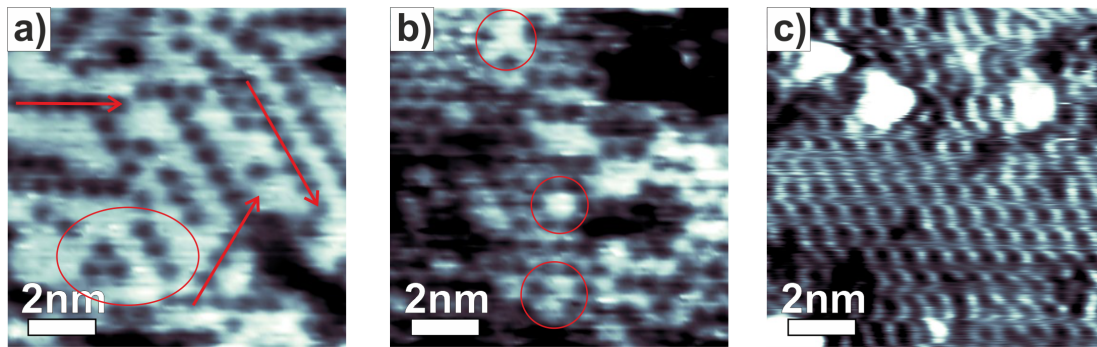


Abb. 6.3 Hochauflösende STM-Bilder der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ\text{-(Cl + H)}$ -Überstruktur. a) und b) wurden auf der selben Probe mit unterschiedlichem lokalen Bedeckungsgrad aufgenommen, $\Theta_{XPS} = 0,12$, c) $\Theta_{XPS} = 0,33$, jeweils bei 300 K, 10×10 nm. a,b) $U = 4,0$ V, $I = 0,5$ nA. c) $U = 3,7$ V, $I = 0,15$ nA [111].

Aus den STM-Bildern kann geschlossen werden, dass es sich bei den dunklen Kugeln entweder um Cl^* oder um Hydroxylgruppen handelt. Der durchschnittliche Abstand zwischen den Kugeln beträgt $7,2 \text{ \AA}$. Dieser Wert liegt in guter Übereinstimmung mit dem für eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ\text{-(Cl + H)}$ -Überstruktur zu erwartenden Abstand von $6,7 \text{ \AA}$. Ausgehend von den DFT-Rechnungen ist zu erwarten, dass ein Cl^* jeweils gruppiert mit einer Hydroxylgruppe vorliegt (im Nachfolgenden als $\text{Cl}^*\text{-OH}$ -Gruppe bezeichnet) und zusammen die mittels STM beobachteten Strukturen ausbildet. Aus Abb. 6.3a ist zu erkennen, dass es eine attraktive Wechselwirkung zwischen einzelnen $\text{Cl}^*\text{-OH}$ -Gruppen gibt, die zu einem bevorzugt 1-dimensionalen Wachstum in Form einer Perlenkette führt. Die Wachstumsrichtung erfolgt dabei entlang von drei Raumachsen, welche im Vergleich zu den drei durch die Ce-Atome gebildeten Raumachsen um 30° gedreht sind (vgl. Abb. 6.2). Vereinzelt ist auch ein 2-dimensionales Wachstum zu beobachten, ausgehend von einem aus drei $\text{Cl}^*\text{-OH}$ -Gruppen gebildeten Dreieck (rote Ellipse). Bei steigender Bedeckung bildet sich eine hexagonal dichteste Kugelpackung, in der noch freie Adsorptionsplätze als helle Flecken erscheinen.

Um die Stabilität unterschiedlicher HCl-Überstrukturen und Bedeckungsgrade vergleichen zu können, wurden mittels DFT+U die totalen Energien für die jeweiligen Oberflächen ($\Theta(\text{HCl}) = \frac{1}{6}, \frac{1}{4}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}, \frac{2}{3}, \frac{3}{4}, \frac{5}{6}$ und 1) und HCl in der Gasphase und die reine $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche bei 300 K bei einem variierenden HCl-Partialdruck berechnet. Daraus wurde die Änderung der

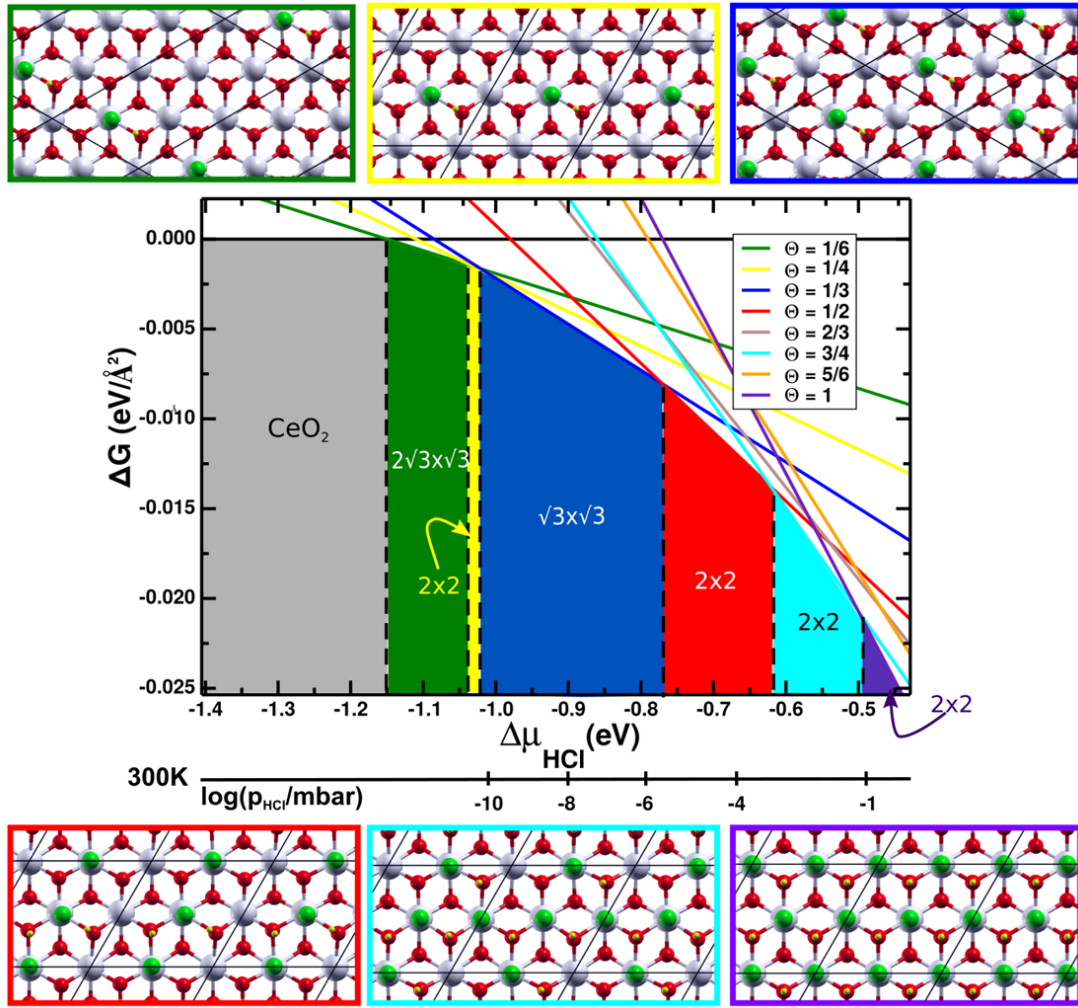


Abb. 6.4 Änderung der Gibbs-Energie ΔG der Oberfläche in Abhängigkeit des chemischen Potentials für verschiedene HCl-Bedeckungsgrade Θ . In der unteren x-Achse wurde das chemische Potential in den HCl-Partialdruck bei 300 K umgerechnet [111].

Oberflächen-Gibbs-Energie ΔG in Abhängigkeit des HCl-Partialdrucks bestimmt (Abb. 6.4) [111]. Die dabei untersuchten Überstrukturen besaßen $(2\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -, $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ - und (2×2) -Symmetrie. Die stabilste Phase bei einem bestimmten HCl-Partialdruck ist dabei jeweils die mit dem größten negativen ΔG , in der Abbildung anhand der verschiedenfarbigen Flächen unter den Kurven dargestellt. Als stabilste Phase bei geringen Partialdrücken erwies sich die $(2\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Überstruktur ($\Theta(\text{HCl}) = \frac{1}{6}$), bei der nur jede zweite Reihe mit Cl*-OH-Gruppen besetzt ist im Vergleich zur $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Überstruktur. Dieses Ergebnis passt sehr gut zu den in Abb. 6.3a beobachteten Reihenstrukturen. Bei höheren HCl-Partialdrücken ist die auch in den STM-Bildern beobachtete $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Überstruktur am stabilsten (vgl. Abb. 6.3). Bei Partialdrücken ab etwa 10^{-6} mbar bildeten schließlich dichter gepackte (2×2) -Überstrukturen mit 2 bzw. 3 Cl*-OH-Gruppen pro Einheitszelle und ab etwa 10^{-1} mbar ist eine (1×1) -Überstruktur die stabilste Phase. Dadurch, dass HCl stark korrosiv ist, konnten derart hohe HCl-Partialdrücke allerdings nicht in den UHV-Kammern eingestellt werden.

Auch die Abhängigkeit der dissoziativen Adsorptionsenergie von H+Cl wurde berechnet und

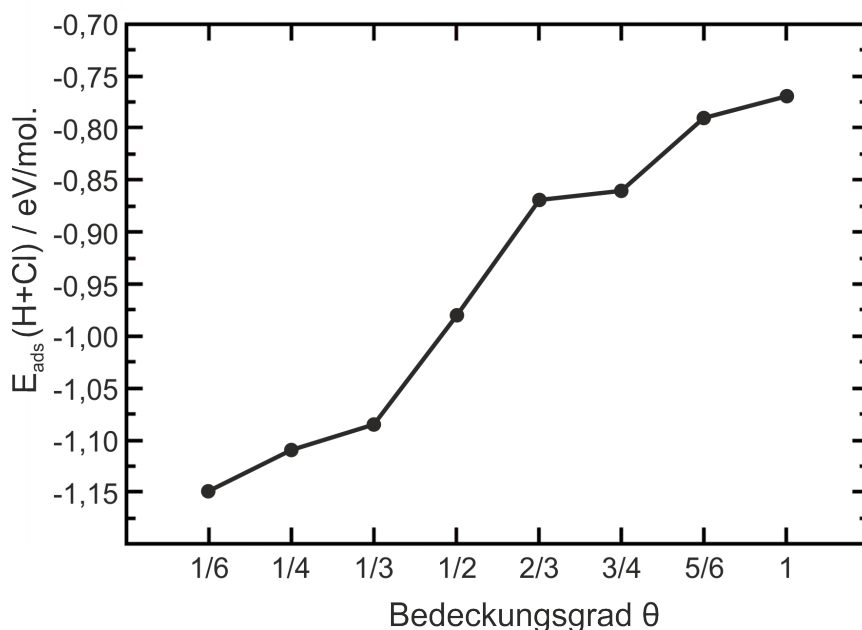


Abb. 6.5 Die Adsorptionsenergie von H+Cl im Vergleich zu HCl in der Gasphase als Funktion der Bedeckung, abgeändert nach [111].

ist in Abb. 6.5 dargestellt. Für eine $(2\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Überstruktur mit $\Theta = 1/6$ beträgt sie zunächst -1,15 eV pro Molekül, mit steigender Bedeckung nimmt sie allerdings kontinuierlich ab: Für eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Überstruktur mit $\Theta = 1/3$ liegt sie noch bei -1,08 eV, bei $\Theta = 1$ nur noch -0,77 eV. Die Adsorptionsenergie ist somit stark abhängig vom Bedeckungsgrad.

Die Adsorption von HCl auf eine CeO₂(111)/Ru(0001)-Oberfläche wurde zusätzlich mittels XPS verfolgt. Dafür wurde in der XPS-Kammer schrittweise HCl bei 300 K auf eine saubere CeO₂(111)/Ru(0001)-Oberfläche dosiert. Zwischen den Dosierungsschritten wurden XP-Spektren aufgenommen. Die Evolution der Cl 2p-Region ist in Abb. 6.6a gezeigt. Bereits nach der Dosierung von 0,5 L HCl ist ein breiter Peak bei einer Bindungsenergie von 199,1 eV zu erkennen, welcher mit steigender HCl-Dosis an Intensität gewinnt. Durch die limitierende Auflösung der XPS-Analytik ist keine Auflösung der beiden 1,6 eV auseinanderliegenden Peaks des Cl 2p-Doublets möglich. Ab einer HCl-Dosis von 1,0 L ist die Cl 2p_{1/2}-Komponente als Schulter bei 200,8 eV erkennbar. Die integrierte Intensität des normierten Cl 2p-Bereichs ist in Abb. 6.6b in Abhängigkeit der HCl-Dosis dargestellt (schwarz, linke y-Achse). Bis zu einer HCl-Dosis von 1,5 L kommt es zu einem annähernd linearen Anstieg in der integrierten Intensität, nach der Dosierung von 2,0 L geht sie in eine Sättigung über. Der Kurvenverlauf ist mit dem in Abb. 6.1 gezeigten *in situ* Video der Ausbildung der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Überstruktur vergleichbar: Hier wurde eine Sättigung des Signals nach der Dosierung von 3-4 L HCl beobachtet. Durch die Durchführung der Experimente in unterschiedlichen UHV-Kammern mit unterschiedlichen Druckmessköpfen kann der abgelesene Druck allerdings um bis zu den Faktor 2 variieren.

Zusätzlich wurde die Ce⁴⁺-Konzentration der CeO₂(111)/Ru(0001)-Oberfläche anhand des Ce 3d-Signals bestimmt (rot, rechte y-Achse). Parallel zur steigenden Cl 2p-Intensität sinkt die Ce⁴⁺-Konzentration von anfänglich 100 % auf 90 % nach der Dosierung von 15 L HCl. Der

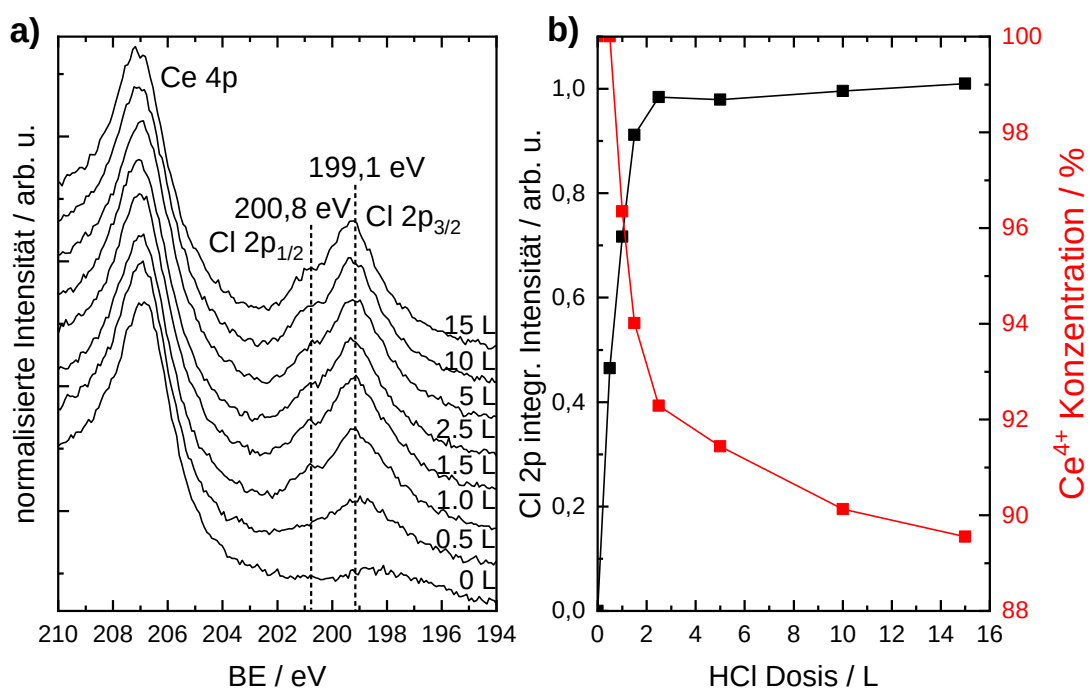


Abb. 6.6 a) XP-Spektren im Cl 2p Bereich nach der Dosierung von HCl. b) Integrierte Cl 2p Intensität in Abhängigkeit der HCl Dosis auf (schwarz, linke y-Achse) und die aus dem Ce 3d Bereich bestimmte Ce^{4+} -Konzentration (rot, rechte y-Achse).

Kurvenverlauf ist im Vergleich zur Cl 2p-Intensität allerdings deutlich flacher. Nach der Sättigung des Cl 2p-Signals sinkt die Ce^{4+} -Konzentration weiter, auch nach 15 L ist noch keine Sättigung erreicht. Bei einer reinen Säure-Base-Reaktion, wie der dissoziativen HCl Adsorption, ist eine Änderung des Cer-Oxidationszustandes nicht zu erwarten. Eine mögliche Ursache könnten durch Röntgenstrahlung verursachte Strahlungsschäden an der Oberfläche sein, wie es bereits von Paparazzo et al. für die $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen beobachtet wurde [124].

Um dies zu überprüfen, wurde eine reine und eine mit HCl gesättigte $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche über einen längeren Zeitraum mit der Röntgenquelle bestrahlt, wobei sukzessive XP-Spektren aufgenommen wurden (Abb. 6.7). Für die reine $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche (schwarz) konnten keine Strahlungsschäden beobachtet werden. Auch nach 4 Stunden lag die Ce^{4+} -Konzentration (linke y-Achse) noch bei dem Startwert von 97 %. Im Gegensatz dazu konnte bei der HCl-gesättigten $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche (rot) bereits direkt nach der HCl-Dosierung ein Abfall der Ce^{4+} -Konzentration um etwa 2 % gemessen werden. In den anschließenden Messungen sinkt die Ce^{4+} -Konzentration weiter, nach 120 min liegt sie bei nur noch 90 %. In einem weiteren Experiment wurde die Änderung der Cl 2p-Intensität unter andauernder Röntgenstrahlung bestimmt (grüne Kreise, rechte y-Achse): Über einen Zeitraum von 4 Stunden sinkt die Cl 2p-Intensität um etwa 8 %. Die Reduktion der Oberfläche ist durch das sinkende Cl 2p-Signal vermutlich darauf zurückzuführen, dass durch Photoelektronen erzeugte Sekundärelektronen zur Desorption von Cl-Radikalen führen [125]. Dies würde die Abnahme der Ce^{4+} -Konzentration bei gleichzeitigem Sinken der Cl 2p-Intensität erklären. Für jedes

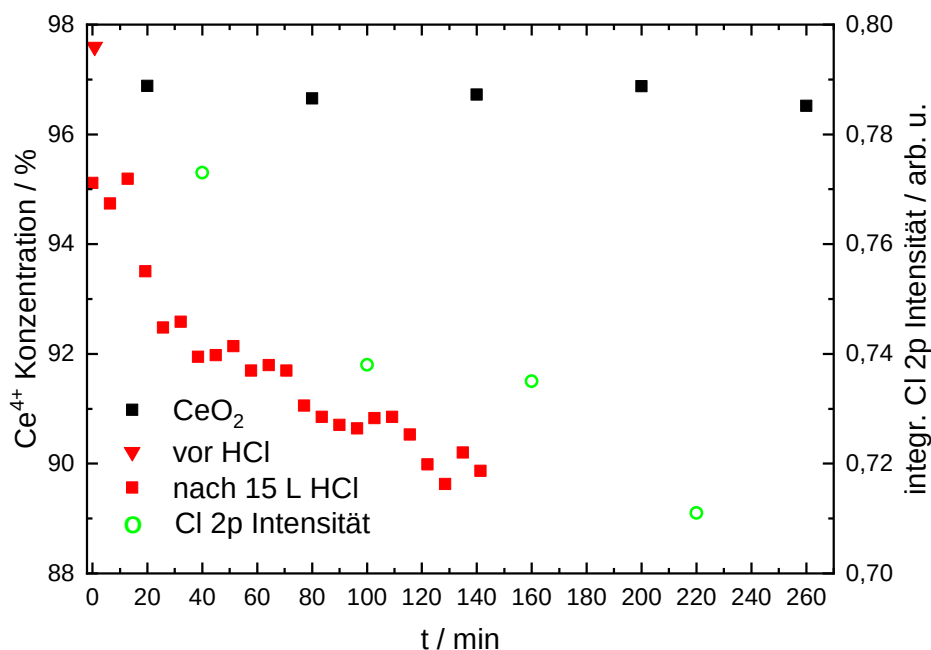


Abb. 6.7 Strahlungsschäden verursacht durch Röntgenstrahlung während der Aufnahme der XP-Spektren. Während die reine $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche keine Reduktion aufweist (schwarz), sinkt die Ce^{4+} -Konzentration bei einer mit HCl gesättigten Oberfläche (rot), zeitgleich dazu sinkt auch die Intensität des Cl 2p-Bereichs (grün, rechte y-Achse). Geänderte Abbildung nach [111].

desorbierte Cl-Radikal wird dabei ein Ce^{4+} zu Ce^{3+} reduziert.

Auch die Änderung des O 1s-Signals mit schrittweiser HCl-Dosierung wurde untersucht (Anhang, Abb. 10.1). Dieses zeigte allerdings, bis auf eine Verschiebung im Bereich der Messgenauigkeit (ca. 0,1 eV), und einer geringen Abnahme der Intensität, keine Veränderung. Beides kann auf die Reduktion der Ce^{4+} -Konzentration zurückgeführt werden [83].

Zusammengefasst wurde in diesem Kapitel die Adsorption von HCl auf der stöchiometrischen $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche mit einer Kombination aus Experimenten (LEED, STM und XPS) und DFT+U-Rechnungen untersucht. Die Adsorption von HCl erfolgt dissoziativ in Form einer Säure-Base-Reaktion mit einer anfänglichen Adsorptionsenergie von -1,15 eV, welche allerdings mit steigendem Bedeckungsgrad sinkt. Dabei bindet das Cl^* auf einer quasi-Ce-ontop Position, das Proton bildet mit einem benachbarten Oberflächensauerstoff eine Hydroxylgruppe aus. Bereits bei Raumtemperatur bildet sich eine geordnete $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ\text{-(Cl + H)}$ -Überstruktur aus, ermöglicht durch die geringe Cl^* -Diffusionsbarriere von 0,6 eV. Das in der Veröffentlichung [111] anhand der DFT+U-Struktur simulierte STM-Bild passt allerdings nicht zu den neueren Ergebnissen, bei denen auch die Adsorbatstruktur der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ\text{-(Cl + H)}$ -Überstruktur im Submonolagenbereich aufgelöst werden konnte. Die neueren Ergebnisse deuten darauf hin, dass die $\text{Cl}^*\text{-OH}$ -Gruppen bei Tunnelbedingungen von der Spitze in unbesetzte Zustände der Probe nicht als Erhöhungen, sondern Vertiefungen im Topographiebild dargestellt

werden. Dass auch die in Kapitel 6.3 vorgestellte LEED-I(V)-Analyse nur eine mäßige Übereinstimmung mit der DFT-Struktur ergibt, könnte als Hinweis darauf gewertet werden, dass noch nicht alle Strukturmerkmale der Adsorbatstruktur korrekt beschrieben werden.

6.2 Die thermische Stabilität des $\text{HCl}/\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$ -Systems

Im vorherigen Kapitel wurde gezeigt, dass HCl bei 300 K unter Ausbildung einer geordneten $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ\text{-(Cl + H)}$ -Überstruktur auf eine $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche adsorbiert. Die beiden für den Deacon Prozess benötigten Edukte sind somit auf der Oberfläche vorhanden: HCl in dissoziierter Form und O in Form des Gittersauerstoffs im Ceroxid. Eine Erhöhung der Temperatur sollte prinzipiell zur Bildung von Cl_2 und H_2O führen. Eine für den Deacon Prozess über Ceroxid typische Temperatur ist dabei 700 K [11].

Die thermische Stabilität der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ\text{-(Cl + H)}$ -Überstruktur wurde dafür mittels TDS untersucht. Dafür wurde zunächst eine 10 ML dicke $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$ -Schicht präpariert, der unterschiedliche Dosen HCl bei 130 K angeboten wurden. Die anschließend aufgenommenen TD-Spektren sind in Abb. 6.8 dargestellt. Detektiert wurden die Signale von HCl ($m/z = 36$), H_2O ($m/z = 18$) und H_2 ($m/z = 2$). Nach der Aufnahme eines TD-Spektrums wurde die Probe zur Restauration einer sauberen, stöchiometrischen Oberfläche für 1 min bei 1000 K in 10^{-6} mbar O_2 gehalten, um etwaige Defekte auszuheilen.

Bei $m/z = 36$ (entspricht der Masse von $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$) können mehrere Desorptionspeaks beobachtet werden. Nach kleinen HCl -Dosen zwischen 0,5 und 3,0 L kommt es zunächst zur Ausbildung einer Desorptionsspezies α bei hohen Temperaturen zwischen 800 und 1200 K. Der Desorptionspeak erstreckt sich über einen großen Temperaturbereich, das Maximum verschiebt sich mit steigender HCl Dosis von anfänglich 1080 K nach 900 K. Beides deutet auf eine bedeckungsgradabhängige Adsorptionsenergie hin, was einer guten Übereinstimmung mit den DFT-Ergebnissen aus Abb. 6.5 entspricht. Noch breitere Desorptionspeaks wurden z.B. für die Desorption von Alkalimetallen auf unterschiedlichen Metalloberflächen gefunden [126]. Diese Beobachtung ist konsistent mit den DFT+U-Rechnungen, auch hier wurde eine bedeckungsgradabhängige Adsorptionsenergie gefunden (vgl. Abb. 6.5). Nach der Sättigung des Desorptionspeaks α bei hohen Temperaturen erscheinen ab einer HCl Dosis von 3,0 L mehrere Desorptionsspezies mit Maxima bei 160 K (β), 220 K (γ) und 265 K (δ). Im TD-Spektrum von H_2O ist ein einzelner Desorptionspeak bei 290 K zu erkennen. Die asymmetrische Form spricht für einen Desorptionspeak nullter Ordnung, wie er etwa bei der Desorption von Multilagen zu erwarten ist. Für die Wasserbildung auf der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche ist allerdings eine Desorptionsordnung von zwei zu erwarten, da zwei Protonen von benachbarten Hydroxylgruppen miteinander rekombinieren. Der gleiche Desorptionspeak konnte allerdings auch in einem Kontrollexperiment detektiert werden: Hierbei wurde HCl nicht bei 120 K, sondern 300 K und damit oberhalb des Desorptionsmaximums dosiert. Erst im Anschluss wurde die Probe auf 120 K abgekühlt und das TD-Spektrum aufgenommen (Daten nicht gezeigt). Bei dieser Probentemperatur müsste gebildetes H_2O direkt desorbieren und nicht erst nach dem Abkühlen der Probe und erneutem Heizen. Daher ist davon auszugehen, dass es sich bei dem

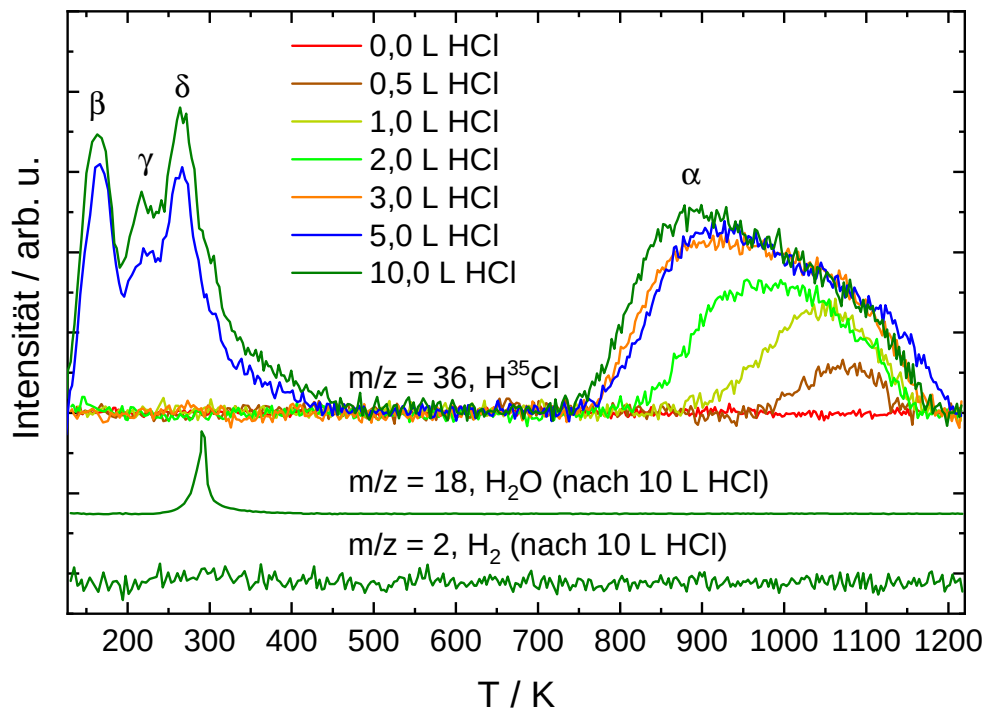


Abb. 6.8 TD-Spektren bei $m/z = 36$ (entspricht $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$) nach der Dosierung unterschiedlicher Dosen HCl auf eine CeO₂(111)/Ru(0001)-Oberfläche bei 130 K. Die beiden unteren Spektren zeigen das H₂O-Signal ($m/z = 18$) bzw. das H₂-Signal ($m/z = 2$) nach der Dosierung von 10 L HCl. Abgeändert nach [111].

Wasser-Desorptionspeak um ein Messartefakt handelt und das Wasser z.B. von den sich ebenfalls erwärmenden Stehern des Manipulators desorbiert. Eine weiterer Desorptionspeak von H₂O wurde nicht detektiert, genauso wurde kein Desorptionspeak für H₂ beobachtet.

Durch Integration der Desorptionsspezies α wurde in Abb. 6.6a der HCl-Bedeckungsgrad in Abhängigkeit der HCl-Dosis bestimmt. Dafür wurde angenommen, dass der nach 10 L HCl detektierte Peak einer gesättigten $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ\text{-(Cl + H)}$ -Überstruktur mit einem Bedeckungsgrad Θ von 0,33 entspricht. Bis zu einer HCl Dosis von 3 L steigt der Bedeckungsgrad nahezu linear an, danach geht er in eine Sättigung über und steigt im Vergleich dazu bei einer HCl Dosis von 10 L um nur noch etwa 10 %. Aus den unterschiedlichen Bedeckungsgraden und der Position der Desorptionsmaxima lässt sich mittels Gl. 2.14 für die Desorption 2. Ordnung die Adsorptionsenergie bestimmen [41]. Dafür wurde in Abb. 6.6b der Bedeckungsgrad gegen $1/T_{\text{max}}$ aufgetragen, aus der Steigung ergibt sich gemäß Gl. 2.14 eine Adsorptionsenergie von $-0,89 \pm 0,17$ eV. Mittels DFT-Rechnungen wurde eine anfängliche Adsorptionsenergie von -1,15 eV bestimmt, was in guter Übereinstimmung mit den TDS-Experimenten liegt. Die beobachtete Abhängigkeit der Adsorptionsenergie von dem HCl-Bedeckungsgrad (Θ_{HCl}) auf CeO₂(111)/Ru(0001) wurde bei der Auswertung mittels Formel 2.14 allerdings nicht berücksichtigt. Zum Vergleich: In den DFT-Rechnungen änderte sich die Adsorptionsenergie zwi-

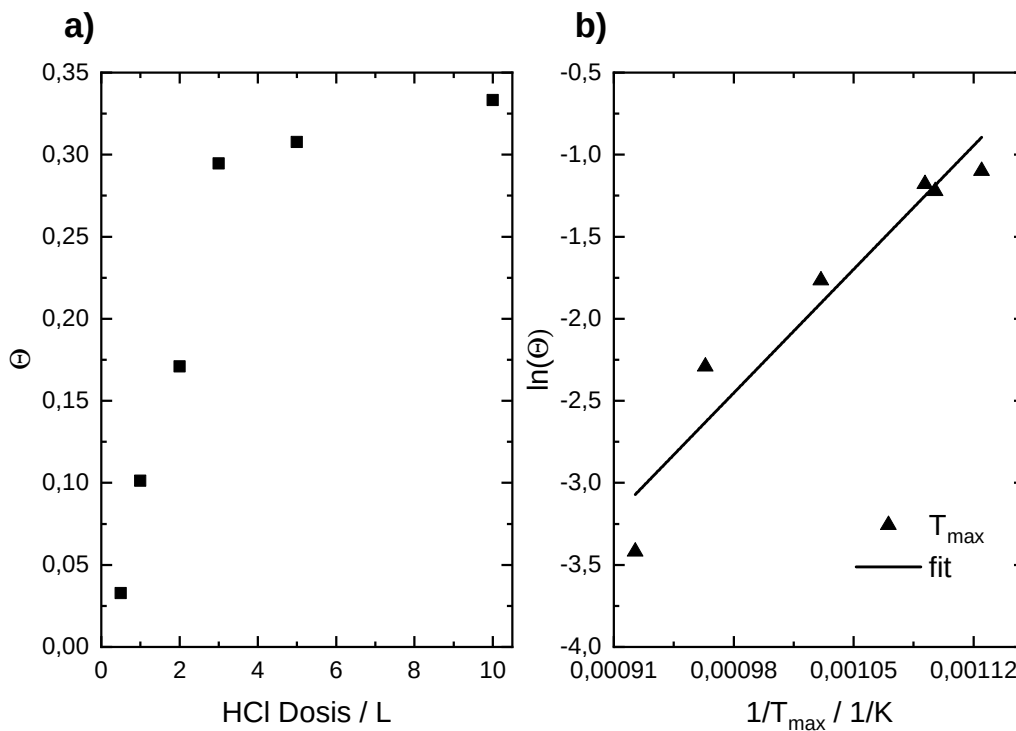


Abb. 6.9 a) Auftragung des Bedeckungsgrades Θ gegen die HCl Dosis. b) Bestimmung der Adsorptionsenergie mittels Gl. 2.14.

schen $\Theta_{\text{HCl}} = 1/6$ und $\Theta_{\text{HCl}} = 1/3$ um 0,07 eV.

Ausgehend von den vorgestellten TDS-Experimenten kann davon ausgegangen werden, dass Chlor als HCl wieder von der Oberfläche desorbiert. Dafür ist eine Rekombination zwischen Cl^* und H^* notwendig, was zu einer Reaktionsordnung von zwei führt, übereinstimmend mit der Verschiebung des Desorptionsmaximums zu niedrigeren Temperaturen bei steigender Bedeckung. Das Erreichen der Sättigung von Desorptionsspezies α nach etwa 3 L ist konsistent mit den zuvor vorgestellten LEED- und XPS-Experimenten. α lässt sich damit der Desorption der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ\text{-(Cl + H)}$ Überstruktur zuordnen, bei der ein Cl^* mit einem Proton einer benachbarten Hydroxylgruppe rekombiniert und als HCl von der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche desorbiert.

Um die bei niedrigen Temperaturen desorbierenden HCl Spezies näher zu untersuchen wurde eine weitere Messreihe durchgeführt: Zunächst wurde eine $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche mit 15 L HCl gesättigt. Anschließend wurde die Probe kurz auf 650 K geheizt, um die Desorptionsspezies β , γ und δ zu desorbieren und so eine reine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ\text{-(Cl + H)}$ -Überstruktur zu erhalten. Anschließend wurden die in Abb. 6.10 angegebenen Mengen HCl bei 110 K dosiert und die TD-Spektren aufgenommen, allerdings nur bis zu einer Temperatur von 650 K. Ein zusätzlicher Restaurationsschritt zwischen den einzelnen Experimenten fand nicht statt. Ausschließlich nach dem letzten Schritt, der Dosierung von 5 L HCl, wurde ein komplettes TD-Spektrum bis zu einer Temperatur von 1300 K aufgenommen.

Im Gegensatz zu den in Abb. 6.8 gezeigten Experimenten kommt es nun schon nach der Dosierung von 0,2 L HCl zur messbaren Desorption von HCl. Zunächst liegt das Maximum bei

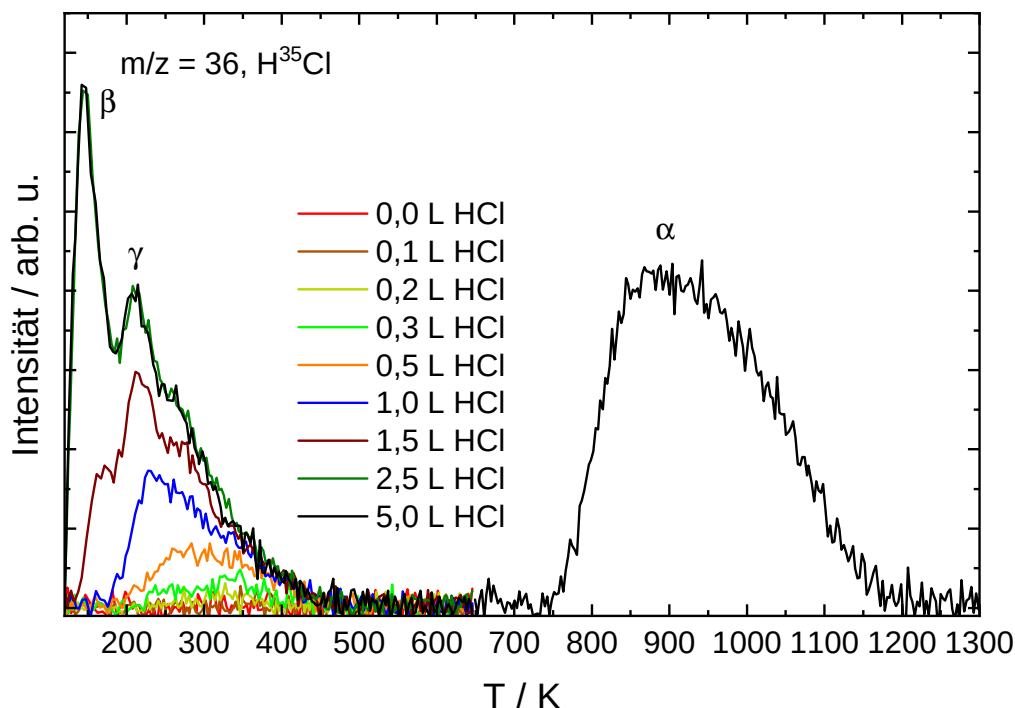


Abb. 6.10 TD-Spektren bei $m/z = 36$ (entspricht $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$). Im Gegensatz zu Abb. 6.8 wurde allerdings nur bis 650 K geheizt, um eine Desorption der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ\text{-(Cl + H)}$ -Überstruktur zu vermeiden.

330 K, mit steigender HCl Dosis ist die als γ bezeichnete Desorptionsspezies erkennbar. Ab 1,5 L HCl ist eine Schulter im Desorptionspeak bei niedrigerer Temperatur zu erkennen, aus welcher sich ab 2,5 L HCl der Desorptionspeak β bildet. Zwischen 2,5 L und 5,0 L HCl ist kein Unterschied im TD-Spektrum mehr zu erkennen. Der Desorptionspeak δ bei 265 K wurde in dieser Messreihe nicht beobachtet, möglicherweise ist der Haftungskoeffizient geringer und es findet erst bei noch höheren HCl-Dosen eine messbare Adsorption statt. Das nach 5 L HCl aufgenommene TD-Spektrum zeigt zusätzlich die bereits in Abb. 6.8 gezeigte Spezies α zwischen 800 und 1200 K. Bei den Desorptionsspezies δ und γ kommt es nicht zu einer Verschiebung des Desorptionsmaximums, wie bei Peak α beobachtet. Vielmehr bilden sich einzelne Peaks, nach deren Sättigung mit steigender HCl-Dosis der nächste Peak bei einer geringeren Desorptionstemperatur erscheint. Dies ist ein Hinweis darauf, dass es sich dabei um eine Desorption 1. Ordnung handelt, wie sie für molekulares, nicht dissoziiertes HCl zu erwarten ist.

Die Desorption von HCl von der $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche wurde ebenfalls mittels XPS verfolgt. Dafür wurde zunächst auf eine $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$ -Probe mit einer Schichtdicke von 11,6 ML bei 300 K 15 L HCl dosiert, um eine gesättigte $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ\text{-(Cl + H)}$ -Überstruktur zu erhalten. Anschließend wurde die Probe schrittweise mit einer Heizrate von 4 K/s kurz auf ansteigende, definierte Temperaturen geheizt. Nach dem Erreichen der jeweiligen Zieltemperatur wurde die Probe sofort wieder auf 300 K abgekühlt und ein XP-Spektrum aufgenommen. In Abb. 6.11a wurde analog zu Abb. 6.6 die XP-Spektren des Cl 2p Bereichs

abgebildet. In 6.11b ist sowohl der Verlauf der integrierten Cl 2p Intensität (schwarz, linke y-Achse) als auch die Ce^{4+} -Konzentration (rot, rechte y-Achse) abgebildet. Bis 700 K kommt es nur zu einer minimalen Abnahme der Cl 2p Intensität, die Ce^{4+} -Konzentration sinkt dabei von 93 % auf 89 % und bleibt ab 500 K näherungsweise konstant. Ab 800 K, der Temperatur, ab der auch in den TD-Spektren eine HCl Desorption detektiert wurde, sinkt die Cl 2p Intensität deutlich, nach einem Heizschritt auf 1100 K konnte kein Cl 2p Signal mehr detektiert werden. Parallel dazu steigt die Ce^{4+} -Konzentration wieder auf 98 %, was näherungsweise dem Ausgangswert entspricht.

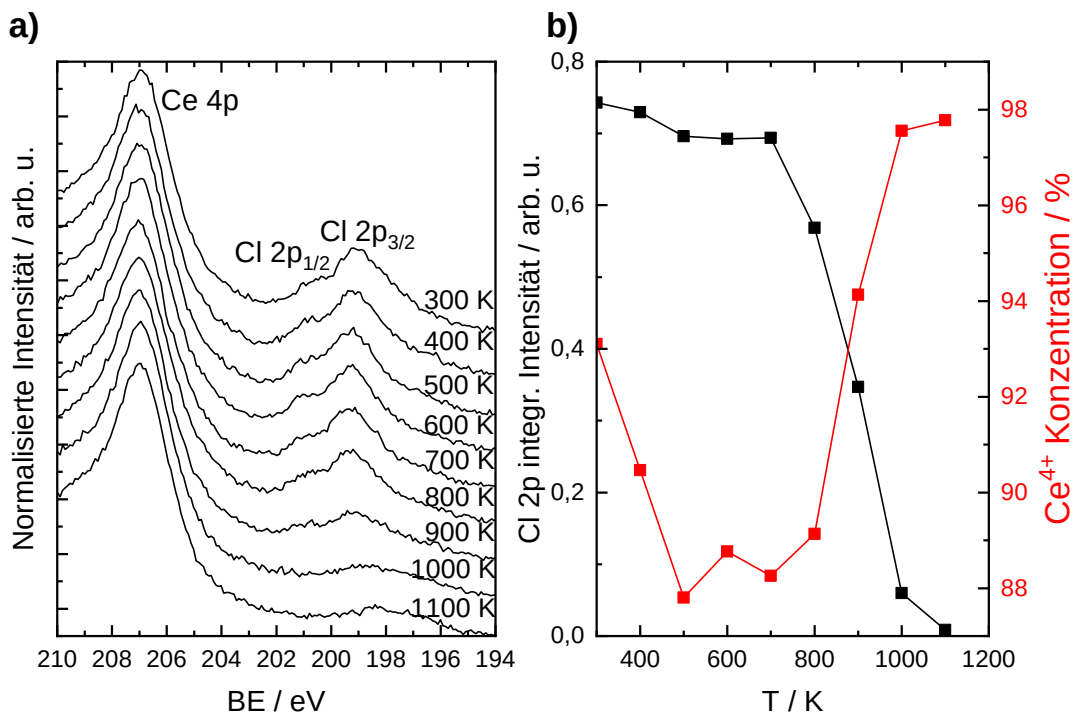


Abb. 6.11 a) XP-Spektren im Cl 2p Bereich nach kurzem Heizen auf die angegebene Temperatur, das Spektrum bei 300 K wurde nach der Dosierung von 15 L HCl bei 300 K gemessen. b) Integrierte Cl 2p Intensität gegen die Heiztemperatur (schwarz, linke y-Achse) und die aus dem Ce 3d Bereich bestimmte Ce^{4+} -Konzentration (rot, rechte y-Achse). Abgeändert nach [111].

Der Verlauf der Cl 2p Intensität zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit den zuvor gezeigten TD-Spektren. Auch dort desorbierte die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -(Cl + H)-Überstruktur in einem Temperaturbereich zwischen etwa 800 und 1200 K. Aus den XPS-Experimenten ist nun ersichtlich, dass nach der HCl Desorption tatsächlich die reine $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche wieder hergestellt wird. Die Veränderung der Ce^{4+} -Konzentration nach den ersten beiden Heizschritten auf 400 bzw. 500 K lässt sich erneut auf die durch Röntgenstrahlung verursachte, elektronenstimulierte Desorption zurückführen. Der Effekt ist damit nicht temperaturabhängig, sondern Abhängig von der akkumulierten Exposition durch die Röntgenstrahlung (etwa 60 min pro Messung, vgl. Abb. 6.7). Mit der thermischen HCl Desorption ab 800 K regeneriert

sich die Oberfläche wieder und die Ce^{4+} -Konzentration erreicht ihren Ursprungswert.

In Abb. 6.12 wurde von P. Lustemberg mittels DFT+U-Rechnungen die Energiebilanz der HCl-Desorption mit der H_2O - und Cl_2 -Bildung verglichen, um die Frage zu beantworten, warum bei höheren Temperaturen HCl, und nicht H_2O sowie Cl_2 von der Oberfläche desorbieren [111]. Die linke Seite (blau dargestellt) betrachtet den dissoziativen Adsorptionsprozess von HCl auf eine $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche. Im ersten Schritt kommt es mit $-0,06$ eV zu einer schwachen molekularen Bindung von HCl als HCl^* . Darauf folgt direkt die nicht aktivierte, stark exotherme Dissoziation ($-1,09$ eV) zu Cl^* und H^* unter Ausbildung einer $(2\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -(Cl + H)-Überstruktur mit einem Bedeckungsgrad Θ von $1/6$. Die molekulare Adsorption eines weiteren HCl ($\text{HCl}^* + \text{Cl}^* + \text{H}^*$) auf einen benachbarten Adsorptionsplatz ist mit

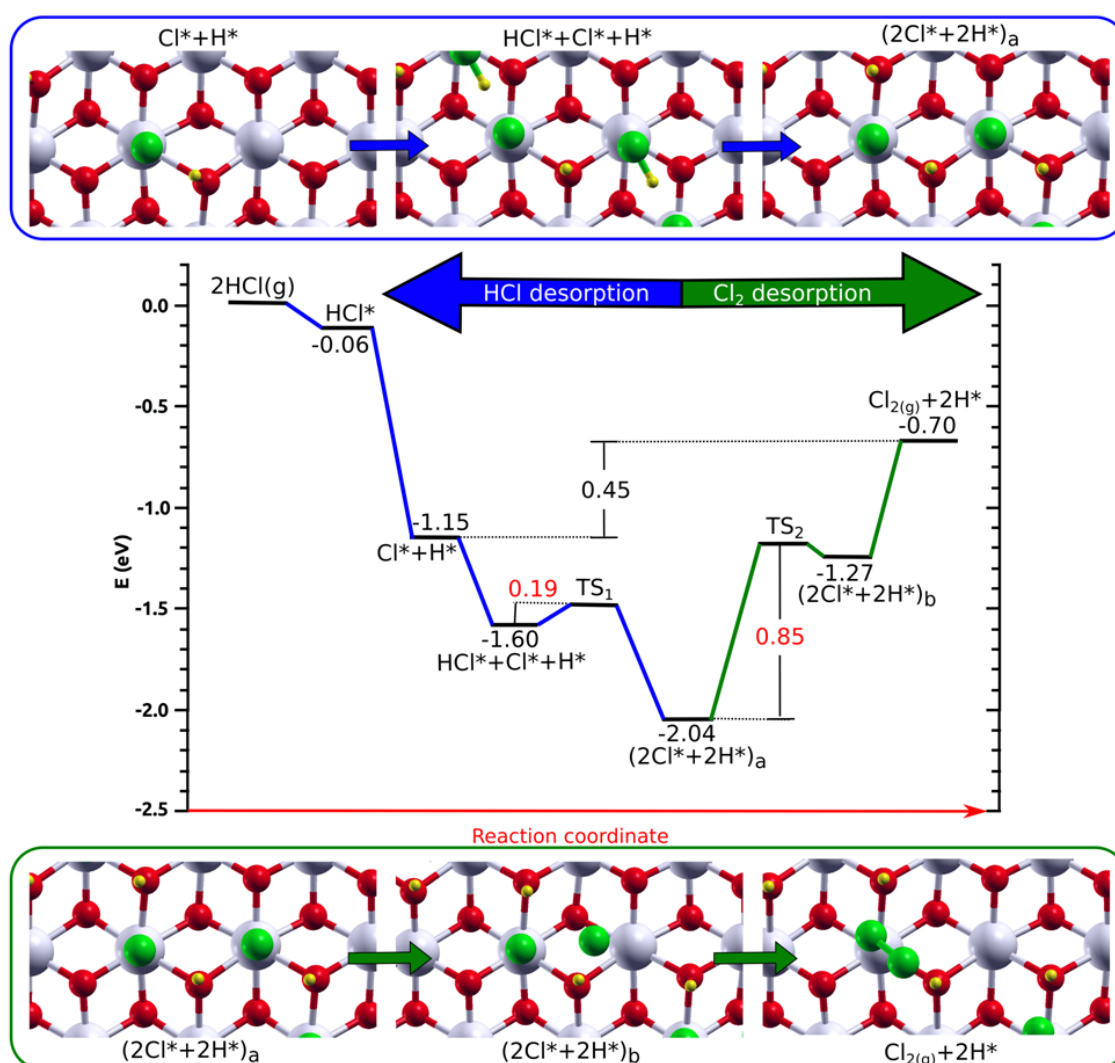
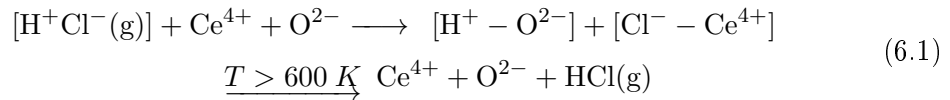


Abb. 6.12 Energieprofil für die Interaktion von HCl mit der stöchiometrischen $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche. Abgebildet sind die zwei möglichen Reaktionswege für die Desorption von Cl^* von der Oberfläche. Blau zeigt die Assoziation von Cl^* mit H^* gefolgt von einer HCl-Desorption, grün zeigt die Assoziation von zwei Cl^* gefolgt von einer Cl_2 -Desorption. Die involvierten Oberflächenstrukturen sind oberhalb und unterhalb dargestellt (grün: Cl, grau: Ce, rot: O und gelb: H) [111].

-0,45 eV nun deutlich exothermer als bei der reinen Oberfläche. Die darauf folgende Dissoziation zu $2\text{Cl}^* + 2\text{H}^*$ ist wieder exotherm mit -0,44 eV, der Prozess ist mit 0,19 eV nun allerdings leicht aktiviert (TS_1). Für die Cl_2 -Bildung (grün dargestellt) ist zuerst die Diffusion eines Cl^* in Richtung eines benachbarten Cl^* notwendig, in der Abbildung als $(2\text{Cl}^* + 2\text{H}^*)_b$ bezeichnet. Dieser Schritt hat allerdings eine Aktivierungsbarriere von 0,85 eV, die anschließende Rekombination zu Cl_2 plus Desorption in die Gasphase hat noch einmal eine Aktivierungsbarriere von 0,57 eV. Zurück bleibt eine mit Hydroxylgruppen besetzte Oberfläche. Sowohl das Verhalten von Hydroxylgruppen auf der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche, durch atomaren Wasserstoff gebildet, als auch die Reaktion von Wasser mit reduzierten $\text{CeO}_x(111)$ -Oberflächen wurde bereits von mehreren Gruppen untersucht [87, 89, 95, 97, 99, 127]. H^* würde in diesem Fall als H_2O von der Oberfläche desorbieren unter Bildung von Sauerstoffvakanz.

Ausgehend von den DFT-Rechnungen lässt sich das in TDS- und XPS-Experimenten beobachtete Verhalten der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -(Cl + H)-Überstruktur erklären: Da die Rekombination von Cl^* und H^* zu HCl und anschließende Desorption energetisch um 0,45 eV günstiger ist, als die Cl_2 -Bildung, wird dies präferentiell ablaufen. Die Reaktion von HCl mit der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche lässt sich somit als reine Säure-Base-Reaktion beschreiben:



Zusammenfassend lässt sich schlussfolgern, dass die reine $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche für den Deacon-Prozess nicht katalytisch aktiv ist. HCl adsorbiert zwar dissoziativ unter Ausbildung einer geordneten $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -(Cl + H)-Überstruktur, es erfolgt allerdings keine Cl_2 -Bildung: Dieser Prozess ist im Vergleich zur Reassoziierung von Cl^* und H^* um 0,45 eV endothermer. Die Desorption von HCl erfolgt in einem breiten Temperaturfenster von 800-1200 K, wie übereinstimmend mittels TDS- und XPS-Experimenten gezeigt wurde. Die aus den TD-Spektren bestimmte Adsorptionsenergie beträgt $-0,89 \pm 0,17$ eV, in guter Übereinstimmung mit der aus DFT+U-Rechnungen bestimmten Adsorptionsenergie von 1,15 eV. Zusätzlich wurden weitere Desorptionsspezies gefunden, welche bereits zwischen 120 und 400 K desorbieren, wobei es sich wahrscheinlich um molekular adsorbiertes HCl handelt.

6.3 Quantitative LEED-I(V)-Analyse der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -(Cl + H)-Überstruktur auf $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$

Für die in Kapitel 6.1 beschriebene $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -(Cl + H)-Überstruktur auf der $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche wurde bereits das mittels DFT+U-Rechnungen bestimmte Strukturmodell vorgestellt. In diesem Kapitel soll eine Strukturoptimierung durch die quantitative Analyse der LEED-I(V)-Kurven erfolgen, um das DFT-Modell durch eine experimentelle Methode zu verifizieren.

Die Präparation der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -(Cl + H)-Überstruktur erfolgte durch die Dosierung von

15 L HCl auf eine $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$ -Schicht bei einer Probentemperatur von 300 K. Im LEED-Bild war anschließend eine geordnete $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Überstruktur erkennbar. Anmerkung: Nach einer HCl-Dosierung bei tieferen Temperaturen konnte im LEED-Bild hingegen keine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ\text{-(Cl + H)}$ -Überstruktur beobachtet werden, da unterhalb von 300 K zusätzliches HCl auf der Probe ungeordnet adsorbiert (vgl. Abb. 6.8). Da die Intensität der Überstrukturreflexe während der LEED-Experimente schnell abnahm, wurde sofort nach der Positionierung der Probe die Aufnahme der $I(V)$ -Kurven bei ebenfalls 300 K gestartet. Aus der Abnahme der Intensitäten der Überstrukturreflexe wurde eine Halbwertszeit von lediglich 50 s bestimmt. Insgesamt wurden für die quantitative Analyse fünf $I(V)$ -Kurven zwischen 50 und 250 eV verwendet mit einem kumulativen Energiebereich von 585 eV.

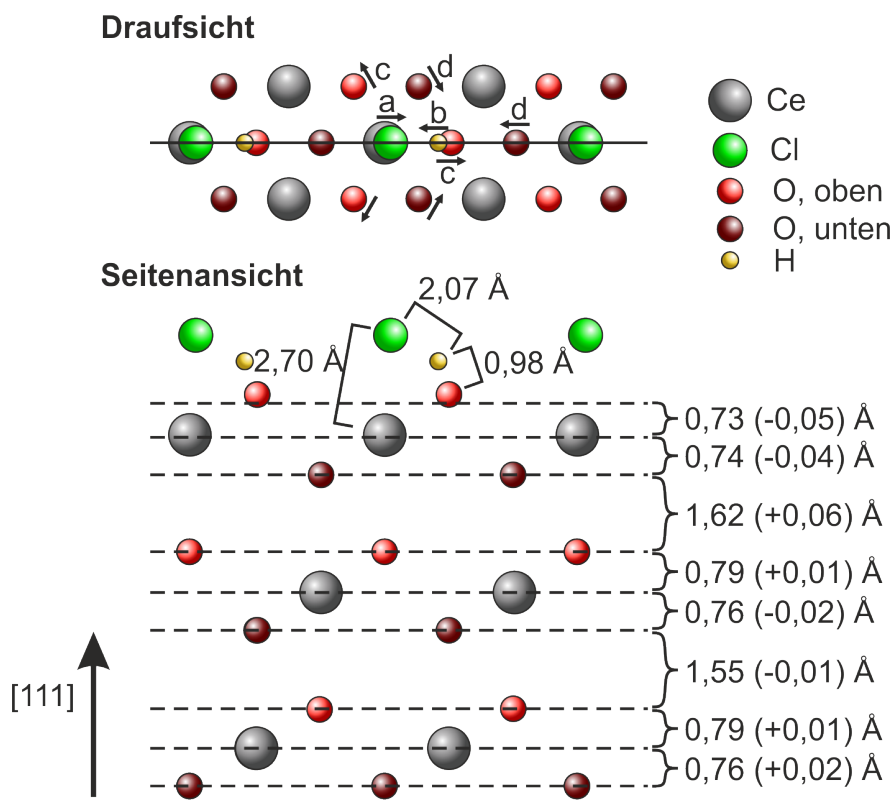


Abb. 6.13 Schematische Darstellung der DFT-Struktur der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ\text{-(Cl + H)}$ -Überstruktur auf $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$. In der Draufsicht sind die Verschiebungen parallel zur (111)-Ebene relativ zu den Kristallgitterpositionen durch Pfeile verdeutlicht. Die Seitenansicht ist ein Querschnitt entlang der horizontalen Linie und zeigt die Änderungen der Schichtabstände im Vergleich zum Kristallgitter mit einer Oberflächengitterkonstante von 3,83 Å.

Dabei stammen vier $I(V)$ -Kurven von symmetrisch nicht-äquivalenten Überstrukturreflexen $((1/3, 1/3); (2/3, 2/3); (4/3, 1/3); (5/3, 2/3))$ und eine $I(V)$ -Kurve von den Substratreflexen, (1,1). Symmetrisch äquivalente Reflexe wurden jeweils gemittelt. Auf weitere Substratreflexe wurde verzichtet, da die Informationen der Überstruktur vor allem in den $I(V)$ -Kurven der Überstrukturreflexe liegen und weitere $I(V)$ -Kurven der Substratreflexe sonst zu einer zu starken Gewichtung der Substratstruktur geführt hätten.

Als Ausgangspunkt für die Strukturoptimierung wurde die in Abb. 6.13 dargestellte DFT-Struktur verwendet. Die Pfeile geben die Verschiebung im Vergleich zu einer nicht-rekonstruierten Oberfläche an, bei der Cl* exakt auf einer Ce_{ot}-Position und H* auf einer O_{ot}-Position adsorbiert und die Gitterpositionen von Ce und O denen einer volumenterminierten Oberfläche entsprechen. Durch die Rekonstruktion adsorbiert Cl* auf einer quasi-Ce_{ot}-Position und verschiebt in der Ebene um 0,10 Å in Richtung des benachbarten H* (a), welches wiederum um 0,22 Å in Richtung des Cl(Ce_{ot}) verschoben ist (b). Das Cl(Ce_{ot}) drückt die drei benachbarten O-Atome der obersten Lage um 0,1-0,2 Å nach außen (c), zudem wird der Sauerstoff der OH-Gruppe um 0,35 Å aus der Ebene angehoben. Dies führt zu einer Relaxation der Sauerstoffatome der unteren Lage in Richtung des Sauerstoffs der OH-Gruppe (d). Auch die Schichtabstände ändern sich nach der HCl-Adsorption signifikant: Der Abstand zwischen dem ersten und zweiten Trilayer nimmt um 0,07 Å zu. Innerhalb des obersten Trilayers kontrahieren die Schichtabstände allerdings um 0,04 bzw. 0,05 Å. Die restlichen Schichtabstände entsprechen weitestgehend denen der Volumenstruktur. Die Cl-Ce-, Cl-H- und H-O-Bindungslängen wurden bereits in Kapitel 6.1 beschrieben und betragen 2,70 Å, 2,07 Å, bzw. 0,98 Å.

Durch die Rekonstruktion des Ceroxidgitters geht die dreizählige p3m1-Symmetrie verloren. Für die I(V)-Optimierungen wurde daher die in Abb. 6.14 dargestellte Punktgruppe cm gewählt, welche lediglich eine Spiegelebene und eine Gleitspiegelebene besitzt. Die Wasserstoffatome wurden nicht optimiert, da diese zu schwache Streuer sind, um einen Einfluss auf die LEED-I(V)-Kurven zu haben.

Die Berechnung der LEED-I(V)-Kurven erfolgte mit dem Programm *LEEDfit*, optimiert wurde der R_P -Faktor. Die Bindungsabstände innerhalb des Ceroxidgitters wurden vor der Optimierung auf die in Kapitel 5.2 bereits optimierte Gitterkonstante 3,88 Å umgerechnet.

Ausgehend von dieser DFT-Struktur, bei der alleinig das innere Potential optimiert wurde, wurde lediglich ein R_P -Faktor von 0,84 erhalten. Dies entspricht nahezu keiner Übereinstimmung der theoretischen mit den experimentellen I(V)-Kurven. Anschließend wurden eben-

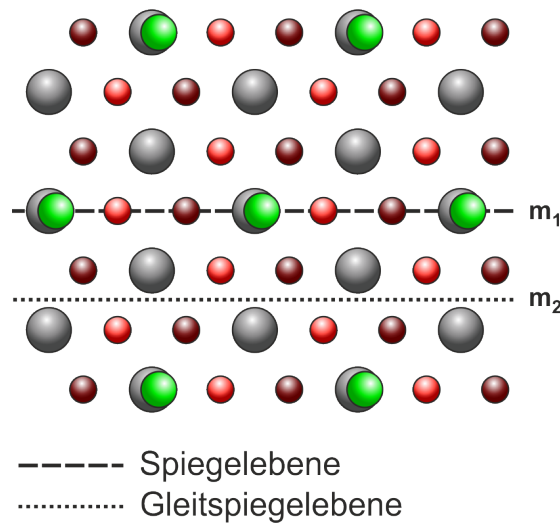


Abb. 6.14 Darstellung der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur auf CeO₂(111)/Ru(0001) von oben. Durch die Rekonstruktion der Oberfläche liegt nur noch eine cm-Symmetrie vor mit einer Spiegelebene m₁ und einer Gleitspiegelebene m₂.

falls die Atompositionen und Schichtabstände optimiert. Die cm -Symmetrie erlaubt eine Optimierung der Atome entlang der Spiegelachse m_1 . Atome neben der Spiegelachse können zusätzlich senkrecht dazu verschoben werden. Zusammen mit einer Optimierung der Trilayer-Schichtabstände und der Schichtabstände innerhalb der Trilayer, dem inneren Potential und der Besetzungszahl von $\text{Cl}(\text{Ce}_{\text{ot}})$ konnten so bis zu 19 Parameter optimiert werden. Da dies eine zu hohe Variationsmöglichkeit bedeutet, wurden für die einzelnen Optimierungsversuche nicht alle Parameter gleichzeitig variiert.

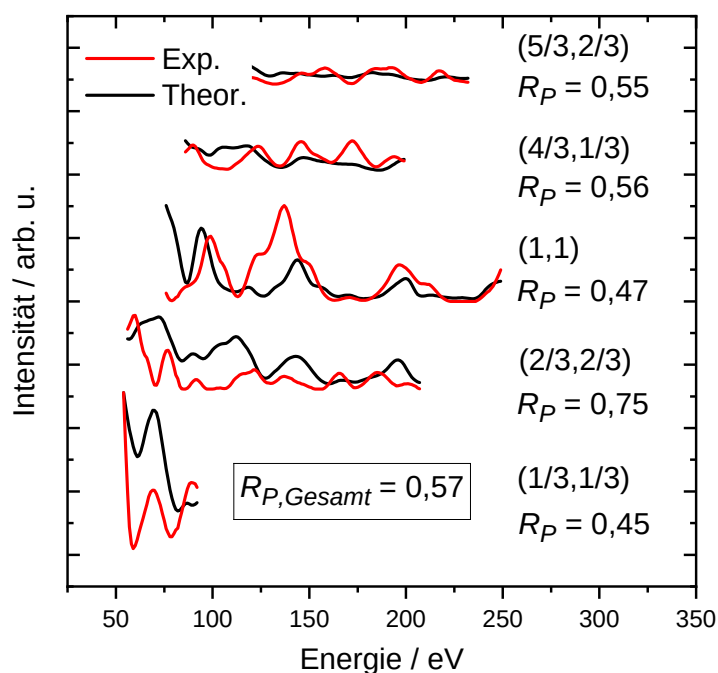


Abb. 6.15 Vergleich der experimentellen $I(V)$ -Kurven (rot) der angegebenen Reflexe mit den theoretischen (schwarz) nach einer Optimierung ausgehend von der DFT-Struktur. Der energieanteilig gemittelte Gesamt- R_P -Faktor liegt bei 0,57.

Der beste durch diese Optimierungen erhaltene R_P -Faktor lag bei 0,57 und damit immer noch nicht in einem Bereich, bei dem die Struktur als gelöst betrachtet werden kann. Ein Vergleich der resultierenden $I(V)$ -Kurven mit den experimentellen ist in Abb. 6.15 dargestellt. Bis auf den (2/3,2/3)-Reflex liegen alle R_P -Faktoren zwischen 0,45 und 0,56. Der niedrigere R_P -Faktor resultierte hauptsächlich aus einer Reduzierung der Cl-Besetzungszahl in der verwendeten Einheitszelle von 1,0 auf 0,4. Dies ist allerdings nicht in Einklang mit vorher gezeigten STM- und XPS-Experimenten, welche eine vollständige Bedeckung der Oberfläche nahelegen.

Auch eine Strukturoptimierung ausgehend von einer volumenterminierten Oberfläche führte mit einem R_P -Faktor von 0,49 zu keinem signifikant besseren Ergebnis. Zudem verschob das Cl-Atom in diesem Fall um etwa $0,8 \text{ \AA}$ in Richtung des Sauerstoffs und wich damit deutlich von der DFT-Struktur ab. Zusätzlich betrug die Besetzungszahl des Cl-Atoms in diesem

Fall lediglich 0,2. Um die niedrige Besetzungswahrscheinlichkeit zu erklären, wurden zusätzliche Cl-Atome oberhalb der zwei bisher unbesetzten Ce-Atome mit einer Besetzungszahl von 0,2 eingefügt. Auf diese Weise können benachbarte Domänen der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -(Cl + H)-Überstruktur auf der Oberfläche simuliert werden, welche nicht kohärent sind. Auch hierdurch konnte allerdings kein signifikant besserer R_P -Faktor erzielt werden. Ein Wechsel des Cl-Adsorptionsplatzes auf eine Position oberhalb des Sauerstoffs der oberen bzw. unteren Lage führte jeweils zu R_P -Faktoren $>0,8$, sodass diese in Einklang mit den DFT+U-Rechnungen ausgeschlossen werden können.

Zusammenfassend konnte mittels der quantitativen LEED-I(V)-Analyse der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -(Cl + H)-Überstruktur der mittels DFT-Rechnungen vorgeschlagene Cl-Adsorptionsplatz auf einer quasi-Ce_{ot}-Position, aber nicht die exakte Geometrie, weitestgehend bestätigt werden. Allerdings konnte noch kein Strukturmodell gefunden werden, welches den Kriterien der I(V)-Analyse für eine gelöste Struktur entspricht. Der Grund dafür liegt vor allem in der Komplexität des O-Ce-O-Trilayers, welches durch die dissoziative Adsorption von HCl eine starke Rekonstruktion erfährt. Hierdurch ergeben sich zahlreiche Optimierungsparameter und die Gefahr ist groß, bei der Optimierung in einem lokalen Minimum zu enden. Trotzdem können die hier vorgestellten Überlegungen zur Symmetrie und den Optimierungsmöglichkeiten der weiteren Strukturanalyse der HCl-Adsorbatstruktur dienen.

7 Wechselwirkung von HCl mit teilreduzierten $\text{CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$ -Schichten

Wie im vorherigen Kapitel gezeigt wurde, ist die stöchiometrische $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche nicht in der Lage, HCl zu Cl_2 zu oxidieren. Dies wurde auch mittels DFT+U-Rechnungen bestätigt: Die rekombinative Desorption von HCl ist thermodynamisch günstiger, als die Reaktion zu Cl_2 . Auch der für den Deacon-Prozess über Ceroxid postulierte Katalysezyklus benötigt zusätzlich Sauerstoffleerstellen als aktive Plätze, in Einklang mit der unreaktiven $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche [10]. Im nächsten Schritt wird daher die Interaktion von HCl mit teilreduzierten, in Kapitel 4.3 näher beschriebenen, $\text{CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberflächen genauer untersucht. Dabei soll wie im vorherigen Kapitel sowohl die Adsorption von HCl, als auch die thermische Stabilität der Adsorbatspezies analysiert werden. Zusätzlich wird der Einfluss von O_2 und H_2O auf die Stabilität der chlorierten Oberflächen untersucht und Übereinstimmungen mit CeCl_3 aufgezeigt.

7.1 Die thermische Stabilität der $\text{HCl}/\text{CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$ -Systeme

Um das Adsorptionsverhalten von HCl auf den reduzierten $\text{CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberflächen zu untersuchen, wurde sich auf die Reduktionsgrade der Ceroxidschicht beschränkt, welche geordnete Rekonstruktionen besitzen und mittels LEED experimentell nachgewiesen werden können. Eine Übersicht über die in der vorliegenden Arbeit präparierten Rekonstruktionen und deren Ce^{4+} -Konzentrationen ist in Kapitel 5.3.2 in Abb. 5.22 und Abb. 5.23 dargestellt. Folgende Rekonstruktionen der $\text{CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche wurden in diesem Kapitel verwendet: $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})\text{R}19,1^\circ$ mit $59 \pm 1 \%$ Ce^{4+} , (3×3) mit $42 \pm 2 \%$ Ce^{4+} und (4×4) mit $21 \pm 3 \%$ Ce^{4+} . Die rekonstruierten Oberflächen konnten sowohl in der XPS- als auch in der TDS-Kammer präpariert werden und boten daher eine sehr gute Möglichkeit, verschieden stark reduzierte $\text{CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$ -Proben sowohl mittels XPS, als auch TDS und LEED zu charakterisieren.

Zuerst wurde die HCl-Adsorption auf die reduzierten $\text{CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberflächen untersucht. Die einzelnen $\text{CeO}_x(111)$ -Rekonstruktionen wurden zunächst mittels der in Kapitel 5.3.2 vorgestellten Präparationsroutine ausgehend von einer stöchiometrischen $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche präpariert. Die gewünschte Ce^{4+} -Konzentration wurde solange mittels kleiner Dosen O_2 oder dem erneuten Verdampfen kleiner Mengen Cer in UHV angepasst, jeweils gefolgt von einem Heizschritt auf 1100 K, bis die gewünschte Rekonstruktion im LEED-Bild

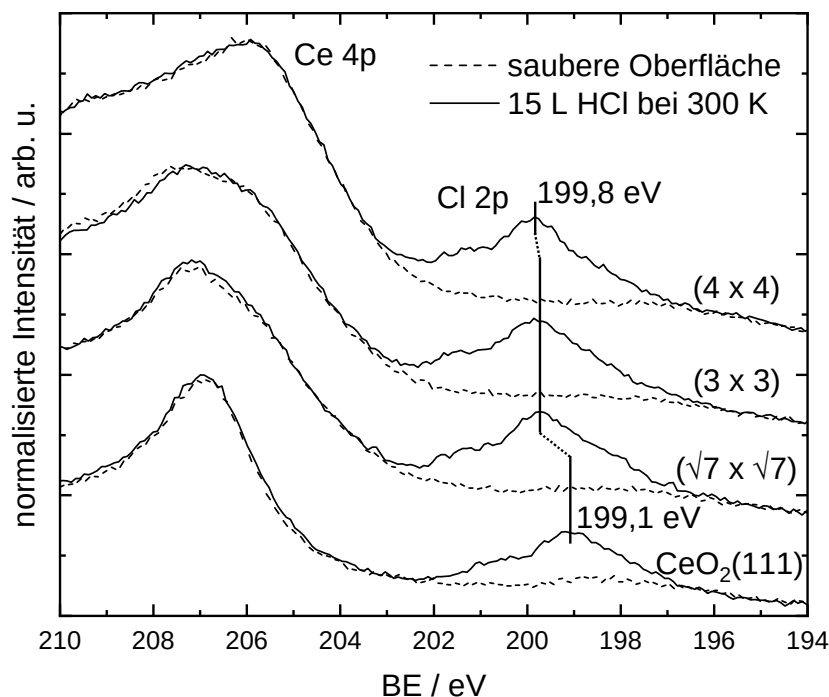


Abb. 7.1 XP-Spektren vor und nach der Dosierung von 15 L HCl bei 300 K auf die unterschiedlich rekonstruierten $\text{CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberflächen. Alle Spektren sind mit einem Offset dargestellt.

erkennbar war. Die Schichtdicken der so präparierten Proben lagen zwischen 12 und 19 ML. Anschließend wurde bei 300 K 15 L HCl dosiert, um eine mit HCl gesättigte Oberfläche zu erhalten.

Eine Übersicht der XP-Spektren im Cl 2p-Bereich für die verschiedenen Rekonstruktionen nach der Dosierung von 15 L HCl bei 300 K ist in Abb. 7.1 dargestellt. Im Vergleich zu der stöchiometrischen $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche verschiebt das Cl 2p-Doublett auf den reduzierten Oberflächen zu höheren Bindungsenergien. Das Maximum des Cl 2p-Doublets für das System HCl/ $\text{CeO}_2(111)$ liegt bei 199,1 eV, bereits bei der $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ -Rekonstruktion ist es um 0,6 eV verschoben und liegt bei 199,7 eV. Bei der (4×4) -Rekonstruktion ist es nochmals um 0,1 eV verschoben und liegt bei 199,8 eV. Eine Verschiebung um 0,1 eV liegt allerdings bereits innerhalb der Messungenauigkeit der XPS-Analytik und ist daher nicht mehr aussagekräftig.

Neben der Adsorption von Cl^* auf eine Ce-ontop-Position ist auf den reduzierten Oberflächen auch eine Cl^* -Adsorption in Sauerstoffleerstellen zu erwarten. Die beiden unterschiedlichen Adsorptionsplätze sollten zu zwei Cl-2p-Doublets bei unterschiedlichen Bindungsenergien führen. In den XP-Spektren ist allerdings nicht zu erkennen, dass nun zwei verschiedene Cl-Spezies vorliegen. Die Auflösung der verwendeten Laborröntgenquelle ist allerdings nicht ausreichend, um dies eindeutig zu entscheiden. Eine Verschiebung des Cl 2p-Doublets zu höheren Bindungsenergien wurde auch von Crihan et al. bei Experimenten mit

dem System $\text{HCl}/\text{RuO}_2(110)$ beobachtet [128]. Ein Wechsel Chlors von einer ontop-Position auf eine Brückensauerstoffvakanz führte zu einer Verschiebung des mittels HRCLS (*high-resolution core-level spectroscopy*) analysierten Cl 2p-Doublets um +1,09 eV. Auf das System $\text{HCl}/\text{CeO}_x(111)$ übertragen entspräche dies dem Wechsel des Adsorptionsplatzes von der quasi Ce_{ot} -Position in eine Sauerstoffvakanz.

Die Fläche des Cl 2p-Peaks ist durch eine Überlagerung mit dem bei höheren Bindungsenergien liegenden Ce 4p-Peak nicht direkt bestimmbar. Zusätzlich ändert der Ce 4p-Bereich durch die gesunkene Ce^{4+} -Konzentration im Vergleich zur stöchiometrischen $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche seine Form. Für eine genaue Integration des Cl 2p-Signals wurde daher jeweils ein der Ce^{4+} -Konzentration entsprechendes, Cl-freies, XP-Spektrum subtrahiert. Die Cl-freien Referenzspektren sind in Abb. 7.1 jeweils gestrichelt dargestellt.

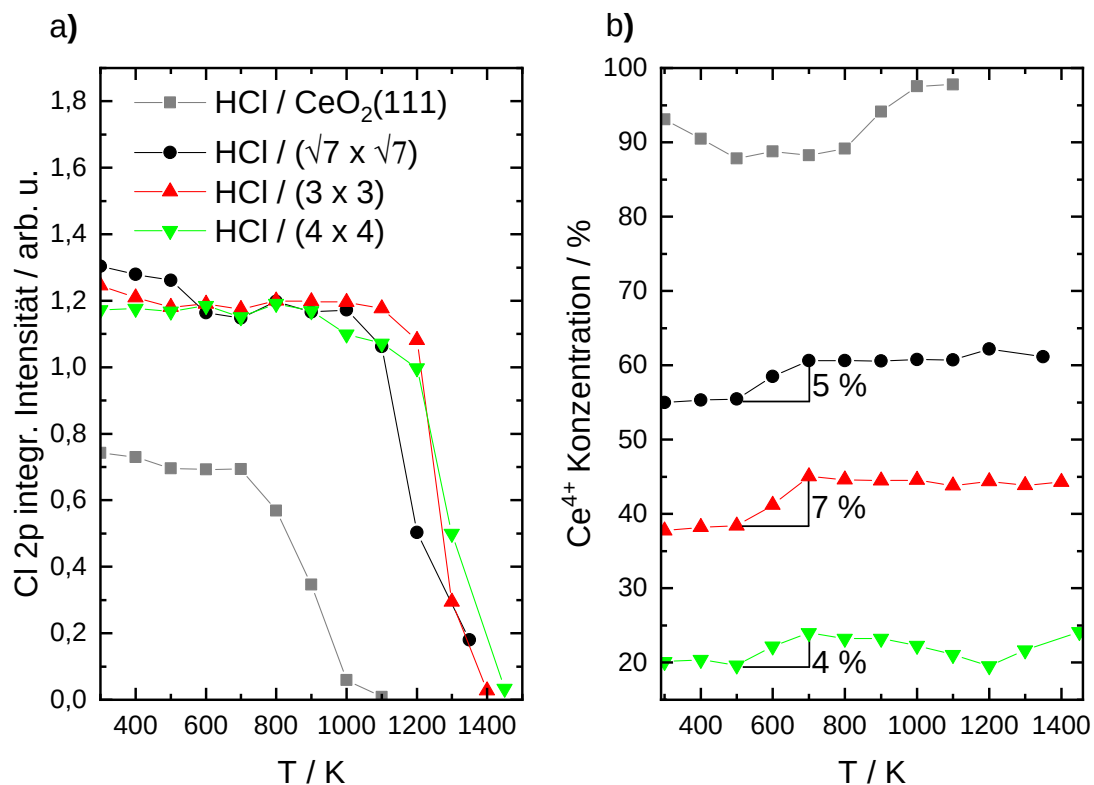


Abb. 7.2 a) Integrierte Cl 2p-Intensität nach dem Heizen der in Abb. 7.1 gezeigten Proben auf die angegebenen Temperaturen in UHV. b) Aus dem Ce 3d-Bereich bestimmte Ce^{4+} -Konzentration.

Im Anschluss erfolgten Experimente zur thermischen Stabilität der Cl-Spezies mittels XPS. Dafür wurden die verschiedenen Proben analog zu den in Abb. 6.11 gezeigten Experimenten schrittweise im UHV auf ansteigende, definierte Temperaturen geheizt und nach sofortigem Abkühlen auf 300 K ein XP-Spektrum aufgenommen. Abb. 7.2a zeigt den Verlauf der Cl 2p-Intensität über den kompletten Temperaturbereich. Auffällig ist zunächst, dass die Cl 2p-Intensität nach der Dosierung von 15 L HCl bei 300 K bei den teilreduzierten Proben deutlich

höher ist, als auf der stöchiometrischen $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche. Ausgehend von der Cl 2p-Intensität der $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche (grau) liegt sie bei den teilreduzierten Oberflächen bei 160-180 %. Es konnte allerdings kein systematischer Unterschied zwischen den verschiedenen Reduktionsgraden gefunden werden. Die Abweichung in der anfänglichen Cl 2p-Intensität bei unterschiedlichen Präparationen der selben Rekonstruktion lag bei etwa 10 %. Ausgehend von einer $\text{CeO}_2(111)-(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ-(\text{Cl} + \text{H})$ -Überstruktur mit einem Bedeckungsgrad von 0,33 wurde für die reduzierten Oberflächen in Abb. 7.2a ein Bedeckungsgrad von 0,53-0,59 ML bestimmt.

Das Cl 2p-Signal der $\text{HCl}/\text{CeO}_2(111)$ -Probe beginnt bereits ab einer Temperatur von 700 K zu sinken, parallel mit der in TDS-Experimenten beobachteten Desorption von HCl. Bei den teilreduzierten Proben bleibt die Cl 2p-Intensität hingegen bis zu deutlich höheren Temperaturen konstant. Lediglich bei der $\text{HCl}/(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ -Probe ist zwischen 500 und 600 K ein Sinken der Cl 2p-Intensität um 8 % zu erkennen. Erst ab 1000 K fängt die Cl 2p-Intensität deutlich an zu sinken, ab 1400-1450 K kann kein Chlor mehr auf den einzelnen Proben detektiert werden. Tendenziell beginnt die Cl 2p-Intensität der $\text{HCl}/(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ -Probe schon bei etwas niedrigeren Temperaturen zu sinken, als bei den anderen beiden Proben.

Die Bestimmung der Ce^{4+} -Konzentration erfolgte aus dem Ce 3d-Bereich. Auch deren in Abb. 7.2b dargestellte Verlauf zeigt Unterschiede zur stöchiometrischen $\text{HCl}/\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche: Bei allen drei teilreduzierten Proben kommt es zwischen 500 und 700 K zu einem Anstieg der Ce^{4+} -Konzentration. Bei der $\text{HCl}/(4 \times 4)$ -Probe fällt er mit 4 % am geringsten aus, bei der $\text{HCl}/(3 \times 3)$ -Probe ist er mit 7 % am größten. Die $\text{HCl}/\text{CeO}_2(111)$ -Probe zeigt in diesem Temperaturbereich keine Änderung der Ce^{4+} -Konzentration. Die Änderungen zwischen 300 und 500 K und zwischen 800 und 1000 K auf der $\text{HCl}/\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche wurden auf Strahlungsschäden durch die Röntgenquelle zurückgeführt (vgl. Abb. 6.7). Sowohl die $\text{HCl}/(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ - als auch die $\text{HCl}/(3 \times 3)$ -Probe zeigt bei Temperaturschritten über 700 K keine Änderung der Ce^{4+} -Konzentration mehr. Bei der $\text{HCl}/(4 \times 4)$ -Probe sinkt die Ce^{4+} -Konzentration zwischen 900 und 1200 K wieder um 4 % und steigt bis 1450 K erneut um diesen Wert. Parallel dazu sinkt auch die Cl 2p-Intensität zwischen 900 und 1200 K um 16 %.

Ebenfalls der O 1s-Bereich zeigt Unterschiede zwischen den teilreduzierten $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ -, (3×3) -, und (4×4) -Rekonstruktionen und der stöchiometrischen $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche hinsichtlich der Wechselwirkung mit HCl. In Abb. 7.3 ist dies exemplarisch anhand der $\text{HCl}/(4 \times 4)$ -Probe und der $\text{HCl}/\text{CeO}_2(111)$ -Probe dargestellt, die anderen Rekonstruktionen verhielten sich analog zur $\text{HCl}/(4 \times 4)$ -Probe. Zunächst ist bei der $\text{HCl}/(4 \times 4)$ -Probe eine Verschiebung des O 1s-Peaks um 0,4 eV im Vergleich zur $\text{HCl}/\text{CeO}_2(111)$ -Probe zu erkennen. Die Verschiebung ist auf die unterschiedlichen Ce^{4+} -Konzentrationen zurückzuführen (vgl. Abb. 5.21). Auffällig ist, dass nach der Dosierung von HCl bei 300 K auf der $\text{HCl}/(4 \times 4)$ -Probe eine Schulter im XP-Spektrum bei etwa 531,7 eV zu erkennen ist, was einer Verschiebung um 2,4 eV relativ zum Gittersauerstoff (529,3 eV) entspricht.

O 1s-Peaks in diesem Bereich werden allgemein OH-Spezies zugeordnet und wurden auch auf $\text{CeO}_x(111)$ -Oberflächen bereits nachgewiesen, während molekulares H_2O bei 534,2 eV liegt [95, 99]. Mullins et al. untersuchten dabei mittels XPS und TDS die Wechselwirkung von H_2O mit $\text{CeO}_x(100)$ und $\text{CeO}_x(111)$ und beobachteten nach der Adsorption von Wasser auf einer

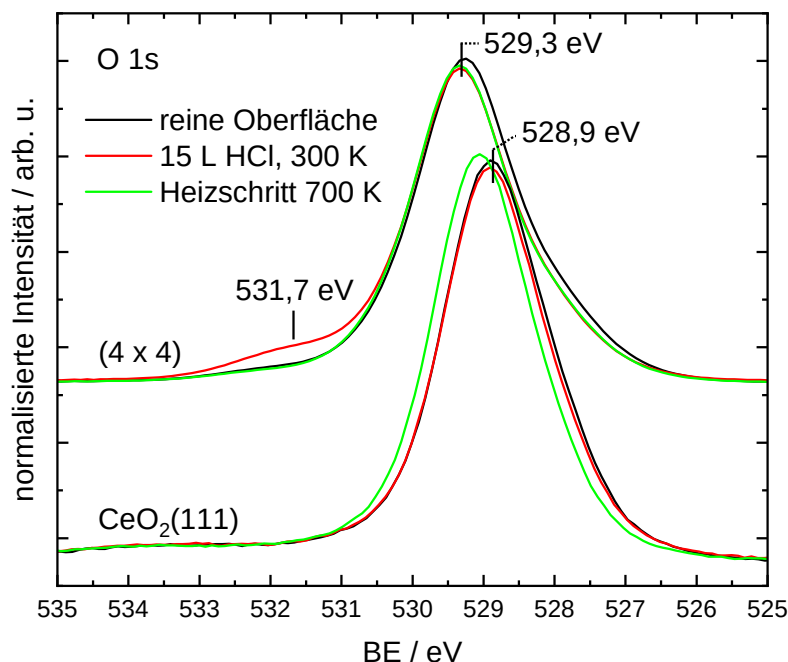


Abb. 7.3 Entwicklung des O 1s-Signals in den XP-Spektren nach der Dosierung von 15 L HCl bei 300 K auf eine $\text{CeO}_x(111)$ -(4 $\times$ 4)-Rekonstruktion (oben) und eine stöchiometrische $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche (unten). Die Spektren beider Proben sind durch ein Offset separiert.

teilreduzierten $\text{CeO}_{1,7}(111)$ -Oberfläche (entspricht einer Ce^{4+} -Konzentration von 40 % und damit einer (3 $\times$ 3)-Rekonstruktion) die Ausbildung einer OH-Spezies bei einer um 2,0 eV relativ zum Gittersauerstoff verschobenen Bindungsenergie. Die OH-Spezies war bis 600 K detektierbar, in den zusätzlich aufgenommenen TD-Spektren wurde im Temperaturbereich zwischen 500 und 700 K die Desorption von H_2 und H_2O beobachtet. Auch in Abb. 7.3 ist zu erkennen, dass nach einem Heizschritt auf 700 K die OH-Spezies wieder verschwunden ist. Das gleiche Verhalten zeigten auch die $\text{HCl}/(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ - und $\text{HCl}/(3 \times 3)$ -Proben.

Die XP-Spektren der O 1s-Region lassen sich verwenden, um daraus den Bedeckungsgrad der OH-Spezies abzuschätzen: Aus der Abschwächung der O 1s-Photoelektronen (vgl. Abb. 5.7) einer HCl-freien Probe lässt sich abschätzen, dass unter den verwendeten Messbedingungen aufsummiert 4,9 ML Sauerstoff detektiert werden (die oberste Lage wird zu 100 % detektiert, die darunterliegende nur noch zu 80 % etc.). Die Fläche der bei 531,7 eV detektierten OH-Spezies wurde durch eine Subtraktion des Spektrums "Heizschritt 700 K" berechnet. Das Verhältnis dieser Fläche zum Gesamtpeak beträgt 0,082. Daraus kann abgeschätzt werden, dass die OH-Spezies einer Bedeckung von etwa 0,4 ML entspricht. Die aus den Cl 2p-XP-Spektren bestimmten Bedeckungsgrade liegen zwischen 0,53-0,59 ML (vgl. Abb. 7.2), was eine gute Übereinstimmung mit den OH-Bedeckungsgraden ergibt. Somit wird pro adsorbiertem HCl-Molekül eine im XP-Spektrum detektierbare OH-Spezies gebildet. Auf der $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche wurde nach der HCl-Dosierung keine OH-Spezies im O 1s-

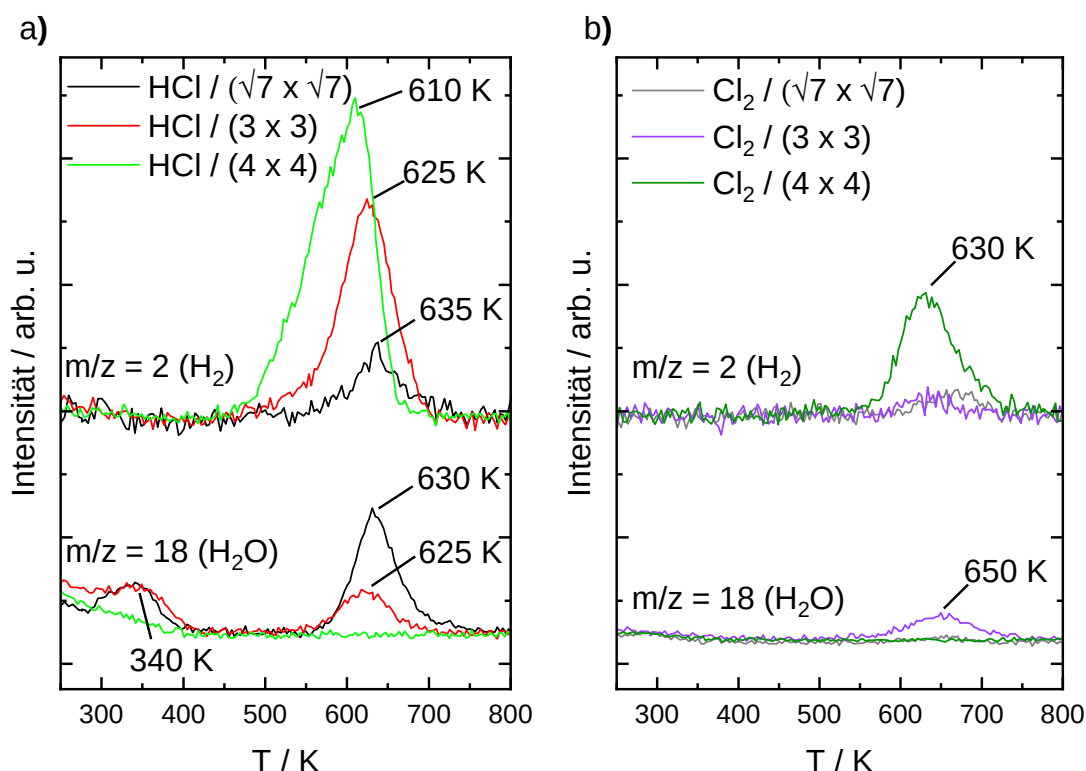


Abb. 7.4 TD-Spektren für H_2 (oben) und H_2O (unten) nach der Dosierung von 30 L HCl (a) bzw. 30 L Cl_2 (b) bei 200 K auf die unterschiedlich reduzierten $\text{CeO}_x(111)$ -Rekonstruktionen. Zur besseren Übersicht wurden die H_2 -TD-Spektren mit einem Offset dargestellt.

Bereich detektiert. Möglicherweise führt die zusätzliche Wasserstoffbrückenbindung zwischen Cl auf der quasi Ce_{ot} -Position und der benachbarten Hydroxylgruppe zu einer Schwächung der H-O-Bindung, sodass die Verschiebung im XP-Spektrum nicht mehr detektierbar ist.

Zusätzlich zu den XPS-Experimenten wurden auch TDS-Experimente durchgeführt. Die Präparation der Proben erfolgte anhand der im oberen Abschnitt beschriebenen Routine. Da an der TDS-Kammer keine XPS-Analytik zur Bestimmung der Ce^{4+} -Konzentration verfügbar war, wurde sich auf die Kontrolle anhand der im LEED-Bild erkennbaren Rekonstruktionen beschränkt.

In Abbildung 7.4a sind die TD-Spektren von H_2 und H_2O nach der Dosierung von 30 L HCl bei 200 K auf den unterschiedlichen Rekonstruktionen gezeigt. Bei allen drei Rekonstruktionen kommt es zur Desorption einer H_2 -Spezies zwischen 500 und 700 K mit variierender Intensität der Desorptionssignale. Von der $\text{HCl}/(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ -Probe desorbiert die geringste Menge an H_2 , das Maximum liegt hier bei 635 K. Bei der etwas stärker reduzierten $\text{HCl}/(3 \times 3)$ -Probe ist die Intensität des H_2 -Desorptionspeaks deutlich höher, das Maximum liegt nun bei 625 K und ist damit gegenüber der $\text{HCl}/(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ -Probe zu leicht niedrigeren Temperaturen verschoben. Bei der am stärksten reduzierten $\text{HCl}/(4 \times 4)$ -Probe steigt die Intensität noch einmal, das Maximum liegt in diesem Fall bei 610 K.

Im H_2O -TD-Spektrum sind zwei Peaks erkennbar, allerdings nur bei den weniger stark redu-

zierten $\text{HCl}/(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ - und $\text{HCl}/(3 \times 3)$ -Probe. Der erste Desorptionspeak liegt zwischen 300 und 400 K mit einem Maximum bei 340 K, der zweite liegt zwischen 550 und 700 K mit einem Maximum bei 650 K für die $\text{HCl}/(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ -Probe und 630 K für die $\text{HCl}/(3 \times 3)$ -Probe. Das entspricht auch der Lage des H_2 -Peaks bei der entsprechenden Probe, die Intensitäten sind allerdings gerade vertauscht: Von der $\text{HCl}/(3 \times 3)$ -Probe desorbiert mehr H_2 , allerdings weniger H_2O , als von der $\text{HCl}/(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ -Probe. Dass bei der $\text{HCl}/(4 \times 4)$ -Probe kein H_2O -Peak beobachtet wurde, lässt sich damit erklären, dass hier kein Gittersauerstoff mehr aus der Oberfläche ausgebaut werden kann. Die (4×4) -Rekonstruktion entspricht einer Ce_2O_3 -Stöchiometrie, bei der die Ce^{3+} -Konzentration bereits bei 100 % liegt. Eine weitere Reduktion durch den Ausbau von Gittersauerstoff in Form einer H_2O -Desorption ist hier nicht mehr möglich.

Neben Experimenten mit HCl wurden an der TDS-Kammer auch Experimente mit Cl_2 , einem der beiden Produkte des Deacon-Prozesses, durchgeführt. Dafür wurden auf die zuvor präparierten $\text{CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$ -Proben 30 L Cl_2 bei 200 K dosiert. Die anschließend aufgenommenen TD-Spektren von H_2 und H_2O sind in Abb. 7.4b dargestellt. Wie in den TD-Spektren zu erkennen, ist nur die Desorption von geringen Mengen an H_2 bzw. H_2O zu beobachten. Am ausgeprägtesten ist der H_2 -Peak auf der $\text{Cl}_2/(4 \times 4)$ -Probe (dunkelgrün) und der H_2O -Peak auf der $\text{Cl}_2/(3 \times 3)$ -Probe (violett). Die Intensitäten der Peaks sind allerdings deutlich kleiner, als die nach der HCl -Dosierung detektierten Intensitäten. Vermutlich stammt der nach der Cl_2 -Dosierung detektierte Wasserstoff auf der Oberfläche von Wasser aus dem Hintergrunddruck oder HCl , welches sich durch eine Reaktion von Cl_2 mit H_2O an den Kammerwänden gebildet hat.

Die ebenfalls aufgenommenen HCl -TD-Spektren sowohl nach der Dosierung von HCl , als auch Cl_2 sind in Abb. 7.5 dargestellt. Auch die Desorption von Cl_2 wurde anhand des MS-Signals bei $m/z = 36$ (H^{35}Cl) detektiert, obwohl prinzipiell kein Wasserstoff auf der Probe vorhanden ist, der zu einer HCl -Desorption führen könnte. Dass die HCl -Bildung erst nach der Cl -Desorption von der Probe stattfindet, und somit unabhängig von der Desorption von HCl und Cl_2 in beiden Fällen HCl detektiert wird, wird im Anhang in Kapitel 10.2 anhand der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ\text{-Cl}$ -Überstruktur auf $\text{Ru}(0001)$ gezeigt.

Im Vergleich zur Desorption von HCl von der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche, bei der HCl über einen weiten Temperaturbereich zwischen 800 und 1150 K desorbiert, beginnt die Desorption auf den reduzierten Ceroxidoberflächen erst bei deutlich höheren Temperaturen (ab etwa 1000 K). Dabei lässt sich eine Parallele zwischen dem Grad der Reduktion und der Lage des Maximums des HCl -Desorptionspeaks ziehen. Bei der am wenigsten reduzierten $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ -Rekonstruktion liegt das Desorptionsmaximum mit 1175 K am niedrigsten (schwarz), danach folgt die (3×3) -Rekonstruktion mit einem Maximum bei 1280 K (rot) und letztendlich die (4×4) -Rekonstruktion mit einem Maximum bei 1320 K (grün).

Auch die TD-Spektren nach der Dosierung von Cl_2 zeigen Desorptionspeaks bei den gleichen Temperaturen, lediglich die Intensität variiert leicht zwischen den Experimenten. Da in diesem Fall zwangsweise Chlor, und nicht HCl , von der Oberfläche desorbiert, lässt sich im Umkehrschluss sagen, dass auch nach der HCl -Dosierung Chlor von der Oberfläche desorbiert. Dafür spricht auch, dass zwischen 500 und 700 K die Desorption von H_2 und H_2O detektiert wurde (vgl. Abb. 7.4), gleichzeitig verschwindet bei diesen Temperaturen die OH -Spezies im

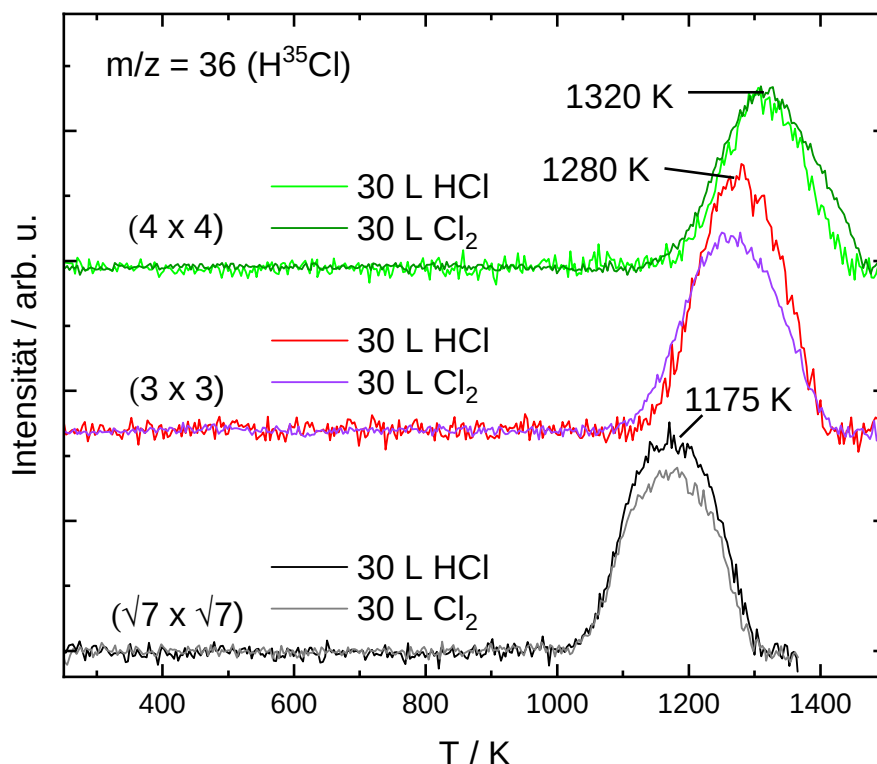


Abb. 7.5 TD-Spektren $m/z = 36$ (H^{35}Cl) nach der Dosierung von 30 L HCl bzw. 30 L Cl_2 bei 200 K auf die unterschiedlich reduzierten $\text{CeO}_x(111)$ -Rekonstruktionen. Zur besseren Übersicht wurden TD-Spektren der unterschiedlichen Rekonstruktionen mit einem Offset dargestellt.

O 1s-XP-Spektrum (vgl. Abb. 7.3). Demnach ist anzunehmen, dass der komplette Wasserstoff in diesem Temperaturbereich entweder in Form von H_2 oder H_2O von der Oberfläche desorbiert, sodass nur noch Chlor auf der Probe zurückbleibt. Bei keinem TD-Experiment wurde im Temperaturbereich zwischen 500 und 700 K ein HCl-Peak detektiert, wodurch eine Desorption von HCl in diesem Temperaturbereich unter UHV-Bedingungen ausgeschlossen werden kann.

Die Desorption von H_2 und H_2O nach der Dosierung von H_2O auf die unterschiedlich rekonstruierten $\text{CeO}_x(111)$ -Oberflächen wurde von Dvorak et al. untersucht [89]. Die Ergebnisse decken sich größtenteils mit denen in der vorliegenden Arbeit nach der Dosierung von HCl: Der Anteil an desorbierendem H_2 ist abhängig vom Grad der Reduktion und damit der Anzahl der Sauerstoffvakanz. Im Fall der $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ -Rekonstruktion, welche über vergleichsweise wenig Sauerstoffvakanz verfügt, kommt es präferentiell zu einer Desorption von H_2O . Bei einer (4×4) -Rekonstruktion, die das Maximum an verfügbaren Sauerstoffvakanz darstellt, desorbiert Wasserstoff ausschließlich als H_2 von der Oberfläche. Ein Unterschied zu den Ergebnissen von Dvorak et al. kann allerdings bei der (3×3) -Rekonstruktion ausgemacht werden. Hier wurde nach der Dosierung von H_2O fast ausschließlich H_2O als Desorptionsprodukt detektiert, während nach der Dosierung von HCl bereits ein intensives H_2 Desorptionssignal

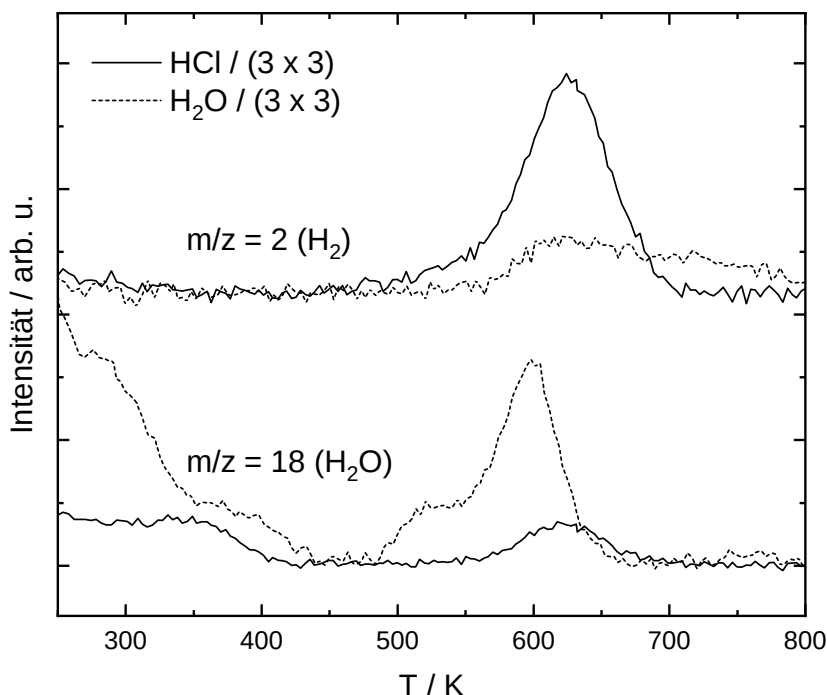


Abb. 7.6 TD-Spektren für H_2 (oben) und H_2O (unten) nach der Dosierung von 30 L HCl bei 200 K bzw. 3 L H_2O bei 150 K auf die (3×3) rekonstruierte $\text{CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche. Zur besseren Übersicht wurden die H_2 -TD-Spektren mit einem Offset dargestellt.

detektiert wurde.

Da TD-Spektren von unterschiedlichen Massenspektrometern aufgrund der variierenden Sensitivität für einzelne Gase nicht direkt miteinander vergleichbar sind, wurden zur Kontrolle Experimente mit H_2O analog zu Dvorak et al. durchgeführt. Dafür wurde auf eine (3×3) -rekonstruierte $\text{CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche 3 L H_2O bei 150 K dosiert. Die anschließend aufgenommenen TD-Spektren sind in Abb. 7.6 dargestellt und stimmen mit denen von Dvorak et al. überein: Nur ein geringer Anteil an Wasserstoff desorbiert als H_2 , der Großteil desorbiert zwischen 500 und 650 K in Form von H_2O . Im Unterschied dazu desorbiert nach der HCl -Dosierung ein Großteil als H_2 . Das Desorptionssignal von H_2O unterhalb von 400 K wird der Desorption von molekularem H_2O zugeordnet, welches nicht erst rekombinieren muss, sondern bereits als H_2O -Spezies auf der Oberfläche vorliegt [89, 95].

Diskussion

Aus den in diesem Kapitel dargestellten kombinierten XPS- und TDS-Experimenten lässt sich schließen, dass die reduzierten $\text{CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberflächen deutlich anders mit HCl wechselwirken, als die vollständig oxidierte $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche. Dies lässt sich an mehreren Punkten festmachen: Zunächst kommt es auf den reduzierten Ceroxid-Oberflächen

zur Desorption von H_2 und H_2O (vgl. Abb. 7.4), was auf der $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche nicht beobachtet wurde. Beide Spezies desorbieren größtenteils in einem Temperaturbereich zwischen 500 und 700 K. Eine Desorption von H_2 und H_2O wurde auch für das System $\text{H}_2\text{O}/\text{CeO}_x(111)$ beobachtet [89, 95]. Ein weiterer Unterschied liegt in der Lage des Cl 2p-Signals im XP-Spektrum. Auf den reduzierten $\text{CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberflächen ist die Lage des Cl 2p-Doublets um 0,7 eV zu höheren Bindungsenergien verschoben im Vergleich zur $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche. Die Verschiebung spricht für einen Wechsel des Cl-Adsorptionsplatzes von einer quasi- Ce_{ot} -Position auf der $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche hin zu einer höher koordinierten Sauerstoffleerstelle auf den $\text{CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberflächen [128]. Die Unterschiede zwischen den Systemen $\text{HCl}/\text{CeO}_2(111)$ und $\text{HCl}/\text{CeO}_x(111)$ sind schematisch in Abb. 7.7 dargestellt.

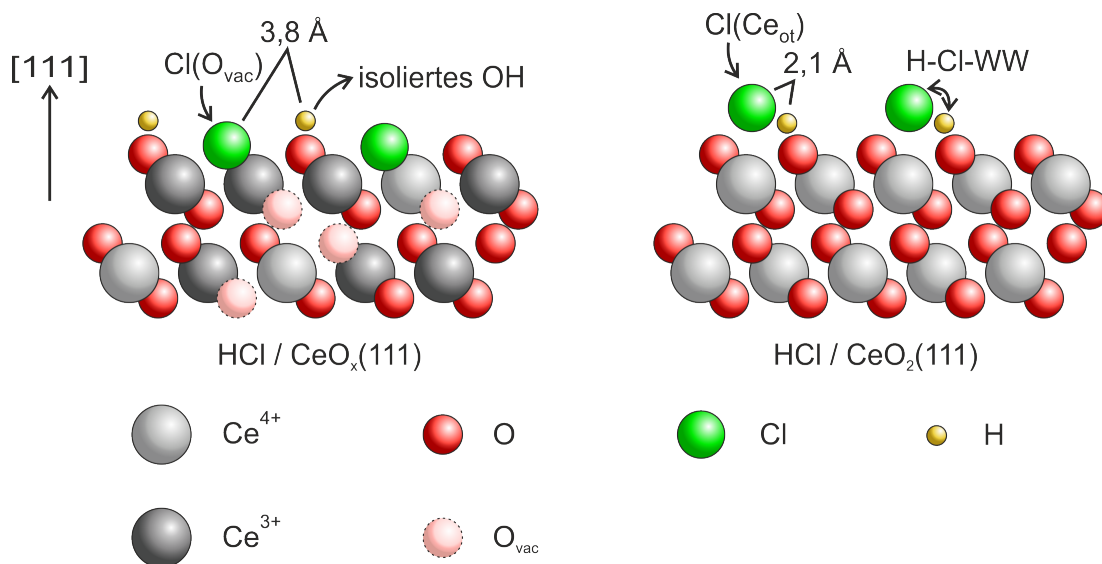


Abb. 7.7 Schematische Darstellung der Adsorption von HCl auf $\text{CeO}_x(111)$ (links) und auf $\text{CeO}_2(111)$ (rechts), Seitenansicht. links: Cl adsorbiert in eine Sauerstoffvakanz, die ebenfalls gebildete OH-Gruppe zeigt keine Wechselwirkung mit dem Chlor. rechts: Cl adsorbiert auf einer quasi Ce_{ot} -Position, es kommt durch die Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung zu einer Wechselwirkung mit der benachbarten OH-Gruppe.

Chlor bindet laut DFT+U-Rechnungen deutlich stärker in Sauerstoffvakanz ($\text{Cl}(\text{O}_{\text{vac}})$), als auf einer Ce_{ot} -Position. Daher ist wahrscheinlich, dass eine Adsorption auch präferentiell dort stattfindet, soweit Sauerstoffvakanz verfügbar sind. Amrute et al. berechneten mittels DFT+U eine Adsorptionsenergie von -2,84 eV für die dissoziative Adsorption von HCl in eine Sauerstoffvakanz für eine (2×2) -Symmetrie [11]. DFT+U-Rechnungen von P. Lustemberg für die experimentell beobachtete und in Kapitel 7.2 beschriebene $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Überstruktur ergaben eine davon nur leicht abweichende Adsorptionsenergie von -2,70 eV. Chlor adsorbiert dabei in eine Sauerstoffvakanz, das Proton wird auf einen benachbarten Sauerstoff der obersten Lage des Trilayers übertragen und bildet eine Hydroxylgruppe. Durch die räumliche Trennung zwischen $\text{Cl}(\text{O}_{\text{vac}})$ und H^* von 3,8 Å kommt es allerdings zu keiner Wechselwirkung

untereinander. Im Vergleich dazu adsorbiert HCl auf einer $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche nur mit einer Adsorptionsenergie von $-1,15 \text{ eV}$ (vgl. Abb. 6.12). Die benachbarte OH -Gruppe wechselwirkt über eine Wasserstoffbrückenbindung mit dem $\text{Cl}(\text{Ce}_{\text{ot}})$ und stabilisiert dieses dadurch um $0,38 \text{ eV}$ [111].

Zwischen den XPS- und TDS-Experimenten konnte eine sehr gute Übereinstimmung gefunden werden. Das in den TD-Spektren zwischen 500 und 700 K desorbierende H_2 und H_2O wird in den $\text{O } 1\text{s}$ -XP-Spektren als Schulter bei einer Bindungsenergie von $531,7 \text{ eV}$ detektiert, welche in Übereinstimmung mit den TD-Spektren zwischen 500 und 700 K verschwindet. Die Desorption von Chlor ist laut den TD-Spektren abhängig vom Grad der Reduktion, tendenziell desorbiert Chlor bei stärkerem Reduktionsgrad bei einer höheren Temperatur. Der Beginn der Desorption liegt bei der $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ -Rekonstruktion übereinstimmend bei etwa 1100 K , bei den stärker reduzierten (3×3) - und (4×4) -Rekonstruktionen bei etwa 1200 K .

Durch Ionisationseffekte am Massenspektrometer konnte in den TD-Spektren nicht zwischen einer Desorption von HCl und Cl_2 unterschieden werden. Da in den $m/z = 36$ TD-Spektren kein Unterschied zwischen einer mit HCl und einer mit Cl_2 gesättigten Oberfläche beobachtet werden konnte, ist davon auszugehen, dass in beiden Fällen Chlor desorbiert. Für die Chlordesorption ist sowohl eine molekulare als auch atomare Desorption denkbar. Der Unterschied wurde bereits für andere, allerdings metallische, Systeme diskutiert [129, 130]. Thermodynamisch ist entscheidend, ob die Cl-Cl Bindungsenergie - $E_{\text{b}}(\text{Cl-Cl})$ - mit 234 kJ/mol größer ist als die Bindungsenergie von Chlor in einer Sauerstoffvakanz, $E_{\text{b}}(\text{Cl}(\text{O}_{\text{vac}}))$ [131]. Mittels DFT wurde für atomares Chlor in einer Sauerstoffvakanz eine Bindungsenergie von 248 kJ/mol berechnet, was 14 kJ/mol oberhalb der Cl-Cl -Bindungsenergie liegt. Damit wird die benötigte Energie für den Bindungsbruch eines zweiten Chloratoms nicht vom Energiegewinn durch die Ausbildung einer Cl-Cl -Bindung kompensiert und eine atomare Desorption ist wahrscheinlicher als eine molekulare. Ein weiteres Argument gegen die molekulare Desorption ist, dass sich dafür zwei Cl^* -Spezies in direkter Nachbarschaft befinden müssen, wofür eine niedrige Diffusionsbarriere notwendig ist. Die Diffusion bzw. Aktivierung von $\text{Cl}(\text{O}_{\text{vac}})$ ist mit $2,15 \text{ eV}$ allerdings ein stark aktivierter Prozess [11]. Da die Desorptionstemperatur (und damit die Bindungsenergie) der Chlorspezies in den Experimenten stark abhängig von der Ce^{4+} -Konzentration war, sollte eine molekulare Desorption besonders bei hohen Ce^{4+} -Konzentrationen allerdings nicht komplett ausgeschlossen werden.

Zusammengefasst wurde die Adsorption und Stabilität von HCl auf unterschiedlich stark reduzierten $\text{CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberflächen mittels XPS und TDS charakterisiert. Im Vergleich zur stöchiometrischen $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche ist der mittels XPS bestimmte Bedeckungsgrad von HCl auf den reduzierten $\text{CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberflächen um etwa den Faktor $1,7$ höher. Zusammen mit einer Verschiebung des $\text{Cl } 2\text{p}$ -Doubletts im XP-Spektrum um $0,7 \text{ eV}$ wurde das auf einen Wechsel des Cl^* -Adsorptionsplatzes von Ce_{ot} auf der $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche nach O_{vac} auf den $\text{CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberflächen zurückgeführt. Somit konnte erstmalig gezeigt werden, dass ein Wechsel des Cl -Adsorptionsplatzes von Ce_{ot} nach O_{vac} stattfindet, sobald Sauerstoffleerstellen auf der Oberfläche vorhanden sind. Statt der Desorption von HCl auf der $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche desorbieren auf den reduzier-

ten $\text{CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberflächen H_2 und H_2O zwischen 500-700 K sowie molekulares oder atomares Chlor zwischen 1100 und 1400 K. Sowohl das $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Verhältnis, als auch der Temperaturbereich, in dem Chlor desorbiert, zeigt eine Abhängigkeit vom Reduktionsgrad der Ceroxidschicht: Bei der schwach reduzierten ($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$)-Probe desorbiert fast ausschließlich H_2O und kaum H_2 von der Oberfläche. Chlor desorbiert zwischen 1000 und 1300 K. Bei der stark reduzierten (4×4)-Probe desorbiert ausschließlich H_2 , die Desorption von Chlor erfolgt zwischen 1200 und 1450 K. Zusätzlich zu den TD-Spektren von H_2 und H_2O wurde auch in den O 1s-XP-Spektren eine OH-Spezies detektiert. Diese verschwindet im gleichen Temperaturbereich (500-700 K), in dem auch die Desorption von H_2 und H_2O beobachtet wird. Der Bedeckungsgrad dieser OH-Spezies wurde auf 0,4 ML geschätzt, was einer guten Übereinstimmung mit dem Cl-Bedeckungsgrad (0,53-0,59 ML) entspricht.

Nach der Desorption von H_2 und H_2O ist lediglich noch Cl auf der Oberfläche adsorbiert. Die Lage des Chlor-Desorptionspeaks nach der HCl-Dosierung ist identisch mit dem nach einer Dosierung von Cl_2 (vgl. Abb. 7.5). Daraus wurde geschlossen, dass in beiden Fällen die selbe Adsorbatstruktur vorliegt, nämlich Cl in Sauerstoffleerstellen.

7.2 Die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Überstruktur im System HCl/ und $\text{Cl}_2/\text{CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$

Wie auch auf der stöchiometrischen $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche wurde auch bei den reduzierten Proben mit unterschiedlichen $\text{CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$ -Rekonstruktionen nach geordneten Überstrukturen nach der HCl-Dosierung gesucht, in diesem Fall ebenfalls nach der Dosierung von Cl_2 . Zu diesem Zweck wurden $\text{CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$ -Proben mit den Rekonstruktionen ($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$) $\text{R}19,1^\circ$, (3×3) und (4×4) gemäß der in Kapitel 5.3.2 beschriebenen Vorgehensweise präpariert.

Die Ergebnisse nach der HCl-Dosierung sind in Abb. 7.8 dargestellt. Die linke Spalte zeigt das LEED-Bild der verschiedenen $\text{CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$ -Rekonstruktionen. Die zweite Spalte zeigt das LEED-Bild nach der Dosierung von 30 L HCl bei 300 K. Die beiden folgenden Spalten zeigen die LEED-Bilder nach Heizschritten (flash) auf 400 K und 1100 K. Bei den in Abb. 7.8 gezeigten reduzierten Oberflächen ist zunächst erkennbar, dass die Intensität aller Reflexe nach der Dosierung von HCl deutlich abgenommen hat. Die durch die Rekonstruktion hervorgerufenen Reflexe sind verschwunden. Bei allen drei Proben bildet sich eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Überstruktur aus (im Folgenden stellenweise abgekürzt als $\sqrt{3}$ -Überstruktur), die Intensität der Überstrukturreflexe ist allerdings sehr schwach und nimmt in der Reihenfolge $\text{HCl}/(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) \rightarrow \text{HCl}/(3 \times 3) \rightarrow \text{HCl}/(4 \times 4)$ ab. Die Reflexe der $\sqrt{3}$ -Überstruktur auf der stöchiometrischen $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche hatten bereits bei 300 K eine hohe Intensität (vgl. Abb. 6.1), die mit höherer Temperatur nicht weiter zunahm.

Anschließend wurde die Temperaturabhängigkeit der $\sqrt{3}$ -Überstruktur auf den reduzierten Proben untersucht. Zu diesem Zweck wurden die Proben in UHV schrittweise auf verschiedene Temperaturen geheizt, nach erfolgtem Abkühlen auf 200 K wurden erneut LEED-Bilder aufgenommen. Bei allen Proben nahm hin zu höheren Temperaturen sowohl die Intensität der Hauptgitterreflexe, als auch die der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Überstrukturreflexe zu, wie auf den Bildern nach

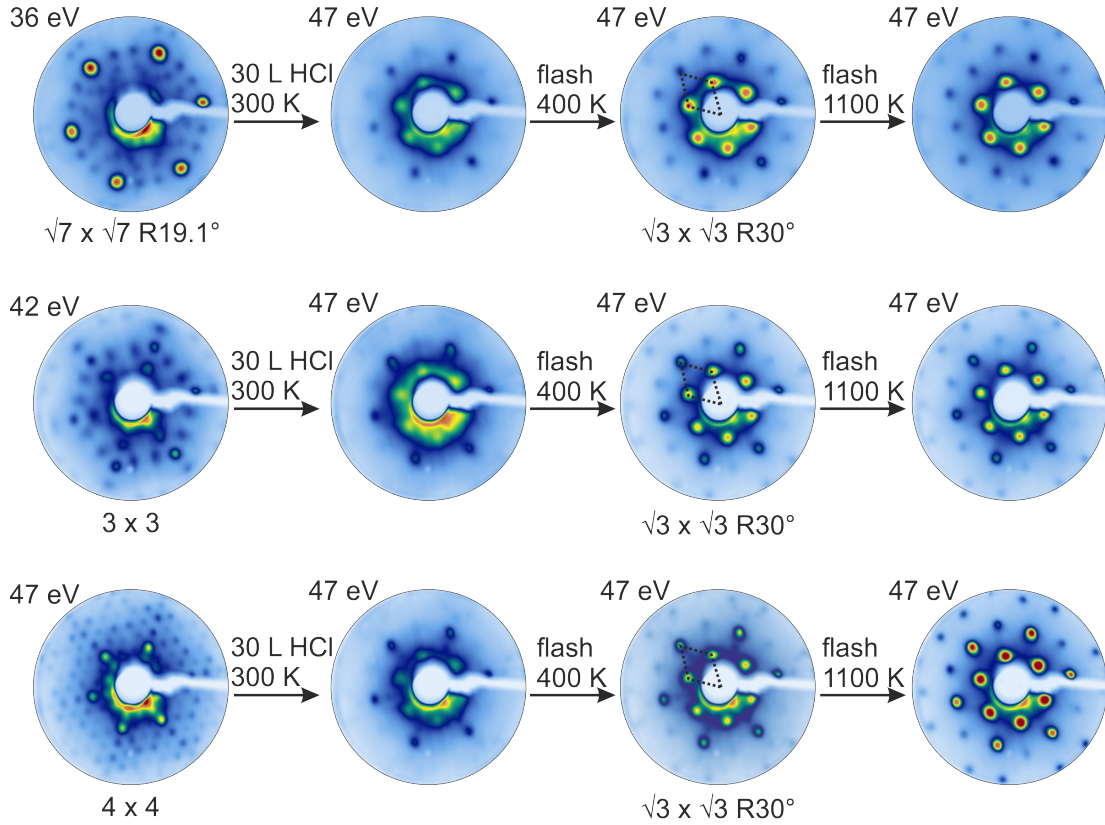


Abb. 7.8 LEED-Bilder ausgehend von den drei reduzierten CeO_x -Rekonstruktionen. Eine Dosierung von 30 L HCl führt zunächst zum Verschwinden der Überstrukturreflexe, dabei erscheinen auf allen Proben schwache Reflexe einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur (gestrichelte Einheitszelle), die mit steigender Temperatur an Intensität gewinnen.

einem kurzen Heizschritt (flash) auf 400 K erkennbar ist. Heizschritte zu noch höheren Temperaturen führten einzig bei der $\text{HCl}/(4 \times 4)$ -Probe zu schärferen Reflexen, die $\text{HCl}/(3 \times 3)$ -Probe zeigte bis 1100 K ein unverändertes LEED-Bild, bei noch höheren Temperaturen begannen die Überstrukturreflexe zu verschwinden. Die $\text{HCl}/(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ -Probe zeigte dieses Verhalten bereits ab 1000 K, passend zu der in Abb. 7.5 gezeigten TD-Spektren der Chlor-Desorption ab 1000 K.

In den TDS-Experimenten wurde eine Korrelation zwischen der Chlordesorption nach der HCl- bzw. Cl_2 -Dosierung gefunden: In beiden Fällen lag das Maximum des Desorptionspeaks bei der gleichen Temperatur. Auch nach der Dosierung von Cl_2 und einem Heizschritt auf 900 K (für eine $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ -Probe) bzw. 1000 K (für eine (3×3) - und (4×4) -Probe) wurde bei allen drei Proben im LEED-Bild eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ beobachtet, in Abb. 7.9 ist dies am Beispiel einer (4×4) -Probe gezeigt. a) zeigt das LEED-Bild der (4×4) -Probe, b) das LEED-Bild der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur nach einer Dosierung von 30 L Cl_2 bei 150 K gefolgt von einem Heizschritt auf 1000 K. Der Temperaturschritt wurde dabei so gewählt, dass er unterhalb der Desorptionstemperatur von Chlor liegt (vgl. Abb. 7.5). c) zeigt das LEED-Bild nach einem Heizschritt auf 1500 K, der sowohl laut der XPS- als auch TDS-Experimente zur vollständigen Desorption von Chlor führte (vgl. Abb. 7.2 und 7.5). Nach der Desorption von Chlor sind wieder die Reflexe der (4×4) -Rekonstruktion zu erkennen. Dies zeigt, dass die Oberflä-

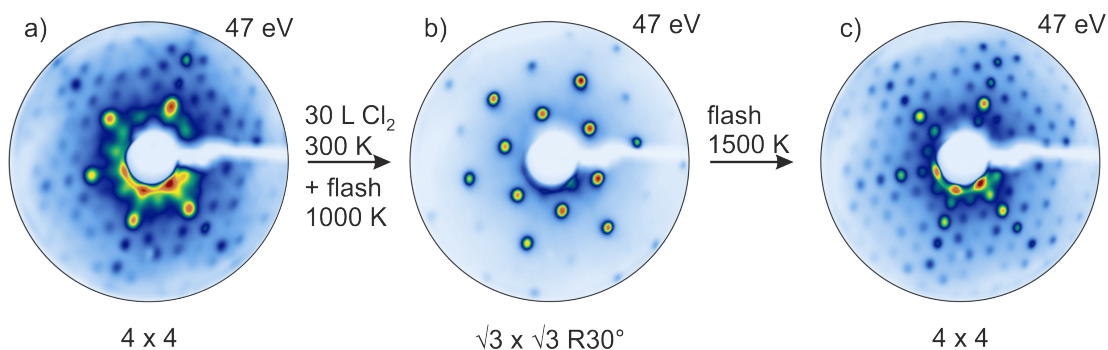


Abb. 7.9 a) LEED-Bild einer sauberen (4×4) -Probe, b) nach anschließender Dosierung von 30 L Cl_2 bei 150 K und einem Heizschritt auf 1000 K und c) nach einem Heizschritt auf 1500 K.

che wieder in ihren ursprünglichen Zustand zurückgekehrt ist, inklusive der Anordnung der Sauerstoffleerstellen. Bei allen untersuchten Proben waren sowohl im Fall von einer HCl-, als auch Cl_2 -Dosierung nach einem Heizschritt auf 1500 K wieder die Reflexe der sauberen $\text{CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche sichtbar.

Zum Vergleich der unterschiedlichen Oberflächen wurden von allen Proben nach der HCl- bzw. Cl_2 -Dosierung und einem Heizschritt auf 900 K ($(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ -Probe) bzw. 1000 K ((3×3) - und (4×4) -Probe) LEED-I(V)-Kurven der Überstrukturreflexe aufgenommen (Abb. 7.10). Da die $\sqrt{3}$ -Überstruktur unterschiedlich gut ausgebildet wurde, variieren die auswertbaren Energiebereiche zwischen den einzelnen Proben. Am geringsten war die $\sqrt{3}$ -Überstruktur auf den $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ -Proben ausgebildet, auf den (3×3) - und (4×4) -Proben war die Ordnung vergleichbar gut.

Bereits durch bloßes betrachten der I(V)-Kurven ist erkennbar, dass es eine sehr große Übereinstimmung zwischen den I(V)-Kurven der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Überstrukturen nach der Dosierung von HCl (rot) bzw. Cl_2 (grün) gibt. Des Weiteren gleichen sich auch die I(V)-Kurven innerhalb der Gruppe der reduzierten $\text{CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberflächen stark. So gleicht z.B. die I(V)-Kurve des $(2/3, 2/3)$ -Reflexes der HCl/ (3×3) -Probe stark der I(V)-Kurve des gleichen Reflexes auf der HCl/ (4×4) -Probe. Im Gegensatz dazu ist die Übereinstimmung der I(V)-Kurven der reduzierten Proben mit der $\sqrt{3}$ -Überstruktur auf der stöchiometrischen $\text{CeO}_2(111)\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche weniger stark ausgeprägt.

Die I(V)-Kurven wurden im Anschluss qualitativ miteinander verglichen, indem jeweils der R_P -Faktor von zwei unterschiedlichen I(V)-Kurven des selben Überstrukturreflexes berechnet wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7.1 folgendermaßen zusammengefasst:

- In a) wurden die I(V)-Kurven der $\sqrt{3}$ -Überstrukturreflexe der stöchiometrischen HCl/ $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche mit denen der reduzierten HCl/ $\text{CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberflächen verglichen.
- In b) erfolgte der Vergleich innerhalb der reduzierten HCl/ $\text{CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberflächen.
- In c) erfolgte der Vergleich innerhalb der Cl_2 -induzierten, reduzierten $\text{Cl}_2/\text{CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberflächen.

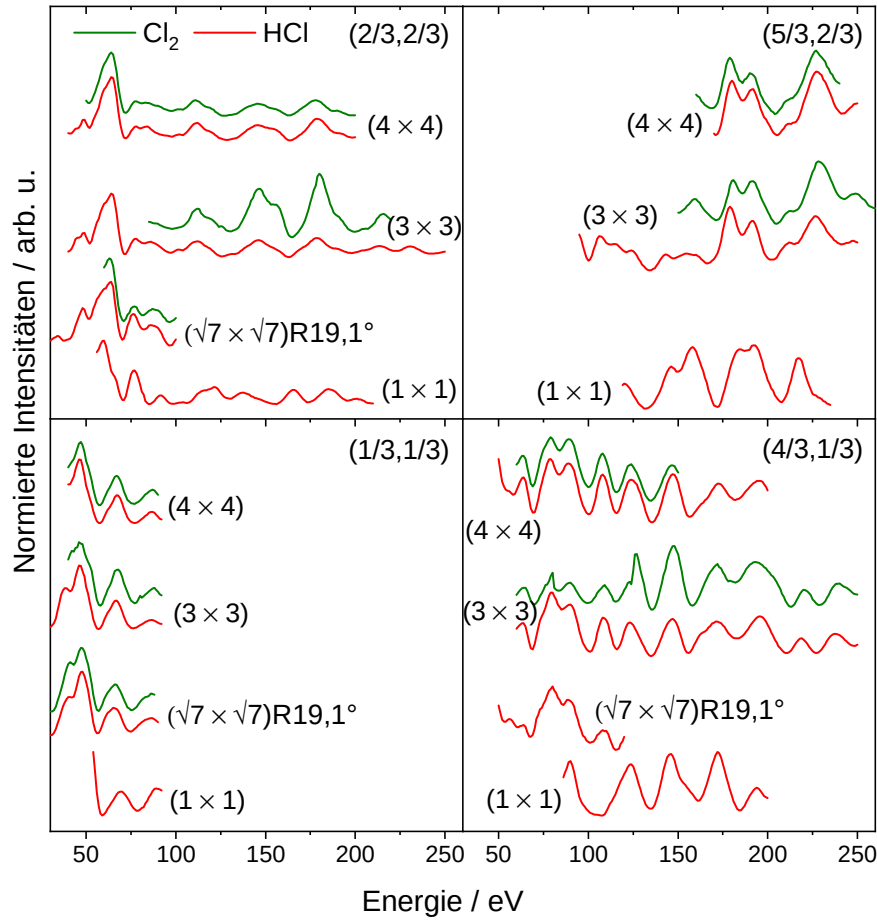


Abb. 7.10 LEED-I(V)-Kurven der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur auf den unterschiedlich stark reduzierten $\text{CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$ - bzw. $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberflächen induziert durch HCl Dosierung (rot) bzw. Cl_2 (grün) und einem Heizschritt auf 900-1000 K, aufgenommen bei 200 K.

- In d) wurden schließlich die I(V)-Kurven der HCl -induzierten Überstruktur mit denen der Cl_2 -induzierten Überstruktur verglichen, jeweils mit der gleichen Rekonstruktion der $\text{CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche als Substrat.

Bei der farblichen Kategorisierung anhand des R_P -Faktors wurde sich an der üblichen Beurteilung orientiert: Bis 0,2 wird generell von einer sehr guten Übereinstimmung ausgegangen, bis 0,4 noch von einer mäßigen bis guten. Bei Werten größer als 0,4 liegt nur noch eine schlechte und über 0,6 gar keine Übereinstimmung vor. Die Interpretation der R_P -Faktoren erfolgt gemäß den Überlegungen zu *LEED fingerprinting* (vgl. Kapitel 2.2) nach einem Übersichtsartikel von Over et al. [40]. Ein Vergleich der $\sqrt{3}$ -Überstruktur auf der vollständig oxidierten $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche mit den drei reduzierten $\text{CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberflächen in Tabelle 7.1a zeigt zunächst nur eine schlechte Übereinstimmung. Der R_P -Faktor liegt in allen Fällen oberhalb von 0,6. Dies erlaubt die Annahme, dass sich die Koordinationsgeometrie des Cl -Adsorbats auf der stöchiometrischen $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche deutlich von der Koordinationsgeometrie auf den reduzierten $\text{CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberflächen unterscheidet. Im Vergleich dazu liegt der R_P -Faktor bei einem Vergleich der $\sqrt{3}$ -Überstruktur innerhalb

Tabelle 7.1 Vergleich der LEED-I(V)-Kurven der Überstruktureffekte der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Überstrukturen anhand des R_P -Faktors. Der Vergleich erfolgt jeweils zwischen den Proben in den zwei linken Spalten. Farbkodierung: $R_P \leq 0,20$, $R_P \leq 0,40$, $R_P \leq 0,60$, $R_P \leq 0,80$, $R_P > 0,80$

(a) Vergleich der HCl-induzierten $\sqrt{3}$ -Überstruktur auf der stöchiometrischen $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche mit der auf den reduzierten $\text{CeO}_x(111)$ -Oberflächen.

HCl-induziert		(1/3, 1/3)	(2/3, 2/3)	(4/3, 1/3)	(5/3, 2/3)	Gesamt
(1×1)	$(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$	0,72	0,56	0,71	–	0,66
(1×1)	(3×3)	0,44	0,95	0,43	0,74	0,71
(1×1)	(4×4)	0,32	0,96	0,47	0,66	0,68

(b) Vergleich der HCl-induzierten $\sqrt{3}$ -Überstruktur innerhalb der reduzierten $\text{CeO}_x(111)$ -Oberflächen.

HCl-induziert		(1/3, 1/3)	(2/3, 2/3)	(4/3, 1/3)	(5/3, 2/3)	Gesamt
$(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$	(3×3)	0,19	0,21	0,14	–	0,18
$(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$	(4×4)	0,25	0,37	0,30	–	0,31
(3×3)	(4×4)	0,08	0,11	0,09	0,19	0,11

(c) Vergleich der Cl_2 -induzierten $\sqrt{3}$ -Überstruktur innerhalb der reduzierten $\text{CeO}_x(111)$ -Oberflächen.

Cl_2 -induziert		(1/3, 1/3)	(2/3, 2/3)	(4/3, 1/3)	(5/3, 2/3)	Gesamt
$(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$	(3×3)	0,29	0,55	–	–	0,35
$(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$	(4×4)	0,15	0,41	–	–	0,25
(3×3)	(4×4)	0,14	0,20	0,19	0,20	0,19

(d) Vergleich der HCl-induzierten $\sqrt{3}$ -Überstruktur mit der Cl_2 -induzierten auf jeweils der gleichen $\text{CeO}_x(111)$ -Oberfläche.

HCl	Cl_2	(1/3, 1/3)	(2/3, 2/3)	(4/3, 1/3)	(5/3, 2/3)	Gesamt
$(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$	$(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$	0,10	0,16	–	–	0,13
(3×3)	(3×3)	0,24	0,20	0,24	0,33	0,24
(4×4)	(4×4)	0,05	0,13	0,04	0,11	0,09

der reduzierten $\text{CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberflächen (Tab. 7.1b) in zwei Fällen unterhalb von 0,2 und bei einem Vergleich der $\text{HCl}/\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ - mit der $\text{HCl}/(3 \times 3)$ -Probe bei 0,31, was immer noch einer guten Übereinstimmung entspricht. Demnach ist die Koordinationsgeometrie in diesen Fällen sehr ähnlich. Das gleiche Verhalten kann auch in Tabelle 7.1c beobachtet werden, in welcher die Cl_2 -induzierte $\sqrt{3}$ -Überstruktur auf den reduzierten $\text{CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberflächen untereinander verglichen wird, wenn auch die R_P -Faktoren hier etwas höher sind. Ein letzter Vergleich der HCl -induzierten $\sqrt{3}$ -Überstruktur mit der Cl_2 -induzierten auf den reduzierten $\text{CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberflächen (Tab. 7.1d) zeigt wiederum eine ausgezeichnete Übereinstimmung: Im Fall der (4×4) -Oberfläche liegt der R_P -Faktor sogar unter 0,1. Daraus kann geschlossen werden, dass die beobachtete $\sqrt{3}$ -Überstruktur auf den reduzierten $\text{CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberflächen jeweils eine sehr ähnliche Koordinationsgeometrie aufweist. Die Koordinationsgeometrie ist unabhängig davon, ob sie durch die Dosierung von HCl oder Cl_2 induziert wurde. Im Gegensatz dazu unterscheidet sich die $\sqrt{3}$ -Überstruktur auf der stöchiometrischen $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche stark von der $\sqrt{3}$ -Überstruktur auf den reduzierten Oberflächen.

Diskussion

Die in diesem Kapitel vorgestellten LEED-Experimenten stehen im Einklang mit den zuvor in Kapitel 7.1 gezeigten Ergebnissen: Die durch Chlor (sowohl aus HCl , wie auch aus Cl_2) gebildete $\sqrt{3}$ -Überstruktur beginnt ab der Temperatur zu verschwinden, ab der auch im TD- bzw. XP-Spektrum eine Chlordesorption beobachtet wurde.

Auf allen in der vorliegenden Arbeit untersuchten, reduzierten $\text{CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberflächen wurde nach der Dosierung von HCl bzw. Cl_2 eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur gefunden. Da vorher eine spezifische Anordnung der Sauerstoffleerstellen vorlag (3×3 -Rekonstruktion etc.), lässt das den Schluss zu, dass bei einer Adsorption von Chlor in die Sauerstoffleerstellen eine Neuordnung ebendieser notwendig ist, damit eine $\sqrt{3}$ -Überstruktur ausgebildet werden kann. Allerdings ist die Konzentration der Sauerstoffleerstellen in der obersten Lage des O-Ce-O-Trilayers nicht ausreichend, um genügend Adsorptionsplätze zur Verfügung zu stellen, ausgehend von dem von Stetsovyh et al. und Duchoň et al. vorgeschlagenen Strukturmodell (vgl. Kapitel 4.3).

Tabelle 7.3 zeigt für eine Beurteilung die Anzahl der Sauerstoffleerstellen in der obersten Lage des Trilayers pro nm^2 im Vergleich zur Chlor-Konzentration, die zur Ausbildung einer $\sqrt{3}$ -Überstruktur benötigt wird. Eine $\sqrt{3}$ -Überstruktur mit einem Cl-Atom pro Einheitszelle entspricht einer Oberflächenkonzentration von $2,56 \text{ Cl}/\text{nm}^2$. Das ist gleichzeitig auch die Konzentration an Sauerstoffleerstellen, die als Adsorptionsplätze benötigt wird. Demgegenüber ist die Konzentration der Sauerstoffleerstellen der obersten Sauerstofflage deutlich geringer: $1,10 \text{ O}_{\text{vac}}/\text{nm}^2$ für eine $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ -Rekonstruktion, $1,70 \text{ O}_{\text{vac}}/\text{nm}^2$ für eine (3×3) -Rekonstruktion und $1,92 \text{ O}_{\text{vac}}/\text{nm}^2$ für eine (4×4) -Rekonstruktion. Sie reicht damit in keinem der betrachteten Fälle aus. Erst durch Miteinbeziehen der unteren Sauerstofflage sind genügend Sauerstoffleerstellen für eine $\sqrt{3}$ -Überstruktur verfügbar.

Tabelle 7.3 Vergleich der Konzentration an Sauerstoffleerstellen der obersten Lage und des obersten Trilayers [83, 88] mit der Cl-Konzentration bei einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Überstruktur.

Einheitsz.	$(\sqrt{7} \times \sqrt{7})\text{R}19, 1^\circ$	(3×3)	(4×4)	$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$
	O _{vac} /nm ²	O _{vac} /nm ²	O _{vac} /nm ²	Cl/nm ²
oberste Lage	1,10	1,70	1,92	2,56
oberstes Trilayer	2,19	2,56	3,84	

Einzig bei der $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})\text{R}19, 1^\circ$ -Rekonstruktion ist immer noch ein kleiner Unterschuss von $0,37 \text{ O}_{\text{vac}}/\text{nm}^2$ vorhanden.

Die Mobilität von Sauerstoffleerstellen in Ceroxid ist noch immer nicht vollständig verstanden. Zhang et al. konnten mittels DFT+U-Rechnungen und *ab initio* Molekulardynamik (AIMD) zeigen, dass bei 300 K noch keine Diffusion einer O_{vac} zwischen der unteren Lage des Trilayers und der oberen stattfindet, sehr wohl aber bei 500 K [132]. Dies passt zu den hier vorgestellten LEED-Experimenten: Eine gute Ordnung der $\sqrt{3}$ -Überstruktur in Form von scharfen Reflexen im LEED-Bild wurde jeweils erst nach einem Heizschritt auf 400 K beobachtet. Die Adsorption von HCl könnte dabei zu einer Adsorbat-induzierten Diffusion der Sauerstoffleerstellen führen. Die Triebkraft für die Diffusion der Sauerstoffleerstellen ist in diesem Fall die Ausbildung einer Cl(O_{vac})-Spezies. Das überschüssige Chlor könnte nach der Dosierung bei 300 K zunächst auf der energetisch ungünstigeren Ce_{ot}-Position adsorbieren und anschließend bei ausreichend thermischer Energie den Adsorptionsplatz hin zu einer Sauerstoffvakanz wechseln. Der Adsorptionsplatz des Protons bleibt dabei unverändert auf einer O_{ot}-Position. Da in den TD-Spektren keine zweite Chlor-Desorptionsspezies bei niedrigeren Temperaturen detektiert wurde ist davon auszugehen, dass zumindest bei höheren Temperaturen nur eine Chlorspezies auf der Oberfläche vorhanden ist. Auch die Form des Desorptionsspeaks deutet auf lediglich eine Desorptionsspezies hin, da keine Schulter in einer der beiden Flanken erkennbar ist. Cl(Ce_{ot}) und Cl(O_{vac}) liegen also nicht simultan vor.

Aus den XP-Spektren wurde nach der Dosierung von HCl auf die unterschiedlich stark reduzierten CeO_x(111)/Ru(0001)-Proben ein Chlorbedeckungsgrad zwischen 0,53 und 0,59 bestimmt. Dies erfolgte durch einen Vergleich mit der Cl 2p-Intensität der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -(Cl + H)-Überstruktur auf CeO₂(111)/Ru(0001). Zusammen mit der in diesem Kapitel beschriebenen $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Überstruktur deutet das darauf hin, dass bei den reduzierten Ceroxidoberflächen jeweils zwei Chloratome pro Überstruktur-EZ vorhanden sind. Abb. 7.11 vergleicht dazu verschiedene Möglichkeiten der Adsorbateinheitszelle. Bei einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Überstruktur sind sowohl ein (a) als auch zwei Chloratome (b,c) pro Überstruktur-EZ möglich, die zum gleichen LEED-Bild führen würden. Aus Tabelle 7.3 ist ersichtlich, dass für letzteres allerdings eine zusätzliche Diffusion von Sauerstoffleerstellen an die Oberfläche nötig ist, da die Sauerstoffleerstellen des obersten Trilayers nicht als Adsorptionsplätze ausreichen. In diesem Fall läge die Konzentration von Cl bei $5,12 \text{ O}_{\text{vac}}/\text{nm}^2$. Selbst bei der vollständig reduzierten (4×4) -Rekonstruktion liegt die Konzentration an Sauerstoffleerstellen im obersten Trilayer nur bei $3,84 \text{ O}_{\text{vac}}/\text{nm}^2$ und reicht nicht für die Bindung aller Cl-Atome aus.

Für die Adsorption der Chloratome ist sowohl eine Verteilung auf die obere Sauerstofflage (Abb. 7.11b), als auch auf die obere und untere Lages des O-Ce-O-Trilayers möglich (Abb.

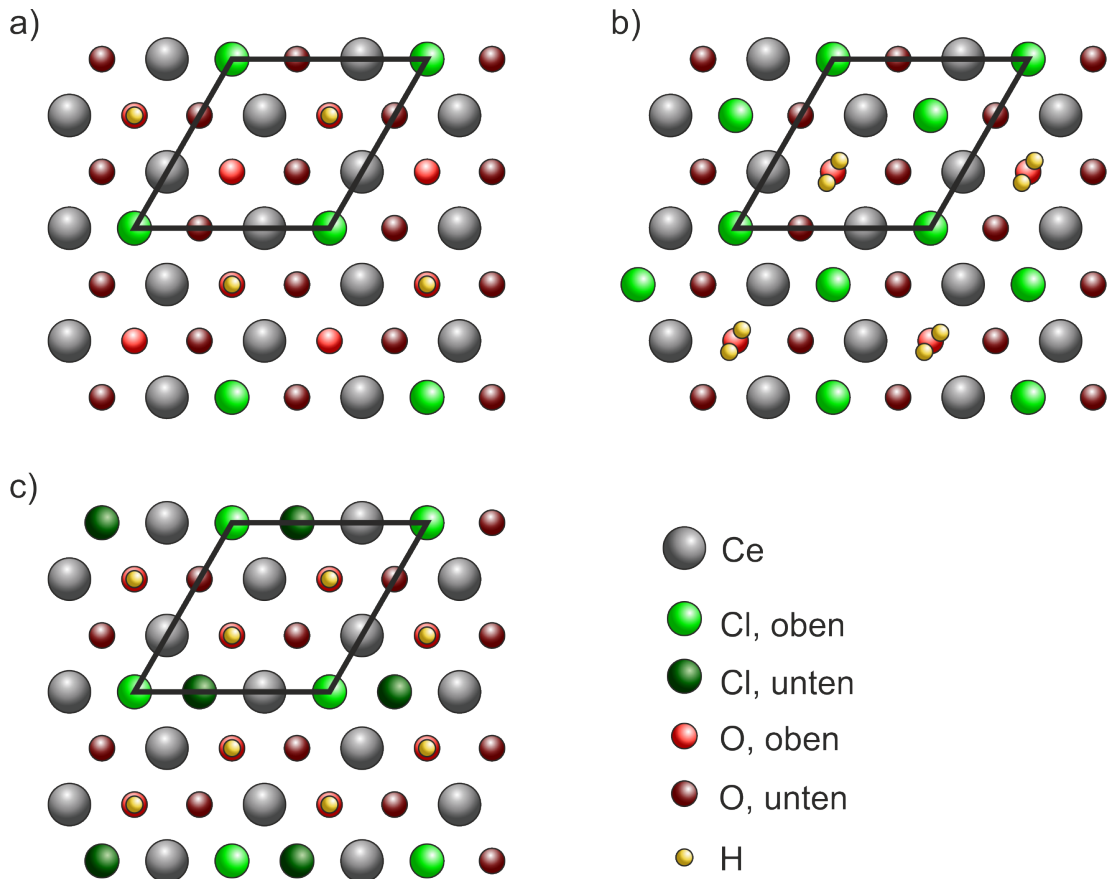


Abb. 7.11 Schematische Draufsicht auf die $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche mit verschiedenen HCl -Bedeckungen mit einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Einheitszelle (schwarz markiert). „oben“ bzw. „unten“ bezeichnet die obere bzw. untere Sauerstofflage des O-Ce-O-Trilayers. a) 1 HCl pro EZ, Cl in der oberen Lage. b) 2 HCl pro EZ, Cl in der oberen Lage. c) 2 HCl pro EZ, Cl in der oberen und unteren Lage.

7.11c). Im ersten Fall müssten jeweils zwei H-Atome auf den übrigen Sauerstoffatomen adsorbieren und H_2O -Spezies auf der Oberfläche bilden. Im zweiten Fall sind ausreichend Adsorptionsplätze für die Bildung von OH-Spezies vorhanden. Die Lage der Schulter in den O 1s-Spektren in Abb. 7.3 kann OH-Gruppen und nicht molekularem H_2O zugeordnet werden, so dass eine Verteilung der Chloratome auf beide Sauerstofflagen wahrscheinlicher scheint. Da eine Volumenchlorierung nicht beobachtet wurde, scheint dieser Prozess limitiert auf das oberste Trilayer zu sein. Eine homogene Chlorierung von Ceroxid wurde bisher auch in anderen Arbeiten nicht beobachtet. Wahrscheinlicher kommt es zu einer heterogenen Chlorierung ausgehend von Keimzellen mit der Kristallstruktur von $\text{CeCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [11, 18].

Ein Vergleich der LEED-I(V)-Kurven anhand der *LEED fingerprinting*-Methode zeigt, dass der Adsorptionsplatz von Chlor zwischen der $\text{CeO}_2(111)$ - und den $\text{CeO}_x(111)$ -Oberflächen wechselt, obwohl jeweils eine $\sqrt{3}$ -Überstruktur beobachtet wurde: Der R_P -Faktor liegt bei einem Vergleich der I(V)-Kurven zwischen 0,6 und 0,7. In der Literatur wurde von Stampfl et al. ein ähnliches System beschrieben: Für das System $\text{K}/\text{Al}(111)$ wurde durch einen Wechsel des Adsorptionsplatzes ein mittlerer R_P -Faktor von 0,84 bestimmt [133]. Auch hier bildet sich in beiden Fällen eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur aus, eine Unterscheidung war ledig-

lich anhand der I(V)-Kurven möglich. Eine quantitative LEED-I(V)-Analyse zeigte, dass bei der Dosierung von Kalium bei einer Proben temperatur von 90 K Kalium zunächst auf einer *ot*-Position adsorbiert, eine Erhöhung der Temperatur auf 300 K führt zu einem Wechsel des Adsorptionsplatzes auf eine 6-fach-koordinierte Substitutionsposition. Das Beispiel zeigt eine starke Analogie zu den in diesem Kapitel beschriebenen Systemen, da auch hier vermutlich ein Wechsel des Chloradsorptionsplatzes von einer Ce_{ot} -Position in eine 6-fach-koordinierte Sauerstoffvakanz zu einer deutlichen Veränderung der LEED-I(V)-Kurven führt, obwohl sich in beiden Fällen eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Überstruktur ausbildet.

Im Gegensatz dazu kann innerhalb der reduzierten $\text{CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$ -Proben davon ausgegangen werden, dass der Adsorptionsplatz von Chlor, sowie die lokale Geometrie, bei R_P -Faktoren zwischen 0,1 und 0,3 gleich sind. Ein vergleichbares System ist hier das in der Literatur beschriebene System O/Rh(110), welches in Abhängigkeit von den Präparationsbedingungen eine Vielzahl an unterschiedlichen Überstrukturen ausbildet [40]. Interessant ist dabei, dass es zu unterschiedlichen Substratrekonstruktionen kommen kann: Es gibt sowohl eine unrekonstruierte Rh(110)-Oberfläche mit einer (2×1) -O-Überstruktur, eine (1×2) -*missing-row*-Rekonstruktion mit einer (2×2) -O-Überstruktur, als auch eine (1×4) -*missing-row*-Rekonstruktion mit einer $c(2 \times 8)$ -O-Überstruktur. Ein Vergleich der I(V)-Kurven der (2×1) -O-, (2×2) -O- und $c(2 \times 8)$ -O-Überstruktur ergab für dieses System R_P -Faktoren zwischen 0,2 und 0,3. Trotz der verschiedenen *missing-row*-Rekonstruktionen der Rh(110)-Oberfläche waren die I(V)-Kurven der Überstrukturreflexe sehr ähnlich, woraus auf eine gleiche lokale Adsorbatgeometrie geschlossen wurde. Mittels quantitativer LEED-I(V)-Analyse wurde anschließend gezeigt, dass der Sauerstoff-Adsorptionsplatz in allen drei Fällen der gleiche ist: Sauerstoff adsorbiert jeweils in dreifach-koordinierte Adsorptionsplätze, koordiniert zu zwei Rh-Atomen der obersten Lage [134, 135].

Auch dieses Beispiel zeigt starke Analogien zu dem in diesem Kapitel betrachteten Systemen: Bei der Cl_2 -induzierten $\sqrt{3}$ -Überstruktur kommt es ebenfalls zu einer sehr guten Übereinstimmung der I(V)-Kurven innerhalb der reduzierten $\text{CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberflächen anhand der R_P -Faktoren, genauso bei einem Vergleich der I(V)-Kurven der Cl- mit den HCl-induzierten $\sqrt{3}$ -Überstrukturen. Vermutlich sind die Chlor-Adsorptionplätze nach einem Heizschritt auf 400 K in beiden Fällen Sauerstoffleerstellen im obersten Trilayer. In beiden Fällen wurden die I(V)-Kurven nach einem Heizschritt auf 900 bzw. 1000 K aufgenommen. Aus den TD-Spektren in Abb. 7.4 ist ersichtlich, dass nach der Dosierung von HCl Wasserstoff bei diesen Temperaturen bereits in Form von H_2O oder H_2 von der Oberfläche desorbiert ist. Demnach befindet sich lediglich noch Chlor auf der Oberfläche. Damit über eine weite Konzentrationsspanne von Sauerstoffleerstellen die gleiche Überstruktur mit einer hohen Ordnung an der Oberfläche ausgebildet wird, ist eine starke Rekonstruktion des Anionengitters erforderlich, da die resultierende Struktur in allen Fällen die gleiche ist. Die gute bis sehr gute Übereinstimmung der I(V)-Kurven der HCl- und Cl_2 -induzierten $\sqrt{3}$ -Überstruktur auf den reduzierten $\text{CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberflächen anhand des R_P -Faktors legt nahe, dass dies der Fall ist, da die lokale Adsorbatgeometrie jeweils äußerst ähnlich ist. Die Rekonstruktion des Anionengitters ist damit stark getrieben durch die Adsorption von Chlor in Sauerstoffleerstellen.

In mehreren Experimenten wurde auch auf reduzierten $\text{CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$ -Proben ohne im

LEED-Bild erkennbarer Rekonstruktion nach der Dosierung von HCl eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Überstruktur beobachtet. Die ursprüngliche Anordnung der Sauerstoffleerstellen scheint daher nur eine untergeordnete Rolle für die Ausbildung der HCl - bzw. Cl_2 -induzierten $\sqrt{3}$ -Überstruktur zu spielen. Vielmehr scheint die Adsorption von Chlor in die Sauerstoffleerstellen die Triebkraft hinter der Neuordnung des Anionengitters zu sein.

Zusammengefasst wurde in diesem Kapitel für alle Rekonstruktionen der $\text{CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche nach der Dosierung von HCl bzw. Cl_2 und einem Heizschritt auf 400 K eine gut geordnete $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -2-Cl-Überstruktur mit zwei Chloratomen pro Einheitszelle gefunden. Eine Analyse der LEED-I(V)-Kurven mittels der *LEED fingerprinting*-Methode lässt den Schluss zu, dass die Geometrie des Adsorptionsplatzes in allen Fällen sehr ähnlich ist. Im Gegensatz dazu zeigt sich allerdings keine Übereinstimmung mit den I(V)-Kurven der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Überstruktur auf der stöchiometrischen $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche. Zusammen mit der deutlich höheren Bindungsenergie von Chlor in Sauerstoffleerstellen, im Vergleich zur Adsorption auf einem Ce_{ot} -Platz, ist davon auszugehen, dass es auf den reduzierten $\text{CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberflächen zu einem Wechsel des Chlor-Adsorptionsplatzes von Ce_{ot} hin in Sauerstoffleerstellen des obersten O-Ce-O-Trilayers kommt. Da die initiale Konzentration an Sauerstoffleerstellen in der obersten Lage bei keiner der Rekonstruktionen für die Ausbildung einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Überstruktur ausreicht, ist eine Adsorbat-induzierte Diffusion der Sauerstoffleerstellen in Richtung der Oberfläche notwendig, um genügend Adsorptionsplätze zur Verfügung zu stellen. Einhergehend mit der Diffusion der Sauerstoffleerstellen kommt es zu einer starken Neuordnung des Anionengitters.

7.3 Die Reaktivität des $\text{HCl}/\text{CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$ -Systems gegenüber O_2 und H_2O

In den vorherigen Kapiteln konnte gezeigt werden, dass Chlor im UHV (und demnach unter reduzierenden Bedingungen) erst bei hohen Temperaturen aus dem Sauerstoffgitter ausgebaut wird. Unter realen Bedingungen im Deaconprozess herrschen allerdings durch das Eduktgemisch aus Sauerstoff und HCl oxidierende Bedingungen. Daher ist es von Interesse, auch das Verhalten des $\text{HCl}/\text{CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$ -Systems gegenüber oxidierenden Bedingungen näher zu untersuchen. Ebenso ist der Einfluss von H_2O auf chloriertes Ceroxid von besonderem Interesse, da Li et al. zeigen konnten, dass die Beimischung von geringen Mengen an H_2O in den HCl/O_2 -Eduktstrom die Volumenchlorierung von Ceroxid verhindern kann [19]. Dies führte zu einer besseren Langzeitstabilität des Katalysators und einem höheren Umsatz.

Mittels herkömmlicher TDS-Experimente ist es allerdings nicht möglich, TD-Spektren in reaktiver Atmosphäre aufzunehmen, da der hochempfindliche Detektor in dieser Umgebung nicht betrieben werden kann. In den in Kapitel 7.1 gezeigten Untersuchungen konnte allerdings gezeigt werden, dass es zwischen den mittels XPS aufgenommenen Messreihen und den TD-Spektren eine gute Korrelation im Verhalten der Chlorspezies gibt. Der Vorteil an XPS ist, dass die Heizschritte getrennt von der Detektion erfolgen. Somit können die Heizschritte auch unter reaktiven Bedingungen (in O_2 - bzw. H_2O -Atmosphäre) durchgeführt werden, während

die anschließenden Messungen unter UHV-Bedingungen erfolgen. Daher wurde sich in diesem Kapitel auf XPS als Analysemethode beschränkt. Auf diese Weise konnte der Einfluss von O_2 und H_2O bei höheren Temperaturen auf das $\text{HCl}/\text{CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$ -System näher untersucht werden.

Die Präparation der Proben erfolgte analog zu der in Kapitel 7.1 beschriebenen Präparationsroutine. Die mit HCl gesättigten $\text{CeO}_x/\text{Ru}(0001)$ -Proben mit einer Schichtdicke zwischen 10 und 19 ML wurden in einem O_2 - bzw. H_2O -Partialdruck von 10^{-6} mbar kurz auf ansteigende, definierte Temperaturen geheizt und anschließend sofort auf 300 K abgekühlt und ein XP-Spektrum aufgenommen. Um eine Vergleichbarkeit mit den in UHV durchgeführten Heizexperimenten aus Kapitel 7.1 zu gewährleisten, wurde erneut eine Heiz- und Abkühlrate von 4 K/s gewählt. Der Partialdruck von O_2 bzw. H_2O wurde bei einer Probentemperatur von 300 K eingestellt und erst wieder durch Schließen des Dosierventils verringert, wenn die Probentemperatur nach Erreichen der maximalen Temperatur des Heizschrittes wieder um 100 K abgekühlt war. Die Gasdosis pro Heizschritt nimmt somit während den Messreihen kontinuierlich zu, bei einem Heizschritt auf 900 K liegt sie beispielsweise bei 175 L. Aus Abb. 5.19 ist ersichtlich, dass bereits 50 L O_2 bei 900 K ausreichen, um die Ce^{4+} -Konzentration einer $\text{CeO}_{1,5}(111)/\text{Ru}(0001)$ -Probe von 0 auf 96 % zu steigern. Um den Hintergrunddruck in der Analysenkammer insbesondere durch die Dosierung von H_2O nicht zu verschlechtern, erfolgten die Heizschritte in O_2 und H_2O in der IR-Zelle, sodass in der Analysenkammer während der kompletten Messreihe weiterhin UHV-Bedingungen herrschten (Kammeraufbau siehe Kapitel 3.1).

Abbildung 7.12a zeigt den Verlauf des Cl 2p-Signals für eine Messreihe, bei der die $\text{HCl}/\text{CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$ -Proben in 10^{-6} mbar O_2 geheizt wurden. Auffällig ist, dass das Chlorsignal, im Vergleich zu den Messreihen in UHV (vgl. Abb. 7.2), bereits bei deutlich geringeren Temperaturen anfängt zu sinken. Bereits nach einem Heizschritt auf 600 K nimmt das Chlorsignal bei allen drei Proben ab (als Bereich I grau markiert). Bei der $\text{HCl}/(3\times 3)$ -Probe sinkt es auf 73 % der Anfangsintensität, bleibt zwischen 700 und 800 K näherungsweise konstant und sinkt schließlich nach einem Heizschritt auf 1100 K auf 0 % (der Bereich zwischen 900 und 1100 K ist als Bereich II markiert). Auch die $\text{HCl}/(4\times 4)$ -Probe zeigt ein ähnliches Verhalten, hier sinkt das Chlorsignal nach einem Heizschritt auf 600 K allerdings nur auf 91 % der Anfangsintensität. Auch hier ist nach einem Heizschritt auf 1100 K bereits kein Chlor mehr detektierbar. Das Cl 2p-Signal der $\text{HCl}/(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ -Probe sinkt ab 700 K kontinuierlich, ein Plateau wie bei den anderen beiden Proben ist hier nicht erkennbar. Der Verlauf der Ce^{4+} -Konzentration ist bei allen drei Proben vergleichbar. Bis 500 K steigt sie nur gering, mit einem Anstieg um insgesamt 12 % wird die $\text{HCl}/(4\times 4)$ -Probe dabei am stärksten oxidiert. Zwischen 500 und 700 K in Bereich I steigt bei allen drei Proben die Ce^{4+} -Konzentration auf etwa 80 %, parallel dazu beginnt auch das Chlorsignal zu sinken. Nach dem letzten Heizschritt auf 1200 K liegt die Ce^{4+} -Konzentration bei allen drei Proben bei etwa 94 %.

In H_2O geheizt (Abb. 7.12c und d) zeigen die $\text{HCl}/\text{CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$ -Proben ein abweichendes Verhalten zu den in O_2 geheizten: Bis 700 K ist das Cl 2p-Signal in den H_2O -Messreihen relativ konstant, einzig bei der $\text{HCl}/(4\times 4)$ -Probe sinkt die Intensität zwischen 500 und 600 K auf 87 % der Anfangsintensität, was in etwa dem Verhalten in O_2 entspricht. Im Ver-

gleich dazu ist bei der $\text{HCl}/(3\times 3)$ -Probe allerdings kein Sinken der Chlorintensität zu beobachten. Ab 700 K sinkt das Cl 2p-Signal bei allen drei Proben kontinuierlich (grau markierter Bereich), bis es ab 1000 K nur noch bei etwa 2 % liegt und ab 1100 K nicht mehr detektierbar

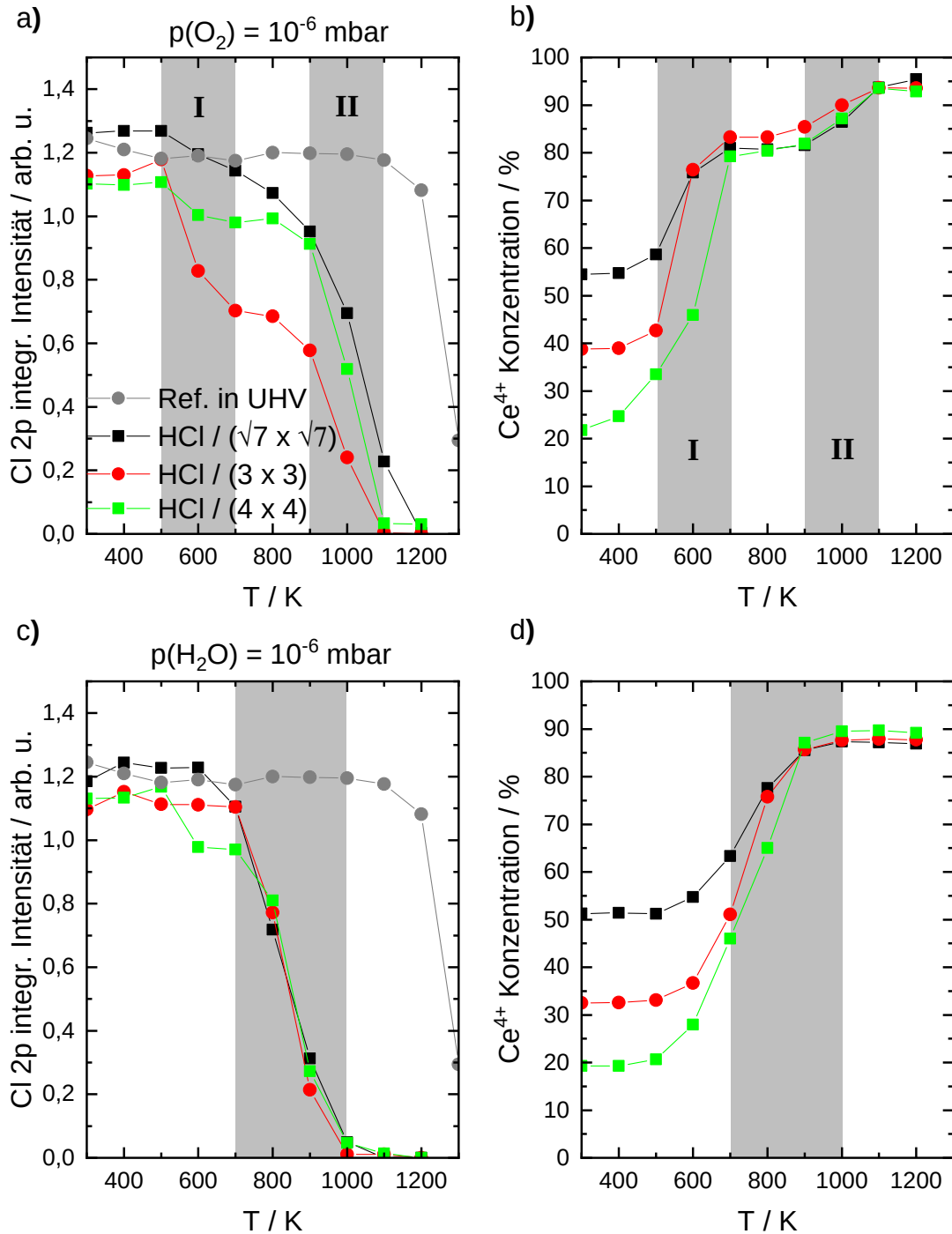


Abb. 7.12 Verhalten der mit HCl gesättigten $\text{CeO}_x(111)$ -Rekonstruktionen unter oxidierenden Bedingungen. links: Cl 2p-Signal nach dem schrittweisen Heizen in a) 10^{-6} mbar O_2 und c) 10^{-6} mbar H_2O , rechts: zugehörige, aus dem Ce 3d-Bereich bestimmte, Ce^{4+} -Konzentrationen. Die in grau dargestellte Messreihe zeigt eine in UHV geheizte $\text{HCl}/(3\times 3)$ -Probe als Referenz.

ist. Die Ce^{4+} -Konzentration bleibt bis 500 K bei allen drei Proben konstant und steigt anschließend bis 900 K kontinuierlich auf etwa 87 %, bei höheren Temperaturen ist kein weiterer Anstieg mehr messbar.

Diskussion

Wie im vorherigen Kapitel gezeigt ist Chlor auf den reduzierten $\text{CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$ -Proben sehr stark gebunden und desorbiert als Cl_2 oder $\text{Cl}\cdot$ erst bei Temperaturen oberhalb von 1000–1200 K, abhängig vom Reduktionsgrad. Unter oxidierenden Bedingungen scheint Chlor wesentlich schwächer gebunden: Bei der Temperaturserie in O_2 desorbiert der Hauptteil des Chlors bereits ab 800 K. Aus den TD-Spektren in Abb. 7.5 wurde bereits geschlossen, dass die Desorptionstemperatur von Cl_2 stark vom Oxidationszustand bzw. der Ce^{4+} -Konzentration der Ceroxidschicht abhängt. Eine stark reduzierte Ceroxidschicht bindet das Chlor hierbei stärker als eine weniger stark reduzierte. Dieses Verhalten lässt sich auch auf die Ergebnisse der Messreihe in Sauerstoff übertragen. Nach einem Heizschritt auf 700 K lag die Ce^{4+} -Konzentration bei allen drei Proben bereits bei etwa 80 % und damit schon deutlich über der Ce^{4+} -Konzentration einer $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ -Probe (ca. 59 %). Somit folgt die Stabilität der Chlor-spezies der in den TD-Spektren erkennbaren Stabilitätsreihenfolge (vgl. Abb. 7.5) und Chlor desorbiert durch die höhere Ce^{4+} -Konzentration bereits ab etwa 900 K. Für die am schwächsten reduzierte $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ -Probe fand unter UHV-Bedingungen geheizt erst eine Desorption ab 1000 K statt (vgl. Abb. 7.2).

Auffällig ist, dass sich die Ce^{4+} -Konzentration nach dem sprunghaften Anstieg auf 80 % durch einen Heizschritt in O_2 auf 700 K bei höheren Temperaturen nur noch in geringem Maße ändert. Dies ist damit zu erklären, dass zunächst im Temperaturbereich I die Sauerstoffleerstellen im Volumen der Ceroxid-Schicht mit Sauerstoff aufgefüllt werden. Dieser Prozess läuft bereits bei

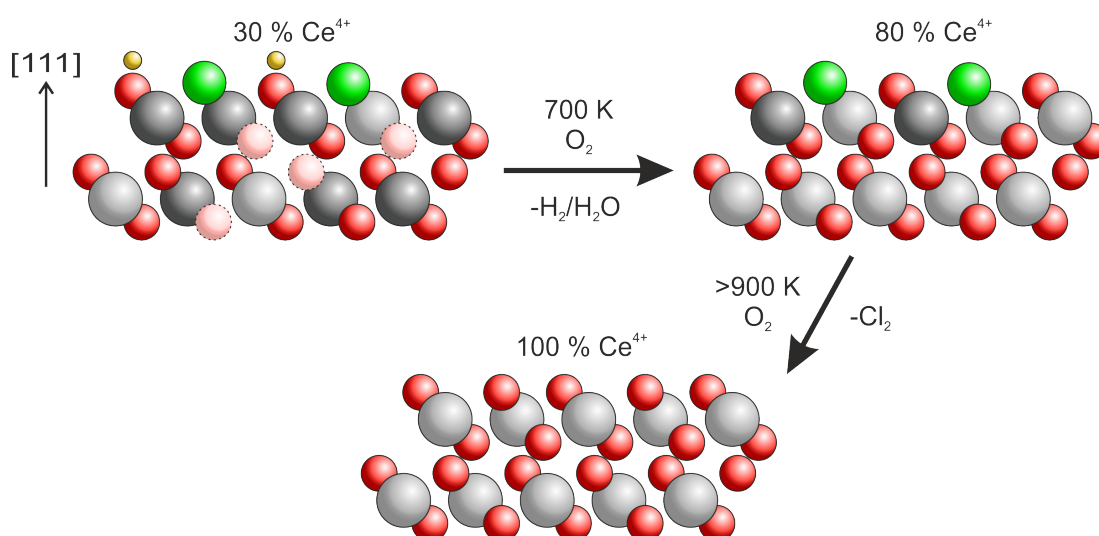


Abb. 7.13 Schematische Darstellung (Seitenansicht) der Oxidation von $\text{HCl}/\text{CeO}_x(111)$ mittels O_2 . Im ersten Schritt werden die freien Sauerstoffleerstellen mit Sauerstoff gefüllt, vorhandener Wasserstoff desorbiert als H_2 oder H_2O . Im zweiten Schritt desorbiert Chlor von der Oberfläche.

niedrigen Temperaturen zwischen 500 und 700 K ab, ab denen das Anionengitter mobil wird [119]. Dies geschieht bis zu dem Punkt, an dem alle freien Sauerstoffleerstellen mit Sauerstoff gefüllt sind, wie schematisch im ersten Schritt in Abb. 7.13 gezeigt. In diesem Temperaturbereich kommt es auch zur Desorption des aus dem HCl stammenden Wasserstoffs in Form von H_2 und H_2O . Das adsorbierte Chlor verbleibt allerdings weiterhin in den Sauerstoffleerstellen, sodass zunächst zwischen 700-900 K kein weiterer Anstieg in der Ce^{4+} -Konzentration erfolgt. Erst im zweiten Schritt in Temperaturbereich **II** zwischen 900 und 1100 K werden mit der Desorption von Chlor weitere Sauerstoffleerstellen frei, deren Auffüllen mit Sauerstoff die Ce^{4+} -Konzentration weiter ansteigen lässt.

Der Verlust in der Cl 2p-Intensität zwischen 500 und 700 K in den O_2 -Messreihen in Abb. 7.12a ist mit einer Abhängigkeit der Cl-Bindungsenergie von der Konzentration an Sauerstoffleerstellen allerdings nicht erklärbar. In den TD-Spektren in Abb. 7.5 (unter UHV-Bedingungen) wurde in diesem Bereich keine Cl_2 -Desorption detektiert, was eine Desorption unter oxidierenden Bedingungen allerdings nicht ausschließt. Möglicherweise ermöglicht eine Adsorption von O_2 in einer benachbarten Sauerstoffleerstelle, unter Ausbildung einer Peroxid-Spezies, eine Chlor-Desorption bei deutlich niedrigeren Temperaturen. Die bei der Chlordesorption gebildete Sauerstoffleerstelle könnte dann direkt von der Peroxid-Spezies aufgefüllt werden. Die Bildung von Peroxid-Spezies auf der Oberfläche wurde bereits für die $\text{CeO}_x(110)$ - und (100) -Oberfläche nachgewiesen [136].

Eine weitere Möglichkeit wäre die Diffusion von Chlor in tiefere Lagen der Ceroxidschicht, wodurch auch die Signalintensität im XP-Spektrum sinken würde. Möglicherweise bewirkt die bei 500 K einsetzende Oxidation des Ceroxids durch O_2 eine Diffusion des an der Oberfläche gebundenen Chlors in tiefere Lagen. Eine Chlor-Diffusion in tiefere Lagen wurde bisher allerdings noch nicht nachgewiesen, auch der Prozess der Umwandlung von CeO_2 zu CeCl_3 ist in diesem Zusammenhang noch nicht aufgeklärt. TEM-Aufnahmen von Li et al. lassen allerdings vermuten, dass die Umwandlung nicht durch einen Austausch von Sauerstoff gegen Chlor im Anionengitter, sondern durch einen Nukleationsmechanismus abläuft, bei dem es zu einem Materialabtrag auf der Oberfläche der Ceroxidpartikel kommt, woraus sich anschließend CeCl_3 bildet [18].

Der Chlorverlust bei niedrigen Temperaturen scheint auf der (3×3) -Rekonstruktion am stärksten ausgeprägt, allerdings ist auch bei den beiden anderen Proben ein leichtes Sinken des Cl 2p-Signals in diesem Temperaturbereich zu beobachten.

Im Gegensatz zur Oxidation mit O_2 scheint die Chlordesorption in einer H_2O -Atmosphäre (Abb. 7.12c und d) mit einem abweichenden Mechanismus abzulaufen. Das Sinken der Cl 2p-Intensität findet hier im gleichen Temperaturfenster statt, wie die Oxidation von Ce^{3+} zu Ce^{4+} und das bei etwa 100-200 K weniger im Vergleich zu Bereich **II** der Messreihe in O_2 in Abb. 7.12a und b. Unterhalb von 700 K findet lediglich in der Messreihe der (4×4) -Probe eine Abnahme der Cl-Intensität um etwa 10 % statt.

Bei den in O_2 geheizten $\text{HCl/CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$ -Proben wurde die Destabilisierung von $\text{Cl}(\text{O}_{\text{vac}})$ im Vergleich zu den in UHV geheizten Proben durch die sinkende Konzentration an Sauerstoffleerstellen (und damit steigende Ce^{4+} -Konzentration) erklärt. Bei der Oxidation mit H_2O scheint dies nicht der Fall zu sein, da die Ce^{4+} -Konzentration im Vergleich zu den

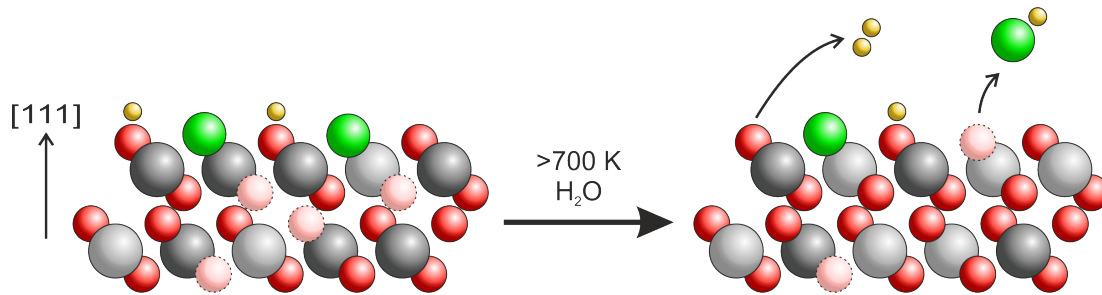
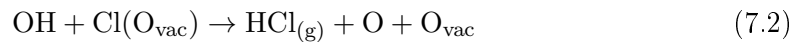


Abb. 7.14 Schematische Darstellung (Seitenansicht) der Oxidation von $\text{CeO}_x(111)$ mittels H_2O und der Desorption von HCl oberhalb von 700 K.

in O_2 geheizten Proben niedriger ist, der Großteil des Chlors jedoch bei einer etwa 200 K niedrigeren Temperatur desorbiert. Die Chlordesorption scheint hier nach einem unterschiedlichen Mechanismus abzulaufen. Die Ursache für dafür könnte sein, dass Chlor in diesem Fall in Form von HCl , und nicht Cl_2 bzw. Cl^- von der Oberfläche desorbiert. Dafür wäre folgender Mechanismus denkbar: Wasser adsorbiert zunächst in eine freie Sauerstoffvakanz (O_{vac}) und dissoziiert anschließend, hierbei wird eines der beiden Protonen auf einen Gittersauerstoff übertragen, sodass insgesamt zwei OH -Gruppen gebildet werden:



Nun ist eine Rekombination von $\text{Cl}(\text{O}_{\text{vac}})$ mit einem Proton aus einer Hydroxylgruppe möglich, gefolgt von einer Desorption von HCl unter Ausbildung einer Sauerstoffvakanz (Abb. 7.14):



Prinzipiell sind auch nach der Adsorption von HCl bei 300 K oder darunter Hydroxylgruppen auf der Oberfläche vorhanden, diese sind aber nur bis unterhalb von 700 K stabil. Laut den XPS-Daten sind allerdings Temperaturen oberhalb von 700 K notwendig für die Rekombination und Desorption von HCl .

Parallel zur HCl -Desorption findet auch die Oxidation der Ceroxidschicht statt, hierbei rekombinieren zwei OH -Gruppen und H_2 desorbiert von der Oberfläche:



Der Großteil des molekular adsorbierten Wassers dissoziiert allerdings nicht und desorbiert sofort wieder als H_2O , daher ist die Oxidation von Ceroxid mit H_2O nicht so effizient wie mit O_2 [89, 95]. Dies zeigt sich in beiden Messreihen darin, dass die Sättigung der Ce^{4+} -Konzentration im Fall von O_2 als Oxidationsmittel bei etwa 93 % liegt, im Fall von H_2O allerdings nur bei 88 %.

Zusammengefasst führt die Dosierung von O_2 zwischen 400 und 700 K dazu, dass zunächst freie Sauerstoffleerstellen in den unterschiedlich stark reduzierten $\text{HCl}/\text{CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$ -

Schichten mit Sauerstoff gefüllt werden. Hierdurch sinkt die Bindungsenergie von Chlor in den Sauerstoffleerstellen, wodurch es zu einer Desorption in Form von Cl_2 oder $\text{Cl}\cdot$ bei niedrigeren Temperaturen kommt, als bei $\text{HCl}/\text{CeO}_x(111)\text{Ru}(0001)$ -Proben mit mehr freien Sauerstoffleerstellen. Die Dosierung von H_2O oberhalb von 700 K könnte hingegen dazu führen, dass $\text{Cl}(\text{O}_{\text{vac}})$ mit einem Proton einer Hydroxidgruppe rekombiniert und als HCl von der Oberfläche desorbiert. Die Dosierung von H_2O oberhalb von 700 K könnte somit einen zusätzlichen Desorptionspfad für Chlor aus einer Sauerstoffleerstelle schaffen. Da Wasserstoff bei den in UHV geheizten $\text{HCl}/\text{CeO}_x(111)\text{Ru}(0001)$ -Proben bereits unterhalb von 700 K als H_2 bzw. H_2O desorbiert, sind oberhalb von 700 K keine Protonen mehr für diesen Mechanismus verfügbar. Daher konnte in Kapitel 7.1 keine Desorption von HCl nachgewiesen werden. Auch in der Realkatalyse wurde ein ähnlicher Effekt bereits beobachtet: Li et al. zeigten für Ceroxid-Nanopartikel, dass die Beimischung von 1 % H_2O in den Eduktstrom die Volumenchlorierung des Katalysators verhindern kann [19]. Unter den Gesichtspunkten der hier vorgestellten Experimente wird deutlich, dass durch das Anbieten von H_2O der Chlorierungsgrad der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche gesenkt werden kann, was eine Deaktivierung des Katalysators verhindert und damit zu einer gesteigerten Reaktivität führt.

7.4 Die Reaktivität von $\text{CeCl}_3/\text{Ru}(0001)$ gegenüber O_2 und H_2O

Bei der Verwendung von Ceroxid als Katalysator für den Deacon-Prozess wurde bereits in mehreren Arbeiten festgestellt, dass eine Volumenchlorierung des Katalysators bei bestimmten Reaktionsbedingungen möglich ist. Dabei kommt es zu einer Umwandlung von Ceroxid (CeO_x) zu Cerchlorid (CeCl_3) [11, 15–18]. Eine Volumenchlorierung wurde zum einen bei einem hohen HCl -Anteil im Eduktstrom beobachtet ($\text{O}_2/\text{HCl} < 0,75$) [11], zum anderen aber auch bei einem geringeren HCl -Anteil ($\text{O}_2/\text{HCl} = 2$), wenn die Temperatur unterhalb von 660 K liegt [19]. Dies wäre z.B. beim Hoch- und Herunterfahren eines Reaktors unter reaktiven Bedingungen der Fall. Die Volumenchlorierung führt zu einer verminderten Reaktivität des Katalysators. Der Prozess der Volumenchlorierung ist allerdings reversibel und kann durch die Erhöhung des Sauerstoffanteils oder die Beimischung von 1 % H_2O in den Eduktstrom umgekehrt, bzw. vermieden werden.

Die katalytische Aktivität von polykristallinem CeOCl , einer stabilen Mischphase aus CeO_2 und CeCl_3 wurde von Farra et al. für den Deacon Prozess untersucht [108]. Hierbei zeigte sich, dass erst bei O_2 -reichen O_2/HCl -Gemischen von 2:1 bzw. 9:1 ein HCl -Umsatz erzielt werden konnte. Unter HCl -reichen Bedingungen blieb der Katalysator nahezu inaktiv. Im Anschluss wurden die Proben mittels XRD charakterisiert, bereits ab einem O_2/HCl -Verhältnis von 0,5 war CeO_2 die dominierende Phase. Farra schlussfolgerte aus den Ergebnissen, dass das alleinige Vorhandensein von Cl - und O -Spezies an der Oberfläche nicht für eine katalytische Aktivität ausreicht, sondern die fcc Gitterstruktur von CeO_x benötigt wird.

In der bisherigen Arbeit wurde keine Volumenchlorierung unter für UHV-Kammern typischen Bedingungen beobachtet. Vermutlich ist dafür ein höherer HCl -Partialdruck notwendig, was zum Schutz der empfindlichen Analytiken und Komponenten allerdings nicht näher untersucht

wurde. In diesem Kapitel soll zunächst eine Präparationsroutine aufgezeigt werden, um CeCl_3 unter UHV-Bedingungen als Modellsystem zu präparieren. Im Anschluss wird analog zum vorherigen Kapitel die Stabilität des CeCl_3 gegenüber O_2 und H_2O bei verschiedenen Temperaturen getestet, um die Oxidationseigenschaften beider Gase bezüglich CeCl_3 vergleichen zu können.

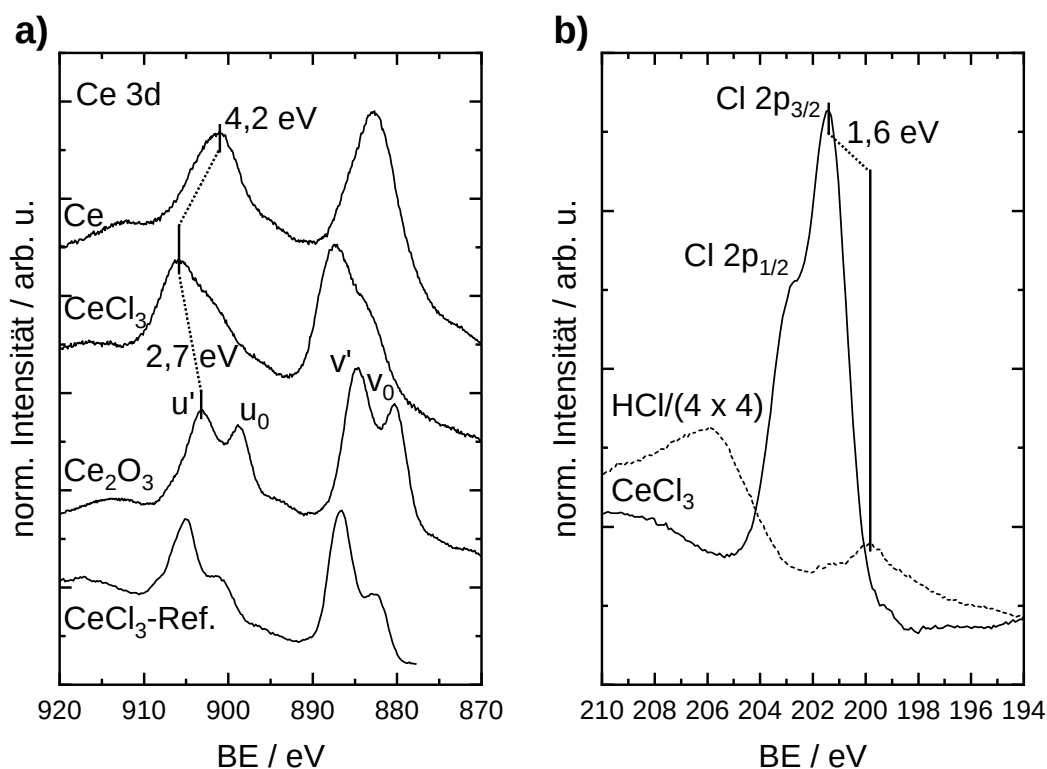


Abb. 7.15 Vergleich der XP-Spektren verschiedener Cer-Spezies. a) Ce 3d-Spektren von metallischem Cer/ $\text{Ru}(0001)$ und dem daraus erzeugtem $\text{CeCl}_3/\text{Ru}(0001)$ im Vergleich mit einer $\text{Ce}_2\text{O}_3(111)/\text{Ru}(0001)$ -Probe und einer $\text{CeCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -Pulverprobe [18] als Referenzen. b) Cl 2p-Bereich der $\text{CeCl}_3/\text{Ru}(0001)$ -Probe im Vergleich mit einem Oberflächenchlorid auf einer $\text{CeO}_x(111)-(4 \times 4)-/\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche.

Für die Präparation von CeCl_3 wurde zunächst metallisches Cer bei 300 K bis zu einer Schichtdicke von 7,9 ML auf eine $\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche aufgedampft. Das resultierende Ce 3d-XP-Spektrum ist in Abb. 7.15a dargestellt. Aus dem O 1s/Ce 3d-Peakverhältnis im Vergleich zu einer vollständig oxidierten $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$ Probe lässt sich die Summenformel $\text{CeO}_{0,5}$ abschätzen (O 1s-Spektren nicht gezeigt). Die Menge an Sauerstoff entspricht somit etwa 25 % der in einer vollständig oxidierten CeO_2 -Probe vorhandenen Menge. Auch nach mehrstündigem Ausgasen des Cer-Verdampfers konnte nicht verhindert werden, dass nicht schon teilweise oxidiertes Cer abgeschieden wird. Eine durch den Sauerstoff hervorgerufene Aufspaltung des Ce 3d-Doublets ist nicht erkennbar, sodass aus dem Ce 3d-Bereich keine Anzeichen für ei-

ne stärkere Kontamination mit Sauerstoff erkennbar sind. Vermutlich stammt der Sauerstoff aus Ceroxid im Tiegel des Cer-Verdampfers, welches sich durch die hohen, für die Verdampfung benötigten, Temperaturen zersetzt und somit kontinuierlich kleine Mengen an Sauerstoff freisetzt. Über den Zeitraum der Cer-Verdampfung kommt es somit auch zu einer Dosierung geringer Sauerstoffmengen, die für die partielle Oxidation verantwortlich sind.

Nach dem Abscheiden von Cer wurde als nächster Schritt bei 400 K 60 L Cl_2 dosiert, um eine möglichst vollständige Chlorierung der $\text{Ce}/\text{Ru}(0001)$ -Probe zu erzielen. Bereits zwischen 30 L Cl_2 und 60 L bei 400 K konnte kein signifikanter Unterschied im Cl 2p-Signal detektiert werden. Das resultierende XP-Spektrum des Ce 3d-Bereichs ist zusammen mit einem Referenzspektrum einer $\text{Ce}_2\text{O}_3(111)/\text{Ru}(0001)$ -Schicht und einer von Li et al. gemessenen $\text{CeCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -Pulverprobe [18] ebenfalls in Abb. 7.15a abgebildet. Position und Form der Peaks in der vorliegenden Arbeit stimmen mit der von Li et al. gemessenen Pulverprobe überein, die höhere Auflösung der Pulverprobe ist auf die Verwendung von monochromatischer $\text{Al-K}\alpha$ -Strahlung zurückzuführen. Verglichen mit der u' -Komponente aus dem $\text{Ce}_2\text{O}_3(111)/\text{Ru}(0001)$ -Spektrum kommt es bei der $\text{CeCl}_3/\text{Ru}(0001)$ -Probe zu einer Verschiebung um 2,7 eV zu höheren Bindungsenergien. Im Vergleich zum Ce $3d_{3/2}$ -Peak der metallischen Cer-Schicht beträgt die Verschiebung 4,2 eV. Eine ausgeprägte Schulter bei 880 eV, was ein Hinweis auf einen größeren Anteil an Ce_2O_3 (Komponente v_0) in der $\text{CeCl}_3/\text{Ru}(0001)$ -Probe wäre, ist nicht erkennbar.

In Abb. 7.15b ist das Cl 2p-Signal $\text{CeCl}_3/\text{Ru}(0001)$ -Probe mit dem Cl 2p-Signal des Oberflächenchlorids auf einer $\text{HCl}/\text{CeO}_x-(4 \times 4)$ -Probe verglichen. Die integrierte Intensität des Cl 2p-Signals der $\text{CeCl}_3/\text{Ru}(0001)$ -Probe ist im Vergleich zur $\text{HCl}/\text{CeO}_x-(4 \times 4)$ -Probe um den Faktor 4 höher. Das Cl 2p-Signal $\text{CeCl}_3/\text{Ru}(0001)$ -Probe ist zusätzlich um 1,6 eV verschoben. Es kann allerdings nicht ausgeschlossen werden, dass die Verschiebung durch eine Aufladung der CeCl_3 -Schicht zustande kommt, da die Energieachse anhand des Ru $3d_{5/2}$ -Peaks kalibriert wurde.

Die auf diese Weise präparierten $\text{CeCl}_3/\text{Ru}(0001)$ -Proben wurden anschließend analog zu Kapitel 7.3 schrittweise in 10^{-6} mbar O_2 bzw. H_2O auf ansteigende, definierte Temperaturen geheizt. Nach dem Erreichen der jeweiligen Zieltemperatur wurde die Probe sofort wieder auf 300 K abgekühlt und ein XP-Spektrum aufgenommen. Die Bestimmung der Ce^{4+} -Konzentration ist allerdings nicht mittels der in Kapitel 5.3.1 beschriebenen Linearkombination möglich, da nun eine dritte Komponente (Ce^{3+} in CeCl_3) vorkommt. Daher wurde die Oxidation der Proben anhand des O 1s/Ce 3d-Verhältnisses verfolgt. Als 100 % wurde das O/Ce-Verhältnis einer vollständig oxidierten $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$ -Probe gesetzt. Das O/Ce-Verhältnis in % ist nicht mit der Ce^{4+} -Konzentration gleichzusetzen, da die komplette Oxidation zwischen metallischem Ce und CeO_2 betrachtet wird und nicht nur der Übergang von Ce^{3+} zu Ce^{4+} . Die Schichtdicken der CeCl_3 -Schichten betragen 5,0 ML in der O_2 -Reihe und 4,4 ML in der H_2O -Reihe.

Der Verlauf des Cl 2p-XP-Signals und des O/Ce-Verhältnisses sind in Abb. 7.16a bzw. b dargestellt. Sowohl in O_2 als auch in H_2O beginnt das Chlorsignal bereits ab 500 K zu sinken. Gleichzeitig steigt auch das O/Ce-Verhältnis und damit der Sauerstoffanteil in der Probe. Bereits zu Beginn liegt das Cl 2p-Signal der H_2O -Reihe 13 % niedriger im Vergleich zur O_2 -

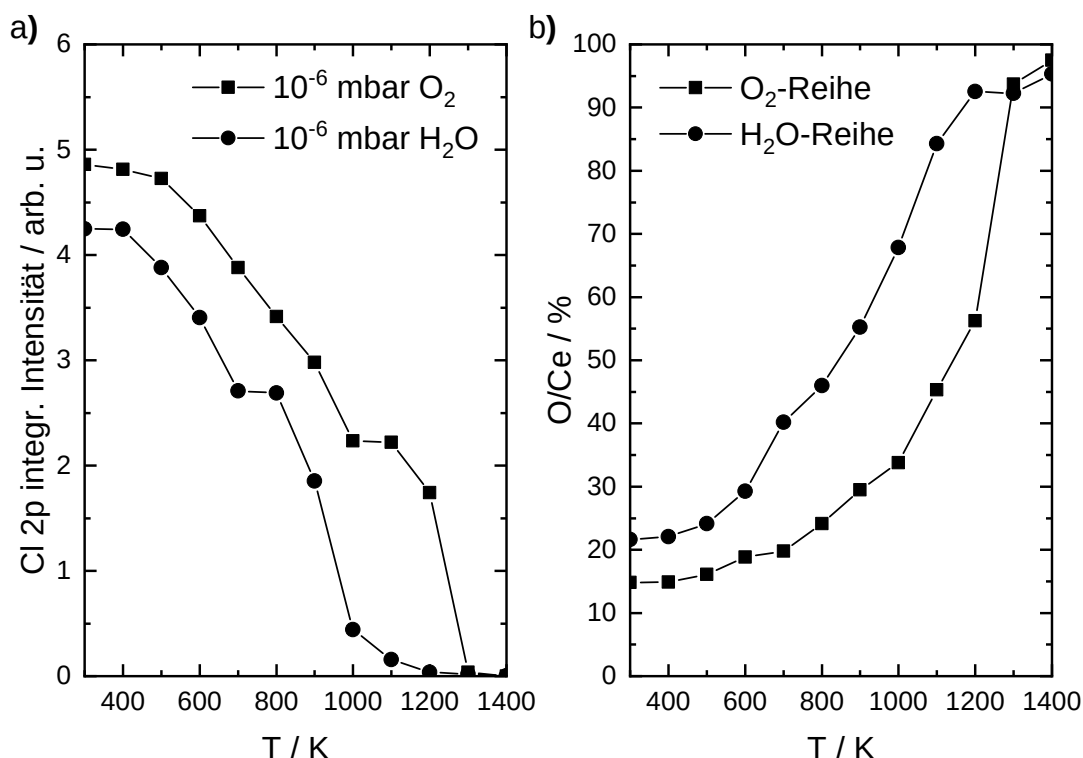


Abb. 7.16 Stabilität der $\text{CeCl}_3/\text{Ru}(0001)$ -Probe in 10^{-6} mbar O_2 und H_2O . a) Integrierte Cl 2p-Intensität nach Heizschritten auf ansteigende Temperaturen. b) Auf eine $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$ -Probe normiertes Verhältnis der O 1s/Ce 3d-Peaks.

Reihe. Gleichzeitig ist allerdings auch das O/Ce-Verhältnis 7 % höher, sodass der maximale Chlorierungsgrad augenscheinlich durch das bereits durch Sauerstoff oxidierte Cer limitiert wird. Nach dem Heizschritt auf 900 K liegt das Chlorsignal der O_2 -Reihe noch bei 61 % der Anfangsintensität, in der H_2O -Reihe ist es bereits auf 44 % gefallen. Gleichzeitig steigt der Sauerstoffanteil in der Probe langsamer bei der Dosierung von O_2 , als bei H_2O . Nach 900 K liegt das O/Ce-Verhältnis der O_2 -Reihe erst bei 30 % des Maximums, in H_2O geheizt liegt es nach 900 K bereits bei 55 % und damit nahezu doppelt so hoch. Während das Cl 2p-Signal anschließend bis 1300 K in der O_2 -Reihe relativ gleichmäßig weiter sinkt bei gleichzeitig steigendem O/Ce-Verhältnis, kommt es beim Heizen in H_2O zwischen 900 und 1000 K zu einem Sprung um 33 %, danach liegt das Cl 2p-Signal nur noch bei 10 % der Anfangsintensität und sinkt anschließend bis 1300 K auf 0 %. In beiden Reihen liegt das O/Ce-Verhältnis ab 1300 K oberhalb von 90 %, während das Cl 2p-Signal unterhalb von 1 % der Anfangsintensität liegt. Somit kann davon ausgegangen werden, dass ab dieser Temperatur CeCl_3 nahezu vollständig zu Ceroxid umgesetzt wurde.

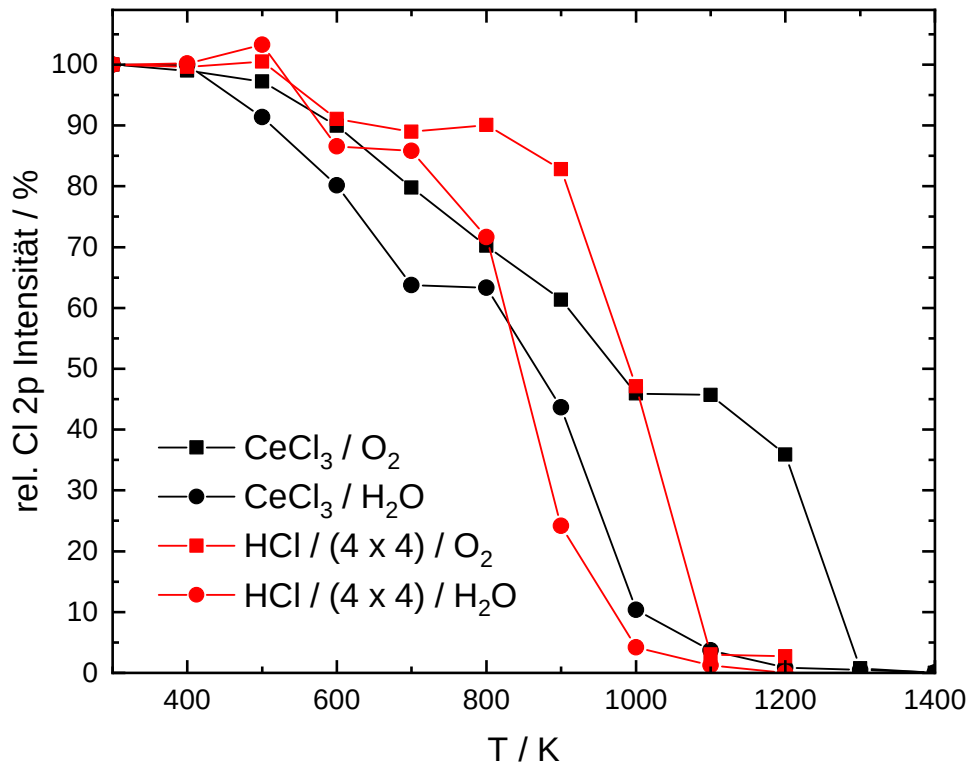


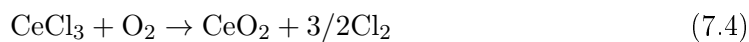
Abb. 7.17 Auf die Anfangsintensität normierte, integrierte Cl 2p-Intensität der $\text{CeCl}_3/\text{Ru}(0001)$ -Messreihen im Vergleich mit einer $\text{HCl}/\text{CeO}_x(111)-(4 \times 4)/\text{Ru}(0001)$ -Probe.

Diskussion

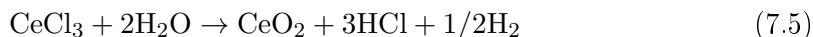
Zunächst soll der Verlauf der Oxidation der $\text{CeCl}_3/\text{Ru}(0001)$ -Proben mit den $\text{HCl}/\text{CeO}_x(4 \times 4)$ -Proben, jeweils mittels O_2 und H_2O , verglichen werden. Da die absoluten Intensitäten des Cl 2p-Signals der $\text{CeCl}_3/\text{Ru}(0001)$ -Proben und der nur oberflächlich chlorierten $\text{HCl}/\text{CeO}_x(4 \times 4)$ -Proben sehr unterschiedliche sind, wurde in Abbildung 7.17 zur besseren Vergleichbarkeit die Anfangsintensität des Cl 2p-Signals in allen betrachteten Messreihen auf 100 % normiert. Obwohl sehr unterschiedliche Proben verglichen werden, amorphes CeCl_3 mit kristallinen $\text{HCl}/\text{CeO}_x(111)$ -Schichten, auf denen sich lediglich ein Oberflächenchlorid befindet, ist der Kurvenverlauf sehr ähnlich. Tendenziell nimmt bei der Verwendung von H_2O als Oxidationsmittel bei beiden Probentypen das Chlorsignal schneller ab, als bei der Verwendung von O_2 . Bei den CeCl_3 -Schichten ist in Sauerstoff geheizt eine Temperatur von 1300 K nötig, bis kein Chlor mehr detektiert werden kann. Im Gegensatz dazu wird auf der $\text{HCl}/(4 \times 4)$ -Oberfläche bereits ab 1100 K kein Chlor mehr detektiert. Dies könnte ein Diffusionseffekt sein, da im Fall von CeCl_3 Chlor erst aus dem Volumen an die Oberfläche diffundieren muss, während bei der $\text{HCl}/(4 \times 4)$ -Oberfläche lediglich eine Desorption in die Gasphase notwendig ist.

Im Vergleich zu den Experimenten mit kristallinen $\text{CeO}_x(111)$ -Schichten sind bei den Experi-

menten mit amorphen CeCl_3 theoretisch keine Sauerstoffleerstellen vorhanden, sofern die vorherige Chlorierung mit Cl_2 nahezu vollständig ablief. Daher kann auch experimentell für das amorphe CeCl_3 kein Anstieg des O/Ce-Verhältnisses beobachtet werden, ohne einen gleichzeitig sinkenden Chloranteil in der Probe. Wie auch schon bei den $\text{HCl}/\text{CeO}_x(111)$ -Proben geschlussfolgert, wird bei der Dosierung von O_2 vermutlich CeCl_3 zu CeO_2 umgesetzt:



Dieser Prozess läuft über einen weiten Temperaturbereich ab und beginnt schon ab 500-600 K und damit unterhalb der im Deacon-Prozess verwendeten Temperatur von etwa 700 K. Auch bei den $\text{HCl}/\text{CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$ -Proben sank in diesem Temperaturbereich der Chloranteil leicht, der größte Teil der Umsetzung lief zwischen 900-1100 K ab. Im Gegensatz dazu ist bei der $\text{CeCl}_3/\text{Ru}(0001)$ -Probe nach 1100 K das Chlorsignal noch bei 46 % der Anfangsintensität. Die langsamere Umwandlung im Vergleich zum Oberflächenchlorid könnte ein Volumeneffekt sein, da Chlor aus den tieferen Lagen zunächst an die Oberfläche diffundieren muss. Auch bei der Dosierung von H_2O beginnt der Chloranteil bereits ab 500 K zu sinken, die Umsetzung zu Ceroxid verläuft allerdings schneller, sodass schon nach 1000 K 90 % des CeCl_3 umgesetzt sind. Auch hier verläuft die Reaktion vermutlich ähnlich ab, wie bei den $\text{HCl}/\text{CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$ -Proben, dabei wird HCl und H_2 gebildet:



Der Verlauf der Oxidation von CeCl_3 mit O_2 und H_2O zeigt große Ähnlichkeit zu den Experimenten mit $\text{HCl}/\text{CeO}_x(111)$. Auch dort führte H_2O zu einer stärkeren Oxidation bei niedrigeren Temperaturen im Vergleich zu O_2 .

In diesem Kapitel konnte mit ersten systematischen Experimenten gezeigt werden, dass sich eine $\text{CeCl}_3/\text{Ru}(0001)$ -Probe ähnlich zu den zuvor untersuchten $\text{HCl}/\text{CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$ -Proben verhält. Obwohl durch die niedrigen HCl- und Cl_2 -Dosen keine Volumenchlorierung ausgehend von $\text{CeO}_x(111)$ beobachtet wurde, konnte durch die Chlorierung von metallischem Cer eine ähnliche experimentelle Grundlage geschaffen werden. Sowohl bei der Dosierung von O_2 als auch H_2O kommt es ab 500 K zu einer Umwandlung zu Ceroxid: Bei der Dosierung von O_2 wird im Zuge dessen Cl_2 gebildet, bei der Dosierung von H_2O HCl. Die Umwandlung ist bei der Verwendung von H_2O bereits nach 1100 K abgeschlossen, während mit O_2 1300 K benötigt werden. Diese Experimente können als Grundlage für weitere Experimente dienen, um die Umwandlung von CeCl_3 zu CeO_x , wie sie im Deacon-Prozess beobachtet wurde, besser zu verstehen.

8 Abschließende Diskussion

In diesem Abschnitt soll diskutiert werden, wie sich die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit auf den in Kapitel 4.4 vorgestellten Katalysezyklus der HCl-Oxidation über CeO_2 übertragen lassen und welche zusätzlichen Erkenntnisse gewonnen werden können.

Zunächst wurde die HCl-Adsorption auf der stöchiometrischen $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche betrachtet. Sowohl die TDS-, XPS- als auch DFT+U-Experimente kamen übereinstimmend zu dem Ergebnis, dass die stöchiometrische $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche katalytisch inaktiv ist. HCl dissoziiert zwar bereits unterhalb von 300 K auf der Oberfläche, bei Temperaturen >700 K kommt es allerdings zu einer Reassoziaton von Cl^* und H^* , anschließend desorbiert HCl in die Gasphase.

Die nicht beobachtete Reaktivität der stöchiometrischen $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche kann darauf zurückgeführt werden, dass es zu keiner Wasserbildung kommt, wie in Kapitel 6.2 gezeigt. Würde der Wasserstoff auf der Oberfläche als H_2O desorbieren, so wäre die Rückreaktion der HCl-Adsorption nicht mehr möglich und Chlor könnte wie beabsichtigt als Cl_2 desorbieren. Für die chlorfreie, stöchiometrische $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche wurde nach der Dosierung von atomarem Wasserstoff eine Desorption von Wasser zwischen 250-650 K nachgewiesen [97]. Dieser Temperaturbereich liegt deutlich unter den 700 K, ab denen in der hier vorgestellten Arbeit eine HCl-Desorption gemessen wurde. Die Wasserbildung ist für beide Oberflächen, also $\text{H}/\text{CeO}_2(111)$ und $\text{HCl}/\text{CeO}_2(111)$, aus thermodynamischer Sicht vermutlich ähnlich exotherm. Der Unterschied könnte in der Kinetik liegen: Durch die Wasserstoffbrückenbindung zwischen $\text{Cl}(\text{Ce}_{\text{ot}})$ und dem Proton der benachbarten Hydroxylgruppe wird der Wasserstoff immobilisiert, die Diffusionsbarriere für die Bildung einer Wasserspezies auf der Oberfläche ist zu hoch. Im Gegensatz zur $\text{H}/\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche wird experimentell dadurch keine Desorption von Wasser beobachtet, sondern lediglich eine Rekombination der bereits miteinander wechselwirkenden $\text{Cl}(\text{Ce}_{\text{ot}})$ - und OH -Spezies.

Bei einer Adsorption von Cl in eine Sauerstoffleerstelle kommt es hingegen zu keiner Wechselwirkung mit der ebenso bei der HCl-Adsorption gebildeten Hydroxylgruppe, da der Abstand mit $3,8 \text{ \AA}$ zu groß ist. In diesem Fall kann das Proton über die Oberfläche diffundieren und analog zur $\text{H}/\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche als Wasser desorbieren. Genau dieses Verhalten wurde auch in den in Kapitel 7.1 gezeigten Experimenten auf den reduzierten $\text{CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberflächen nach der Dosierung von HCl beobachtet. Auch die Desorptionstemperatur von H_2O lag mit 600-700 K in einem ähnlichen Bereich, den Dvořák et al. für das System $\text{H}_2\text{O}/\text{CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$ bei gleicher Ce^{4+} -Konzentration fanden [89]. Die nicht vorhandene Reaktivität der $\text{HCl}/\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche kann somit unter anderem auf die Immobilisierung des Wasserstoffs zurückgeführt werden. Erst durch das zusätzliche Vorliegen von $\text{Cl}(\text{O}_{\text{vac}})$ -Spezies bilden sich mobile H-Spezies, welche H_2O auf der Oberfläche bilden können. Auch der von Capdevila-Cortada et al. vorgeschlagene Katalysezyklus benötigt sowohl $\text{Cl}(\text{Ce}_{\text{ot}})$ -

als auch $\text{Cl}(\text{O}_{\text{vac}})$ -Spezies. Sauerstoffleerstellen sind auf der stöchiometrischen $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche allerdings nicht vorhanden, sodass dieser Reaktionspfad nicht verfügbar ist.

Die Einführung von Sauerstoffleerstellen in das Modellsystem wurde durch die gezielte Präparation von verschiedenen Rekonstruktionen der $\text{CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche ($(\sqrt{7} \times \sqrt{7})\text{R}17,1^\circ$, (3×3) und (4×4)) erreicht (Kapitel 5.3.2). Sowohl mittels XPS als auch durch die qualitative Analyse der LEED-I(V)-Kurven konnte gezeigt werden, dass es durch die Existenz von O_{vac} auf der Oberfläche zu einem Wechsel des Cl-Adsorptionsplatzes von $\text{Cl}(\text{Ce}_{\text{ot}})$ nach $\text{Cl}(\text{O}_{\text{vac}})$ kommt. So konnte erstmalig experimentell gezeigt werden, dass tatsächlich zwei unterschiedliche Adsorptionsplätze auf der $\text{CeO}_x(111)$ -Oberfläche populierte werden können. Bisherige Veröffentlichungen dazu basieren ausschließlich auf theoretischen Berechnungen, wie z.B. DFT+U. Es konnte allerdings noch keine Konstellation gefunden werden, bei der beide Adsorptionsplätze simultan populierte werden. Dies würde sich z.B. durch einen zweiten Desorptionsspeak für HCl bzw. Cl_2 im TD-Spektrum äußern, oder in LEED-I(V)-Kurven, die weder zur Cl-Adsorbatgeometrie auf der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche noch auf den reduzierten $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})\text{R}17,1^\circ$ -, (3×3) - bzw. (4×4) -Rekonstruktionen passen.

Bereits für die $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})\text{R}17,1^\circ$ -Rekonstruktion der $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche wurde sowohl nach der Dosierung von HCl als auch von Cl_2 eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Überstruktur mit gleicher Adsorbatgeometrie gefunden, wie auf den stärker reduzierten (3×3) - bzw. (4×4) -Proben (siehe Kapitel 7.2). Für diese, durch die Adsorption von Cl^* in Sauerstoffleerstellen hervorgerufene, $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Überstruktur wurde allerdings keine zusätzliche Adsorption von Cl^* auf Ce_{ot} -Plätzen beobachtet. Somit scheint es eine kritische Oberflächenkonzentration an $\text{Cl}(\text{O}_{\text{vac}})$ zu geben, die zu einer Passivierung der $\text{HCl}/\text{CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche führt, da keine Adsorption von Chlor auf einen Ce_{ot} -Platz mehr möglich ist. Aus den bisherigen Experimenten ist davon auszugehen, dass dies für die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -2- $\text{Cl}(\text{O}_{\text{vac}})$ -Überstruktur mit zwei Cl-Atomen pro Einheitszelle der Fall ist. Vermutlich sind Experimente mit einer niedrigeren O_{vac} -Konzentration notwendig, um sowohl Ce_{ot} - als auch O_{vac} -Adsorptionsplätze mit Chlor besetzen zu können.

Die von Li et al. präparierten Ceroxid-Nanopartikel in Form von Oktahedronen eignen sich gut zu einem Vergleich mit den in der vorgestellten Arbeit untersuchten einkristallinen $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$ -Schichten, da die Oktahedron-Nanopartikel auf den Flächen lediglich die (111)-Oberfläche exponieren [18]. Für milde Reaktionsbedingungen, unter denen es zu keiner Deaktivierung des Ceroxid-Nanopartikel durch eine Volumenchlorierung kam, wurde anschließend mittels XPS eine Ce^{4+} -Konzentration von 71 % bestimmt. Dies ist eine signifikant höhere Ce^{4+} -Konzentration, als die in der vorgestellten Arbeit bestimmte Ce^{4+} -Konzentration von 50-55 % nach der HCl-Dosierung auf eine $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})\text{R}17,1^\circ$ -rekonstruierte $\text{CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche. Die Ce^{4+} -Konzentration der $\text{CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$ -Schichten lag damit in einem Bereich, in dem bei Experimenten mit Nanopartikeln bereits eine Deaktivierung des Katalysators beobachtet wurde. Dies erklärt, warum die $\text{CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$ -Schichten nach der Dosierung von HCl keine Chlorbildung im Bereich von 700 K zeigten: Der Chlorierungsgrad war nach der HCl Dosierung bereits zu hoch.

Im Rahmen der hier vorgestellten Arbeit wurde sich für die Präparation der geordneten Rekonstruktionen der $\text{CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche entschieden, um eine genau reproduzierbare

Basis für die unterschiedlichen Analytiken (XPS, LEED, TDS) zu besitzen. Aus den Experimenten können einige Erkenntnisse für den Deacon-Prozess gewonnen werden: Alle reduzierten $\text{CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberflächen zeigten nach der Dosierung von HCl keine Desorption von Cl_2 bei einer für den Deacon-Prozess relevanten Temperatur von etwa 700 K. Die dabei auf den reduzierten $\text{CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberflächen ausgebildete $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ\text{-}2\text{-Cl}(\text{O}_{\text{vac}})$ -Überstruktur entspricht einer starken Chlorierung der Ceroxid-Oberfläche. Dass die gleiche $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ\text{-}2\text{-Cl}(\text{O}_{\text{vac}})$ -Überstruktur auf den unterschiedlich stark reduzierten $\text{CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberflächen gefunden wurde, zeigt die starke Triebkraft zur Ausbildung dieser Überstruktur: Da die Sauerstoffleerstellen an der Ceroxid-Oberfläche nicht ausreichen, muss es zu einer Diffusion von Sauerstoffleerstellen aus dem Volumen an die Oberfläche kommen. Gleichzeitig passiviert die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ\text{-}2\text{-Cl}(\text{O}_{\text{vac}})$ -Überstruktur die Ceroxidoberfläche und verhindert eine Adsorption von Cl^* (aus HCl) auf einer Ce_{ot} -Position. Diese Spezies wird allerdings benötigt, da die Desorption von Cl_2 bzw. $\text{Cl}^\cdot$ allein aus den Sauerstoffleerstellen durch die hohe Bindungsenergie erst bei Temperaturen >1000 K stattfindet, wie in Kapitel 7.1 gezeigt. Dabei konnte auch gezeigt werden, dass die Stabilität von $\text{Cl}(\text{O}_{\text{vac}})$ stark vom Reduktionsgrad der Ceroxidschicht abhängt. Bei einer $\text{HCl}/(\sqrt{7} \times \sqrt{7})\text{R}17,1^\circ$ -Probe mit einer Ce^{4+} -Konzentration von ≈ 55 % beginnt Chlor bereits bei 1050 K zu desorbieren, bei einer $\text{HCl}/(3 \times 3)$ -Probe mit ≈ 38 % Ce^{4+} ab 1150 K und bei einer $\text{HCl}/(4 \times 4)$ -Probe mit ≈ 20 % Ce^{4+} erst ab 1200 K. Die Stabilität von $\text{Cl}(\text{O}_{\text{vac}})$ nimmt klar mit steigender Konzentration an Sauerstoffleerstellen zu. Eine hohe Konzentration an Sauerstoffleerstellen ist demnach kontraproduktiv für den Katalysezyklus, da hierdurch das Chlor stärker in den Sauerstoffleerstellen gebunden wird. Dies resultiert zunächst darin, dass sich die Aktivierungsenergie für den Reaktionsschritt



erhöht und damit die Reaktionsgeschwindigkeit erniedrigt wird. Durch die langsamere Reaktionsgeschwindigkeit steigt allerdings auch über die Zeit der Chlorierungsgrad der Oberfläche, wobei als "Chlorierung" lediglich der Austausch von Gittersauerstoff gegen Chlor gemeint sei und nicht die Adsorption von Cl^* auf einen Ce_{ot} -Platz. Durch eine zu hohe $\text{Cl}(\text{O}_{\text{vac}})$ -Konzentration wird wiederum die Adsorption von Chlor auf Ce_{ot} unterbunden, was letztendlich zu einer Deaktivierung des Katalysators führt. Auch in anderen Arbeiten wurde eine Deaktivierung des Ceroxid-Katalysators mit einem hohen Chlorierungsgrad in Verbindung gebracht [11, 15, 17, 18, 108]. Ebenso CeOCl zeigte keine katalytische Aktivität, bis durch die Erhöhung des Sauerstoffanteils im Gasgemisch eine Phasenumwandlung zur Kristallstruktur von CeO_2 stattfand, einhergehend mit einem stark reduzierten Chloranteil [108]. Ausgehend von diesen Überlegungen muss die Konzentration an O_{vac} unter Reaktionsbedingungen so eingestellt werden, dass gerade genügend O_{vac} -Adsorptionsplätze für Chlor für einen möglichst hohen Umsatz verfügbar sind, eine Deaktivierung der Oberfläche durch eine zu starke Chlorierung allerdings vermieden wird.

Auch die Abhängigkeit der Reaktivität vom Sauerstoffanteil im O_2/HCl -Eduktstrom spricht für den positiven Einfluss einer niedrigen O_{vac} -Konzentration. Amrute et al. zeigten an Ceroxid-

Pulverproben, dass ein O_2 -Anteil über das stöchiometrische Verhältnis von $O_2:HCl = 0,25:1$ hinaus zu einem deutlich höheren Umsatz führt [11]. Daraus wurde geschlossen, dass eine sauerstoffunterstützte Chlorbildung der ratenbestimmende Schritt im Katalysezyklus ist. In einer aktualisierten Variante des Reaktionszykluses, wie er auch in Kapitel 4.4 beschrieben wird, findet die Reoxidation allerdings erst nach der Chlordesorption statt und ist vermutlich nicht ratenbestimmend. Eine andere Erklärung für die positive Abhängigkeit vom O_2 -Partialdruck ist, dass es zu einer Konkurrenz zwischen HCl und O_2 um die Sauerstoffleerstellen kommt. Eine Erhöhung des O_2 -Partialdrucks führt dann zu einem geringeren Chlorierungsgrad, da die Chance erhöht wird, dass O_2 und nicht HCl in eine freie Sauerstoffleerstelle auf der Katalysatoroberfläche adsorbiert. Hierzu sei zusätzlich erwähnt, dass in Kapitel 6.1 anhand von LEED und STM gezeigt wurde, dass HCl auf der stöchiometrischen $CeO_2(111)$ -Oberfläche adsorbieren kann und bereits bei 300 K mobil ist, während eine Adsorption von O_2 bisher nicht nachgewiesen wurde [136]. O_2 reagiert demnach aus der Gasphase mit der Ceroxidoberfläche, während Cl^* schon als mobile Spezies vorhanden sein kann. Auch aus kinetischer Sicht ist somit ein hoher O_2 -Partialdruck über dem stöchiometrischen Verhältnis notwendig, um eine zu starke Chlorierung der Oberfläche zu verhindern.

Auch der Einfluss einer Vielzahl von Dotierungen auf die HCl -Oxidation wurde bereits untersucht [12, 14, 17, 107, 137]. Durch eine Dotierung mit trivalenten Ionen, wie z.B. mit Gd^{3+} (Formel 4.2) werden zusätzliche Sauerstoffleerstellen geschaffen. Die "künstlichen" Sauerstoffleerstellen reduzierten allerdings mit steigender Gd -Dotierung den Umsatz der HCl -Oxidation [137]. Im Gegensatz zu Ce kann Gd nicht zwischen den Oxidationsstufen +3 und +4 wechseln, sondern liegt lediglich als Gd_2O_3 vor. Eine Reaktion der Probe mit O_2 aus der Gasphase ist daher lediglich durch eine Oxidation von Ce^{3+} zu Ce^{4+} möglich, die durch Gd^{3+} -Dotierung geschaffenen Sauerstoffleerstellen können nicht mit O_2 reagieren. Im Gegensatz dazu ist die Adsorption von HCl in eine Sauerstoffleerstelle eine Säure-Base-Reaktion, die prinzipiell trotzdem ablaufen kann. Das Beispiel zu dotierten Ceroxidproben zeigt somit ebenfalls, dass eine geringe Konzentration an O_{vac} einen positiven Effekt auf die Reaktivität des Ceroxidkatalysators bei der HCl -Oxidation hat.

Auch der Einfluss von H_2O auf die Stabilität der $Cl(O_{vac})$ -Spezies wurde in der vorliegenden Arbeit untersucht. Dabei zeigte sich, dass in einem H_2O -Partialdruck von 10^{-6} mbar der Chlorierungsgrad bereits bei niedrigeren Temperaturen sinkt, als bei zu einem O_2 -Partialdruck von 10^{-6} mbar. Die Verfügbarkeit von Wasserstoff auf der Oberfläche ermöglicht vermutlich die Desorption von HCl , was energetisch günstiger ist, als die Desorption von Cl_2 bzw. Cl . Diese Reaktion ist für die HCl -Oxidation zunächst ungünstig, da das Edukt HCl wieder desorbiert, allerdings sinkt auch hierdurch wieder der Chlorierungsgrad der Katalysatoroberfläche. Ein Senken des Chlorierungsgrades der Ceroxidoberfläche wurde im vorherigen Abschnitt als einer der wichtigsten Faktoren ausgemacht, um eine Deaktivierung der Katalysatoroberfläche zu verhindern. Ein präzise eingestellter H_2O -Partialdruck im Eduktstrom kann somit bei nur geringfügig niedrigerem Umsatz die Stabilität des Katalysators erhöhen und eine Deaktivierung verhindern. Auch Experimente von Li et al. an nanokristallinen Pulverproben zeigten für die HCl -Oxidation, dass die Beimischung von 1 % H_2O in den Eduktstrom den Katalysator resistenter gegen eine Chlorierung macht [19]. Anhand der in dieser Arbeit vorgestellten Ex-

perimente zur Wechselwirkung von H_2O mit $\text{HCl}/\text{CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberflächen lässt sich schlussfolgern, dass ein verringerter Chlorierungsgrad zu einem höheren Umsatz führt, da eine Umwandlung von CeO_2 zu CeCl_3 effektiv verhindert wird.

Neben der Bildung von Cl_2 ist auch die Wasserbildung ein wichtiger Schritt im Katalysezyklus, da pro Cl_2 -Molekül auch ein H_2O -Molekül gebildet werden muss. Für die Wasserbildung ist zunächst ein freier Gittersauerstoff in der obersten Lage des O-Ce-O-Trilayers nötig, auf dem der Wasserstoff bei der dissoziativen Adsorption von HCl übertragen werden kann. Dieser Adsorptionsplatz wird sowohl für die Adsorption des Chlors aus HCl in eine Sauerstoffvakanz als auch auf eine Ce_{ot} -Position benötigt. Ausgehend von dieser Überlegung sollen die in Abb. 8.1 dargestellten Fälle betrachtet werden, in denen Chlor a) $1/4$, b) $1/2$, c) $2/3$ und d) alle Sauerstoffplätze der obersten Lage bereits substituiert hat. Dabei steht nicht der Mechanismus der Cl_2 - bzw. H_2O -Bildung im Vordergrund, sondern die Voraussetzungen an die Konfiguration der Oberfläche, damit eine weitere Adsorption von HCl möglich ist, bei der das Proton auf einem freien Gittersauerstoff und Cl^* auf einer Ce_{ot} -Position adsorbiert.

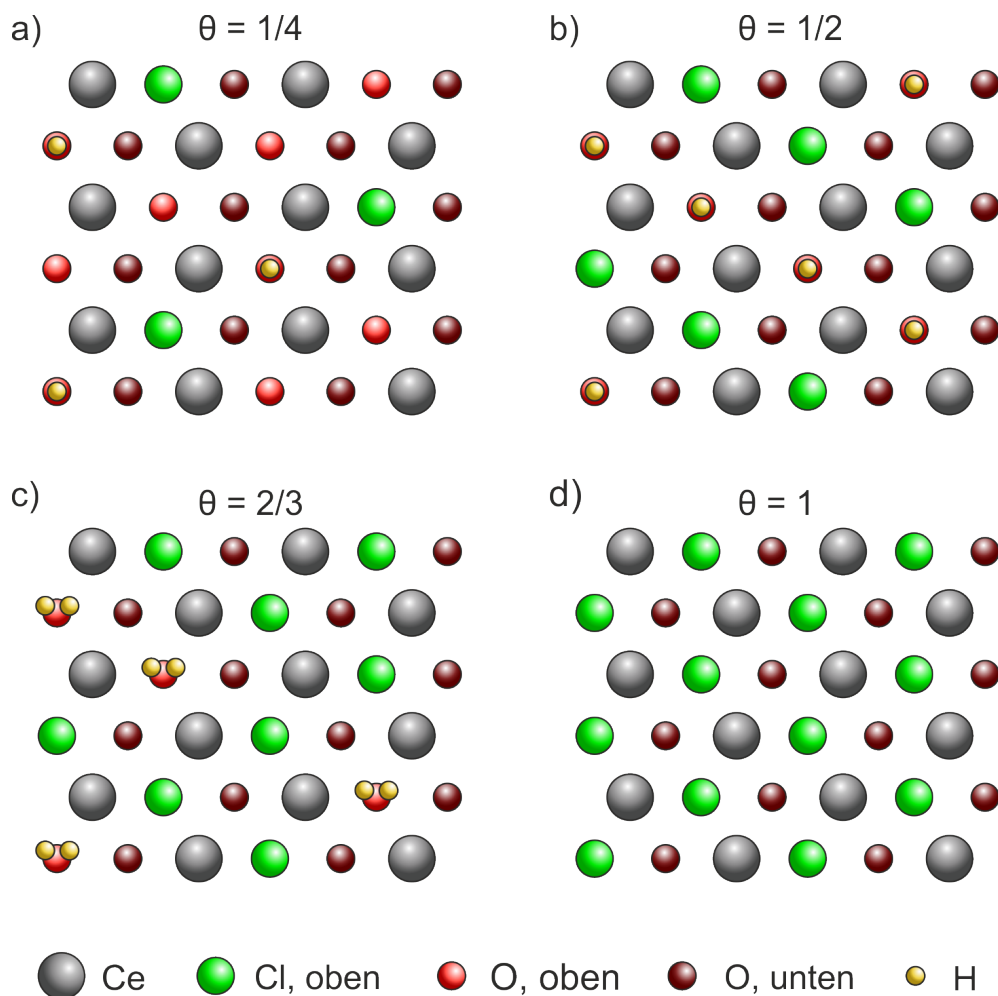


Abb. 8.1 Draufsicht auf die $\text{CeO}_x(111)$ -Oberfläche, bei der unterschiedliche Anteile an Sauerstoff der obersten Lage durch Cl substituiert wurden. Der Cl-Bedeckungsgrad beträgt in a) $1/4$, in b) $1/2$, in c) $2/3$ und in d) 1.

- In Fall a) sind ausreichend freie Adsorptionsplätze für den Wasserstoff vorhanden. Durch einen Wasserstofftransfer kann eine molekular adsorbierte H_2O -Spezies gebildet werden, welche anschließend desorbiert.
- In Fall b) sind bereits alle Sauerstoffatome der obersten Lage mit Wasserstoff belegt durch die vorherige Adsorption von HCl in Sauerstoffleerstellen. Eine zusätzliche dissoziative Adsorption von HCl kann nur erfolgen, wenn der Wasserstoff direkt zusammen mit einer benachbarten Hydroxylgruppe eine H_2O -Spezies bildet, welche anschließend als Wasser desorbiert.
- In Fall c) sind alle übrigen Sauerstoffmoleküle bereits mit jeweils 2 Wasserstoffatomen besetzt. Damit HCl auf einen Ce_{ot} -Platz adsorbieren kann, muss zunächst das bereits vorhandene, molekular adsorbierte, Wasser desorbieren und die so gebildete Sauerstoffleerstelle mit O_2 aus der Gasphase reoxidiert werden. Die Adsorption von HCl in die freigewordene Sauerstoffvakanz ist unwahrscheinlich, da auch in diesem Fall kein Adsorptionsplatz für die Wasserstoffübertragung vorhanden ist und HCl somit nur molekular binden könnte. Dieser Fall zeigt auch, dass eine Adsorption von HCl in Sauerstoffleerstellen nur bis zu einem Bedeckungsgrad von $2/3$ möglich ist. Ab diesem Punkt sind keine freien Sauerstoffplätze mehr verfügbar und HCl kann nur noch molekular adsorbieren.
- Fall d) entspricht einer kompletten Chlorierung der obersten Lage. Eine dissoziative Adsorption von HCl ist hier nicht mehr möglich. Dafür muss zuerst eine energetisch ungünstige Desorption von Cl_2 oder $\text{Cl}\cdot$ aus den Sauerstoffleerstellen erfolgen, gefolgt von einer Reoxidation der Sauerstoffleerstellen durch O_2 aus der Gasphase. Bereits die Ausbildung einer (fast) vollständig chlorierten obersten Lage ist nur durch eine spezielle Anordnung an Adsorptionsplätzen möglich: Zwei Sauerstoffleerstellen müssen benachbart zu einem Sauerstoff vorliegen. Nun können zwei HCl dissoziativ in die Sauerstoffleerstellen adsorbieren und jeweils den Wasserstoff auf den benachbarten Sauerstoff übertragen. Diese Konstellation ist allerdings durch den bereits vorhandenen hohen Chlorierungsgrad äußerst unwahrscheinlich.

Zusammengefasst ergibt sich aus den oben gezogenen Schlussfolgerungen, dass die $\text{CeO}_x(111)$ -Oberfläche unter Deacon-Bedingungen nur eine möglichst geringe Konzentration an O_{vac} aufweisen sollte, um eine zu hohe Konzentration an $\text{Cl}(\text{O}_{\text{vac}})$ und damit eine zu starke Chlorierung der Katalysatoroberfläche zu vermeiden. Diese würde ansonsten zu einer verminderten Reaktivität bis hin zu einer Deaktivierung des Katalysators führen. Aus den Ergebnissen der vorgestellten Arbeit kann das in Abb. 8.2 gezeigte Modellsystem für die HCl-Oxidation auf der $\text{CeO}_x(111)$ -Oberfläche abgeleitet werden: Die $\text{CeO}_x(111)$ -Oberfläche ist vollständig bedeckt von einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ\text{-Cl}(\text{Ce}_{\text{ot}})$ -Überstruktur, Cl^* besetzt bei der Überstruktur ausschließlich den Ce_{ot} -Adsorptionsplatz. Nur vereinzelt (markierter Bereich) besetzt Cl^* zusätzlich eine Sauerstoffleerstelle, das Proton wurde auf einen benachbarten Gittersauerstoff übertragen. Diese Konstellation bildet die aktive Spezies, aus der Cl_2 durch die Rekombination von $\text{Cl}(\text{Ce}_{\text{ot}})$ und $\text{Cl}(\text{O}_{\text{vac}})$ gebildet werden kann. Auch die Bildung von H_2O ist in dieser Konstellation möglich, da eines der beiden Protonen nicht durch eine Wasserstoffbrückenbindung zu $\text{Cl}(\text{Ce}_{\text{ot}})$

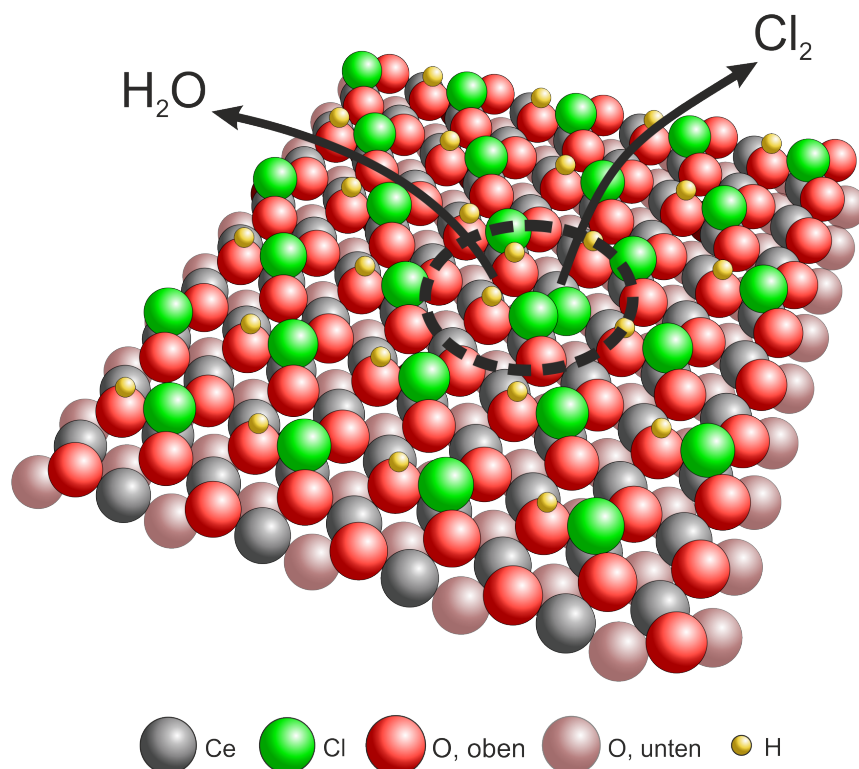


Abb. 8.2 Draufsicht von schräg oben auf das Modellsystem einer aktiven $\text{HCl}/\text{CeO}_x(111)$ -Oberfläche: Die Oberfläche ist bedeckt von einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ\text{-Cl}(\text{Ce}_{\text{ot}})$ -Überstruktur. Lediglich im markierten Bereich, der aktiven Spezies, besetzt Cl^* ebenso eine Sauerstoffleerstelle, was sowohl die Bildung von Cl_2 als auch H_2O erlaubt.

immobilisiert wird (eine Wasserstoffbrückenbindung zu $\text{Cl}(\text{O}_{\text{vac}})$ ist geometrisch nicht möglich). Wichtig ist, dass die Konzentration an $\text{Cl}(\text{O}_{\text{vac}})$ nur sehr gering ist, da ansonsten eine Adsorption von Chlor auf Ce_{ot} verhindert wird.

Durch eine Variation des Sauerstoffpartialdrucks lässt sich die Konzentration an $\text{Cl}(\text{O}_{\text{vac}})$ auf der Ceroxidoberfläche unter Reaktionsbedingungen einstellen, um eine Deaktivierung des Katalysators zu verhindern. Sogar eine Umwandlung von CeCl_3 zu CeO_2 ist möglich, wie es auch in Kapitel 7.4 anhand von XPS-Messungen für das Modellsystem $\text{CeCl}_3/\text{Ru}(0001)$ gezeigt wurde. Die Konkurrenz von HCl und O_2 um Sauerstoffleerstellen kann demnach als ein sehr dynamisches System betrachtet werden, wobei einzelne Parameter wie O_2/HCl -Verhältnis oder Katalysatortemperatur die Lage des Gleichgewichts verschieben können, resultierend in einer stärkeren oder geringeren Chlorierung. Für die industrielle Anwendung wäre das stöchiometrische O_2/HCl -Verhältnis von $\text{O}_2:\text{HCl} = 0,25:1$ das Optimum, da überschüssiger Sauerstoff ansonsten wieder aus dem Produktstrom extrahiert werden muss. Bei diesen Überlegungen soll allerdings nicht außer acht gelassen werden, dass Sauerstoffleerstellen eine wichtige Rolle im Katalysezyklus spielen, sodass eine Mindestkonzentration eine Voraussetzung für die katalytische Aktivität darstellt.

9 Zusammenfassung

Die bisherige Forschung bezüglich der Verwendung von Ceroxid als Katalysator für den Deacon-Prozess, der heterogenen Gasphasenoxidation von HCl und O₂ zu Cl₂ und H₂O, konzentrierte sich auf die Untersuchung von amorphen oder polykristallinen Pulverproben in der Realkatalyse. Die hier vorgestellte Arbeit hatte das Ziel, durch Verwendung von einkristallinen CeO_x(111)/Ru(0001)-Schichten ein tiefer gehendes Verständnis für die Oberflächenspezies und Elementarschritte der HCl-Oxidation über Ceroxid zu entwickeln und zu evaluieren, in wie weit sich das System CeO_x(111)/Ru(0001) als Modellkatalysator für diese Reaktion eignet. Die Analyse der Proben erfolgte mit den oberflächensensitiven Methoden Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS), der Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED), Thermodesorptionsspektroskopie (TDS) und Rastertunnelmikroskopie (STM).

Zunächst wurde die Präparation von CeO₂(111)/Ru(0001)-Proben optimiert und ein Weg aufgezeigt, die Schichtdicke der CeO₂(111)-Schichten durch die Abschwächung des Ru 3d-Signals im XP-Spektrum zu bestimmen. Dabei wird ausgenutzt, dass die Signalintensität der im Rutheniumsubstrat erzeugten Photoelektronen durch die darüber liegende Ceroxidschicht in Abhängigkeit der Dicke der Ceroxidschicht gedämpft wird. Nach der Aufnahme einer Kalibrierkurve konnten so Schichtdicken bis maximal 23 ML (entspricht 71,8 Å) bestimmt werden. Zudem wurde gezeigt, dass für die möglichst exakte Quantifizierung von Oberflächenspezies die Abhängigkeit der Hintergrundintensität von der Ceroxid-Schichtdicke berücksichtigt werden muss.

Bisherige Präparationsroutinen für CeO_x(111)-Schichten endeten meist mit einem Heizschritt auf 1000-1200 K für mehrere Minuten in einem Sauerstoffhintergrunddruck von typischerweise 10⁻⁶ mbar. Sowohl mittels STM-, als auch LEED-Bildern der CeO₂(111)/Ru(0001)-Oberfläche konnte in der vorliegenden Arbeit gezeigt werden, dass ein anschließender kurzer Heizschritt auf 1400 K, ebenfalls in O₂, zu einer deutlich homogenen Oberfläche führt. Die Intensität der LEED-Reflexe der CeO₂(111)-Schicht steigt nach einem Heizschritt auf 1300 K um nahezu den Faktor 2 im Vergleich zu einem Heizschritt auf 1200 K. Zusätzlich gewinnen die Reflexe deutlich an Schärfe, ihre Halbwertsbreite halbiert sich. Nach einem Heizschritt auf 1400 K verschwinden zusätzlich die thermisch instabileren Rotationsdomänen, was im späteren Teil der Arbeit die Aufnahme von qualitativ hochwertigen LEED-I(V)-Kurven erlaubte. Die Entwicklung der Oberflächenmorphologie wurde parallel zu den LEED-Experimenten auch mittels STM verfolgt: Nach einem Heizschritt auf 1000 liegt die mittlere Terrassenbreite bei etwa 20 nm, nach einem Heizschritt auf 1400 K bei über 50 nm. Die deutlich gesteigerte Homogenität der CeO₂(111)/Ru(0001)-Oberfläche ermöglichte im Anschluss die atomare Auflösung von HCl-Adsorbatspezies mittels STM.

Eine quantitative Analyse der LEED-I(V)-Kurven der CeO₂(111)-Reflexe ergab, dass es durch das Aufwachsen auf dem Ru(0001)-Substrat zu einer Expansion der Oberflächengitterkonstan-

ten $a_{||}^{\text{CeO}_2(111)}$ um $1,4 \pm 0,5$ % im Vergleich zur Volumenstruktur kommt, während die Schichtabstände weitestgehend unverändert bleiben. Für $a_{||}^{\text{CeO}_2(111)} = 3,88 \pm 0,02$ Å wurde der für Oxide äußerst gute R_P -Faktor von 0,149 gefunden.

Neben der vollständig oxidierten $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche wurden auch Experimente zur Interaktion von HCl und Cl_2 mit unterschiedlich stark reduzierten $\text{CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberflächen durchgeführt. Dafür wurden die reproduzierbar präparierbaren Reduktionsgrade mit einer periodischen Rekonstruktion der Sauerstoffleerstellen gewählt. Dies ist der Fall für die $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})\text{R}19,1^\circ$ -, (3×3) - und (4×4) -Rekonstruktion mit einer entsprechenden Ce^{4+} -Konzentration von 59 ± 1 %, 42 ± 2 % bzw. 21 ± 3 %. Die Bestimmung der Ce^{4+} -Konzentration einer unbekannten Ceroxidschicht erfolgte mit Hilfe von XP-Spektren durch die Linearkombination von Referenzspektren einer $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$ -Schicht (100 % Ce^{4+} , 0 % Ce^{3+}) und einer $\text{CeO}_{1,5}(111)/\text{Ru}(0001)$ -Schicht (0 % Ce^{4+} , 100 % Ce^{3+}). Eine Evaluation der dafür geeigneten Ce 3d- bzw. Ce 4d-Orbitale ergab, dass sich das Ce 3d-Orbital besser für die Bestimmung der Ce^{4+} -Konzentration im Bereich der Oberfläche eignet, da die Informationstiefe durch die geringere EAL kleiner ist, was die Sensitivität für Änderungen der Ce^{4+} -Konzentration in der obersten Lage erhöht. Da die geordneten Rekonstruktionen der Sauerstoffleerstellen auch im LEED-Bild klar identifizierbar sind, erlaubten diese eine Präparation der $\text{CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$ -Proben mit nur geringer Varianz der Ce^{4+} -Konzentration auch in einer UHV-Kammer, in der außer der LEED-Analytik keine Möglichkeit zur Bestimmung des Reduktionsgrades verfügbar war.

Die Interaktion von HCl mit der stöchiometrischen $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche wurde in der vorliegenden Arbeit mittels einer Kombination aus theoretischen, von P. Lustemberg durchgeführten, DFT+U-Rechnungen und experimentellen Methoden (XPS, LEED, STM und TDS) untersucht [111]: Es konnte gezeigt werden, dass HCl dissoziativ in einer Säure-Base-Reaktion adsorbiert, mit einer Adsorptionsenergie von $-0,89 \pm 0,17$ eV, übereinstimmend mit der mittels DFT+U-Rechnungen bestimmten Adsorptionsenergie von -1,15 eV. Der Wasserstoff bindet an ein Sauerstoffatom der obersten Lage des O-Ce-O Trilayers, während das Chlor auf einer benachbarten Ce_{ot} -Position adsorbiert. Die Adsorption von HCl führt des Weiteren zur Ausbildung einer geordneten $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -(Cl + H)-Überstruktur, welche sowohl mittels STM, als auch am Beugungsbild mittels LEED nachgewiesen wurde. Die Ausbildung einer geordneten Überstruktur bereits bei 300 K zeigt die hohe Mobilität der Cl-Atome auf der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche, was sich auch in der niedrigen Cl-Diffusionsbarriere von 0,6 eV niederschlägt. Eine Säure-Base-Wechselwirkung zwischen Cl(Ce_{ot}) und der benachbarten Hydroxylgruppe führt zu einer zusätzlichen Stabilisierung der beiden Adsorbate um 0,4 eV. Durch Erhitzen der Probe beginnt ab 800 K die Desorption von HCl von der $\text{HCl}/\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche, eine Desorption von H_2 bzw. H_2O wurde nicht beobachtet. Zu dem selben Ergebnis kommen auch berechnete Energieprofile für die Adsorption und Desorption von HCl auf der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche: Die Cl-Cl-Assoziation und Desorption ist energetisch ungünstiger, als die H-Cl-Assoziation und Desorption. Aus diesen Ergebnissen wurde geschlossen, dass die reine $\text{CeO}_2/\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche im Deacon-Prozess bei einer typischen Reaktionstemperatur von 700 K nicht aktiv ist.

Im Anschluss wurde die Adsorption von HCl auf den reduzierten $\text{CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$ -Ober-

flächen untersucht. Cl* adsorbiert in diesem Fall in den energetisch günstigeren Sauerstoffleerstellen, der Wasserstoff, wie bei der stöchiometrischen CeO₂(111)/Ru(0001)-Oberfläche, auf einem Sauerstoffatom. Der Wechsel des Adsorptionsplatzes von Cl* konnte sowohl durch eine Verschiebung der Cl 2p-Peaks im XP-Spektrum um 0,7 eV zu höheren Bindungsenergien, als auch durch eine qualitative Analyse der LEED-I(V)-Kurven nachgewiesen werden. Auch auf den reduzierten Oberflächen führte die Adsorption von HCl in allen untersuchten Fällen zur Ausbildung einer ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Überstruktur. Die Mobilität der Adsorbate ist im Gegensatz zur stöchiometrischen Oberfläche allerdings geringer, sodass sich die Überstruktur erst bei Temperaturen oberhalb von 400 K ordnet. Für alle HCl/CeO_x(111)/Ru(0001)-Proben wurde anhand der LEED-I(V)-Kurven dieselbe Adsorbatgeometrie gefunden, welche sich stark von der auf der stöchiometrischen CeO₂(111)/Ru(0001)-Oberfläche unterscheidet. Grund für die unterschiedliche Adsorbatgeometrie ist der Wechsel des Cl-Adsorptionsplatzes auf den reduzierten CeO_x(111)/Ru(0001)-Proben von einer Ce-ontop-Position hin zu einer Sauerstoffleerstelle. Aus Cl 2p-Intensitäten der XP-Spektren wurde geschlossen, dass die ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Überstruktur auf den reduzierten CeO_x(111)/Ru(0001)-Oberflächen vermutlich zwei Chlortome pro Einheitszelle enthält. Da auf allen untersuchten CeO_x(111)/Ru(0001)-Oberflächen im obersten O-Ce-O-Trilayer nicht genügend Sauerstoffleerstellen für die Ausbildung einer ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-2-Cl(O_{vac})-Überstruktur vorhanden sind, ist eine durch das Adsorbat induzierte Diffusion von Sauerstoffleerstellen aus dem Volumen an die Oberfläche notwendig.

Anschließend wurde die Adsorption von Cl₂ auf den reduzierten CeO_x(111)/Ru(0001)-Oberflächen untersucht und mit der Adsorption von HCl verglichen. Auch nach der Adsorption von Cl₂ kommt es bei Temperaturen ab 400 K zur Ausbildung einer ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Überstruktur. Sowohl TDS-Experimente, als auch eine Analyse der LEED-I(V)-Kurven zeigten, dass die Adsorbatstruktur die selbe ist, wie auf den HCl/CeO_x(111)/Ru(0001)-Oberflächen nach der Desorption von H₂ bzw. H₂O. Daraus wurde geschlossen, dass sowohl die Adsorption von HCl als auch von Cl₂ zu einer Adsorption von Chlor in den Sauerstoffleerstellen führt.

Im Temperaturbereich zwischen 500 und 700 K kommt es bei HCl/CeO_x(111)/Ru(0001)-Proben zur Desorption von H₂ bzw. H₂O. Das Verhältnis ist abhängig vom Reduktionsgrad der CeO_x(111)/Ru(0001)-Oberfläche: Bei einer niedrigen Ce⁴⁺-Konzentration wird präferentiell H₂ gebildet, bei einer höheren H₂O. Chlor desorbiert zwischen 1050 und 1400 K, durch die hohe Bindungsenergie wahrscheinlich in atomarer Form. Eine niedrigere Ce⁴⁺-Konzentration führt zu einer stärkeren Bindung des Chlors resultierend in einer Verschiebung des Desorptionsmaximums zu höheren Temperaturen.

Die Stabilität der HCl/CeO_x(111)/Ru(0001)-Oberflächen wurde sowohl gegenüber O₂, als auch H₂O überprüft. Sowohl ein Sauerstoff-, als auch ein Wasserpartialdruck von 10⁻⁶ mbar führt bei Temperaturen ab 500 bzw. 600 K zu einer Reduzierung der Cl(O_{vac})-Konzentration auf der Oberfläche. Im Fall von Sauerstoff kann der Prozess in zwei Temperaturbereiche eingeteilt werden: Zwischen 500 und 700 K werden die freien Sauerstoffleerstellen im Volumen der Ceroxidschicht durch Sauerstoff oxidiert. Bei diesem Prozess desorbiert bereits ein Teil des Chlors, möglicherweise durch eine bei der Sauerstoffadsorption gebildete Peroxidspezies. Die Oxidation der unbesetzten Sauerstoffleerstellen führt zusätzlich zu einer schwächeren Bindung des verbliebenen Chlors in den Sauerstoffleerstellen der Oberfläche, welches zwischen

900 und 1100 K desorbiert. Bei der Oxidation der $\text{HCl/CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberflächen mit H_2O kommt es zwischen 700 und 1000 K sowohl zur Oxidation der Sauerstoffleerstellen, als auch zur Desorption von Chlor, wahrscheinlich in Form von HCl : Durch die Adsorption von H_2O werden OH -Spezies auf der Oberfläche gebildet, mit denen $\text{Cl}(\text{O}_{\text{vac}})$ zu HCl rekombinieren kann. H_2O eignet sich somit besser als O_2 zur Reduzierung des Chlorierungsgrades der Ceroxidoberfläche und kann so eine Deaktivierung der Katalysatoroberfläche effizienter verhindern.

Neben einkristallinen $\text{HCl/CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberflächen wurden auch amorphe $\text{CeCl}_3/\text{Ru}(0001)$ -Schichten präpariert und auf ihre Stabilität gegenüber O_2 und H_2O überprüft. Die $\text{CeCl}_3/\text{Ru}(0001)$ -Schichten zeigten ein ähnliches Verhalten wie die $\text{HCl/CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberflächen, obwohl hier eine Umwandlung von CeCl_3 zu CeO_x nötig ist. Auch in diesem Fall erwies sich H_2O als die effizientere Möglichkeit im Vergleich mit O_2 , um den Chloranteil in der Probe zu senken.

Die in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Ergebnisse sind für das Verständnis der HCl -Oxidation über Ceroxid von grundlegender Bedeutung. Erstmals konnte mit Hilfe eines Modellkatalysators, der $\text{CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche, das Adsorptions- und Desorptionsverhalten von HCl und Cl_2 auf Ceroxid auf atomarer Ebene untersucht werden. Zwei für den Katalysezyklus essentielle Adsorptionsplätze wurden mit oberflächensensitiven Analysemethoden nachgewiesen: Cl^* auf einer Ce-ontop-Position und Cl^* in einer Sauerstoffleerstelle. Bisher ist es allerdings nicht gelungen, beide Adsorptionsplätze gleichzeitig zu populieren, da eine zu starke Chlorierung der Oberfläche die Adsorption von Cl^* auf einen Ce_{ot} -Platz unterbindet. Aus den Ergebnissen der vorgestellten Arbeit wurde ein Modellsystem für die katalytisch aktive Spezies auf der $\text{CeO}_x(111)$ -Oberfläche entwickelt: Die $\text{CeO}_x(111)$ -Oberfläche ist vollständig bedeckt von einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ\text{-Cl}(\text{Ce}_{\text{ot}})$ -Überstruktur, Cl^* besetzt bei der Überstruktur ausschließlich den Ce_{ot} -Adsorptionsplatz. Nur vereinzelt besetzt Cl^* zusätzlich eine benachbarte Sauerstoffleerstelle. Diese Konstellation entspricht der aktiven Spezies, aus der Cl_2 durch die Rekombination von $\text{Cl}(\text{Ce}_{\text{ot}})$ und $\text{Cl}(\text{O}_{\text{vac}})$ gebildet werden kann. Auch die Bildung von H_2O ist möglich, da eines der beiden Protonen nicht durch eine Wasserstoffbrückenbindung zu $\text{Cl}(\text{Ce}_{\text{ot}})$ immobilisiert wird.

In der Zukunft könnte z.B. die in der vorliegenden Arbeit präparierten Proben in einem Batch-Reaktor dazu genutzt werden, um *turn over frequencies* (TOF) zu bestimmen, und diese anschließend mit dem Umsatz von Pulverproben zu vergleichen. Auf diese Weise kann die Reaktivität der Modelloberfläche unter realen Bedingungen untersucht werden. Das in der vorgestellten Arbeit erlangte Verständnis für die unterschiedlichen HCl - und Cl_2 -Adsorbatstrukturen und deren Reaktivität kann hoffentlich dazu beitragen, Ceroxid als Katalysator für die heterogene HCl -Oxidation zu etablieren, um die Rückgewinnung von Cl_2 aus HCl wirtschaftlich attraktiver zu machen.

10 Anhang

10.1 Der O 1s-Bereich in Abhängigkeit der HCl-Dosis auf $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$

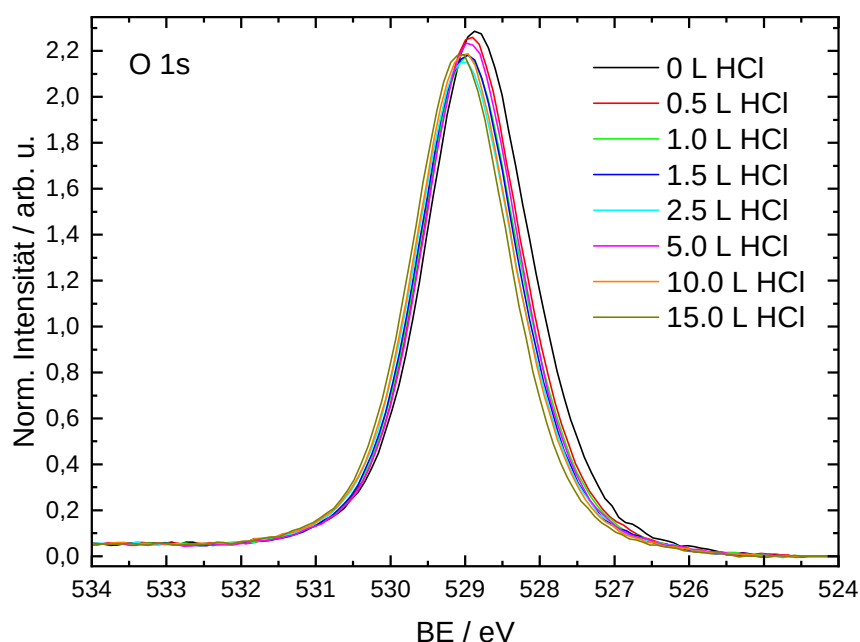


Abb. 10.1 Entwicklung des O 1s-Signals in den XP-Spektren nach der Schrittweisen Dosierung von HCl bei 300 K.

10.2 Die $\text{Ru}(0001)-(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ\text{-Cl}$ -Überstruktur

Die Desorption von Chlor wurde in der vorliegenden Arbeit in den TDS-Experimenten bei $m/z = 36$ detektiert. Dies ist zunächst nicht ersichtlich, da $m/z = 36$ der Masse von H^{35}Cl entspricht und nicht ^{35}Cl oder ^{37}Cl (Isotopenverhältnis 3:1). Dass auch bei $m/z = 36$ die Desorption von Chlor detektiert werden kann soll daher am Beispiel der literaturbekannten $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ\text{-Cl}$ -Überstruktur auf $\text{Ru}(0001)$ gezeigt werden [130, 138].

Die Probenpräparation erfolgte zunächst gemäß der in Kapitel 5 beschriebenen Vorgehenswei-

se. In einem letzten Schritt wurde kurz auf 1500 K geheizt, um die Sauerstoffüberstruktur zu desorbieren. Das LEED-Bild zeigte danach lediglich die Ru(0001)-Substratreflexe. Anschließend wurden 5 L Cl₂ bei 300 K dosiert und die Probe anschließend gemäß Preyss et al. kurz auf 920 K geflasht [138].

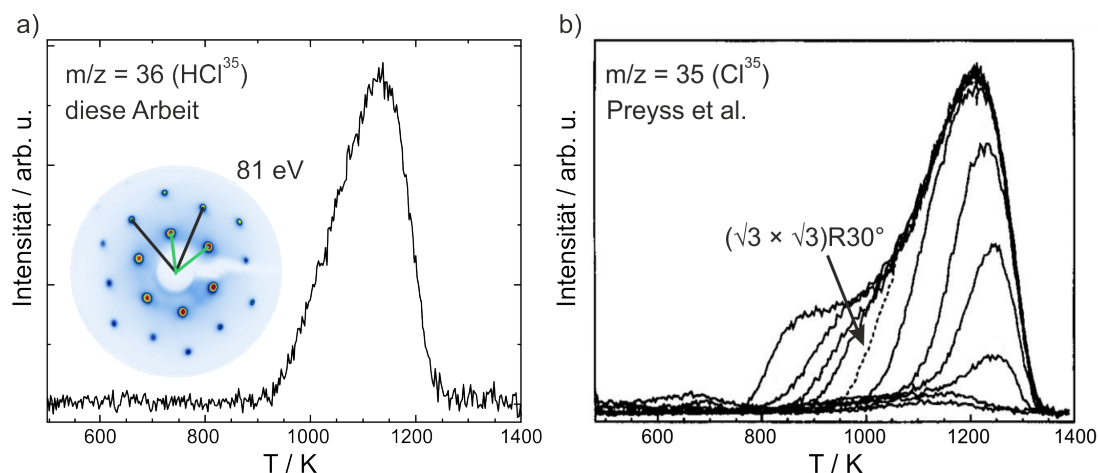


Abb. 10.2 a) zeigt das TD-Spektrum der in der vorliegenden Arbeit präparierten Ru(0001)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Cl-Überstruktur, das LEED-Bild ist im Inset abgebildet. b) zeigt eine TD-Reihe von Preyss et al. mit variierendem Cl-Bedeckungsgrad auf Ru(0001), das TD-Spektrum, bei dem zuvor die am besten geordnete $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Überstruktur beobachtet wurde ist mit einem Pfeil markiert, abgeändert nach [138].

Im Inset von Abb. 10.2a ist das resultierende LEED-Bild aufgenommen, es zeigt eine gut geordnete $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Überstruktur, wie sie auch von Preyss et al. beobachtet wurde. Die Substrateinheitszelle wurde schwarz markiert, die der Überstruktur grün. Im Anschluss wurde das in Abb. 10.2a gezeigte TD-Spektrum aufgenommen mit einer Heizrate von 4 K/s. Der Desorptionspeak bei $m/z = 36$ (H^{35}Cl) zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem von Preyss et al. bei $m/z = 35$ (^{35}Cl) in Abb. 10.2b. Der Pfeil markiert dabei das TD-Spektrum, bei dem zuvor im LEED-Bild die am besten geordnete $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Überstruktur beobachtet wurde. Die Ergebnisse von Preyss et al. konnten somit reproduziert werden, wobei die Chlordesorption bei einem unterschiedlichen m/z -Verhältnis detektiert wurde. Da auf der Probe zu keinem Zeitpunkt des Experiments Wasserstoff vorhanden war, ist davon auszugehen, dass zunächst Chlor von der Oberfläche desorbiert und erst im Anschluss zu HCl reagiert, z.B. am Glühfilament der Ionenquelle des Massenspektrometers. Demnach kann auch die Desorption von Chlor von den reduzierten $\text{CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberflächen anhand des HCl-Signals bei $m/z = 36$ detektiert werden.

11 Abkürzungsverzeichnis

AE	Augerelektron
AIMD	<i>ab initio</i> Molekulardynamik
CCD	Charge-Coupled Device
CV	Coordination Vacancy - Koordinationsleerstelle
DFT	Dichtefunktionaltheorie
EAL	Effective Attenuation Length - effektive Dämpfungstiefe
EU	Europäische Union
EZ	Einheitszelle
fcc	face centred cubic - kubisch flächenzentriert
GIXRD	Grazing-Incidence X-Ray Diffraction - streifend einfallende Röntgendiffraktometrie
hcp	hexagonal close packed - hexagonal dicht gepackt
IMFP	Inelastic Mean-Free-Path - inelastische mittlere freie Weglänge
IR	Infrarot
LEED	Low-Energy Electron Diffraction - Beugung niederenergetischer Elektronen
LEEM	Low-Energy Electron Microscopy - niederenergetische Elektronenmikroskopie
HRCLS	High-Resolution Core-Level Spectroscopy
MC	Multichannel
ML	Monolage
MS	Massenspektrometer
PE	Photoelektronen
PGAA	Prompt-Gamma-Activation Analysis
PLD	Pulsed Laser Deposition - Laserstrahlverdampfen
PVC	Polyvinylchlorid
PVD	Physical Vapor-Deposition - physikalische Gasphasenabscheidung
QMS	Quadrupol-Massenspektrometer
RAIRS	Reflexions-Absorptions-Infrarot-Spektroskopie
RT	Raumtemperatur
SEM	Scanning Electron Microscope - Rasterelektronenmikroskop
STM	Scanning-Tunneling-Microscope - Rastertunnelmikroskop
SXRD	Surface X-Ray Diffraction - Oberflächenröntgendiffraktometrie
TDS	Thermo-Desorption Spectroscopy - Thermo-Desorptions-Spektroskopie
TEM	Transmission-Electron-Microscopy - Rastertransmissionselektronenmikroskop
TPSSIMS	Temperature-Programmed Static Secondary-Ion Mass-Spectrometry
TWC	Three Way Catalyst - Drei-Wege-Katalysator
UHV	Ultra-Hoch-Vakuum
UPS	ultraviolette Photoelektronenspektroskopie
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy - Röntgenphotoelektronenspektroskopie
XRD	X-Ray Diffraction - Röntgendiffraktometrie

12 Literaturverzeichnis

- [1] Chlor-alkali Industry Review, *Euro Chlor* (2017).
- [2] A. Austin, D. A. Hicks. A Review of the Global PU Industry 2016 and Outlook for 2017. *PU Magazine*, vol. 17, 1 (2017), 3–15.
- [3] J. Pérez-Ramírez, C. Mondelli, T. Schmidt, O. F.-K. Schlüter, A. Wolf, L. Mleczko, T. Dreier. Sustainable Chlorine Recycling via Catalysed HCl Oxidation: From Fundamentals to Implementation. *Energ. Environ. Sci.*, vol. 4, 12 (2011), 4786–4799.
- [4] I. Moussallem, J. Jörissen, U. Kunz, S. Pinnow, T. Turek. Chlor-Alkali Electrolysis with Oxygen Depolarized Cathodes: History, Present Status and Future Prospects. *J. Appl. Electrochem.*, vol. 38, 9 (2008), 1177–1194.
- [5] K. Seki. Development of RuO₂/Rutile-TiO₂ Catalyst for Industrial HCl Oxidation Process. *Catal. Surv. Asia*, vol. 14, 3-4 (2010), 168–175.
- [6] H. Deacon. Improvement in Manufacture of Chlorine, U.S. Patent (1875). **165802**.
- [7] Gold.de <https://www.gold.de/kurse/rutheniumpreis/> [15.05.2019].
- [8] A. Trovarelli. Catalytic Properties of Ceria and CeO₂-Containing Materials. *Catal. Rev.*, vol. 38, 4 (1996), 439–520.
- [9] D. R. Mullins. The Surface Chemistry of Cerium Oxide. *Surf. Sci. Rep.*, vol. 70, 1 (2015), 42–85.
- [10] M. Capdevila-Cortada, G. Vilé, D. Teschner, J. Pérez-Ramírez, N. López. Reactivity Descriptors for Ceria in Catalysis. *Appl. Catal., B*, vol. 197 (2016), 299–312.
- [11] A. P. Amrute, C. Mondelli, M. Moser, G. Novell-Leruth, N. López, D. Rosenthal, R. Farra, M. E. Schuster, D. Teschner, T. Schmidt, J. Pérez-Ramírez. Performance, Structure, and Mechanism of CeO₂ in HCl Oxidation to Cl₂. *J. Catal.*, vol. 286 (2012), 287–297.
- [12] R. Farra, S. Wrabetz, M. E. Schuster, E. Stotz, N. G. Hamilton, A. P. Amrute, J. Pérez-Ramírez, N. López, D. Teschner. Understanding CeO₂ as a Deacon Catalyst by Probe Molecule Adsorption and *in situ* Infrared Characterisations. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, 10 (2013), 3454.
- [13] M. Moser, C. Mondelli, T. Schmidt, F. Girgsdies, M. Schuster, R. Farra, L. Szentmiklósi, D. Teschner, J. Pérez-Ramírez. Supported CeO₂ Catalysts in Technical Form for Sustainable Chlorine Production. *Appl. Catal., B*, vol. 132-133 (2013), 123–131.

- [14] R. Farra, M. García-Melchor, M. Eichelbaum, M. Hashagen, W. Frandsen, J. Allan, F. Girgsdies, L. Szentmiklósi, N. López, D. Teschner. Promoted Ceria: A Structural, Catalytic, and Computational Study. *ACS Catal.*, vol. 3, 10 (2013), 2256–2268.
- [15] R. Farra, M. Eichelbaum, R. Schlögl, L. Szentmiklósi, T. Schmidt, A. P. Amrute, C. Mondelli, J. Pérez-Ramírez, D. Teschner. Do Observations on Surface Coverage-Reactivity Correlations always Describe the True Catalytic Process? A Case Study on Ceria. *J. Catal.*, vol. 297 (2013), 119–127.
- [16] S. Urban, N. Tarabanko, C. H. Kanzler, K. Zalewska-Wierzbicka, R. Ellinghaus, S. F. Rohrlack, L. Chen, P. J. Klar, B. M. Smarsly, H. Over. Stable and Active Mixed Zr–Ce Oxides for Catalyzing the Gas Phase Oxidation of HCl. *Catal. Lett.*, vol. 143, 12 (2013), 1362–1367.
- [17] M. Möller, H. Over, B. Smarsly, N. Tarabanko, S. Urban. Electrospun Ceria-based Nanofibers for the facile Assessment of Catalyst Morphological Stability under harsh HCl Oxidation Reaction Conditions. *Catal. Today*, vol. 253 (2015), 207–218.
- [18] C. Li, Y. Sun, I. Djerdj, P. Voepel, C.-C. Sack, T. Weller, R. Ellinghaus, J. Sann, Y. Guo, B. M. Smarsly, H. Over. Shape-Controlled CeO₂ Nanoparticles: Stability and Activity in the Catalyzed HCl Oxidation Reaction. *ACS Catal.*, vol. 7, 10 (2017), 6453–6463.
- [19] C. Li, F. Hess, I. Djerdj, G. Chai, Y. Sun, Y. Guo, B. M. Smarsly, H. Over. The Stabilizing Effect of Water and High Reaction Temperatures on the CeO₂-Catalyst in the Harsh HCl Oxidation Reaction. *J. Catal.*, vol. 357 (2018), 257–262.
- [20] A. P. Seitsonen, H. Over. Intimate Interplay of Theory and Experiments in Model Catalysis. *Surf. Sci.*, vol. 603, 10–12 (2009), 1717–1723.
- [21] H. Over. Atomic-Scale Understanding of the HCl Oxidation Over RuO₂, A Novel Deacon Process. *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, 12 (2012), 6779–6792.
- [22] K. Zhou, X. Wang, X. Sun, Q. Peng, Y. Li. Enhanced Catalytic Activity of Ceria Nanorods from Well-Defined Reactive Crystal Planes. *J. Catal.*, vol. 229, 1 (2005), 206–212.
- [23] D. J. O'Connor, B. A. Sexton, R. S. C. Smart. *Surface Analysis Methods in Materials Science*. Springer (2003).
- [24] K. Yates, A. Barrie, F. J. Street. A Double-Anode X-Ray Source for Photoelectron Spectroscopy. *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, vol. 6, 2 (1973), 130–132.
- [25] D. P. Woodruff, T. A. Delchar. *Modern Techniques of Surface Science*. Cambridge University Press (1986).
- [26] F. J. Himpsel, F. R. McFeely, A. Taleb-Ibrahimi, J. A. Yarmoff, G. Hollinger. Microscopic Structure of the SiO₂/Si Interface. *Phys. Rev. B*, vol. 38, 9 (1988), 6084–6096.
- [27] A. Kotani, H. Ogasawara. Theory of Core-Level Spectroscopy of Rare-Earth Oxides. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, vol. 60, 4 (1992), 257–299.

-
- [28] M. P. Seah, W. A. Dench. Quantitative Electron Spectroscopy of Surfaces: A Standard Data Base for Electron Inelastic Mean Free Paths in Solids. *Surf. Interface Anal.*, vol. 1, 1 (1979), 2–11.
- [29] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn. Calculation of Electron Inelastic Mean Free Paths (IMFPs) VII. Reliability of the TPP-2M IMFP Predictive Equation. *Surf. Interface Anal.*, vol. 35, 3 (2003), 268–275.
- [30] C. Powell. NIST Electron Inelastic-Mean-Free-Path Database , NIST Standard Reference Database 71 (1999).
- [31] J. Cazes (ed.) *Ewing's Analytical Instrumentation Handbook*. CRC Press, 3rd ed. (2004).
- [32] B. R. Strohmaier. An ESCA Method for Determining the Oxide Thickness on Aluminum Alloys. *Surf. Interface Anal.*, vol. 15, 1 (1990), 51–56.
- [33] C. Powell. NIST Electron Effective Attenuation Length Database, NIST Standard Reference Database 82 (2001).
- [34] G. Ertl, J. Küppers. *Low Energy Electron and Surface Chemistry*. VCH-Weinheim (1985).
- [35] G. Attard, C. Barnes. *Surfaces*. Oxford University Press (1998).
- [36] W. Moritz. Effective Calculation of LEED Intensities using Symmetry-Adapted Functions. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, vol. 17, 2 (1984), 353–362.
- [37] G. Kleinle, W. Moritz, G. Ertl. An Efficient Method for LEED Crystallography. *Surf. Sci.*, vol. 238, 1-3 (1990), 119–131.
- [38] H. Over, U. Ketterl, W. Moritz, G. Ertl. Optimization Methods and their Use in Low-Energy Electron-Diffraction Calculations. *Phys. Rev. B*, vol. 46, 23 (1992), 15438–15446.
- [39] J. B. Pendry. Reliability Factors for LEED Calculations. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, vol. 13, 5 (1980), 937–944.
- [40] H. Over, M. Gierer, H. Bludau, G. Ertl, S. Tong. Fingerprinting Technique in Low-Energy Electron Diffraction. *Surf. Sci.*, vol. 314, 2 (1994), 243–268.
- [41] K. Christmann. *Introduction to Surface Physical Chemistry*. S. 152-165. Steinkopff Verlag, Darmstadt (1991).
- [42] J. Tersoff, D. R. Hamann. Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope. *Phys. Rev. Lett.*, vol. 50, 25 (1983), 1998–2001.
- [43] J. Tersoff, D. R. Hamann. Theory of the Scanning Tunneling Microscope. *Phys. Rev. B*, vol. 31, 2 (1985), 805–813.

- [44] F. Hess, C. Sack, D. Langsdorf, H. Over. Probing the Activity of Different Oxygen Species in the CO Oxidation over RuO₂(110) by Combining Transient Reflection–Absorption Infrared Spectroscopy with Kinetic Monte Carlo Simulations. *ACS Catal.*, vol. 7, 12 (2017), 8420–8428.
- [45] H. Bludau. Strukturuntersuchungen an den Systemen Cs/Ru(0001) und Cs+O/Ru(0001). Ph.D. thesis, FU Berlin (1992).
- [46] B. Herd. Diplomarbeit (2009). Justus-Liebig-Universität Giessen.
- [47] J. O. Fiering, F. M. Ellis. Versatile Apparatus for Etching Scanning Tunneling Microscope Tips. *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 61, 12 (1990), 3911–3912.
- [48] FOCUS OMICRON. *Instruction Manual UHV Evaporator EFM3/4*.
- [49] G. B. Haxel, J. B. Hedrick, G. J. Orris, P. H. Stauffer, J. W. Hendley. Rare Earth Elements: Critical Resources for High Technology (2002).
- [50] M. Mogensen. Physical, Chemical and Electrochemical Properties of Pure and Doped Ceria. *Solid State Ion.*, vol. 129, 1-4 (2000), 63–94.
- [51] G. ya Adachi, N. Imanaka. The Binary Rare Earth Oxides. *Chem. Rev.*, vol. 98, 4 (1998), 1479–1514.
- [52] T. Montini, M. Melchionna, M. Monai, P. Fornasiero. Fundamentals and Catalytic Applications of CeO₂ -Based Materials. *Chem. Rev.*, vol. 116, 10 (2016), 5987–6041.
- [53] D.-J. Kim. Lattice Parameters, Ionic Conductivities, and Solubility Limits in Fluorite-Structure MO₂ Oxide [M = Hf⁴⁺, Zr⁴⁺, Ce⁴⁺, Th⁴⁺, U⁴⁺] Solid Solutions. *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 72, 8 (1989), 1415–1421.
- [54] H.-X. Mai, L.-D. Sun, Y.-W. Zhang, R. Si, W. Feng, H.-P. Zhang, H.-C. Liu, C.-H. Yan. Shape-Selective Synthesis and Oxygen Storage Behavior of Ceria Nanopolyhedra, Nanorods, and Nanocubes. *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, 51 (2005), 24380–24385.
- [55] E. Aneggi, D. Wiaters, C. de Leitenburg, J. Llorca, A. Trovarelli. Shape-Dependent Activity of Ceria in Soot Combustion. *ACS Catal.*, vol. 4, 1 (2014), 172–181.
- [56] G. Vilé, S. Colussi, F. Krumeich, A. Trovarelli, J. Pérez-Ramírez. Opposite Face Sensitivity of CeO₂ in Hydrogenation and Oxidation Catalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 53, 45 (2014), 12069–12072.
- [57] D. Mullins, P. Radulovic, S. Overbury. Ordered Cerium Oxide Thin Films Grown on Ru(0001) and Ni(111). *Surf. Sci.*, vol. 429, 1-3 (1999), 186–198.
- [58] P. W. Tasker. The Stability of Ionic Crystal Surfaces. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, vol. 12, 22 (1979), 4977–4984.

-
- [59] J.-L. Lu, H.-J. Gao, S. Shaikhutdinov, H.-J. Freund. Morphology and Defect Structure of the CeO₂(111) Films Grown on Ru(0001) as Studied by Scanning Tunneling Microscopy. *Surf. Sci.*, vol. 600, 22 (2006), 5004–5010.
- [60] X. Shao, J.-F. Jerratsch, N. Nilius, H.-J. Freund. Probing the 4f States of Ceria by Tunneling Spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, 27 (2011), 12646–12651.
- [61] B. Kaemena, S. D. Senanayake, A. Meyer, J. T. Sadowski, J. Falta, J. I. Flege. Growth and Morphology of Ceria on Ruthenium(0001). *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, 1 (2013), 221–232.
- [62] M. Sauerbrey, J. Höcker, M. Wellbrock, M. Schowalter, J.-O. Krisponeit, K. Möller-Caspary, A. Rosenauer, G. Wei, L. Colombi Ciacchi, J. Falta, J. I. Flege. Ultrasooth Ru(0001) Films as Templates for Ceria Nanoarchitectures. *Cryst. Growth Des.*, vol. 16, 8 (2016), 4216–4224.
- [63] K.-D. Schierbaum. Ordered Ultra-Thin Cerium Oxide Overlayers on Pt(111) Single Crystal Surfaces Studied by LEED and XPS. *Surf. Sci.*, vol. 399, 1 (1998), 29–38.
- [64] D. C. Grinter, R. Ithnin, C. L. Pang, G. Thornton. Defect Structure of Ultrathin Ceria Films on Pt(111): Atomic Views from Scanning Tunnelling Microscopy. *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, 40 (2010), 17036–17041.
- [65] P. Luches, F. Pagliuca, S. Valeri. Morphology, Stoichiometry, and Interface Structure of CeO₂ Ultrathin Films on Pt(111). *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, 21 (2011), 10718–10726.
- [66] L. H. Chan, J. Yuhara. Growth and Structure of Ultrathin Cerium Oxide Films on Rh(111). *J. Chem. Phys.*, vol. 143, 7 (2015), 074708.
- [67] M. Alexandrou, R. Nix. The Growth, Structure and Stability of Ceria Overlayers on Pd(111). *Surf. Sci.*, vol. 321, 1-2 (1994), 47–57.
- [68] F. Dvořák, O. Stetsovych, M. Steger, E. Cherradi, I. Matolínova, N. Tsud, M. Škoda, T. Skála, J. Mysliveček, V. Matolín. Adjusting Morphology and Surface Reduction of CeO₂ (111) Thin Films on Cu(111). *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, 15 (2011), 7496–7503.
- [69] K. Mašek, J. Beran, V. Matolín. RHEED Study of the Growth of Cerium Oxide on Cu(111). *Appl. Surf. Sci.*, vol. 259 (2012), 34–38.
- [70] J. Höcker, J.-O. Krisponeit, T. Schmidt, J. Falta, J. I. Flege. The Cubic-to-Hexagonal Phase Transition of Cerium Oxide Particles: Dynamics and Structure. *Nanoscale*, vol. 9, 27 (2017), 9352–9358.
- [71] S. Ma, J. Rodriguez, J. Hrbek. STM Study of the Growth of Cerium Oxide Nanoparticles on Au(111). *Surf. Sci.*, vol. 602, 21 (2008), 3272–3278.
- [72] C. Breinlich, J. M. Essen, E. Barletta, K. Wandelt. Growth, Structure and Electronic Properties of Ultrathin Cerium Oxide Films Grown on Pt(111). *Thin Solid Films*, vol. 519, 11 (2011), 3752–3755.

- [73] J. Flege, B. Kaemena, S. Senanayake, J. Höcker, J. Sadowski, J. Falta. Growth Mode and Oxidation State Analysis of Individual Cerium Oxide Islands on Ru(0001). *Ultra-microscopy*, vol. 130 (**2013**), 87–93.
- [74] E. Bauer. Phänomenologische Theorie der Kristallabscheidung an Oberflächen. I. *Zeitschrift für Kristallographie*, vol. 110, 1-6 (**1958**), 372–394.
- [75] U. Berner, K. Schierbaum, G. Jones, P. Wincott, S. Haq, G. Thornton. Ultrathin Ordered CeO₂ Overlayers on Pt(111): Interaction with NO₂, NO, H₂O and CO. *Surf. Sci.*, vol. 467, 1-3 (**2000**), 201–213.
- [76] D. Mullins, M. Robbins, J. Zhou. Adsorption and Reaction of Methanol on Thin-Film Cerium Oxide. *Surf. Sci.*, vol. 600, 7 (**2006**), 1547–1558.
- [77] J. Zhou, A. P. Baddorf, D. R. Mullins, S. H. Overbury. Growth and Characterization of Rh and Pd Nanoparticles on Oxidized and Reduced CeO_x(111) Thin Films by Scanning Tunneling Microscopy. *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, 25 (**2008**), 9336–9345.
- [78] Y. Pan, Y. Cui, C. Stiehler, N. Nilius, H.-J. Freund. Gold Adsorption on CeO₂ Thin Films Grown on Ru(0001). *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, 42 (**2013**), 21879–21885.
- [79] T. Duchoň, M. Dvořák, F. an Aulická, V. Stetsovykh, M. Vorokhta, D. Mazur, K. Veltruská, T. Skála, J. Mysliveček, I. Matolínová, V. Matolin. Comment on Ordered Phases of Reduced Ceria as Epitaxial Films on Cu(111). *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, 9 (**2014**), 5058–5059.
- [80] J.-F. Jerratsch, X. Shao, N. Nilius, H.-J. Freund, C. Popa, M. V. Ganduglia-Pirovano, A. M. Burow, J. Sauer. Electron Localization in Defective Ceria Films: A Study with Scanning-Tunneling Microscopy and Density-Functional Theory. *Phys. Rev. Lett.*, vol. 106, 24 (**2011**), 246801.
- [81] M. V. Ganduglia-Pirovano, J. L. F. D. Silva, J. Sauer. Density-Functional Calculations of the Structure of Near-Surface Oxygen Vacancies and Electron Localization on CeO₂(111). *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, 2 (**2009**).
- [82] H.-Y. Li, H.-F. Wang, X.-Q. Gong, Y.-L. Guo, Y. Guo, G. Lu, P. Hu. Multiple Configurations of the Two Excess 4f Electrons on Defective CeO₂(111): Origin and Implications. *Phys. Rev. B*, vol. 79, 19 (**2009**).
- [83] T. Duchoň, M. Dvořák, F. an Aulická, V. Stetsovykh, M. Vorokhta, D. Mazur, K. Veltruská, T. Skála, J. Mysliveček, I. Matolínová, V. Matolin. Ordered Phases of Reduced Ceria as Epitaxial Films on Cu(111). *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, 1 (**2014**), 357–365.
- [84] W. Xiao, Q. Guo, E. Wang. Transformation of CeO₂(111) to Ce₂O₃(0001) Films. *Chem. Phys. Lett.*, vol. 368, 5-6 (**2003**), 527–531.
- [85] P. Luches, F. Pagliuca, S. Valeri. Structural and Morphological Modifications in Thermally Reduced Cerium Oxide Ultrathin Epitaxial Films on Pt(111). *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16 (**2014**), 18848–18857.

-
- [86] J. Stubenrauch, J. Vohs. Interaction of CO with Rh Supported on Stoichiometric and Reduced CeO₂(111) and CeO₂(100) Surfaces. *J. Catal.*, vol. 159, 1 (**1996**), 50–57.
- [87] M. Henderson, C. Perkins, M. Engelhard, S. Thevuthasan, C. Peden. Redox Properties of Water on the Oxidized and Reduced Surfaces of CeO₂. *Surf. Sci.*, vol. 526, 1-2 (**2003**), 1–18.
- [88] V. Stetsovych, F. Pagliuca, F. Dvořák, T. Duchoň, M. Vorokhta, M. Aulická, J. Lachnitt, S. Schernich, I. Matolínová, K. Veltruská, T. Skála, D. Mazur, J. Mysliveček, J. Libuda, V. Matolín. Epitaxial Cubic Ce₂O₃ Films via Ce–CeO₂ Interfacial Reaction. *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 4, 6 (**2013**), 866–871.
- [89] F. Dvořák, L. Szabová, V. Johánek, M. F. Camellone, V. Stetsovych, M. Vorokhta, A. Tovt, T. Skála, I. Matolínová, Y. Tateyama, J. Mysliveček, S. Fabris, V. Matolín. Bulk Hydroxylation and Effective Water Splitting by Highly Reduced Cerium Oxide: The Role of O Vacancy Coordination. *ACS Catal.*, vol. 8, 5 (**2018**), 4354–4363.
- [90] J. Paier, C. Penschke, J. Sauer. Oxygen Defects and Surface Chemistry of Ceria: Quantum Chemical Studies Compared to Experiment. *Chem. Rev.*, vol. 113, 6 (**2013**), 3949–3985.
- [91] S. Ray, D. Cox. Neutron Diffraction Determination of the Crystal Structure of Ce₇O₁₂. *J. Solid State Chem.*, vol. 15, 4 (**1975**), 333–343.
- [92] E. Kümmerle, G. Heger. The Structures of C–Ce₂O_{3+δ}, Ce₇O₁₂, and Ce₁₁O₂₀. *J. Solid State Chem.*, vol. 147, 2 (**1999**), 485–500.
- [93] L. Kundakovic, D. Mullins, S. Overbury. Adsorption and Reaction of H₂O and CO on Oxidized and Reduced Rh/CeO_x(111) Surfaces. *Surf. Sci.*, vol. 457, 1-2 (**2000**), 51–62.
- [94] V. Matolín, I. Matolínová, F. Dvořák, V. Johánek, J. Mysliveček, K. Prince, T. Skála, O. Stetsovych, N. Tsud, M. Václavů, B. Šmíd. Water Interaction with CeO₂(111)/Cu(111) Model Catalyst Surface. *Catal. Today*, vol. 181, 1 (**2012**), 124–132.
- [95] D. R. Mullins, P. M. Albrecht, T.-L. Chen, F. C. Calaza, M. D. Biegalski, H. M. Christen, S. H. Overbury. Water Dissociation on CeO₂ (100) and CeO₂ (111) Thin Films. *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, 36 (**2012**), 19419–19428.
- [96] M. Fronzi, S. Piccinin, B. Delley, E. Traversa, C. Stampfl. Water Adsorption on the Stoichiometric and Reduced CeO₂(111) Surface: a First-Principles Investigation. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 11, 40 (**2009**), 9188–9199.
- [97] B. Chen, Y. Ma, L. Ding, L. Xu, Z. Wu, Q. Yuan, W. Huang. Reactivity of Hydroxyls and Water on a CeO₂ (111) Thin Film Surface: The Role of Oxygen Vacancy. *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, 11 (**2013**), 5800–5810.

- [98] K. Werner, X. Weng, F. Calaza, M. Sterrer, T. Kropp, J. Paier, J. Sauer, M. Wilde, K. Fukutani, S. Shaikhutdinov, H.-J. Freund. Towards an Understanding of Selective Alkyne Hydrogenation on Ceria: On the Impact of O Vacancies on H₂ Interaction with CeO₂(111). *J. Am. Chem. Soc.* (2017).
- [99] S. M. F. Shahed, T. Hasegawa, Y. Sainoo, Y. Watanabe, N. Isomura, A. Beniya, H. Hirata, T. Komeda. STM and XPS Study of CeO₂(111) Reduction by Atomic Hydrogen. *Surf. Sci.*, vol. 628 (2014), 30–35.
- [100] A. Hagemeyer, P. Trübenbach, C. W. Rieker, M. Wünsch, O. Watzenberger. Process for the Production of Chlorine from Hydrogen Chloride, *zugewiesen zu BASF (Germany)* (1997). **EP-0761594(A1)**.
- [101] C. Doornkamp, V. Ponc. The Universal Character of the Mars and Van Krevelen Mechanism. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, vol. 162, 1-2 (2000), 19–32.
- [102] Z. Hu, H. Metiu. Halogen Adsorption on CeO₂: The Role of Lewis Acid–Base Pairing. *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, 11 (2012), 6664–6671.
- [103] H. Metiu, S. Chrétien, Z. Hu, B. Li, X. Sun. Chemistry of Lewis Acid-Base Pairs on Oxide Surfaces. *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, 19 (2012), 10439–10450.
- [104] W. Haynes. Standard Thermodynamic Properties of Chemical Substances. *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (2012), 7.
- [105] W. Cen, Y. Liu, Z. Wu, J. Liu, H. Wang, X. Weng. Cl Species Transformation on CeO₂(111) Surface and Its Effects on CVOCs Catalytic Abatement: A First-Principles Investigation. *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, 13 (2014), 6758–6766.
- [106] L.-L. Yin, X.-Q. Gong. Influence of Cl Substitution on the Electronic Structure and Catalytic Activity of Ceria. *Sci. China Chem.*, vol. 58, 4 (2015), 601–606.
- [107] Y. Sun, C. Li, I. Djerdj, O. Khalid, P. Cop, J. Sann, T. Weber, S. Werner, K. Turke, Y. Guo, B. M. Smarsly, H. Over. Oxygen Storage Capacity versus Catalytic Activity of Ceria–Zirconia Solid Solutions in CO and HCl Oxidation. *Catal. Sci. Technol.* (2019).
- [108] R. Farra, F. Girgsdies, W. Frandsen, M. Hashagen, R. Schlögl, D. Teschner. Synthesis and Catalytic Performance of CeOCl in Deacon Reaction. *Catal. Lett.*, vol. 143, 10 (2013), 1012–1017.
- [109] H. Pfnür, G. Held, M. Lindroos, D. Menzel. Oxygen Induced Reconstruction of a Close-Packed Surface: A LEED IV Study on Ru(001)-p(2×1)O. *Surf. Sci.*, vol. 220, 1 (1989), 43–58.
- [110] D. A. Siegel, W. C. Chueh, F. El Gabaly, K. F. McCarty, J. de la Figuera, M. Blanco-Rey. Determination of the Surface Structure of CeO₂(111) by Low-Energy Electron Diffraction. *J. Chem. Phys.*, vol. 139 (2013), 114703.

-
- [111] C. Sack, P. Lustemberg, V. Koller, M. V. Ganduglia-Pirovano, H. Over. Interaction of HCl with a CeO₂(111) Layer Supported on Ru(0001): A Theory and Experiment Combined Study. *J. Phys. Chem. C*, vol. 122, 34 (2018), 19584–19592.
- [112] Y. Zhou, J. M. Perket, J. Zhou. Growth of Pt Nanoparticles on Reducible CeO₂(111) Thin Films: Effect of Nanostructures and Redox Properties of Ceria. *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, 27 (2010), 11853–11860.
- [113] N. Nilius, S. M. Kozlov, J.-F. Jerratsch, M. Baron, X. Shao, F. Viñes, S. Shaikhutdinov, K. M. Neyman, H.-J. Freund. Formation of One-Dimensional Electronic States along the Step Edges of CeO₂(111). *ACS Nano*, vol. 6, 2 (2012), 1126–1133.
- [114] C. Artini, M. Pani, M. M. Carnasciali, M. T. Buscaglia, J. R. Plaisier, G. A. Costa. Structural Features of Sm- and Gd-Doped Ceria Studied by Synchrotron X-ray Diffraction and μ -Raman Spectroscopy. *Inorg. Chem.*, vol. 54, 8 (2015), 4126–4137.
- [115] P. Luches, F. Pagliuca, S. Valeri, F. Boscherini. Structure of Ultrathin CeO₂ Films on Pt(111) by Polarization-Dependent X-ray Absorption Fine Structure. *J. Phys. Chem. C*, vol. 117 (2013), 1030–1036.
- [116] A. Allahgholi, J. I. Flege, S. Thieß, W. Drube, J. Falta. Oxidation-State Analysis of Ceria by X-ray Photoelectron Spectroscopy. *ChemPhysChem*, vol. 16, 5 (2015), 1083–1091.
- [117] D. Mullins, S. Overbury, D. Huntley. Electron Spectroscopy of Single Crystal and Polycrystalline Cerium Oxide Surfaces. *Surf. Sci.*, vol. 409, 2 (1998), 307–319.
- [118] P. Burroughs, A. Hamnett, A. F. Orchard, G. Thornton. Satellite Structure in the X-Ray Photoelectron Spectra of some Binary and Mixed Oxides of Lanthanum and Cerium. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, , 17 (1976), 1686.
- [119] C. L. Perkins, M. A. Henderson, C. H. F. Peden, G. S. Herman. Self-Diffusion in Ceria. *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 19, 4 (2001), 1942–1946.
- [120] A. Schäfer, B. Hagman, J. Höcker, U. Hejral, J. I. Flege, J. Gustafson. Thermal Reduction of Ceria Nanostructures on Rhodium(111) and re-Oxidation by CO₂. *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2018).
- [121] J. P. Hofmann, S. Zweidinger, A. P. Seitsonen, A. Farkas, M. Knapp, O. Balmes, E. Lundgren, J. N. Andersen, H. Over. Dynamic Response of Chlorine Atoms on a RuO₂(110) Model Catalyst Surface. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 12, 47 (2010), 15358.
- [122] D. Fernández-Torre, J. Carrasco, M. V. Ganduglia-Pirovano, R. Pérez. Hydrogen Activation, Diffusion, and Clustering on CeO₂(111): A DFT+U Study. *J. Chem. Phys.*, vol. 141, 1 (2014), 014703.
- [123] H. Over. Crystallographic Study of Interaction between Adspecies on Metal Surfaces. *Prog. Surf. Sci.*, vol. 58, 4 (1998), 249–376.

- [124] E. Paparazzo. XPS Studies of Damage Induced by X-Ray Irradiation on CeO₂ Surfaces. *Surf. Sci.*, vol. 234, 1-2 (1990), L253–L258.
- [125] R. Ramsier, J. Yates. Electron-Stimulated Desorption: Principles and Applications. *Surf. Sci. Rep.*, vol. 12, 6-8 (1991), 246–378.
- [126] R. D. Diehl, R. McGrath. Current Progress in Understanding Alkali Metal Adsorption on Metal Surfaces. *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 9, 5 (1997), 951–968.
- [127] B. Koel, G. Praline, H.-I. Lee, J. White, R. Hance. X-Ray Photoelectron Study of the Reaction of Water with Cerium. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, vol. 21, 1 (1980), 31–46.
- [128] D. Crihan, M. Knapp, S. Zweidinger, E. Lundgren, C. Weststrate, J. Andersen, A. Seitsonen, H. Over. Stable Deacon Process for HCl Oxidation over RuO₂. *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 47, 11 (2008), 2131–2134.
- [129] P. Goddard, R. Lambert. Adsorption-Desorption Properties and Surface Structural Chemistry of Chlorine on Cu(111) and Ag(111). *Surf. Sci.*, vol. 67, 1 (1977), 180–194.
- [130] J. P. Hofmann, S. F. Rohrlack, F. Heß, J. C. Goritzka, P. P. Krause, A. P. Seitsonen, W. Moritz, H. Over. Adsorption of Chlorine on Ru(0001)—A Combined Density Functional Theory and Quantitative Low Energy Electron Diffraction Study. *Surf. Sci.*, vol. 606, 3-4 (2012), 297–304.
- [131] B. d. B. Darwent. *Bond Dissociation Energies in Simple Molecules*. National Bureau of Standards (1970).
- [132] D. Zhang, Z.-K. Han, G. Murgida, M. V. Ganduglia-Pirovano, Y. Gao. Oxygen-Vacancy Dynamics and Entanglement with Polaron Hopping at the Reduced CeO₂(111) Surface. *Phys. Rev. Lett.*, vol. 122, 9 (2019), 096101.
- [133] C. Stampfl, M. Scheffler, H. Over, J. Burchhardt, M. Nielsen, D. L. Adams, W. Moritz. Identification of Stable and Metastable Adsorption Sites of K Adsorbed on Al(111). *Phys. Rev. Lett.*, vol. 69, 10 (1992), 1532–1535.
- [134] M. Gierer, H. Over, G. Ertl, H. Wohlgemuth, E. Schwarz, K. Christmann. Low-Energy Electron-Diffraction Analysis of the Rh(110)-(2×1)-O Phase. *Surf. Sci.*, vol. 297, 1 (1993), L73–L78.
- [135] H. Over, F. Mertens, M. Gierer, H. Bludau, G. Ertl. Reply to “Comment on ‘Fingerprinting Technique in Low-Energy Electron Diffraction’ by M. Maglietta and E. Zanazzi”. *Surf. Sci.*, vol. 334, 1-3 (1995), 344–345.
- [136] C. Yang, X. Yu, S. Heißler, P. G. Weidler, A. Nefedov, Y. Wang, C. Wöll, T. Kropp, J. Paier, J. Sauer. O₂ Activation on Ceria Catalysts-The Importance of Substrate Crystallographic Orientation. *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 56, 51 (2017), 16399–16404.

-
- [137] M. Möller, S. Urban, P. Cop, T. Weller, R. Ellinghaus, M. Kleine-Boymann, C. Fiedler, J. Sann, J. Janek, L. Chen, P. J. Klar, D. M. Hofmann, J. Philipps, P. Dolcet, S. Gross, H. Over, B. M. Smarsly. Synthesis and Physicochemical Characterization of $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$: A Case Study on the Impact of the Oxygen Storage Capacity on the HCl Oxidation Reaction. *ChemCatChem*, vol. 7, 22 (**2015**), 3738–3747.
- [138] W. Preyss, H. Ebinger, D. Fick, C. Polenz, B. Polivka, V. Saier, R. Veith, C. Weindel, H. Jänsch. Adsorption of Chlorine on Ru(001) and Codesorption with Lithium. *Surf. Sci.*, vol. 373, 1 (**1997**), 33–42.

13 Abbildungsverzeichnis

1.1	Die Synthese von Hexandiisocyanat aus Cl_2 , CO und 1,6-Diaminohexan.	1
2.1	Entstehungsprozess eines a) Photoelektrons und b) Augerelektrons.	5
2.2	Abhängigkeit der kinetischen Energie des PE von Φ_{sp} ; nach [23].	6
2.3	Schematischer Aufbau eines XPS-Analysators.	7
2.4	Einfluss des Oxidationszustandes auf die Bindungsenergie des Si 2p-Niveaus, abgeändert nach [26].	8
2.5	Veranschaulichung des Endzustandseffekts am Beispiel von Ce_2O_3	8
2.6	Bestimmung von Schichtdicken durch Messung der Dämpfung des Substratsignals bei Durchstrahlung der Schicht L.	9
2.7	Ewaldkonstruktion zur Veranschaulichung der Beugungsbedingungen.	11
2.8	Schematischer Aufbau eines LEED-Systems, abgeändert nach [34].	13
2.9	Veranschaulichung des Tunnelstroms von besetzten Zuständen der Probe in das Leitungsband der Spitze bei negativer Probenpolarisation (links) und aus dem Valenzband der Spitze in unbesetzte Zustände der Probe bei positiver Probenpolarisation (rechts). Die angelegte Spannung führt zu einer geänderten Lage des Fermi-niveaus E_F der Probe im Vergleich zur Spitze, wodurch es zu einem präferentiellen Tunnelstrom in je eine Richtung kommt. Abgeändert nach [41].	14
3.1	Schematische Draufsicht auf die XPS-UHV-Kammer. A: Infrarot-Zelle, B: Schiebeventil, C,D: Turbomolekularpumpe, E: Probe, F,G: Manipulator, H: Ionenkanone, I: Elektronenstoßverdampfer, J: Doppelröntgenquelle, K: Analysator, L: Multichanneldetektor, M: LEED-Optik, N: Massenspektrometer.	20
3.2	Querschnitt und Frontalansicht der TDS-Kammer, nach [45].	21
3.3	Draufsicht auf die STM-Kammer. A: Probenhalter, B: Manipulator, C: Schiebeventil, D: Dosierventile, E: Turbomolekularpumpe, F: Transfersystem, G,H: Manipulator, I: Probenhalter, J: Ionenkanone, K: Elektronenstoßverdampfer, L: Doppelröntgenquelle, M: Halbkugelanalysator, N: Massenspektrometer, O: Schiebeventil, P: STM, Q: Probenkarussell, R: Probengreifer, S: Ionengetterpumpe.	24
3.4	Schematischer Aufbau des Elektronenstoßverdampfers EFM-3 (Omicron), abgeändert nach [48].	25
4.1	Die fcc-Einheitszelle von CeO_2 mit Fluorit-Struktur [9].	28

- 4.2 Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen (engl. *scanning electron microscopy*, SEM) verschiedener Ceroxidnanopartikel mit definierter Morphologie. a) Oktaeder, b) Stäbe, c) Würfel. Abgeändert nach [18] 29
- 4.3 Die $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche als volumenterminierte Struktur. links: Draufsicht, rechts: Seitenansicht [9]. 29
- 4.4 a) LEED-Bild der $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche mit einer Schichtdicke von 3 ML, abgeändert nach [61]. Die nicht rotierte $\text{CeO}_2(1,41 \times 1,41)$ EZ ist schwarz dargestellt, die drei etwa 30° rotierten grau gestrichelt. b) LEEM-Bild (engl. *low-energy electron microscopy*) einer mit $\text{CeO}_2(111)$ -Inseln bedeckten $\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche [73]. Typ-A Domänen sind rot bzw. grün eingefärbt, Typ-B Domänen grau. 30
- 4.5 STM-Aufnahmen einer 6 ML dicken $\text{CeO}_2(111)$ -Schicht auf $\text{Ru}(0001)$. a) nach dem Aufwachsen bei 700 K, b) nach einem Heizschritt auf 980 K, jeweils 200×200 nm, c) Detailaufnahme, schwarze Pfeile markieren Domänengrenzen, 50×50 nm. Abgeändert nach [59]. 31
- 4.6 a) STM-Aufnahme einer 5-ML-dicken $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$ -Schicht (3,1 V, 100×100 nm). b) Atomar aufgelöstes Bild des Ce-Kationengitters (1,2 V, 12×12 nm). Die Erhebung im unteren Teil (schwarzer Kreis) wird durch eine einzelne Sauerstoffleerstelle hervorgerufen. d),e) Defekte auf der Oberfläche, aufgenommen mit auf das Ce-Kationengitter sensitiven Einstellungen (1,2 V, $2,4 \times 2,4$ nm). c) Sauerstoffgitter (-2,2 V), der Pfeil markiert eine Sauerstoffleerstelle in der obersten Lage des Trilayers, der gestrichelt markierte Bereich eine in der unteren Lage [80]. 32
- 4.7 Schematische Zeichnung der Grenzflächenreaktion nach dem Verdampfen einer metallischen Cer-Schicht (grau) auf eine Ceroxidschicht (weiß) auf einem $\text{Cu}(111)$ -Substrat (hellgrau) und Heizen auf 870 K. a) Sauerstoff beginnt aus der Ceroxidschicht richtung Cer zu diffundieren und oxidiert dabei die metallische Cersicht. b) Das so gebildete Ceroxid adaptiert die fcc-Kristallstruktur der darunterliegenden $\text{CeO}_2(111)$ -Schicht. c) Die Sauerstoffleerstellen bilden einen Konzentrationsgradienten, wobei der größte Anteil in der Nähe der Oberfläche liegt. Abgeändert nach [83]. 33
- 4.8 LEED-Aufnahmen geordneter Ceroxidphasen auf $\text{Cu}(111)$ durch eine Grenzflächenreaktion zwischen Ceroxid und metallischem Cer. Der Grad der Reduktion steigt von a) zu d), die rot markierte EZ entspricht jeweils der $\text{CeO}_2(111)$ -EZ. a) (1×1) -Reflexe der $\text{CeO}_2(111)$ -Schicht, b) $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19,1^\circ$ -Rekonstruktion, c) (3×3) -Rekonstruktion, d) (4×4) -Rekonstruktion. Aufgenommen bei 58 eV, abgeändert nach [83]. 34

4.9	Schematische Draufsicht auf die geordneten Ceroxidphasen auf Cu(111), jeweils eine Monolage der entsprechenden Volumenstruktur wurde abgebildet. a) $\text{CeO}_2(111)$ zugehörig zur (1×1) -EZ, b) $\iota\text{-Ce}_7\text{O}_{12}(111)$ zugehörig zur $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})\text{R}19,1^\circ$ -Rekonstruktion c) $\text{CeO}_{1,67}$ zugehörig zur (3×3) -Rekonstruktion, d) $\text{c-Ce}_2\text{O}_3(111)$ zugehörig zur (4×4) -Rekonstruktion. Die Oberflächeneinheitenzellen sind rot eingerahmt, Sauerstoffleerstellen der oberen und unteren Lage des Trilayers sind jeweils mit gefüllten, bzw. leeren Dreiecken markiert [83].	35
4.10	Vorgeschlagener Mechanismus der HCl-Oxidation über $\text{CeO}_2(111)$. gelb: Cer, rot: Sauerstoff, grün: Chlor, weiß: Wasserstoff. Abgeändert nach [10].	38
5.1	a) STM-Aufnahme einer gesäuberten Ru(0001)-Oberfläche, 400×400 nm, $U = 1,2$ V, $I = 1,0$ μA . b) LEED-Aufnahme einer gesäuberten Ru(0001)-Oberfläche mit einer (2×2) -O- bzw. (2×1) -O-Überstruktur, 58 eV, 200 K. c) Schematische Darstellung der Reflexe einer (2×2) -Überstruktur. Schwarze Kreise markieren die Substratreflexe, blaue die Überstruktureflexe. d) Schematische Darstellung der Reflexe einer (2×1) -Überstruktur bestehend aus drei um je 60° gedrehten Einheitszellen, markiert in blau, rot und grün.	39
5.2	XP-Übersichtsspektren nach unterschiedlicher langer Bedampfung einer sauberen Ru(0001)-Oberfläche mit Cer in einem Sauerstoffpartialdruck von $p_{\text{O}_2} = 2,5 \cdot 10^{-8}$ mbar bei einer Proben temperatur von 700 K. Die schwarzen Pfeile markieren die unterschiedliche Entwicklung des Hintergrundes über das gesamte Spektrum.	41
5.3	Abhängigkeit der Hintergrundintensität von der Ce-Bedampfungszeit für verschiedene in der vorliegenden Arbeit verwendete Normierungsenergien (schwarz: 866 eV, rot: 536 eV, grün: 193 eV und blau: 90 eV). Die farbigen, durchgezogenen Linien ergeben sich durch eine Anpassung von Formel 5.1 auf die Messdaten. Graue Symbole: Um die Sensitivitätsunterschiede des MC-Detektors an unterschiedlichen Messtagen auszugleichen wurden die Intensitäten gruppenweise mit den angegebenen Faktoren multipliziert.	42
5.4	Der für die Normierung der XP-Spektren verwendete Korrekturfaktor F_{korrt} in Abhängigkeit der Verdampfungszeit. Als Referenz diente die reine Ru(0001)-Oberfläche.	43
5.5	XP-Detailspektren verschiedener Signale (v.l.n.r. Ce 3d, O 1s, Ru 3d, Ce 4d) mit aufsteigender Cer-Bedampfungszeit. Zur besseren Übersicht sind x- und y-Achsen der einzelnen Spektrenbereiche getrennt skaliert worden.	44
5.6	Logarithmische Auftragung der Ru 3d-Intensität zur Bestimmung der Aufdampf rate in $\text{\AA}/\text{min}$	45
5.7	Abhängigkeit des Ru 3d- und Ce 4d-Signals von der Schichtdicke in ML. Die Intensitäten beider Messreihen wurden relativ zur Anfangsintensität (Ru 3d) bzw. Endintensität (Ce 4d) gesetzt, um eine prozentuale Skala zu erhalten. . .	46

- 5.8 Entwicklung des LEED-Bilds einer $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$ -Probe durch kurzzeitiges heizen auf verschiedene Temperaturen. Die Kurven zeigen Linienscans entlang der roten Linie (LEED-Bild 700 K). Die auf der y-Achse abgebildete Intensität entspricht der vom CCD-Detektor gemessenen Signalintensität. Rote Kreise markieren eine Position, an der zusätzliche Reflexe auftreten können, hervorgerufen durch zusätzliche Rotationsdomänen. LEED-Bilder aufgenommen bei 300 K, 67 eV. 48
- 5.9 STM-Bilder (150×150 nm) der $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche nach Heizschritt auf unterschiedliche Temperaturen in 10^{-6} mbar O_2 . a) 1000 K, $U = 4,3$ V, $I = 0,3$ nA, b) 1150 K, $U = 4,2$ V, $I = 0,3$ nA, abgeändert nach [111], c) 1400 K, $U = 4,0$ V, $I = 0,4$ nA. Das Inset in b) zeigt einen Linienscan entlang der roten Linie. 49
- 5.10 a)-e): Entwicklung des LEED-Bilds einer 2,4 ML dicken $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$ -Schicht bei steigender Temperatur (aufgenommen bei 60 eV). Weiße Ellipsen markieren durch zusätzliche Rotationsdomänen verursachte Reflexe, weiße Kreise die Position eines $\text{Ru}(0001)$ -Reflexes 1. Ordnung. f) zeigt ein LEEM-Bild der Oberfläche bei 22,5 eV. Die Ceroxidinseln sind dunkler dargestellt, das Substrat heller. Entnommen aus [61]. 50
- 5.11 a) Draufsicht auf eine $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche mit $p3m1$ -Symmetrie. Dargestellt ist das oberste O-Ce-O-Trilayer, "O, oben" ist die obere, "O, unten" die untere Sauerstofflage. b) Schematisches LEED-Bild der $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche, alle symmetrisch äquivalenten Reflexe sind in der gleichen Farbe dargestellt. 52
- 5.12 Vergleich der experimentellen $I(V)$ -Kurven (rot) der angegebenen Reflexe mit den theoretischen (schwarz), der energieanteilig gemittelte gesamt- R_P -Faktor liegt bei 0,149. 53
- 5.13 Abhängigkeit des R_P -Faktors von der Gitterkonstanten $a_{||}^{\text{CeO}_2(111)}$. Die Schichtabstände wurde proportional zu $a_{||}^{\text{CeO}_2(111)}$ angepasst. Die schwarze Kurve zeigt den R_P -Faktor ohne, die rote Kurve mit Optimierung der Schichtabstände. Die Grenze des RR -Faktors ist durch eine gestrichelte, orange Linie markiert. Zusätzlich wurden mittels SXRD bzw. XRD bestimmte Volumengitterkonstanten für CeO_2 markiert. 54
- 5.14 Seitenansicht der optimierten Struktur für ultradünne $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$ -Schichten mit einem R_P -Faktor von 0,149. Die Abweichung der Schichtabstände sind relativ zu den Abständen der Volumenstruktur angegeben (O-Ce-Abstand: 0,79 Å, O-O-Abstand: 1,58 Å). 55
- 5.15 Vergleich der in der vorliegenden Arbeit aufgenommenen LEED- $I(V)$ -Kurven mit denen von Siegel et al. [110]. 56
- 5.16 Mittels NIST Datenbank 71 berechnete IMFP für CeO_2 und Ce_2O_3 [30] und einer Anregung mittels Mg $K\alpha$ Röntgenstrahlung. Die grauen Bereiche zeigen den jeweiligen Energiebereich der Ce 3d- und 4d-Spektren und die daraus resultierende Varianz des IMFP. 58

5.17	XP-Referenzspektrum für $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$ und sukzessive Reduktion mit Cer bis zum $\text{Ce}_2\text{O}_3(111)/\text{Ru}(0001)$ -Referenzspektrum. Die obere Hälfte zeigt den Ce 3d-, die untere den Ce 4d-Bereich. Zur besseren Übersicht sind x- und y-Achsen der einzelnen Spektrenbereiche getrennt skaliert worden, das CeO_2 -Spektrum wurde zudem mit einem Offset abgebildet. Die Benennung der einzelnen Komponenten erfolgte analog zu Mullins et al. [117].	60
5.18	Ce 3d- und 4d-Spektren nach der schrittweisen Oxidation bei 900 K. a) zeigt die Entwicklung des Ce 3d-Bereichs, b) die des Ce 4d-Bereichs. Das erste bzw. das letzte XP-Spektrum der Messreihe ist jeweils unter bzw. oberhalb des jeweiligen 2D-Plots abgebildet.	62
5.19	Verlauf der Ce^{4+} -Konzentration in Abhängigkeit der Sauerstoffdosis, bestimmt mit Hilfe des Ce 3d-Bereichs (schwarz) und des Ce 4d-Bereichs (rot).	63
5.20	Bestimmung der Ce^{4+} -Konzentration aus der Versuchsreihe in Abb. 5.18 mittels Linearkombination der Referenzspektren für Ce_2O_3 (blau) und CeO_2 (rot). a) und b) wurden nach einer Dosierung von 11 L O_2 aufgenommen, c) und d) nach 35 L.	64
5.21	Änderung der Lage des O 1s-Peaks mit steigender Sauerstoffdosis bei 900 K. Alle Spektren sind mit einem Offset dargestellt.	66
5.22	Übersicht der mittels LEED sichtbaren Rekonstruktionen der $\text{CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche. a) zeigt den Ce 3d-Bereich und die daraus ermittelten Ce^{4+} -Konzentrationen, alle Spektren sind mit einem Offset abgebildet. b) zeigt die zugehörigen LEED-Bilder der Oberfläche bei folgenden Energien: (1×1) : 67 eV, $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})\text{R}19,1^\circ$: 30 eV, (3×3) : 38 eV, (4×4) : 40 eV, aufgenommen bei 300 K. Durchgezogene Linien markieren die $\text{CeO}_x(1 \times 1)$ -EZ, gepunktete und gestrichelte Linien die jeweiligen Überstruktureinheitszellen.	67
5.23	Reproduzierbarkeit der Ce^{4+} -Konzentration durch Präparation der einzelnen Oberflächenrekonstruktionen. In der Tabelle sind der Mittelwert der Ce^{4+} -Konzentration für die mittels LEED detektierbare Rekonstruktion und die Standardabweichung aus jeweils vier Präparierten Proben angegeben.	68
6.1	a) LEED-Bild (49 eV) einer sauberen $\text{CeO}_2(111)$ -Schicht und nach der Dosierung von 3,8 L HCl auf $\text{CeO}_2(111)$ bei 300 K. Die (1×1) -EZ ist in schwarz dargestellt, die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Überstruktur in grün. Der Graph zeigt die integrierte Intensität des Überstruktur-Beugungsreflexes 1. Ordnung in Abhängigkeit der HCl Dosis bei 300 K, 49 eV, abgeändert aus [111]. b) Schematische Zeichnung des LEED-Bildes mit Benennung der Substrat- und Überstruktureflexe.	72
6.2	a) Draufsicht und b) Seitenansicht der reinen $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche und c) Draufsicht und d) Seitenansicht der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ\text{-(Cl + H)}$ -Überstruktur. Grau: Cer, grün: Chlor, gelb: Wasserstoff und rot: Sauerstoff. Abgeändert nach [111].	73

- 6.3 Hochauflösende STM-Bilder der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -(Cl + H)-Überstruktur. a) und b) wurden auf der selben Probe mit unterschiedlichem lokalen Bedeckungsgrad aufgenommen, $\Theta_{XPS} = 0,12$, c) $\Theta_{XPS} = 0,33$, jeweils bei 300 K, 10×10 nm. a,b) $U = 4,0$ V, $I = 0,5$ nA. c) $U = 3,7$ V, $I = 0,15$ nA [111]. 74
- 6.4 Änderung der Gibbs-Energie ΔG der Oberfläche in Abhängigkeit des chemischen Potentials für verschiedene HCl-Bedeckungsgrade Θ . In der unteren x-Achse wurde das chemische Potential in den HCl-Partialdruck bei 300 K umgerechnet [111]. 75
- 6.5 Die Adsorptionsenergie von H+Cl im Vergleich zu HCl in der Gasphase als Funktion der Bedeckung, abgeändert nach [111]. 76
- 6.6 a) XP-Spektren im Cl 2p Bereich nach der Dosierung von HCl. b) Integrierte Cl 2p Intensität in Abhängigkeit der HCl Dosis auf (schwarz, linke y-Achse) und die aus dem Ce 3d Bereich bestimmte Ce^{4+} -Konzentration (rot, rechte y-Achse). 77
- 6.7 Strahlungsschäden verursacht durch Röntgenstrahlung während der Aufnahme der XP-Spektren. Während die reine $CeO_2(111)$ -Oberfläche keine Reduktion aufweist (schwarz), sinkt die Ce^{4+} -Konzentration bei einer mit HCl gesättigten Oberfläche (rot), zeitgleich dazu sinkt auch die Intensität des Cl 2p-Bereichs (grün, rechte y-Achse). Geänderte Abbildung nach [111]. 78
- 6.8 TD-Spektren bei $m/z = 36$ (entspricht $^1H^{35}Cl$) nach der Dosierung unterschiedlicher Dosen HCl auf eine $CeO_2(111)/Ru(0001)$ -Oberfläche bei 130 K. Die beiden unteren Spektren zeigen das H_2O -Signal ($m/z = 18$) bzw. das H_2 -Signal ($m/z = 2$) nach der Dosierung von 10 L HCl. Abgeändert nach [111]. 80
- 6.9 a) Auftragung des Bedeckungsgrades Θ gegen die HCl Dosis. b) Bestimmung der Adsorptionsenergie mittels Gl. 2.14. 81
- 6.10 TD-Spektren bei $m/z = 36$ (entspricht $^1H^{35}Cl$). Im Gegensatz zu Abb. 6.8 wurde allerdings nur bis 650 K geheizt, um eine Desorption der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -(Cl + H)-Überstruktur zu vermeiden. 82
- 6.11 a) XP-Spektren im Cl 2p Bereich nach kurzem Heizen auf die angegebene Temperatur, das Spektrum bei 300 K wurde nach der Dosierung von 15 L HCl bei 300 K gemessen. b) Integrierte Cl 2p Intensität gegen die Heiztemperatur (schwarz, linke y-Achse) und die aus dem Ce 3d Bereich bestimmte Ce^{4+} -Konzentration (rot, rechte y-Achse). Abgeändert nach [111]. 83
- 6.12 Energieprofil für die Interaktion von HCl mit der stöchiometrischen $CeO_2(111)$ -Oberfläche. Abgebildet sind die zwei möglichen Reaktionswege für die Desorption von Cl^* von der Oberfläche. Blau zeigt die Assoziation von Cl^* mit H^* gefolgt von einer HCl-Desorption, grün zeigt die Assoziation von zwei Cl^* gefolgt von einer Cl_2 -Desorption. Die involvierten Oberflächenstrukturen sind oberhalb und unterhalb dargestellt (grün: Cl, grau: Ce, rot: O und gelb: H) [111]. 84

6.13	Schematische Darstellung der DFT-Struktur der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -(Cl + H)-Überstruktur auf $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$. In der Draufsicht sind die Verschiebungen parallel zur (111)-Ebene relativ zu den Kristallgitterpositionen durch Pfeile verdeutlicht. Die Seitenansicht ist ein Querschnitt entlang der horizontalen Linie und zeigt die Änderungen der Schichtabstände im Vergleich zum Kristallgitter mit einer Oberflächengitterkonstante von 3,83 Å.	86
6.14	Darstellung der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur auf $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$ von oben. Durch die Rekonstruktion der Oberfläche liegt nur noch eine cm-Symmetrie vor mit einer Spiegelebene m_1 und einer Gleitspiegelebene m_2	87
6.15	Vergleich der experimentellen I(V)-Kurven (rot) der angegebenen Reflexe mit den theoretischen (schwarz) nach einer Optimierung ausgehend von der DFT-Struktur. Der energieanteilig gemittelte Gesamt- R_P -Faktor liegt bei 0,57.	88
7.1	XP-Spektren vor und nach der Dosierung von 15 L HCl bei 300 K auf die unterschiedlich rekonstruierten $\text{CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberflächen. Alle Spektren sind mit einem Offset dargestellt.	92
7.2	a) Integrierte Cl 2p-Intensität nach dem Heizen der in Abb. 7.1 gezeigten Proben auf die angegebenen Temperaturen in UHV. b) Aus dem Ce 3d-Bereich bestimmte Ce^{4+} -Konzentration.	93
7.3	Entwicklung des O 1s-Signals in den XP-Spektren nach der Dosierung von 15 L HCl bei 300 K auf eine $\text{CeO}_x(111)$ -(4×4)-Rekonstruktion (oben) und eine stöchiometrische $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche (unten). Die Spektren beider Proben sind durch ein Offset separiert.	95
7.4	TD-Spektren für H_2 (oben) und H_2O (unten) nach der Dosierung von 30 L HCl (a) bzw. 30 L Cl_2 (b) bei 200 K auf die unterschiedlich reduzierten $\text{CeO}_x(111)$ -Rekonstruktionen. Zur besseren Übersicht wurden die H_2 -TD-Spektren mit einem Offset dargestellt.	96
7.5	TD-Spektren $m/z = 36$ (H^{35}Cl) nach der Dosierung von 30 L HCl bzw. 30 L Cl_2 bei 200 K auf die unterschiedlich reduzierten $\text{CeO}_x(111)$ -Rekonstruktionen. Zur besseren Übersicht wurden TD-Spektren der unterschiedlichen Rekonstruktionen mit einem Offset dargestellt.	98
7.6	TD-Spektren für H_2 (oben) und H_2O (unten) nach der Dosierung von 30 L HCl bei 200 K bzw. 3 L H_2O bei 150 K auf die (3×3) rekonstruierte $\text{CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche. Zur besseren Übersicht wurden die H_2 -TD-Spektren mit einem Offset dargestellt.	99
7.7	Schematische Darstellung der Adsorption von HCl auf $\text{CeO}_x(111)$ (links) und auf $\text{CeO}_2(111)$ (rechts), Seitenansicht. links: Cl adsorbiert in eine Sauerstoffvakanz, die ebenfalls gebildete OH-Gruppe zeigt keine Wechselwirkung mit dem Chlor. rechts: Cl adsorbiert auf einer quasi Ce_{ot} -Position, es kommt durch die Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung zu einer Wechselwirkung mit der benachbarten OH-Gruppe.	100

- 7.8 LEED-Bilder ausgehend von den drei reduzierten CeO_x -Rekonstruktionen. Eine Dosierung von 30 L HCl führt zunächst zum Verschwinden der Überstrukturreflexe, dabei erscheinen auf allen Proben schwache Reflexe einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Überstruktur (gestrichelte Einheitszelle), die mit steigender Temperatur an Intensität gewinnen. 103
- 7.9 a) LEED-Bild einer sauberen (4×4) -Probe, b) nach anschließender Dosierung von 30 L Cl_2 bei 150 K und einem Heizschritt auf 1000 K und c) nach einem Heizschritt auf 1500 K. 104
- 7.10 LEED-I(V)-Kurven der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Überstruktur auf den unterschiedlich stark reduzierten $\text{CeO}_x(111)/\text{Ru}(0001)$ - bzw. $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$ -Oberflächen induziert durch HCl Dosierung (rot) bzw. Cl_2 (grün) und einem Heizschritt auf 900-1000 K, aufgenommen bei 200 K. 105
- 7.11 Schematische Draufsicht auf die $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche mit verschiedenen HCl-Bedeckungen mit einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Einheitszelle (schwarz markiert). „oben“ bzw. „unten“ bezeichnet die obere bzw. untere Sauerstofflage des O-Ce-O-Trilayers. a) 1 HCl pro EZ, Cl in der oberen Lage. b) 2 HCl pro EZ, Cl in der oberen Lage. c) 2 HCl pro EZ, Cl in der oberen und unteren Lage. 109
- 7.12 Verhalten der mit HCl gesättigten $\text{CeO}_x(111)$ -Rekonstruktionen unter oxidierenden Bedingungen. links: Cl 2p-Signal nach dem schrittweisen Heizen in a) 10^{-6} mbar O_2 und c) 10^{-6} mbar H_2O , rechts: zugehörige, aus dem Ce 3d-Bereich bestimmte, Ce^{4+} -Konzentrationen. Die in grau dargestellte Messreihe zeigt eine in UHV geheizte HCl/ (3×3) -Probe als Referenz. 113
- 7.13 Schematische Darstellung (Seitenansicht) der Oxidation von HCl/ $\text{CeO}_x(111)$ mittels O_2 . Im ersten Schritt werden die freien Sauerstoffleerstellen mit Sauerstoff gefüllt, vorhandener Wasserstoff desorbiert als H_2 oder H_2O . Im zweiten Schritt desorbiert Chlor von der Oberfläche. 114
- 7.14 Schematische Darstellung (Seitenansicht) der Oxidation von $\text{CeO}_x(111)$ mittels H_2O und der Desorption von HCl oberhalb von 700 K. 116
- 7.15 Vergleich der XP-Spektren verschiedener Cer-Spezies. a) Ce 3d-Spektren von metallischem Ce/ $\text{Ru}(0001)$ und dem daraus erzeugtem $\text{CeCl}_3/\text{Ru}(0001)$ im Vergleich mit einer $\text{Ce}_2\text{O}_3(111)/\text{Ru}(0001)$ -Probe und einer $\text{CeCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -Pulverprobe [18] als Referenzen. b) Cl 2p-Bereich der $\text{CeCl}_3/\text{Ru}(0001)$ -Probe im Vergleich mit einem Oberflächenchlorid auf einer $\text{CeO}_x(111)-(4 \times 4)/\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche. 118
- 7.16 Stabilität der $\text{CeCl}_3/\text{Ru}(0001)$ -Probe in 10^{-6} mbar O_2 und H_2O . a) Integrierte Cl 2p-Intensität nach Heizschritten auf ansteigende Temperaturen. b) Auf eine $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$ -Probe normiertes Verhältnis der O 1s/Ce 3d-Peaks. . . . 120
- 7.17 Auf die Anfangsintensität normierte, integrierte Cl 2p-Intensität der $\text{CeCl}_3/\text{Ru}(0001)$ -Messreihen im Vergleich mit einer HCl/ $\text{CeO}_x(111)-(4 \times 4)/\text{Ru}(0001)$ -Probe. 121

- 8.1 Draufsicht auf die $\text{CeO}_x(111)$ -Oberfläche, bei der unterschiedliche Anteile an Sauerstoff der obersten Lage durch Cl substituiert wurden. Der Cl-Bedeckungsgrad beträgt in a) 1/4, in b) 1/2, in c) 2/3 und in d) 1. 127
- 8.2 Draufsicht von schräg oben auf das Modellsystem einer aktiven $\text{HCl/CeO}_x(111)$ -Oberfläche: Die Oberfläche ist bedeckt von einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ\text{-Cl}(\text{Ce}_{\text{ot}})$ -Überstruktur. Lediglich im markierten Bereich, der aktiven Spezies, besetzt Cl^* ebenso eine Sauerstoffleerstelle, was sowohl die Bildung von Cl_2 als auch H_2O erlaubt. 129
- 10.1 Entwicklung des O 1s-Signals in den XP-Spektren nach der Schrittweisen Dosierung von HCl bei 300 K. 135
- 10.2 a) zeigt das TD-Spektrum der in der vorliegenden Arbeit präparierten $\text{Ru}(0001)$ - $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ\text{-Cl}$ -Überstruktur, das LEED-Bild ist im Inset abgebildet. b) zeigt eine TD-Reihe von Preyss et al. mit variierendem Cl-Bedeckungsgrad auf $\text{Ru}(0001)$, das TD-Spektrum, bei dem zuvor die am besten geordnete $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Überstruktur beobachtet wurde ist mit einem Pfeil markiert, abgeändert nach [138]. 136