

# Oxidgeträgerte kleine Platincluster und deren Interaktion mit Wasser

**Oxide-supported small platinum clusters and their interaction with water**

Vom Fachbereich Chemie der Technischen Universität Darmstadt  
zur Erlangung des Grades Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)  
Genehmigte Dissertation von Florian Ludwig Neuberger aus Hanau

1. Gutachter: Prof. Dr. Rolf Schäfer
  2. Gutachter: Prof. Dr. Marcus Rose
- Darmstadt 2023



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT

Fachbereich Chemie  
Eduard-Zintl-Institut für  
Anorganische und  
Physikalische Chemie  
AK Schäfer

Oxidgeträgerte kleine Platincluster und deren Interaktion mit Wasser  
Oxide-supported small platinum clusters and their interaction with water

Genehmigte Dissertation von Florian Ludwig Neuberger

1. Gutachter: Prof. Dr. Rolf Schäfer
2. Gutachter: Prof. Dr. Marcus Rose

Tag der Einreichung: 28.08.2023

Tag der Prüfung: 16.10.2023

Darmstadt 2023

Bitte zitieren Sie dieses Dokument als:

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-247505

URL: <http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/24750>

Jahr der Veröffentlichung auf TUprints: 2023

Dieses Dokument wird bereitgestellt von tuprints,  
E-Publishing-Service der TU Darmstadt  
<http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de>  
[tuprints@ulb.tu-darmstadt.de](mailto:tuprints@ulb.tu-darmstadt.de)

Die Veröffentlichung steht unter folgender Creative Commons Lizenz:  
Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International  
<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>

---

---

## **Erklärungen laut Promotionsordnung**

---

### **§8 Abs. 1 lit. c der Promotionsordnung der TU Darmstadt**

Ich versichere hiermit, dass die elektronische Version meiner Dissertation mit der schriftlichen Version übereinstimmt und für die Durchführung des Promotionsverfahrens vorliegt.

### **§8 Abs. 1 lit. d der Promotionsordnung der TU Darmstadt**

Ich versichere hiermit, dass zu einem vorherigen Zeitpunkt noch keine Promotion versucht wurde und zu keinem früheren Zeitpunkt an einer in- oder ausländischen Hochschule eingereicht wurde. In diesem Fall sind nähere Angaben über Zeitpunkt, Hochschule, Dissertationsthema und Ergebnis dieses Versuchs mitzuteilen.

### **§9 Abs. 1 der Promotionsordnung der TU Darmstadt**

Ich versichere hiermit, dass die vorliegende Dissertation selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen verfasst wurde.

### **§9 Abs. 2 der Promotionsordnung der TU Darmstadt**

Die Arbeit hat bisher noch nicht zu Prüfungszwecken gedient.

Darmstadt, 28.08.2023

---

F. Neuberger

---

---

Zusatzinformation zum Inhalt dieser Arbeit - Teilergebnisse der vorliegenden Arbeit wurden veröffentlicht in:

- Paper: J. Baranyai, F. Neuberger, T. Schmidt, R. Schäfer, *A high-pressure cell to study the catalytic behavior of bulk samples and surface deposited mass-selected nanoclusters at atmospheric conditions*, J. Vac. Sci. Technol. A, 39-6, 2021, doi:10.1116/6.0001341.
- Paper: T. Schmidt, D. Schlender, V. Jüchter, J. Baranyai, F. Neuberger, R. Schäfer, *Design of a compact and versatile radiation heater with an additively manufactured Nb radiation shield for UHV high-temperature sample preparation*, Rev. Sci. Instrum., 92, 025111, 2021, doi:10.1063/5.0023982.
- Paper: F. Neuberger, J. Baranyai, T. Schmidt, T. Cottre, B. Kaiser, W. Jaegermann, R. Schäfer, *From bulk to isolated atoms: The influence of particle and cluster size on the hydrogen evolution reaction*, Z. Phys. Chem., 234-5, 012512, 2019, doi:10.1515/zpch-2019-1424.
- Poster: F. Neuberger, J. Baranyai, T. Schmidt, T. Cottre, B. Kaiser, W. Jaegermann, R. Schäfer, *From bulk to isolated atoms: The influence of particle and cluster size on the hydrogen evolution reaction*, Bunsentagung, Jena, 2019, doi:10.13140/RG.2.2.12355.04646.
- Poster: F. Neuberger, T. Cottre, B. Kaiser, W. Jaegermann, R. Schäfer, *Pt-Clusters on TiO<sub>2</sub> - Hydrogen Evolution Reaction Catalysis in the Sub-Nanometre Regime*, nanoGe FallMeeting, Torremolinos Spain, 2018, doi:10.13140/RG.2.2.12355.04646.
- Paper: B. Elger, T. Schmidt, S. Krähling, F. Neuberger, R. Schäfer, *Electrostatic simulation of a complete cluster deposition apparatus*, Rev. Sci. Instrum., 88, 063303, 2017, doi:10.1063/1.4984968.
- Poster: F. Neuberger, T. Schmidt, B. Kaiser, W. Jaegermann, R. Schäfer, *Water adsorption on Siliconoxide supported small Pt-clusters*, SPP 1613 Meeting, Hofgeismar, 2017, doi:10.13140/RG.2.2.32032.92168.
- Poster: F. Neuberger, B. Elger, S. Krähling, J. Klett, W. Jaegermann, R. Schäfer, *Deposited Platinum-Clusters for Catalytic Water Splitting*, DFG Summer School, Berlin, 2016, doi:10.13140/RG.2.2.27454.54087.

---

# Zusammenfassung

---

Die effiziente Nutzung von Ressourcen stellt eine der größten Herausforderungen der heutigen Zeit dar. Gerade die chemische Industrie birgt mit ihrem hohen Material- und Energiebedarf ein hohes Optimierungspotential. Katalysatoren und die damit verbundenen Prozesse können diese Bedarfe maßgeblich reduzieren. Während in Bezug auf die katalytischen Eigenschaften von Platin als Festkörper für die Wasserstoffgewinnung fundierte Kenntnisse vorliegen, ist der Sub-Nanometer-Bereich kleiner Platincluster noch weitestgehend unverstanden. Um diese Wissenslücke zu füllen, wurde in der vorliegenden Dissertation ein integriertes Vakuumsystem entwickelt und optimiert, mit welchem monodisperse Platincluster ( $m < 16.000$  amu) auf zuvor in-situ präparierten Oberflächen deponiert und charakterisiert werden können.

Die Substrate entsprachen dünnen Oxidschichten auf Silizium und Titan als Modellersatzsysteme für passivierte Photoabsorber, sodass sich Si/SiO<sub>2</sub>- und Ti/TiO<sub>2</sub>-Schichtsysteme ergaben. Auf diesen verunreinigungsfreien Oxiden wurden Platincluster Pt<sub>n</sub> mit  $n = 1, 2, 6, 8, 9, 10, 13, 19$  und  $29$  mit jeweils ca. 7 % einer Monolage homogen deponiert. Die Analyse der Proben erfolgte anschließend mittels temperatur-programmierter Desorption, Röntgen- und Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie, sowie elektrochemischer Charakterisierung in saurer, wässriger Lösung.

Es konnte gezeigt werden, dass sich die elektronische Struktur der Schichtsysteme durch die Platindeposition verändert. Gerade im Bereich der Bandlücke der dünnen Oxidschicht werden Zustände des Platins induziert, sodass sich die verbleibende Energielücke bis zur Fermikante von zuvor 3,1 eV für TiO<sub>2</sub> auf 1,3 eV (Pt<sub>1</sub>) bis 0,3 eV (Pt<sub>29</sub>) durch Variation der Clustergröße einstellen lässt. Diese Justierbarkeit konnte im Rahmen der elektrokatalytischen Wasserspaltung genutzt werden, um den optimalen Größenbereich eines Platinnanopartikels für die Wasserstoffbildungsreaktion (HER) zu ermitteln. Es wurde beobachtet, dass im Größenbereich um Pt<sub>19</sub> (ca. 1 nm Durchmesser) die höchste massenbezogene Aktivität erhalten wird. Diese liegt um etwa eine Größenordnung über der von deponierten Platinatomen. Werden lediglich die Oberflächenatome berücksichtigt, so ist die Aktivität anhand von Stromdichten aus der Cyclovoltametrie von Pt<sub>19</sub> auf TiO<sub>2</sub> 13x höher als die von deponierten Platinatomen und 5x höher als die Referenz einer ausgedehnten Platinoberfläche, wie sie derzeit technisch genutzt werden. Dies ermöglicht ein effizienteres Design von Katalysatorsystemen, auch über die Wasserstoffbildung hinaus.



---

## Abstract

---

The efficient use of resources is one of the greatest challenges of our time. The chemical industry in particular, with its high demand of resources and energy, holds a high potential for optimisation through catalytically driven processes. While consolidated knowledge is available for catalytic properties of bulk platinum and hydrogen generation, the sub-nanometre range of small platinum clusters is still under investigation. To reduce this knowledge gap, in the present dissertation an integrated vacuum system was developed and optimised. This system is able to deposit monodisperse platinum clusters ( $m < 16,000$  amu) on in-situ prepared surfaces and further characterise them with different methods.

The substrates were thin oxide layers on silicon and titanium as model systems for passivated photoabsorbers, resulting in Si/SiO<sub>2</sub> and Ti/TiO<sub>2</sub> layer-systems. Platinum clusters Pt<sub>n</sub> with  $n = 1, 2, 6, 8, 9, 10, 13, 19$  and 29 were homogeneously deposited on these impurity-free oxides with Pt-coverages of approx. 7 % of a monolayer. The samples were then analysed by temperature-programmed desorption, X-ray and ultraviolet photoelectron spectroscopy and electrochemically characterised in acidic aqueous solution.

It could be shown that the electronic structure of the catalytic systems adapts due to the platinum deposition. Especially within the region of the oxide band gap, electronic states of platinum are induced, so that the remaining energy-gap up to the Fermi edge can be adjusted from previously 3.1 eV for TiO<sub>2</sub> to 1.3 eV (Pt<sub>1</sub>) and 0.3 eV (Pt<sub>29</sub>) by varying the deposited cluster size. This adjustability was used in the context of electrocatalytic water splitting to determine the optimal size of a platinum nanoparticle for the hydrogenation evolution reaction (HER). It was shown that the highest mass-related activity is obtained in the size range of Pt<sub>19</sub> (approx. 1 nm diameter). The activity is about one order of magnitude higher than that of deposited platinum atoms. A surface-atom corrected activity, based on current densities from cyclic voltametry, of Pt<sub>19</sub> on TiO<sub>2</sub> shows a 13-fold higher value than that of deposited platinum atoms and a 5,4-fold higher value than the reference of a usually used bulk-like platinum. These findings enable a more efficient design of catalyst systems, even beyond hydrogen formation.





---

# Inhaltsverzeichnis

---

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Experimenteller Aufbau und Theorie</b>	<b>5</b>
2.1	Das integrierte Vakuumsystem . . . . .	5
2.2	Substratpräparation . . . . .	8
2.3	Deposition von Clustern . . . . .	10
2.3.1	Erzeugung eines Molekularstrahls . . . . .	10
2.3.2	Strahlformung und Massenselektion . . . . .	12
2.3.3	Deposition auf einer Oberfläche . . . . .	14
2.4	Temperatur-programmierte Desorption . . . . .	16
2.4.1	Analyse von TPD-Spektren . . . . .	17
2.4.2	Experimenteller Aufbau . . . . .	25
2.5	Spektroskopische Methoden . . . . .	28
2.5.1	Photoelektronenspektroskopie . . . . .	28
2.5.2	Augerelektronenspektroskopie . . . . .	31
2.5.3	Beugung niederenergetischer Elektronen . . . . .	33
2.6	Elektrochemische Charakterisierung . . . . .	35
<b>3</b>	<b>Substratpräparation</b>	<b>39</b>
3.1	Kupfer(100) . . . . .	39
3.2	Platin(111) . . . . .	41
3.3	Siliziumdioxid . . . . .	43
3.4	Titandioxid . . . . .	46
3.5	Deposition von Nanopartikeln . . . . .	49
<b>4</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>53</b>
4.1	Temperatur-programmierte Desorption . . . . .	53
4.1.1	Einfluss des Probenanpressdrucks und Kalibrierung . . . . .	53
4.1.2	Einfluss des Proben-Apertur-Abstandes . . . . .	56
4.1.3	Validierung an Referenzsystemen . . . . .	61



4.2	Platincluster auf Siliziumdioxid . . . . .	68
4.2.1	Temperatur-programmierte Desorption . . . . .	68
4.2.2	Photoelektronenspektroskopie . . . . .	74
4.2.3	Wasseradsorption bei 105 K . . . . .	79
4.3	Platincluster auf Titandioxid . . . . .	83
4.3.1	Temperatur-programmierte Desorption . . . . .	83
4.3.2	Photoelektronenspektroskopie . . . . .	88
4.3.3	Elektrokatalytische Wasserspaltung . . . . .	93
<b>5</b>	<b>Fazit</b>	<b>103</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>107</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>109</b>
	<b>Anhang</b>	<b>125</b>

---

# 1 Einleitung

---

Eine der großen Herausforderungen der letzten Jahrzehnte besteht im schrittweisen Übergang von fossilen Brennstoffen und hin zu regenerativen Energien.<sup>1-3</sup> Dabei ist Wasserstoff aufgrund seiner hohen Energiedichte als Energieträger ohne Emission von Treibhausgasen bereits seit den 1970er-Jahren Gegenstand der Forschung.<sup>4-6</sup> Neben der Lagerung und dem Transport<sup>7</sup> von Wasserstoff stellt dessen effiziente Herstellung bis zum heutigen Tag eine große Herausforderung dar.<sup>8,9</sup> Da Wasserstoff auf der Erde maßgeblich in Form chemischer Verbindungen vorkommt, ist eine Umwandlung dieser Verbindungen in gasförmigen, elementaren Wasserstoff notwendig. Der Großteil des heute genutzten Wasserstoffs wird durch Dampfreformierung von Kohlenwasserstoffen in einem Prozess mit hohen Energiekosten, hohen Treibhausemissionen und basierend auf fossilen Brennstoffen erzeugt.<sup>10,11</sup> Die Elektrolyse von Wasser stellt hingegen eine adäquate Alternativroute dar, um basierend auf regenerativ erzeugtem Strom sogenannten „Grünen“-Wasserstoff herzustellen.<sup>12,13</sup> Ein großer Hinderungsgrund für den überwiegenden Einsatz der Elektrolyse zur Wasserstoffherzeugung ist in seiner schlechten Ökonomie durch hohe Kosten pro kg-Wasserstoff zu suchen.<sup>14</sup> Um den hohen Energieaufwand bei der H<sub>2</sub>-Erzeugung zu senken, sind effiziente und kostengünstige Katalysatoren für die Wasserstoffbildungsreaktion (engl.: hydrogen evolution reaction, kurz: HER) notwendig.<sup>14</sup> Dies ist zum einen durch die Reduktion an Katalysatormaterial und zum anderen durch Erhöhung der Aktivität des Katalysators möglich. Durch Nanostrukturierung kann beispielsweise eine Erhöhung des Verhältnisses der Oberfläche zur Gesamtmasse des Katalysators erreicht werden, sodass selbst bei Nutzung von Platin als effizientesten HER-Katalysator eine Reduktion der Katalysatormenge um mehr als eine Größenordnung möglich ist.<sup>15,16</sup>

Bei immer weiterer Verkleinerung der Nanostrukturen in den Sub-Nanometer-Bereich lassen sich die elektronischen und somit chemischen Eigenschaften eines Katalysators bereits durch kleinste Veränderungen der Größe maßgeblich beeinflussen.<sup>17,18</sup> Partikel in diesem Größenbereich werden Cluster genannt und bieten die Möglichkeit, die Größe eines Katalysators mit atomarer Genauigkeit vorzugeben und an hochdefinierten Systemen einen tiefen Einblick in katalytische Prozesse zu erhalten.<sup>19,20</sup> Da die Größe eines Clusters somit direkt dessen katalytische Aktivität beeinflusst, lässt sich mitunter eine

---

ideale Clustergröße für die gewünschte Reaktion ermitteln.<sup>21</sup> Dies soll im Rahmen der vorliegenden Arbeit an Platinclustern als Katalysatoren für die HER eingehend untersucht werden. Ähnliche Vorgehen wurden beispielsweise bereits von Weber et al.<sup>22</sup> für die Sauerstoffbildungsreaktion an Indium-Zinnoxid (ITO), sowie für die photokatalytische Wasserspaltung an Platin auf CdS-Nanoröhrchen erfolgreich durchgeführt, wobei Pt<sub>46</sub>-Cluster eine doppelt so hohe Wasserstoffbildungsrate aufwiesen, als Pt<sub>68</sub>-Cluster.<sup>23</sup>

Um Wasserstoff direkt innerhalb eines integrierten Systems, bestehend aus Photoabsorber und Katalysator, aus Sonnenenergie herstellen zu können, ist ein effizientes Gesamtsystem notwendig. Der Photoabsorber muss ein ausreichendes elektrisches Potential bei gleichzeitig hohem Wirkungsgrad zur Spaltung des Wassers bereitstellen.<sup>24,25</sup> Siliziumbasierte Solarzellen in einem Mehrschichtaufbau sind aufgrund ihrer hohen Photospannung aussichtsreiche Kandidaten.<sup>26</sup> Bei der Optimierung eines solchen photovoltaisch-elektrochemischen integrierten Systems müssen die energetische Lage der Bänder, sowie Ladungstransfereffekte zwischen den verschiedenen Übergängen an der Grenzfläche zum Elektrolyten berücksichtigt werden.<sup>27</sup> Dabei kann Titandioxid als leitfähige und passivierende Schicht auf die terminierende Siliziumoxidschicht einer Solarzelle aufgetragen werden.<sup>28</sup> Eine solche Passivierung ist zudem notwendig, da siliziumbasierte Solarzellen bei der HER in der sauren Umgebung des Elektrolyten Korrosionsprozessen ausgesetzt

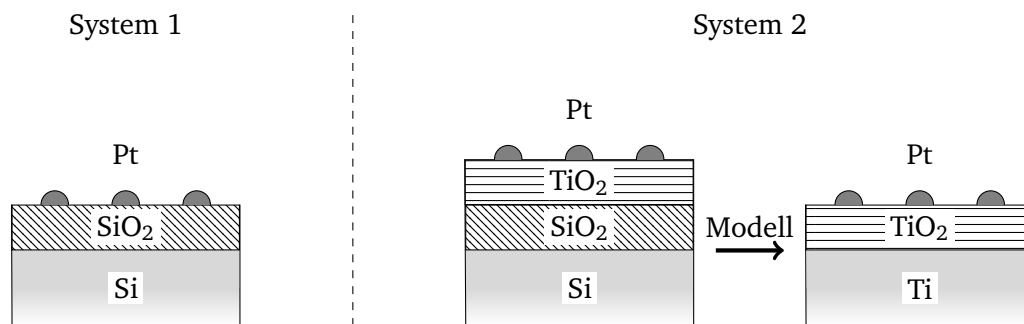


Abbildung 1.1: In dieser Arbeit untersuchte Systeme: (System 1) Platincluster geträgert auf SiO<sub>2</sub>/Si als Modellsystem für einen siliziumbasierten Photoabsorber mit Schutzschicht und Katalysator. (System 2) Zusätzliche Passivierung des siliziumbasierten Photoabsorbers durch eine dünne TiO<sub>2</sub>-Schicht. Die Oberfläche wird vereinfacht durch eine TiO<sub>2</sub>-Schicht auf Titan als Modellsystem nachgebildet.

---

sind.<sup>29</sup> Gleichzeitig kann  $\text{TiO}_2$  direkt als Photoabsorber Anwendung finden,<sup>30,31</sup> sodass ein erhöhtes Interesse besteht, dieses als Trägermaterial für kleine Platinkatalysatoren zu untersuchen.

Aufgrund dieser Basis beschäftigt sich die vorliegende Arbeit mit der Wechselwirkung von Wasser mit kleinen monodispersen Platinclustern auf zwei Oxidoberflächen. Zum einen wird Siliziumdioxid als Terminierungsschicht einer Solarzelle und zum anderen Titandioxid als Passivierungsschicht einer solchen Solarzelle genutzt. Um sowohl definierte Oberflächen als Trägermaterialien zu erhalten, als auch um die Anzahl an Substratpräparationsschritten zu minimieren, werden diese Oxidoberflächen nicht auf ihren Photoabsorbermaterialien verwendet, sondern durch Modellsysteme angenähert. In Abbildung 1.1 sind die so erhaltenen Modellsysteme schematisch dargestellt, wobei der Gesamtaufbau einer Solarzelle in System 1 durch kristallines Silizium ersetzt wurde. Die  $\text{TiO}_2$ -Passivierungsschicht in System 2 wird simplifiziert durch eine Oxidschicht auf elementarem Titan nachgebildet. Durch den Verzicht auf monokristalline Oberflächen kann so der Einfluss von deponierten Platinclustern auf die elektronische Struktur der Systeme, sowie auf die Wechselwirkung mit Wasser unter anwendungsnahen Bedingungen analysiert werden.<sup>32</sup> Durch Titan als metallischen Träger der  $\text{TiO}_2$ -Oxidschicht kann System 2 zudem direkt als Elektrode zur elektrokatalytischen Wasserspaltung unter Standardbedingungen genutzt werden, sodass ein weiterer Transfer von den sonst üblichen Vakuumbedingungen hin zu einem starken Anwendungsbezug realisiert wird.



---

## 2 Experimenteller Aufbau und Theorie

---

Für die wissenschaftliche Untersuchung an geträgerten Nanopartikeln ist eine Bandbreite an experimentellen Methoden, von der Probenerzeugung bis zur Analyse, notwendig. Diese werden im Folgenden aus theoretischer und experimenteller Sicht vorgestellt.

---

### 2.1 Das integrierte Vakuumsystem

---

Da die überwiegende Mehrheit der Methoden Vakuumbedingungen erfordert, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein integriertes Vakuumsystem maßgeblich erweitert und optimiert. Das System besteht nun aus insgesamt zwölf Rezipienten im Hoch- und Ultrahochvakuum. Im nachfolgenden Abschnitt soll eine Übersicht des Vakuumsystems vorgestellt werden, während detaillierte Beschreibungen in den jeweiligen Unterkapiteln zu finden sind. Eine Modellzeichnung des integrierten Vakuumsystems ist in Abbildung 2.1 dargestellt.

Die Erzeugung der Nanopartikel findet in einer Clusterquelle (1) statt (siehe Kapitel 2.3). In der Quellenkammer (1a) werden Cluster durch Magnetronsputtern erzeugt und in Richtung Strahlformung und Massenselektion unter Ausbildung eines Molekularstrahls beschleunigt. Da innerhalb der Quellenkammer unter Betriebsbedingungen lediglich ein Druck im Bereich von  $10^{-4}$  mbar herrscht, ist dieser Teil der Apparatur als einziges polymergedichtet. Im restlichen Teil der Apparatur kommen Kupferdichtungen zum Erreichen tiefer Basisdrücke ( $10^{-10}$  -  $10^{-8}$  mbar) zum Einsatz. Die Massenselektion findet im an die Quellenkammer angeschlossenen Rezipienten (1b) durch einen Quadrupol statt, bevor der Teilchenstrahl zur weiteren Separation von ungewollten neutralen Spezies in der sogenannten Umlenkammer (1c) in Richtung einer Substratoberfläche abgelenkt wird. Um den Strahlengang zur Minimierung an Ionenverlusten möglichst kurz zu halten, sind die Kammern (1a, 1b und 1c) ohne Absperrventil miteinander verbunden. Damit nicht alle angeschlossenen Hochvakuum Pumpen während eines Belüftungsvorgangs (z.B. zum Wechsel des Sputtermaterials oder zur Reinigung) heruntergefahren werden müssen, können die Hochvakuum Pumpen (1b und 1c) durch Schiebeventile von ihren Rezipienten getrennt werden. Die eigentliche Deposition der Cluster auf einer Oberfläche findet in der

---

Depositionskammer (1d) statt, welche über ein Ventil mit der Umlenkammer (1c) verbunden ist. Um die zu bedeckende Oberfläche zu positionieren, wird ein fein-adjustierbarer XYZ-Manipulator verwendet. Die Clustererzeugung und Oberflächenanalyse wird durch die Verwendung von Turbomolekularpumpen als Hochvakuumumpumpen ermöglicht, sodass es nicht zur Kontamination der Oberflächen kommt, wie es beispielsweise bei der Verwendung von Öldiffusionspumpen der Fall wäre. Eine Auflistung der genauen Pumpenmodelle, Druckmesssysteme und Basisdrücke ist für das gesamte integrierte Vakuumsystem im Anhang (Tab. 5.1 und 5.2) zu finden.

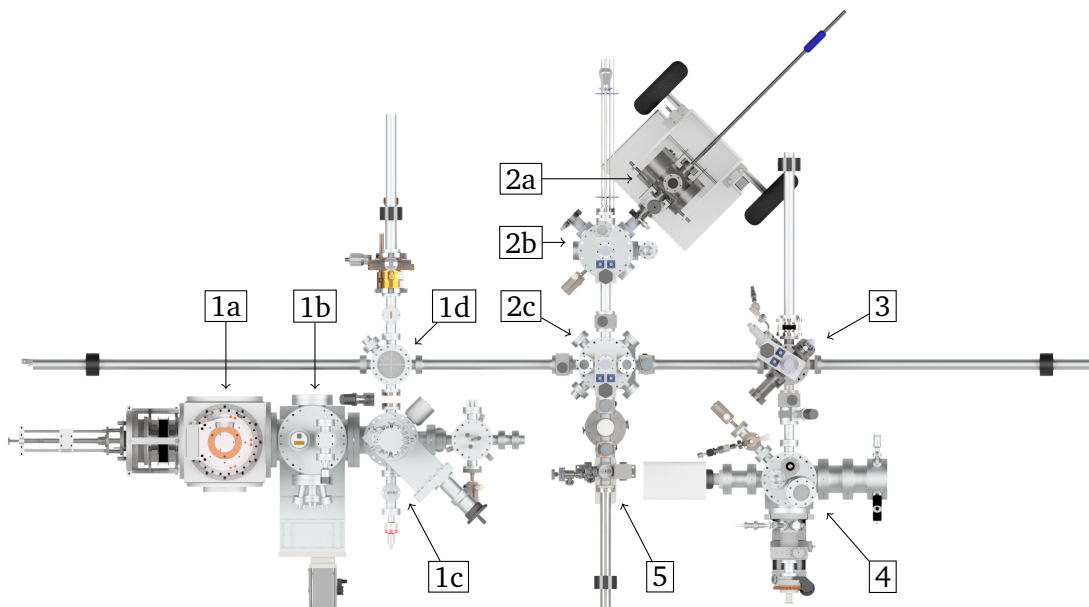


Abbildung 2.1: Modellzeichnung des integrierten Vakuumsystems (ca. 5 m x 2 m) der Clusterkatalyse in der Arbeitsgruppe Schäfer. Zu (1) zählen die Rezipienten zur Clustererzeugung und Oberflächendeposition: (1a) Clusterquelle, (1b) Massenselektion, (1c) Umlenkung und Abtrennung von neutralen Spezies, (1d) Deposition. (2) Beinhaltet die Rezipienten für Lagerung und Proben-transfer: (2a) mobile UHV-Kammer, (2b) Schleuse, (2c) Probenlager. Die weiteren Komponenten sind: (3) Substratpräparation, (4) Analysenkammer (TPD, AES und LEED) und (5) Hochdruckzelle.



---

Zum Überführen der deponierten Proben (1) in die Rezipienten werden Transferarme mit magnetischer Kopplung verwendet. Um auch photoelektronenspektroskopische Messungen in den Laboren der Arbeitsgruppe Hofmann (ehemals Jägermann) im Fachbereich der Materialwissenschaften der TU Darmstadt durchführen zu können, wird eine mobile UHV-Kammer (2a) verwendet (siehe Kapitel 2.5.1). Diese mobile Vakuumkammer wird durch eine Schleuse (2b) mit der zentralen Lagerkammer (2c) des Systems verbunden. Die Schleuse fungiert dabei nicht nur als Anschlussstelle für die mobile Einheit, sondern auch als Möglichkeit Proben aus dem Atmosphärenbereich in das Vakuumsystem einzubringen. Aus diesem Grund befindet sich innerhalb der Schleusenkammer ein Probenlager mit acht Plätzen. Ebenso verfügt sie über einen Stickstoffanschluss zum Belüften mit Inertgas unter Gegenstrombedingungen. Die Verwendung von Stickstoff reduziert die Abpumpzeiten im Vergleich zum Belüften mit Umgebungsluft deutlich (1 Tag vs. >2 Tage). Das Probenlager (2c) stellt den zentralen Punkt des Vakuumsystems dar und bietet Platz zur Lagerung von 24 Proben unter Ultrahochvakuum-Bedingungen (UHV).

Die Substratpräparation findet in der an das Probenlager angeschlossenen Kammer (3) statt. Hierbei können selbst hochschmelzende Oberflächen kontaminationsfrei bis auf 1200 °C unter definierter Gasatmosphäre erhitzt und gesputtert werden (siehe Kapitel 2.2). Für einen schnellen Probentransfer ist die Analysekammer (4) durch ein Schiebeventil direkt mit der Präparationskammer (3) verbunden. Die Analysekammer wurde im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls neu aufgebaut und dient der Untersuchung der temperaturprogrammierten Desorption von -190 °C bis 450 °C, sowie zur Charakterisierung der Probe mittels Augerelektronenspektroskopie (AES) und Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) (siehe nachfolgende Kapitel). Des Weiteren ist ein Aufbau zur Messung katalytischer Eigenschaften unter erhöhtem Druck bis 2000 mbar (5) Teil des Vakuumsystems (siehe Veröffentlichung: *A high-pressure cell to study the catalytic behaviour of bulk samples and surface deposited mass-selected nanoclusters at atmospheric conditions*<sup>33</sup>). Auf diese sogenannte Hochdruckzelle soll im Rahmen der vorliegenden Arbeit jedoch nicht genauer eingegangen werden.

---

## 2.2 Substratpräparation

---

Die Substrate werden in-situ in der sogenannten Präparationskammer (Abbildung 2.1 Nr. 3) präpariert. In Abbildung 2.2 ist eine Ansicht des Kammerinneren gezeigt. Die Kammer besteht aus einer Strahlungsheizung (1) als Kernelement, einer Sputterkanone *IQE 11/35* der Firma *Specs* mit angeschlossenem Feindosiertventil (2), sowie einer Glühkathode (3) zur Druckmessung. Sichtfenster (4) und Manipulator (5) dienen wie in Kapitel 2.1 beschrieben zur Bedienbarkeit von außen.

Der Aufbau bietet zwei Methoden zur Oberflächenpräparation an: Sputtern mit den Gasen Argon und Sauerstoff, sowie Temperieren bis 1200 °C. Der Basisdruck liegt bei  $5 \cdot 10^{-9}$  mbar und kann durch Zudosieren der genannten Gase bis auf  $1 \cdot 10^{-4}$  mbar erhöht werden. Zum Sputtern einer Oberfläche wird die Probe in eine dafür vorgesehene Probenposition (6) oberhalb der Strahlungsheizung (7-9) positioniert und in den Molekularstrahl der Sputterkanone (2) (dargestellt in violett) eingedreht.

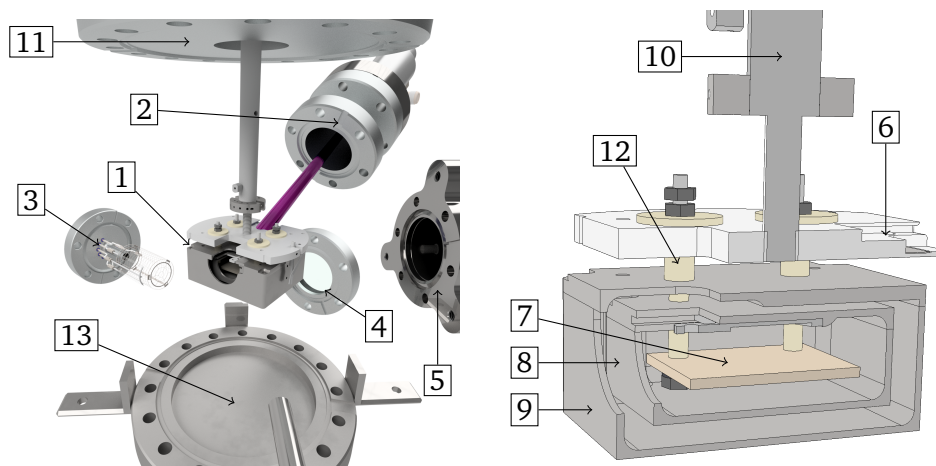


Abbildung 2.2: Übersicht der Präparationskammer. (1) Zentrale Strahlungsheizung, welche rechts im Halbschnitt detailliert gezeigt ist, (2) Sputterkanone mit in violett dargestelltem Ionenstrahl, (3) Glühkathode, (4) Sichtfenster, (5) Verbindung zum Manipulator, (6) Probenposition zum Sputtern, (7) Widerstandsheizung, (8) inneres Hitzeschild, (9) äußeres Hitzeschild, (10) Befestigungswelle, (11) Kammerdeckel, (12) isolierende Keramiken, (13) Turbomolekularpumpe.

---

Das Erhitzen und Temperieren von Substraten findet durch eine Strahlungsheizung statt, die in 2.2 auf der rechten Seite im Halbschnitt detailliert illustriert ist. Im Zentrum befindet sich ein Widerstandsheizler (7) (Modell *HTR-1001* der Firma *tectra*) aus mit Bornitrid umschlossenem Graphit. Der Heizler dient als Wärmestrahlungsquelle für eine sich im Heizler befindliche Probe. Um hohe Verluste der Wärmestrahlung an die Umgebung zu vermeiden, sind der Heizler und die Probe von einem inneren (8) und äußeren (9) additiv gefertigten Hitzeschild aus Niob umgeben. Die Verwendung eines Refraktärmetalls ist an dieser Stelle unerlässlich, da nur diese bei den angestrebten Temperaturen einen ausreichend niedrigen Dampfdruck besitzen und gleichzeitig eine hohe Reflektivität für Strahlung im IR-Bereich aufweisen.<sup>34</sup> Die Heizung ist mit einer Welle (10) am Kammerdeckel (11) befestigt und kann in ihrer Position nach oben und unten verfahren, sowie um 360° gedreht werden. Um die stromführenden Teile gegen ihre Umgebung zu isolieren, wurden diverse Keramikhülsen (12) als Isolatoren verwendet.

Dieser Aufbau ermöglicht es, die Probe mit Hilfe von Wärmestrahlung unabhängig von einer thermischen Festkörper-Festkörper Kontaktierung durch gezielte Temperaturprofile zu präparieren. Besonders für spröde Proben wie Silizium wird somit eine Präparation unter Einhaltung von Hochvakuumbedingungen möglich. Die Temperatur selbst wird anhand eines Typ-K Thermoelements innerhalb des inneren Hitzeschildes in der Nähe des Widerstandsheizlers gemessen. Zur Gewährleistung der korrekten Proben temperatur erfolgt zusätzlich eine Kalibrierung dieser Temperatur gegen eine Testprobe mit aufgeschweißtem Typ-K Thermoelement. Zur Einstellung der Temperatur wird ein Proportional-Integral-Glied eines *Eurotherm 3216* Temperaturreglers von *Schneider Electric* genutzt, sodass selbst ein Temperatursprung von Raumtemperatur auf 1000 °C nach bereits 270 s realisiert werden kann.

Eine detailreichere Beschreibung des Aufbaus und seiner Leistungsfähigkeit ist in der Veröffentlichung „*Design of a compact and versatile radiation heater with an additively manufactured Nb radiation shield for UHV high-temperature sample preparation*“ zu finden.<sup>35</sup>

---

## 2.3 Deposition von Clustern

---

Das vorliegende Kapitel beschäftigt sich mit der Erzeugung kleiner Metallcluster, deren Massenselektion zur Generierung monodisperser Proben, sowie dem gleichmäßigen Abscheiden von Clustern auf einer Substratoberfläche.

### 2.3.1 Erzeugung eines Molekularstrahls

Bevor es zur erwünschten Deposition von Clustern auf einer Substratoberfläche kommen kann, müssen die Cluster zunächst erzeugt werden. Dies geschieht in einer sogenannten Magnetronsputterquelle, welche von Dr. Stephan Krähling im Rahmen seiner Dissertation aufgebaut und im Rahmen dieser Arbeit bis zum vorliegenden System erweitert wurde.<sup>36</sup> Die Magnetronsputterquelle ist in der in Abbildung 2.1 dargestellten Quellenkammer des Depositionsteils (1a bis 1d) des integrierten Vakuumsystems zu finden.

In Abbildung 2.3 ist die verwendete Magnetronsputterquelle im Halbschnitt gezeigt. Sie besteht aus einem in der Bildmitte sichtbaren Sputterkopf, welcher in ein doppelwandiges Aggregationsrohr (1) integriert ist. Das Aggregationsrohr wird zum Abführen der bei der Clusterbildung entstehenden Reaktionswärme mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Der Stickstoff gelangt durch einen Anschluss (2) direkt in den vorderen Teil des Aggregationsrohres. Für den Sputterprozess werden Argon (*Westfalen AG*, 99,999 %) und Helium (*Westfalen AG*, 99,9999 %) durch einen Gaseinlass (3) direkt vor ein Target des gewünschten Clustermaterials (4) geleitet. Der Gaseinlass selbst ist durch eine *Swagelok*-Verbindung (5) gegen das umliegende Vakuum gedichtet und besteht aus einem einzelnen additiv gefertigten Edlestahlelement (*DIN EN 10088-3*). Durch das Anlegen einer negativen Potentialdifferenz zwischen dem eigentlichen Sputterkopf als Kathode (6) (Material: Kupferberyllium *DIN 2.1247*) und einer sich vor dem Target befindenden Ringanode kommt es zur Penning-Ionisation der Gasteilchen. Die Ionen werden aus dem geformten Plasma heraus auf das Target beschleunigt und schlagen dort Atome, Cluster und Sekundärelektronen aus der Kathodenoberfläche. Als elektrisch isolierendes Material gegen die umgebenden, auf Erdpotential befindlichen Bauteile, wird ein hochbeständiges Distanzstück aus Polychlorotrifluorethylen (7) verwendet, welches mithilfe einer Gummidichtung gegen den leitungsführenden Bereich bei Raumdruck (8) gedichtet ist. Die Sekundärelektronen können nun wiederum zu weiterer Stoß-Ionisation von Gasteilchen führen. Um die Wahrscheinlichkeit einer solchen Ionisation zu erhöhen, werden die Elektronen durch das ringförmige Magnetfeld von Permanentmagneten (9) (Material: epoxid-beschichtetes  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ) auf kreisförmigen Bahnen über dem Target gehalten. Dies hat zur Folge, dass die benötigte Argonmenge stark reduziert wird und somit ein

geringerer Druck in der Quelle erreicht werden kann.<sup>37,38</sup> Die Druckdifferenz zwischen dem Inneren des Aggregationsrohres und der restlichen Quellenkammer ermöglicht gleichsam die Ausbildung eines Molekularstrahls aus einer zirkularen Apertur (10) mit 3 mm Durchmesser hinaus in Richtung der darauf folgenden Ionenoptiken.

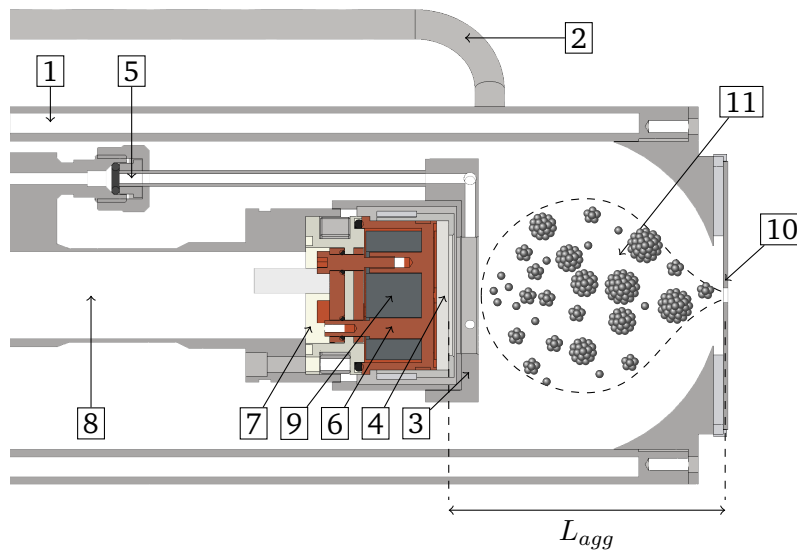


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Magnetronsputterquelle. (1) Doppelwandiges Aggregationsrohr, (2) Zuleitung für die Kühlung mit flüssigem Stickstoff, (3) Gaseinlass, (4) Target, (5) Verbindungsstück zwischen Gaseinlass und der äußeren Gasversorgung, (6) Sputterkopf-Kathode aus Kupferberyllium, (7) Isolierstück, (8) Raum für Zuleitungen unter Atmosphärendruck, (9) Ringmagnete, (10) zirkuläre Apertur, (11) Darstellung des Clusterwachstums vom Target bis zum Verlassen des Molekularstrahls durch die Apertur.  $L_{agg}$  kennzeichnet die Aggregationslänge zwischen Target und Apertur.

Der gestrichelt eingegrenzte Bereich (11) in Abbildung 2.3 soll zudem den Wachstumsprozess der Cluster ausgehend vom Atom bis hin zum Nanopartikel in Richtung der Apertur skizzieren. Bei diesem Wachstumsprozess agglomerieren die freigesetzten Atome und kleine Cluster im von flüssigem Stickstoff gekühlten Aggregationsrohr zu größeren Clustern. Hierbei geben die Metallatome einen Teil ihrer kinetischen Energie an umgebende Gasatome ab, bis eine trimolekulare Reaktion von zwei Metallatomen mit

---

einem Gasatom zur Bildung eines Dimers und eines angeregten Gasatoms führt. Durch Anlagerung weiterer Atome an das Dimer wächst der Cluster.<sup>39</sup> Bei zunehmender Größe kann die freiwerdende Bindungsenergie zudem immer besser auf die vorhandenen Schwingungsfreiheitsgrade der Cluster aufgeteilt werden, sodass mehr Zeit verbleibt, die Energie an umliegende Gasteilchen abzugeben. Dieser Vorgang stellt im Fall einer Gasatmosphäre aus überwiegend freien Atomen, wie es in der Magnetronsputterquelle der Fall ist, den wichtigsten Wachstumsprozess dar. Neben der Anlagerung von Atomen an die Clusteroberfläche existiert der Prozess der Koaleszenz, wobei Cluster unterhalb einer kritischen Größe bevorzugt Atome abgeben und oberhalb dieser Größe bevorzugt anlagern. Ist die Menge an freien Atomen erniedrigt, so tritt durch Koagulation vermehrt ein weiterer Prozess der Clusterbildung auf, wobei zwei Cluster unter Minimierung ihrer Oberflächenenergie zu einem größeren Cluster agglomerieren. Diese Prozesse hängen von der Verweildauer des Clusters im Aggregationsbereich ab, sodass eine Anpassung der Aggregationslänge  $L_{agg}$  zwischen Target und Apertur ein Verschieben der Clustergrößenverteilung zu größeren oder kleineren Massen ermöglicht.<sup>40</sup>

### 2.3.2 Strahlformung und Massenselektion

Zur Selektion einer gewünschten Clusterspezies und der homogenen Deposition auf einer Oberfläche bedarf es eines Massenfilters und einer komplexen Ionenoptik. An dieser Stelle soll auf diese nur in vereinfachter Weise eingegangen werden. Eine detaillierte Beschreibung des Vorgehens findet sich in der Veröffentlichung „*Electrostatic simulation of a complete cluster deposition apparatus*“,<sup>41</sup> sowie in der Dissertation von Dr. Benjamin Elger.<sup>42</sup>

Mithilfe des in Abbildung 2.4 gezeigten Strahlengangs wird der erzeugte Molekularstrahl unter Minimierung von Intensitätsverlusten auf eine Probe fokussiert. Direkt nach dem Ausbilden der Clusterwolke hinter dem Sputterkopf (1) wird ausgehend von einer Apertur (2) ein Molekularstrahl in Richtung des Strahlengangs gebildet. Zum Erzeugen einer Druckstufe und als zweites strahlformendes Bauteil kommt ein Strahlabschäler (3) mit einem Lochdurchmesser von 4 mm zum Einsatz. Da die Expansion des Molekularstrahls in das Hochvakuum und die Coulomb-Abstoßung der geladenen Atome und Cluster für einen divergierenden Teilchenstrahl sorgen, wird dieser durch eine elektrostatische Einzellinse<sup>43</sup> (4) in einen Quadrupolmassenfilter (kurz: QMF) fokussiert. Der QMF entspricht einem *19 mm Stabsystem bei 440 kHz / 880 kHz* der Firma *Extrel* und kann Massen bis zu 16.000 amu filtern. Es besteht aus einer Quadrupol-Eingangslinse (5), einem Quadrupol-Prefilter (6), dem Hauptstabsystem zur Massenfilterung (7), sowie einem äquivalenten Aufbau mit einem Postfilter (8) und einer Ausgangslinse (9) am Ende des QMF. Die Linsen

dienen der Strahlformung in den QMF hinein, bzw. zur Fokussierung aus dem QMF hinaus in das nächste Bauteil der Ionenoptik. Die Massenselektion einer einzelnen Clustergröße erfolgt durch das Anlegen sich überlagernder elektrischer Potentiale, einer Gleichspannung und einer Wechselspannung, an die Hauptstäbe des Filters. So können nur Teilchen eines bestimmten Masse-zu-Ladung-Verhältnisses den Massenfilter auf stabilen spiralförmigen Trajektorien passieren.<sup>44</sup> Der Einsatz von zusätzlichen Pre- und Postfiltern dient der Erhöhung der Transmission bei gleichzeitiger Verbesserung der Massenauflösung.<sup>45,46</sup>

Der in der Magnetrionsputterquelle erzeugte Molekularstrahl besteht (anhand der Analyse durch elektrostatische Ablenkmessungen) zu ca. 50 % aus neutralen Teilchen.<sup>47</sup> Aufgrund dieser Zusammensetzung ist eine Isolation der zuvor massenselektierten Kationen von den verbleibenden neutralen Teilchen unabdingbar. Dies erfolgt nach der Leitung des Ionenstrahls durch drei weitere Einzellinsen (10-12) mit Hilfe eines Quadrupolionendeflektors (kurz: QID) (13). Der Deflektor (*QID-900* der Firma *Beam Imaging Solutions*) besteht aus vier radial angeordneten Elektroden mit alternierenden statischen elektrischen Feldern, sodass ein eintreffendes geladenes Teilchen um 90 ° umgelenkt wird.<sup>48</sup> Neben den vier Hauptelektroden dienen weitere seitlich angebrachte Sekundärelektroden der präzisen Fokussierung des Teilchenstrahls auf die Probe (14), sowie der Verbesserung der Transmission durch Erweiterung des Akzeptanzwinkels im Eingangsbereich des QIDs.

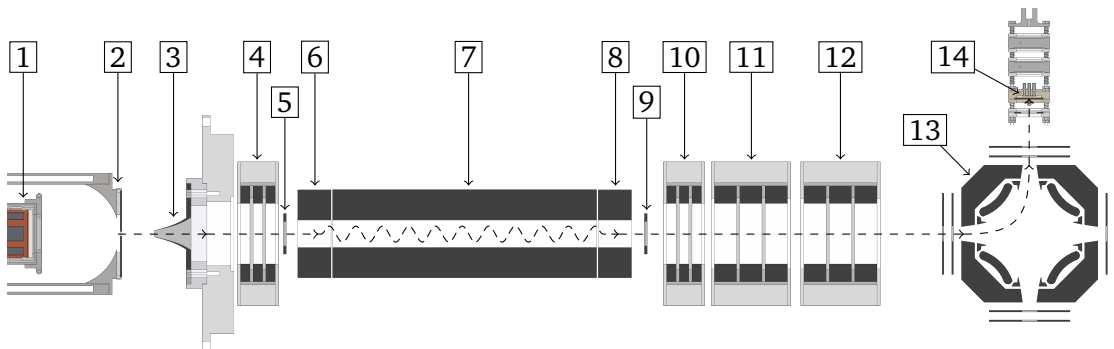


Abbildung 2.4: Darstellung des Strahlengangs und der dazugehörigen Ionenoptiken. (1) Sputterkopf zur Clustererzeugung, (2) Blende mit Apertur, (3) Strahlabschäler, (4) erste Einzellinse, (5) Quadrupol-Eingangslinse, (6) Quadrupol-Prefilter, (7) Quadrupolmassenfilter, (8) Quadrupol-Postfilter, (9) Quadrupol-Ausgangslinse, (10) zweite Einzellinse, (11) dritte Einzellinse, (12) vierte Einzellinse, (13) Quadrupolionendeflektor, (14) Probenposition und Wagen zur Probenaufnahme. Die gestrichelte Linie veranschaulicht die Trajektorie der kationischen Cluster.

### 2.3.3 Deposition auf einer Oberfläche

Die Probenoberfläche, auf welche der Teilchenstrahl nach Verlassen des Quadrupolionendeflektors trifft, wird in einem sogenannten Wagen an die Depositionsposition hinter dem QID verfahren. Auf diese Weise kann der Abstand zum QID, sowie die Position in der Ebene senkrecht zur Flugrichtung der Teilchen präzise eingestellt werden. Der Depositionswagen ist in Abbildung 2.5 gezeigt. Er besteht aus vier M2-Gewindestangen, auf welche in modularer Bauweise einzelne Segmente geschraubt sind. Noch vor der eigentlichen Probenposition befindet sich eine geerdete Probenhalteraufnahme. An dieser Stelle kann der Teilchenstrahl mithilfe einer Maske als Apertur (1) z.B. auf einen runden Bereich von 10 mm Durchmesser begrenzt werden, sodass eine sich hinter der Maske befindliche Probe nur in diesem Ausschnitt mit Clustern bedeckt wird. Die bedeckte Fläche ist somit präzise bestimmt und eine genaue Angabe einer flächenbezogenen Bedeckung wird möglich. Die Probe selbst ist isoliert in einem Formstück aus PEEK (2) + (7) aufgehängt, sodass die elektrischen Ladungen der eintreffenden Ionen nicht gegen Erde abfließen, sondern unter Verwendung eines Pikoamperemeters (Modell 617 der Firma Keithley) über einen Kupferkontakt (6) quantifiziert werden können. Die weiteren modularen Elemente des Depositionswagens bestehen aus zwei Aluminiumteilen zur zusätzlichen Probenlagerung (4) und einem Edelstahl-Verbindungsstück (5) zum Transferarm der Depositionskammer (siehe Kapitel 2.1).

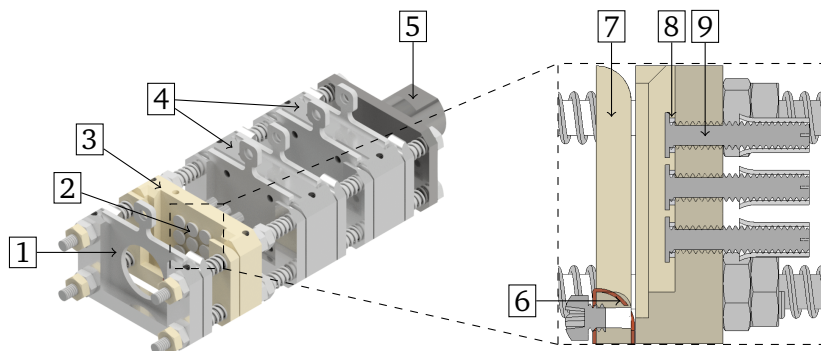


Abbildung 2.5: Illustration der Probenaufnahme bei der Clusterdeposition. (1) Maske zur Begrenzung des eintreffenden Teilchenstrahls, (2) 3x3 Anordnung von Rundelektroden zur Homogenitätsmessung, (3) Probenaufnahme aus PEEK, (4) Probenlagerung, (5) Verbindung zum Transferarm der Depositionskammer, (6) Kupferkontakt zur Messung der auf eine Probe treffenden Ladungsmenge, (7) U-Profil aus PEEK zur Fixierung einer Probe, (8) isolierende Distanzringe unterhalb der (9) 3x3 Rundelektroden.



---

Das Herzstück des Depositionswagens bildet jedoch die (ebenfalls unter (2) sichtbare) 3x3 Anordnung von Rundelektroden (9). Diese Anordnung ermöglicht es, die deponierte Ladungsmenge an der Probenposition orts aufgelöst zu bestimmen. Der vergrößernde Halbschnitt rechts in Abbildung 2.5 verdeutlicht den Aufbau dieser Messanordnung. Die Rundelektroden bestehen aus am Schraubenkopf flachgedrehten M1.4 Edelstahlschrauben, die durch 0,5 mm dicke PEEK-Distanzringe (8) in geringer Entfernung zur PEEK-Probenaufnahme, in welche die Elektroden eingeschraubt sind, gehalten werden. Aufgrund eines geringeren Durchmessers der Distanzringe von 2 mm im Vergleich zu den 2,6 mm Durchmesser der Elektroden, kommt es zu einem Schattenwurf hinter den Elektroden. Diese Bereiche werden nicht von Clustern bedeckt und die Ausbildung einer leitfähigen Schicht wird verhindert. Eine solche Schicht hätte die Kontaktierung der Elektroden untereinander zur Folge und eine orts aufgelöste Messung des Ionenstroms zur Bestimmung der Clusterverteilung wäre nicht weiter möglich. Die Messung der elektrischen Ströme an den einzelnen Elektroden erfolgt durch Operationsverstärker (Modell AD549 der Firma *Analog Devices*), welche einzeln rückseitig mit den Elektroden kontaktiert sind.

Unter der Annahme, dass jeder Cluster einfach positiv geladen ist, lässt sich mittels der geflossenen Gesamtladung  $Q$ , der Trefferfläche  $A$  und der mittleren Atomzahlflächendichte  $C$  (Oberflächenatome pro  $\text{cm}^{-2}$ ) schließlich die relative Clusterbedeckung  $\theta_{rel}$  nach  $\theta_{rel} = Qe^{-1}A^{-1}C^{-1}$  bestimmen. Die Gesamtladung ergibt sich durch Integration des Clusterstroms über die Zeit, welcher in Abständen von  $<1$  s digital erfasst wird.

Die Bestimmung des Depositionsstroms ermöglicht es, ein Massenspektrum sämtlicher vorliegender Clusterspezies aufzunehmen, sodass die Auswahl einer Clustergröße und eine Optimierung der Clusterintensität erfolgen kann. Ein Verlauf, wie der Depositionsstrom im Laufe der Zeit verbessert werden konnte, ist in Abbildung 5.1 im Anhang dargestellt. Die Validierung einer ausreichenden Auflösung des QMFs, damit keine benachbarten Clustergrößen im Ionenstrahl anzutreffen sind, erfolgte zusätzlich unter Verwendung eines Flugzeitmassenspektrometers auf der probenabgewandten Seite des QID. Der genaue Aufbau des Flugzeitmassenspektrometers ist in der Masterarbeit von Julian Baranyai zu finden.<sup>49</sup> Die Bestimmung der kinetischen Energie der auftreffenden Teilchen ist durch Anlegen eines Abbremspotentials an der Probe möglich. Auf diese Weise kann sichergestellt werden, dass die Clusterdeposition im Bereich des sogenannten „*soft-landing*“ Regimes<sup>50</sup> unterhalb einer kinetischen Energie von 1 eV/Atom durchgeführt werden kann. Sämtliche Proben, die in dieser Arbeit untersucht werden, sind in diesem Regime deponiert worden.

---

## 2.4 Temperatur-programmierte Desorption

---

Oberflächenprozesse wie die Chemisorption und Physisorption sind eng mit der heterogenen Katalyse verbunden. Ein genaues Verständnis der Teilschritte eines Adsorptions- und Desorptionsprozesses ist somit von großer Bedeutung für die Weiterentwicklung katalytischer Vorgänge. Für die (vermeintlich) einfache Reaktion zweier Reaktanten A und B zu einem Produkt AB an einer katalytisch aktiven Oberfläche sind bereits eine Vielzahl an Teilschritten notwendig. Diese reichen vom Stofftransport der Teilchen zur Oberfläche über deren Adsorption an der Oberfläche, der Oberflächendiffusion zu einem aktiven Zentrum, der eigentlichen Reaktion, bis hin zur Desorption und schließlich der Diffusion des Produkts weg von der Oberfläche (Hinshelwood Mechanismus).<sup>51,52</sup>

Die temperatur-programmierte Desorption (kurz: TPD) bietet einen Zugang zu den Teilprozessen auf einer Oberfläche. Dabei wird die Oberfläche einer Probe mit einem Adsorbat durch Einstellen eines definierten Hintergrunddrucks  $p$  für eine Zeit  $t_{ads}$  beladen. Nach der Exposition wird die Probe vor einem Detektor, meist einem Restgasanalysator mit einem Quadrupolfilter zur Massenselektion, platziert und bei konstanter Heizrate  $\beta = dT/dt$  erwärmt. Durch das Aufheizen der Oberfläche nimmt die Desorption der zuvor adsorbierten Teilchen immer weiter zu, bis schließlich keine Teilchen mehr auf der Oberfläche vorhanden sind. Die daraus resultierenden Änderungen des Partialdrucks der untersuchten Adsorbate werden ermittelt und gegen die Temperatur aufgetragen, sodass anhand der Lage der Partialdruckmaxima die Desorptionsprozesse studiert werden können.<sup>53</sup> Unter der Annahme, dass katalytische Produkte direkt nach ihrer Entstehung von der Oberfläche desorbieren, lässt sich mittels TPD auch ein tieferes Verständnis für den Zusammenhang zwischen Aktivierungsenergie und Oberflächenspezifität einer Reaktion erhalten.<sup>54</sup>

Um anhand der TPD-Spektren qualitative und quantitative Aussagen treffen zu können, ist zunächst eine Beschreibung des TPD-Prozesses notwendig. Da die Intensität der im Massenspektrometer nachgewiesenen Teilchen proportional zur Anzahl dieser Gasteilchen im Rezipienten ist, lässt sich die Gesamtänderung der Teilchenzahl beim Aufheizen wie folgt beschreiben:<sup>55,56</sup>

$$V \frac{dc_g}{dt} = A_p r_{des}(t) + L - c_g S. \quad (2.1)$$

Dabei entspricht  $c_g$  der Konzentration an Gasmolekülen,  $V$  dem Rezipientenvolumen,  $A_p$  der Probenoberfläche,  $r_{des}$  der Desorptionsrate,  $L$  der Rate, mit der Teilchen von den Wänden desorbieren, und  $S$  der Pumpgeschwindigkeit. Unter der Annahme, dass sich im Laufe der TPD nur die Probe aufheizt und sich der Basisdruck nicht ändert, sind  $S$  und  $L$  konstant. Ist die Temperatur  $T_0$  zu Beginn hinreichend niedrig, so kann ebenfalls

angenommen werden, dass zu Beginn des Aufheizvorgangs keine Teilchen von der Probe desorbieren. Gleichung 2.1 vereinfacht sich für  $T = T_0$  dadurch zu:

$$V \frac{dc_g}{dt} = L - c_g S = 0. \quad (2.2)$$

Unter Zuhilfenahme der idealen Gasgleichung für die Teilchenkonzentration  $c_g$  lässt sich der Druck  $p_r$  im Ruhezustand vor dem Aufheizen wie folgt beschreiben:

$$p_r = k_B T_0 c_g = \frac{k_B T_0}{S} L. \quad (2.3)$$

Die Änderung des Drucks  $\Delta p$  durch Desorption kann durch  $\Delta p = p - p_r$  ausgedrückt werden. Somit gilt für die zeitliche Änderung des Drucks:

$$\frac{dp}{dt} = \frac{d(\Delta p + p_r)}{dt} = \frac{d\Delta p}{dt}. \quad (2.4)$$

Analog zu Gleichung 2.1 lässt sich unter Verwendung der idealen Gasgleichung ein Zusammenhang zwischen der Desorptionsrate, der Pumpgeschwindigkeit und der Desorptionstemperatur herleiten. Der Beitrag  $L$  der Desorption von den Wänden entfällt:

$$V \frac{d\Delta p}{dt} = k_B T_0 A_p r_{des}(t) - \Delta p S. \quad (2.5)$$

Bei großen Pumpgeschwindigkeiten ist der erste Ausdruck vernachlässigbar, sodass die Desorptionsrate  $r_{des}(t)$  in sehr guter Näherung direkt proportional zur Partialdruckänderung ist.<sup>55</sup>

$$\Delta p = \frac{k_B T_0}{S} \cdot A_p r_{des}(t). \quad (2.6)$$

Ein direkter Vergleich mit Gleichung 2.3 macht deutlich, dass die Teilchendesorption von der Probe  $A_p r_{des}(t)$  in Näherung als einfache zusätzliche Desorption der Innenwände  $L$  beschrieben werden kann. Aufgrund der Proportionalität der Desorptionsrate und der Partialdruckänderung nach Gleichung 2.6, lassen sich die Signale eines Massenspektrometers direkt in Beziehung zur Desorptionsrate setzen.

### 2.4.1 Analyse von TPD-Spektren

Um ein so erhaltenes TPD-Spektrum interpretieren zu können, ist es notwendig die Einflüsse auf die Desorptionsrate  $r_{des}(t)$  genauer zu untersuchen. Jedes desorbierte Adsorbatmolekül geht direkt mit einer zeitlichen Änderung der Bedeckung  $\theta$  (Moleküle pro Fläche)

einher. Unter Verwendung eines Arrhenius-Ansatzes für die Geschwindigkeitskonstante  $k$  einer Desorptionsreaktion  $n$ -ter Ordnung gilt für die resultierende Desorptionsrate folgender Ausdruck (Polanyi-Wigner-Gleichung):<sup>57,58</sup>

$$r_{des}(t) = -\frac{d\theta}{dt} = k \cdot \theta^n = \nu \cdot \exp\left(\frac{-E_{des}}{k_B T}\right) \cdot \theta^n. \quad (2.7)$$

Der Einfluss der Bedeckungsänderung und der steigenden Geschwindigkeitskonstante bei zunehmender Temperatur auf die Desorptionsrate ist in Abbildung 2.6 dargestellt. Demnach sorgt erst eine Verarmung an Adsorbat auf der Oberfläche für einen Rückgang der Desorptionsrate und somit für ein Ende der beobachteten Desorption. Für eine Reaktion 0. Ordnung kommt es zu einem spontanen Einbruch des Partialdrucks, wobei die Geschwindigkeit der Intensitätsabnahme nur noch von der Pumpgeschwindigkeit am Rezipienten abhängt (siehe Abbildung 2.6, rechter Graph).

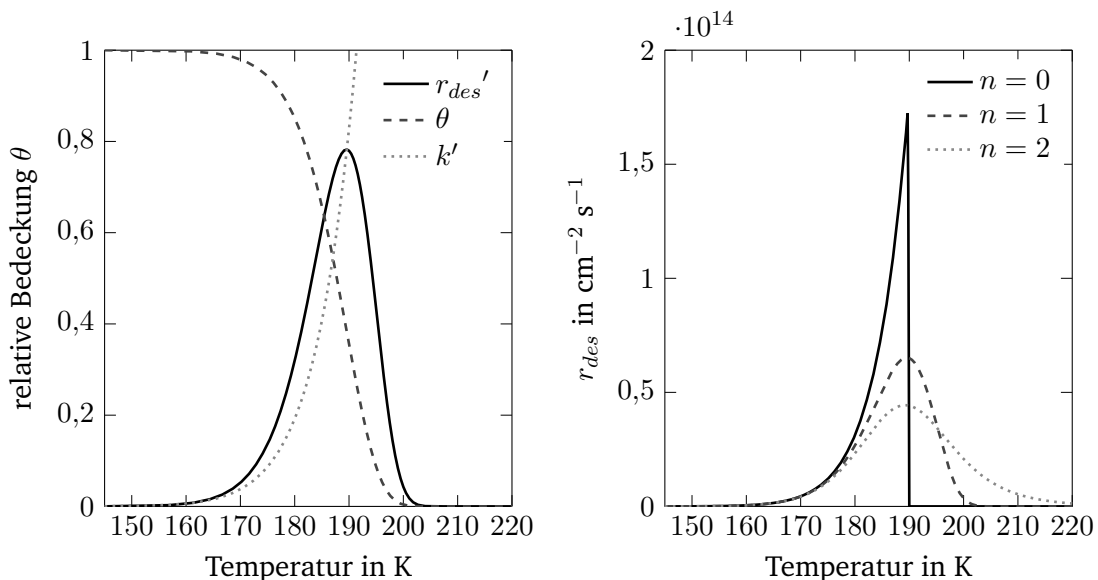


Abbildung 2.6: Theoretisch berechnete TPD Spektren für  $E_{des} = 50 \text{ kJmol}^{-1}$ ,  $\theta_0 = 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ,  $\beta = 1 \text{ Ks}^{-1}$  und  $\nu = 10^{13} \text{ s}^{-1} \cdot \theta_0^{n-1}$ . (links) Für  $n = 1$  ist der Einfluss der Bedeckung  $\theta$  und der Geschwindigkeitskonstanten  $k'$  nach Gleichung 2.7 auf die Desorptionsrate  $r_{des}'$  gegen die Temperatur dargestellt. Die Hochstriche bei  $r_{des}'$  und  $k'$  verdeutlichen die rein qualitative Auftragung dieser beiden Größen. (rechts) Einfluss der Reaktionsordnung auf das Profil eines Desorptionspeaks.

Während die Position der Temperatur  $T_p$  am Maximum des Desorptionssignals für Reaktionen 1. Ordnung bei Variation der Anfangsbedeckung  $\theta_0$  konstant bleibt, so ist im Besonderen für Reaktionsordnungen  $n > 1$  eine starke Abhängigkeit  $T_p(\theta_0)$  zu beobachten. Demnach ist für eine korrekte Bestimmung der Desorptionsenergie anhand von TPD-Spektren neben der Oberflächentemperatur die Kenntnis des Frequenzfaktors  $\nu$ , der Heizrate  $\beta$ , der Reaktionsordnung  $n$ , sowie bei  $n \neq 1$  der Startbedeckung  $\theta_0$  notwendig. Diese Reihe an Unbekannten macht die Auswertung von TPD-Spektren zu einer literaturbekannten Herausforderung.<sup>57-63</sup> Im Folgenden soll eine Auswahl an Analysemethoden zur Bestimmung der Desorptionsenergie kurz erläutert und auf die Tauglichkeit dieser Methoden zur Analyse von TPD-Spektren von Adsorbaten an Clustern auf Oberflächen eingegangen werden:

### Analyse nach Redhead

Die Analyse von TPD-Daten nach Redhead<sup>53</sup> basiert auf der Ermittlung einer Peaktemperatur  $T_p$  und der Bestimmung einer Desorptionsenergie anhand dieser. Hierfür wird, ausgehend von der Polanyi-Wigner-Gleichung (Gl. 2.7), das Maximum nach  $d\theta/dT = 0$  bestimmt. Für den Fall 1. Ordnung und für den Bereich  $10^{13} \text{ K}^{-1} > \nu/\beta > 10^8 \text{ K}^{-1}$  kann die Desorptionsenergie mit einem Fehler von  $< 2 \%$  nach Redhead bestimmt werden:

$$E_{des}(t) = RT_p \left( \ln \left( \frac{\nu T_p}{\beta} \right) - \ln \left( \frac{E_{des}}{RT_p} \right) \right). \quad (2.8)$$

Dies setzt jedoch voraus, dass die Peaktemperatur eindeutig bestimmt werden kann, was im Fall sich überlagernder Signale (Desorption von Cluster und Substrat) nicht realisierbar ist. Zudem verlaufen viele Reaktionen bei  $n \neq 1$ . Der angegebene Fehler von  $< 2 \%$  im zu betrachteten Intervall von  $\nu/\beta$  gilt zudem nur unter der Annahme, dass der Frequenzfaktor  $\nu$  exakt bekannt ist. Da die Ungenauigkeit des Frequenzfaktors jedoch oftmals im Bereich einiger Größenordnungen liegt, ist der real erhaltene Fehler erheblich größer.<sup>58,64</sup>

### Complete Analysis

Um den Einfluss des Frequenzfaktors bei der Bestimmung der Desorptionsenergie zu minimieren, ist die Wahl einer Methode sinnvoll, welche diesen hinreichend genau ermittelt. Als Goldstandard hat sich hier die sogenannte „Complete Analysis“ Methode etabliert, wobei für mehrere Startbedeckungen  $\theta_0$  Spektren aufgenommen werden. Für eine frei gewählte Restbedeckung  $\theta_i$ , wird anhand jedes Spektrums eine dazugehörige Temperatur  $T_i$  und Desorptionsrate  $r_{des,i}$  ermittelt (Integration der Spektren von rechts,

---

---

bis das Integral  $\theta_i$  entspricht). Durch lineares Auftragen ebendieser nach Gleichung 2.9 wird die Desorptionsenergie berechnet.<sup>55</sup>

$$\ln(r_{des,i}) = \ln(\nu\theta_i^n) - \frac{E_{des}}{R} \cdot \frac{1}{T_i}. \quad (2.9)$$

Für eine solche Auswertung ist eine extrem hohe Qualität der experimentellen Daten notwendig, da bereits eine leichte Verschiebung der Spektren entlang der Temperaturachse oder der real zudosierten Adsorbatmenge eine Auswertung praktisch unmöglich macht. Ebenso ist diese Methode für Bedeckung oberhalb einer Monolage nicht mehr anwendbar. Zudem müssen mehrere Messungen mit demselben System vorgenommen werden. Dies ist für die hier untersuchten Systeme von Clustern auf Oberflächen nicht gewährleistet, da eine Veränderung des Systems im Verlauf einer Messreihe nicht ausgeschlossen werden kann. Durch die Integration ausgehend vom Hochtemperaturbereich lässt sich überdies nur der hintere Teil eines TPD-Spektrums analysieren. Sich überlagernde Signale sind somit weiterhin nicht zugänglich.<sup>55,58,65</sup>

### Leading Edge und weitere Methoden

Während die Complete Analysis sich auf die Signale im abfallenden Hochtemperaturbereich eines TPD-Spektrums beschränkt, kann der Kurvenverlauf am Beginn eines Signals bei niedrigeren Temperaturen durch die sogenannte „Leading Edge“ Analyse herangezogen werden. Für zwei sich nicht beeinflussende, nur gering überlappende Messsignale, kann eine Kombination dieser Methoden demnach ein geeignetes Analyseverfahren darstellen. Dennoch kommen auch hier die Einschränkungen analog zur Complete Analysis Methode durch die Notwendigkeit einer sehr guten Datenqualität und die Verwendung mehrerer Messungen zum Tragen.<sup>63</sup> Weitere Methoden, wie die vollständige Simulation von Spektren anhand von quantenchemischen Rechnungen in Kombination mit Monte-Carlo Simulationen sind aufgrund der Komplexität und Größe der in dieser Arbeit untersuchten Systeme leider nicht anwendbar.<sup>62,66,67</sup> Zur Analyse von sich überlagernden Signalen ist ein Anfitzen vorgegebener Peakformen an ein TPD-Spektrum möglich, sodass das Gesamtspektrum in einzelne Peaks separiert werden kann.<sup>60</sup> Die am häufigsten verwendete Peakform stellt eine Gaußkurve dar. Dies entspricht jedoch nicht dem korrekten Verlauf eines TPD-Signals. Das TPD-Signal kann analytisch nicht beschrieben werden, sodass ein solcher Fit physikalisch nicht zu begründen ist. Wie anhand der Kurvenverläufe in Abbildung 2.6 deutlich zu erkennen ist, weichen im Besonderen Ordnungen mit  $n \neq 1$  stark von einem Gaußprofil ab. Im Anschluss an eine solche Fitprozedur verbleibt die Auswertung der einzelnen Peak-Verläufe, z.B. nach Readhead.

---

## Analyse nach Barrie inklusive $n \neq 1$

Da eine mehrfache Durchführung von TPD-Messungen für die Systeme von Clustern auf Oberflächen problematisch und somit eine genaue Ermittlung des Frequenzfaktors nicht möglich ist, liegt der Fokus der Auswertung auf der Auftrennung komplexer Spektren in einzelne Desorptionssignale. Frequenzfaktor, Bedeckung und Reaktionsordnung tragen maßgeblich zur Signalform bei und lassen sich somit anhand eines Fits bestimmen. Die Anpassung des Frequenzfaktors führt lediglich zu einer Verschiebung entlang der Temperaturachse bzw. der resultierenden Desorptionsenergie. Relative Abweichungen der Desorptionsenergien, wie sie zum Vergleich des Einflusses der Clustergröße auf den Desorptionsprozess herangezogen werden, bleiben dabei bestehen. Im Folgenden wird eine Weiterentwicklung der Analysemethode nach Barrie<sup>61</sup> vorgestellt, welche nicht nur für Reaktionen 1. Ordnung, sondern auch für alle anderen Reaktionsordnungen anwendbar ist.

Die Gesamtbedeckung einer Oberfläche  $\theta_{total}$  für energetisch unterschiedliche Adsorptionsplätze ergibt sich zu:

$$\theta_{total}(T) = \int_0^{\infty} \theta(E, T) dE. \quad (2.10)$$

Dabei ist  $\theta(E, T)$  die differentielle, energiebezogene Bedeckungsdichte der gesamten Bedeckung  $\theta_{total}$ . Durch Einsetzen von Gleichung 2.10 in die Polanyi-Wigner Gleichung (Gl. 2.7) resultiert für die Desorptionsrate:

$$r_{des}(T) = -\frac{d\theta_{total}(T)}{dt} = \int_0^{\infty} \nu(E) \exp\left(\frac{-E}{k_B T}\right) \theta(E, T)^n dE. \quad (2.11)$$

Unter der Annahme, dass  $\nu$  und  $E$  unabhängig von der zeitlichen Änderung der Bedeckung sind, kann durch Integration und Einführung der Heizrate  $\beta = dT/dt$  ein Ausdruck für die reduzierte Bedeckung  $\theta'(E, T) = \theta(E, T)/\theta_0(E)$  formuliert werden:

$$\theta'(E, T) = \begin{cases} \text{für } n \neq 1 : \left[ 1 + (n-1)\theta_0(E)^{n-1} \int_{T_0}^T \frac{\nu}{\beta} \exp\left(\frac{-E}{k_B T}\right) dT \right]^{\frac{-1}{n-1}} \\ \text{für } n = 1 : \exp\left[ -\int_{T_0}^T \frac{\nu}{\beta} \exp\left(\frac{-E}{k_B T}\right) dT \right]. \end{cases} \quad (2.12)$$

Die Desorptionsrate nach Gleichung 2.11 wird unter Verwendung der reduzierten Bedeckung  $\theta'$  durch nachfolgende Gleichung beschrieben:

$$r_{des}(T) = \int_0^{\infty} f(E, T) \theta_0(E)^n dE$$

mit  $f(E, T) = \nu(E) \exp\left(\frac{-E}{k_B T}\right) \theta'(E, T)$ . (2.13)

Ausgehend vom obigen Ausdruck lässt sich für jede Verteilung  $\theta_0(E)$  das dazugehörige TPD-Spektrum simulieren und mittels computergestützter Optimierung an bestehende Daten anfitzen. Es ist bekannt, dass Gleichungen dieser Form (Fredholm Integrale erster Art)<sup>68</sup> für viele Verteilungen  $\theta_0(E)$  ähnliche Lösungen  $r_{des}(T)$  liefern. Demnach kann bereits ein geringes Rauschen der Datenpunkte zu einer großen Änderung in  $\theta_0(E)$  führen. Aus diesem Grund ist neben sinnvollen Startwerten auch eine zusätzliche Regulation durch Nebenbedingungen notwendig.

Die Startwerte für  $\theta_0(E)$  werden durch den Ansatz der Kondensationstheorie erzeugt, wonach ein Adsorbat bis zum Erreichen seiner kritischen Desorptionsenergie  $E^*$  als gebundenes Kondensat auf der Oberfläche vorliegt. Beim Überschreiten dieser Energie geht es vollständig in die Gasphase über, sodass gilt:

$$\theta'(E, T) \approx \begin{cases} 0 & \text{für } E^*(T) > E \\ 1 & \text{für } E^*(T) < E. \end{cases} \quad (2.14)$$

Die Bestimmung von  $E^*(T)$  kann anhand eines realen Desorptionssignals nach Barrie et al. durch Gleichsetzen der Flächen unterhalb eines TPD-Signals in Abweichung zu einer sprunghaften Änderung der relativen Bedeckung erfolgen:<sup>61</sup>

$$\int_0^{E^*(T)} f(E, T) dE = \int_{E^*(T)}^{\infty} f(E, T) dE. \quad (2.15)$$

Hieraus numerisch ermittelte Werte für  $E^*$  können schließlich dazu verwendet werden, um ebenfalls deren Differenzenquotienten nach der Temperatur ( $dE^*/dT$ ) zu bilden. Das Einsetzen dieser in die nachfolgende Gleichung ergibt schließlich die gewünschte Bedeckungsverteilung zu Beginn der Optimierung:

$$\theta_0(E^*(T)) = -\frac{d\theta_{total}(T)}{dE^*} = -\frac{d\theta_{total}(T)}{dt} \cdot \frac{dt}{dT} \cdot \frac{dT}{dE^*} = r_{des}(T) \cdot \frac{1}{\beta} \cdot \frac{1}{(dE^*/dT)}. \quad (2.16)$$



In Abbildung 2.7 ist das Resultat einer solchen Startwertberechnung anhand der Kondensationstheorie am Beispiel eines TPD-Spektrums von schwerem Wasser auf einer  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche gezeigt. Dabei ist zu erkennen, dass das dazugehörige TPD-Spektrum der ermittelten initialen Bedeckungsverteilung  $\theta_0(E)$  qualitativ bereits gut mit den experimentellen Daten übereinstimmt.

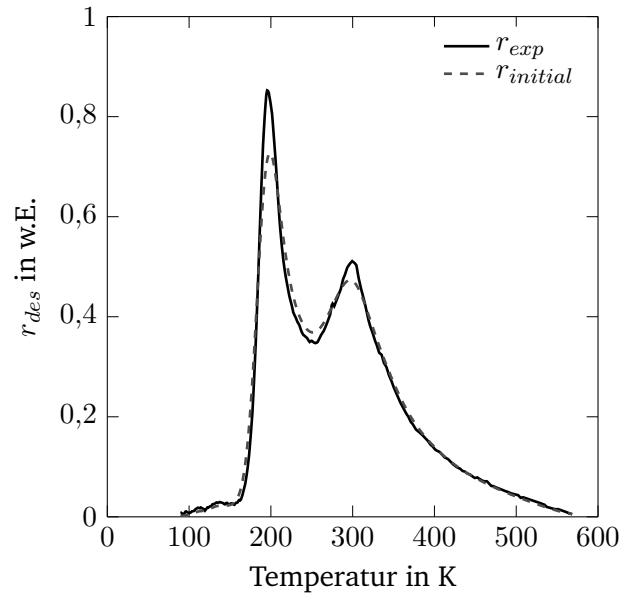


Abbildung 2.7: Experimentelles TPD-Spektrum ( $\beta = 1 \text{ K s}^{-1}$ ) von schwerem Wasser auf  $\text{TiO}_2$  im Vergleich zu einem berechneten Spektrum vor erfolgter Kurvenanpassung. Die initiale Bedeckungsverteilung für das berechnete Spektrum wurde mittels Kondensationstheorie ermittelt.

Nun kann eine Optimierung der simulierten Spektren durch Minimierung der Fehlerquadratsumme  $r_{SS}$  erfolgen. Da im Experiment diskrete Datenpunkte vorliegen, wird die Integration durch eine Summe ersetzt.

$$r_{SS}(\theta_0) = \sum_{i=0}^n \left[ r_{des,exp}(T_i) - r_{des,sim}(\theta_0, T_i) \right]^2. \quad (2.17)$$

Um eine physikalisch sinnvolle Bedeckungsverteilung zu erhalten und gleichzeitig ein starkes Rauschen zu vermeiden, bietet sich eine Regularisierung der Optimierung an.

Hierbei wird nicht einfach die Fehlerquadratsumme minimiert, sondern durch Einführen einer Fehlerfunktion  $p$  eine neue zu minimierende Funktion  $f_{opt}$  erzeugt. Der relative Anteil der Fehlerfunktion zur Fehlerquadratsumme wird durch einen Regularisierungsparameter  $\lambda$  angepasst:<sup>61,69</sup>

$$f_{opt}(\lambda, \theta_0) = r_{ss}(\theta_0) + \lambda p(\theta_0) \quad \text{mit} \quad p = \int_0^\infty \left[ \frac{d^2\theta_0(E)}{dE^2} \right]^2 dE. \quad (2.18)$$

Ausgehend von der Arbeit nach Barrie<sup>61</sup> wird für die Fehlerfunktion die zweite Ableitung der Bedeckungsverteilung nach der Energie verwendet. Dies sorgt für ein Abflachen der Verteilung und für eine Reduktion an differenzierbaren Strukturmotiven der Bedeckungsverteilung (siehe Abbildung 2.8). Die Wahl des Regularisierungsparameters ist daher von hoher Relevanz, um weder ein zu gezacktes, noch ein zu flaches Verteilungsprofil zu

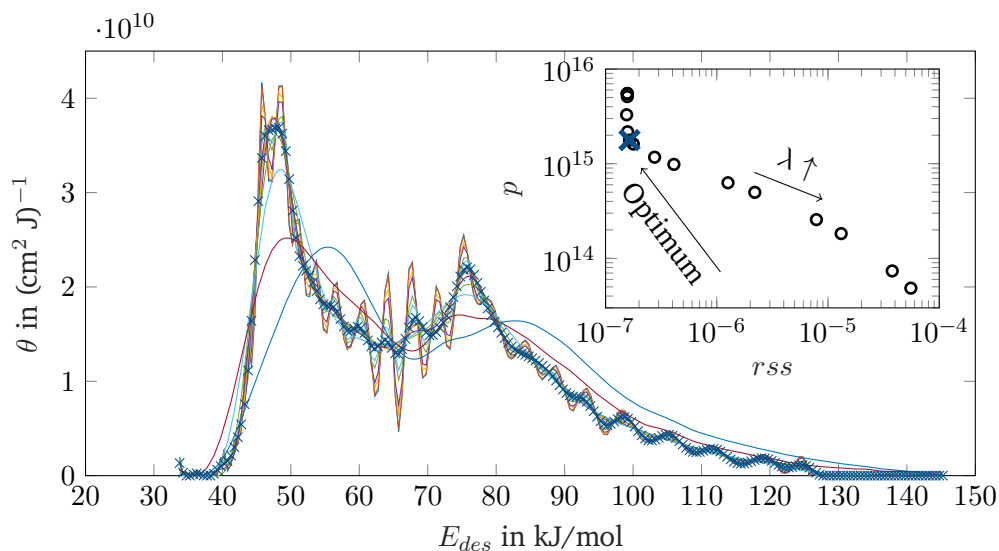


Abbildung 2.8: Mittels der TPD-Analyse nach Barrie bestimmte Besetzungsverteilung für das in Abbildung 2.7 dargestellte TPD-Spektrum für  $10^{-28} < \lambda < 10^{-10}$ . Die eingebettete Grafik zeigt den Verlauf der Summe der Fehlerquadrate  $r_{ss}$  gegen die Fehlerfunktion  $p$  bei Variation des Parameters  $\lambda$ . Das Optimum befindet sich an der Stelle stärkster Kurvenkrümmung. Der dazugehörige Kurvenverlauf ( $\lambda = 10^{-19}$ ) ist durch blaue Kreuze hervorgehoben.

---

erhalten. Eine Methode zur Bestimmung des Parameters ist die ‐L-Kurven Methode‐,<sup>61</sup> bei welcher für einen Satz an Werten für  $\lambda$  eine Optimierung durchgeführt wird. Die resultierenden Werte für die Fehlerfunktion werden gegen die Fehlerquadratsumme aufgetragen. Am Punkt der größten Krümmung wird der optimale Regularisierungsparameter erhalten. Dies stellt eine erhebliche Verbesserung gegenüber der händischen Wahl eines Regularisierungsparameters dar. In Abbildung 2.8 ist eine solche Variation von  $\lambda$  gezeigt. Dabei ist zu erkennen, dass die Bandbreite der Verteilungen von sehr flachen Kurvenverläufen bis hin zu Verläufen mit gut sichtbaren Strukturen reicht. Die eingelassene Grafik verdeutlicht die Bestimmung des Optimums am Punkt maximaler Krümmung für das Auftragen der Fehlerfunktion gegen die Fehlerquadratsumme. Es ist zu beachten, dass sich die Spannweite für den Regularisierungsparameter über viele Größenordnungen erstreckt, sodass der Bereich des Optimums breit ausfällt.

### 2.4.2 Experimenteller Aufbau

Die TPD-Experimente wurden in einer Kammer zur Analyse von Oberflächen unter Ultrahochvakuum bei einem Basisdruck von  $3 \cdot 10^{-10}$  mbar durchgeführt. Die Beschreibung des

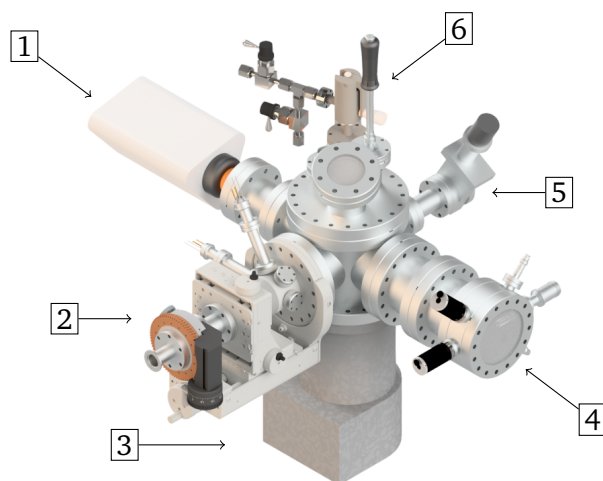


Abbildung 2.9: Analyse- und Manipulationskammer für die Probencharakterisierung mittels TPD, AES und LEED. (1) Restgasanalysator (QMF), (2) Manipulator mit Probenhalterung und elektrischen Durchführungen zur Temperaturmessung und Stromversorgung des internen Heizelementes, (3) Turbomolekularpumpe, (4) AES- und LEED-Optik, (5) Ventil in Richtung der Präparationskammer, (6) Gaszufuhr durch ein Feindosierventil und Greifarm für den Proben-transfer.

Pumpsystems am Rezipienten, sowie dessen Integration in den apparativen Gesamtaufbau sind in Kapitel 2.1 zu finden. An dieser Stelle wird die in Abbildung 2.9 gezeigte Analysekammer im Detail und mit Fokus auf die TPD-Experimente betrachtet.

Zur Durchführung einer temperatur-programmierten Desorption werden neben einer kühl- und heizbaren Probe ein Detektor und eine Einheit zur Zudosierung des Adsorbats benötigt. Um die Probe auf die gewünschte Temperatur zu bringen, wird sie thermisch mit einer Probenaufnahme aus sauerstofffreiem Kupfer, sichtbar in der Detailansicht des Kammerinhalts in Abbildung 2.10, kontaktiert. Um auch nach wiederholtem Erhitzen einen gleichbleibenden Anpressdruck zu gewährleisten, wird die Probe mit fünf Druckfedern aus Inconel X750 (Länge 5 mm, Anpressdruck von 2,97 N bei einer Länge von 3,6 mm, Firma *Febrotec*) durch ein U-Profil an das Kupferstück gedrückt. Federn aus gewöhnlichem Federstahl (EN 10270-1SH/1.1200) verlieren bei Temperaturen oberhalb von 80 °C teilweise ihre Federeigenschaften.<sup>70</sup> Das U-Profil wurde aufgrund der hohen thermischen Leitfähigkeit bei gleichzeitig hoher Härte über den gesamten Temperaturbereich des Experimentes aus Kupferberyllium gefertigt.

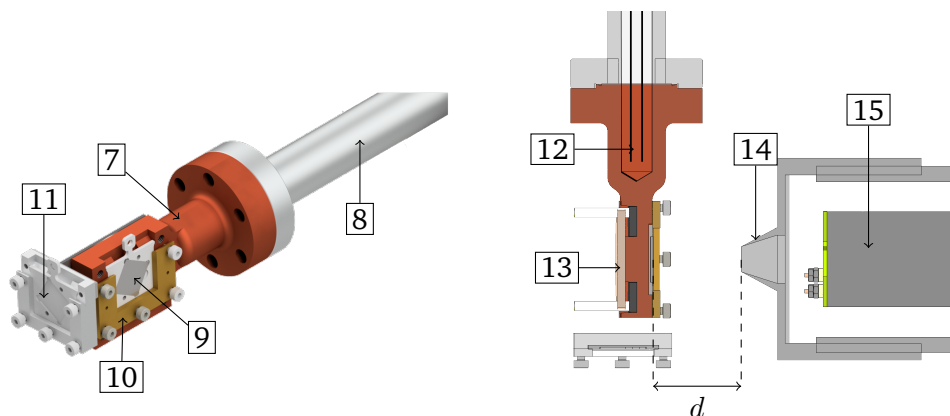


Abbildung 2.10: Detailansicht des TPD Aufbaus. (7) kühl- und heizbarer Kupferarm, (8) CF16 Flansch mit Edelstahlrohr, welches mit dem in Abbildung 2.9 gezeigten Manipulator (2) verbunden ist, (9) Probe, (10) U-Profil aus Kupferberyllium, (11) zusätzliche Probenaufnahme und Kalibrierprobe (11), rechts: Halbschnitt von oben mit (12) Tiefbohrung für die Zufuhr von Flüssigstickstoff zur Kühlung, (13) Widerstandsheizung, (14) konische Apertur zum Abschirmen des (15) Restgasanalysators, (d) Proben-Apertur-Abstand.

---

Um auch Adsorbate mit kleinen Desorptionsenergien untersuchen zu können, sind tiefkalte Probenoberflächen notwendig. Aus diesem Grund wird die Kupferhalterung ohne weitere Grenzfläche direkt mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Hierfür wird der flüssige Stickstoff durch ein dünnes Edelstahlrohr bis in das Kupferstück hineingeleitet. Die Dichtung gegen die Vakuumseite erfolgt ohne Dichtring unmittelbar zwischen dem Kupferstück und einem CF16 Flansch innerhalb der Kammer. Als Heizelement dient eine Widerstandsheizung (*Boralectric* der Firma *Tectra*) auf der gegenüberliegenden Seite der Probe. Zur Temperaturmessung wird ein Typ-K Thermoelement verwendet, welches unterhalb der Probe zentrisch auf die Kupferhalterung aufgeschraubt ist. Dieses wird gegen eine der Probe nachempfundenen Kalibrierprobe (Probenträger mit aufgeschraubtem Stahlblech), auf welche ein weiteres Typ-K Thermoelement aufgeschweißt wurde, kalibriert. Als Detektor fungiert ein Restgasanalysator mit Quadrupolmassenfilter und Ionisationseinheit der Firma *Pfeiffer* (Modell *Prisma 80, QMS 200*). Ein XYZ-Manipulator ermöglicht die Bewegung des gesamten internen Aufbaus, sodass das Kupferstück mit Probe in Richtung des Restgasanalysators positioniert werden kann. Auf diese Weise lässt sich der Abstand  $d$  zwischen einer konischen Apertur mit 6,5 mm Durchmesser zum Abschirmen von Hintergrundgasen und der Probenoberfläche auf 0,05 mm genau justieren.

---

## 2.5 Spektroskopische Methoden

---

Um ein tieferes Verständnis von Prozessen an Oberflächen zu erhalten, ist eine oberflächensensitive Charakterisierung unabdingbar. Aus diesem Grund wurden im Rahmen dieser Arbeit die nachfolgenden Methoden zur Charakterisierung der Substrate und im Falle der Photoelektronenspektroskopie auch der mit Clustern bedeckten Proben herangezogen.

### 2.5.1 Photoelektronenspektroskopie

Die Photoelektronenspektroskopie (PES) basiert auf dem Photoelektrischen Effekt, bei welchem Elektronen durch elektromagnetische Strahlung aus einem Festkörper geschlagen werden.<sup>71,72</sup> Bei der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl.: X-ray photoelectron spectroscopy, kurz: XPS) werden für diesen Anregungsprozess Röntgenphotonen verwendet. Wird ein Festkörper mit Photonen der Energie  $h\nu$  bestrahlt und die Energie übersteigt die Austrittsarbeit  $\Phi$  des Festkörpers, so können sogenannte Photoelektronen emittiert werden. Anhand der kinetischen Energie  $E_{kin}$  dieser Elektronen kann die Bindungsenergie  $E_B$  des Elektrons berechnet werden:

$$E_B = h\nu - E_{kin} - \Phi. \quad (2.19)$$

Die Bindungsenergie ist für jedes Element und deren chemische Umgebung charakteristisch<sup>73</sup>, sodass eine Bestimmung der Zusammensetzung eines Festkörpers möglich ist. Die als Koopmans-Theorem<sup>74</sup> bezeichnete Darstellung, bei welcher die elektronische Struktur aufgrund des fehlenden Elektrons nicht relaxiert ( $E_B = E_I$  mit Ionisationsenergie  $E_I$ ), ist jedoch stark vereinfacht. Die direkte Bestimmung der Orbitalenergien ist fehlerhaft, da die Energie des erzeugten Photoelektrons von der Energiedifferenz zwischen dem neutralen (N)-Elektronen Anfangszustand (engl.: initial state)  $E_{ini}$  und dem (N-1)-Elektronensystem des ionisierten Endzustands (engl.: final state)  $E_{final}$  abhängt. Für einen Vergleich der energetischen Struktur zwischen Clustern und dem dazugehörigen Festkörpermateriale (FK) sind beide Effekte notwendig:

$$\Delta E_B = E_{B,Cluster} - E_{B,FK} = \Delta E_{ini} + \Delta E_{final}. \quad (2.20)$$

Die Bindungsenergie kann demnach als eine Kombination von Effekten, welche den Anfangszustand beeinflussen, wie das Abschirmen kernnaher Zustände durch Valenzelektronen oder mittels Adsorbaten erzeugte Dipole an der Oberfläche, und Endzustandseffekten gesehen werden. Letztere entstehen dadurch, dass beim Entfernen eines Elektrons ein Loch zurückbleibt, welches in Abhängigkeit seiner chemischen Umgebung unterschiedlich stark stabilisiert wird. Erfolgt eine Relaxation bevor das Photoelektron vollständig vom

System entkoppelt ist, so erfolgt eine Veränderung der Bindungsenergie durch den Endzustandseffekt.<sup>75</sup>

Gerade bei der Untersuchung von kleinen geträgerten Metallclustern mittels XPS werden Effekte wichtig, sodass die gemessene Bindungsenergie teils stark von der Bindungsenergie des Festkörpers abweicht. Im Extremfall eines isolierten Atoms auf einer Oberfläche sorgt die Ionisation des Atoms für die Ausbildung eines Loches, das nur schwer von der Umgebung abgeschirmt werden kann. In einem größeren Cluster kann das Loch hingegen ggf. über das gesamte Teilchen delokalisiert werden, sodass sich die Endzustandsenergie und somit auch die Bindungsenergie gegenüber dem Atom absenkt.<sup>76-79</sup> Eine Separation der Anfangs- und Endzustandseffekte ist alleine anhand von XPS-Daten jedoch nicht möglich, sondern kann erst durch Kombination mit theoretischen Methoden bzw. durch den Vergleich mit Daten aus der Augerelektronenspektroskopie erreicht werden.<sup>80,81</sup>

Durch die niedrige Detektionsgrenze für Spuren eines Elements bei modernen XPS-Aufbauten von <0,1 atom-% ist es möglich, auch geringe Bedeckungsgrade einer Oberfläche mit Clustern zu vermessen.<sup>82</sup> Während die qualitative Analyse folglich verhältnismäßig einfach zu bewerkstelligen ist, bietet die quantitative Analyse ein höheres Maß an Komplexität. Die Intensität  $I$  von Photoelektronen im XPS hängt von der Atomdichte  $n_i$  des betrachteten Elements  $c$ , dem Sensitivitätsfaktor  $S_{c,\alpha}$ , dem Transmissionsfaktor des Detektors  $T(E_{c,\alpha})$ , sowie der inelastischen freien Weglänge  $\lambda_c(E_{c,\alpha})$  der Photoelektronen im Festkörper ab. Der Index  $\alpha$  bezieht sich auf einen Kernzustand (z.B.  $2p_{3/2}$ ). Zusätzlich ist die Intensität der Photonelektronen abhängig von der Dicke  $d$  einer Probe in Detektionsrichtung. Die Intensität eines Photoelektrons aus dem Orbital  $\alpha$  des Elements  $c$  ergibt sich nach Gleichung 2.21 zu<sup>56,83</sup>

$$I_{c,\alpha} = n_c \cdot J \cdot S_{c,\alpha} \cdot T(E_{c,\alpha}) \cdot \lambda_c(E_{c,\alpha}) \cdot \left[ 1 - \exp\left(-\frac{d}{\lambda_c(E_{c,\alpha})}\right) \right]. \quad (2.21)$$

Ausgehend von obiger Gleichung lässt sich auch die Bedeckung von Clustern auf Oberflächen anhand einer Dicke  $d$  quantifizieren, wenn die Probe als Mehrschichtsystem angenähert wird. Hierfür bilden die Cluster  $c$  eine homogene Schicht oberhalb eines Substrates  $s$ , sodass die Intensität der Photoelektronen des Substrates durch die darüberliegende Clusterschicht gedämpft wird. Für die Intensität der Photoelektronen an dem Orbital  $\beta$  des Substrates  $s$  gilt demnach folgender Zusammenhang:

$$I_{s,\beta} = n_s \cdot J \cdot S_{s,\beta} \cdot T(E_{s,\beta}) \cdot \lambda_s(E_{s,\beta}) \cdot \exp\left(-\frac{d}{\lambda_c(E_{s,\beta})}\right). \quad (2.22)$$

---

Anhand eines XP-Spektrums lassen sich die Intensitäten ermitteln und ins Verhältnis setzen, sodass die gesuchte Schichtdicke numerisch bestimmt werden kann. Die in der Clusterforschung übliche relative atomare Bedeckung  $\theta_{rel}$  einer Oberfläche mit Clustern der Größe  $N$  kann ausgehend von der Schichtdicke  $d$  unter Verwendung der Atomdichte im Festkörper  $n_c$  und der mittleren Atomzahlflächendichte einer Monolage  $C$  nach  $\theta_{rel} = dn_c N^{-1} C^{-1}$  erhalten werden.

Im Vergleich zur Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie (kurz: UPS) mit Anregungsenergien im Bereich von 10-100 eV liegen die Energien bei der XPS in der Größenordnung von  $10^3$  eV. Da die inelastische freie Weglänge der Photoelektronen von deren kinetischer Energie abhängt, können mittels UPS lediglich oberflächennahe Elektronen im äußeren Valenzband angeregt werden.

### Experimenteller Aufbau

Das in dieser Arbeit verwendete System zur Messung von Photoelektronenspektren besteht aus einer UHV-Kammer mit einer Aluminium-K $\alpha$  Röntgenquelle (1489,6 eV) und einem Hemisphärenanalysator als Detektor. Der Winkel zwischen Probenoberfläche und Detektor beträgt sofern nicht anders angegeben  $90^\circ$ . Der Aufbau entspricht dem Modell *Phoibos 150* der Firma *SPECS GmbH* und ist Teil des integrierten Vakuumsystems DAISY-FUN des Fachbereichs für Materialwissenschaften im Arbeitskreis von Prof. Dr. Jan Philipp Hofmann und Prof. Dr. Wolfram Jaegermann. Ein detaillierter Aufbau ist in der Literatur zu finden.<sup>84</sup> Neben der Röntgenquelle steht ebenfalls eine Heliumlampe mit Monochromator (21,22 eV und 40,81 eV) zur Verfügung, sodass Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie-Messungen ebenfalls möglich sind, um auf diese Weise Informationen über oberflächennahe Elektronen im Valenzband zu erhalten. Die Bindungsenergieskala wurde gegen die prominentesten Kernlinien der Münzmetalle Kupfer, Silber und Gold, sowie gegen die Fermikante von Silber kalibriert.

Um die Proben mittels XPS oder UPS charakterisieren zu können, müssen diese zuvor zwischen den Vakuumsystemen transportiert werden. Die Probenoberfläche wird durch einen Transport unter UHV-Bedingungen vor Verunreinigungen durch Atmosphärenkontakt bewahrt, indem eine mobile Vakuumkammer zum Einsatz kommt. Diese besteht aus einem Rezipienten mit einer Aufnahme für bis zu acht Proben, einem Transferarm, einer Glühkathode zur Druckmessung und einer Vakuumpumpe. Diese Transferkammer ist im Detail in der Dissertation von Joachim Klett beschrieben<sup>85</sup>. Im Vergleich zur vorliegenden Dissertation hat sich neben eines neuen Probenlagersystems das Pumpsystem hin zu einer *NextTorr Z 300* der Firma *SAES Getters* geändert. Diese kombiniert das vorherige Konzept einer passiven Getterpumpe mit einem aktiven Getteranteil, sodass auch inerte Gase aus



dem Rezipienten entfernt werden können. Durch das Arbeiten unter Argon, Helium und Stickstoff am integrierten Vakuumsystem der Clusterkatalyse bedeutete dieser Schritt eine deutliche Verbesserung der effektiven Saugleistung. Der Basisdruck der mobilen Vakuumkammer liegt bei  $<1 \cdot 10^{-10}$  mbar und steigt durch kurzzeitiges Abschalten des aktiven Teils beim Transport über 60 min lediglich auf  $3,5 \cdot 10^{-10}$  mbar an.

## 2.5.2 Augerelektronenspektroskopie

Neben Photoelektronen können bei der Anregung eines Festkörpers auch Augerelektronen emittiert werden, da das erzeugte Ion nach der Anregung weiter relaxiert. Beim Auger-Prozess fällt ein äußeres Elektron in das Loch eines niedriger liegenden Zustands. Die dabei freiwerdende Bindungsenergie führt dazu, dass ein zweites Elektron emittiert wird.

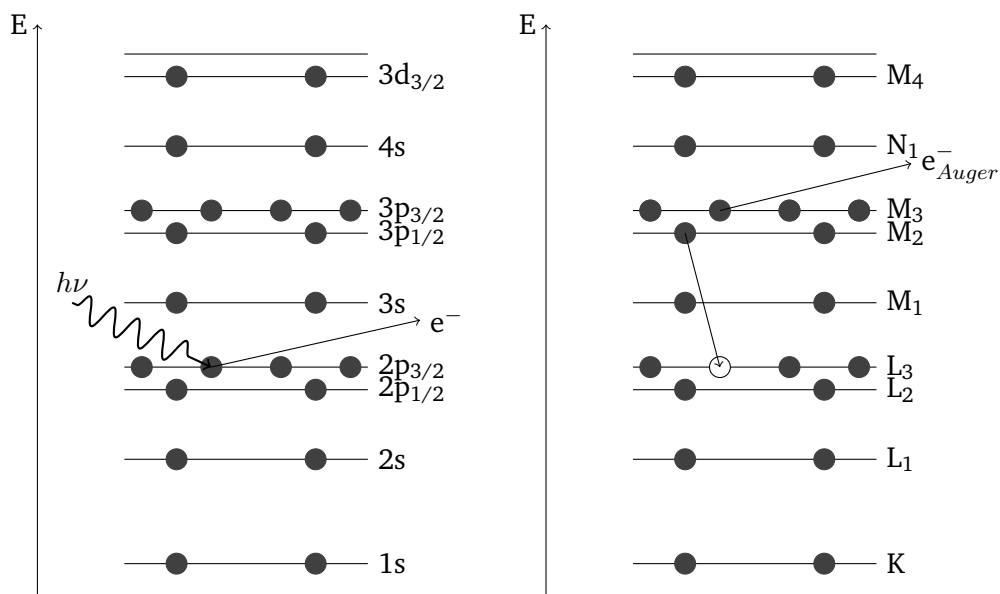


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung des Auger-Prozesses am Beispiel der LMM-Linie des Titans. Es erfolgt eine Ionisation durch Einstrahlen eines Photons  $h\nu$ . Durch anschließende Relaxation eines Elektrons aus der M-Schale in die L-Schale wird ein drittes Elektron als Augerelektron emittiert. Links sind die Zustände in spektroskopischer Notation und rechts in der AES-üblichen Röntgen-Notation angegeben.

---

Der Augerprozess findet ungefähr  $10^{-14}$  s nach der ersten Anregung statt. Das emittierte Augerelektron besitzt eine kinetische Energie, die dem Unterschied zwischen der Energie des einfach und zweifach ionisierten Zustands entspricht. Daher ist sie unabhängig von der Energie des Teilchens, welches für die initiale Anregung verwendet wurde. In Abbildung 2.11 und Gleichung 2.23 ist ein solcher Vorgang am Beispiel der LMM-Linie des Titans gezeigt, wobei das nach der Emission eines Elektrons aus dem  $2p_{3/2}$ -Orbital entstandene Loch durch ein Elektron aus dem  $3p_{1/2}$ -Orbital bei gleichzeitiger Emission eines Elektrons aus dem  $3p_{3/2}$ -Orbital aufgefüllt wird. Die Bezeichnung von Augerelektronen erfolgt anhand der Quantenzahlen der beteiligten Orbitale. Es wird die Röntgen-Notation anstelle der spektroskopischen Notation verwendet.

$$E_{Auger} = E_{L3} - E_{M2} - E_{M3} - \Phi. \quad (2.23)$$

Durch Auftragung der Signalintensität gegen die kinetische Energie werden Augerelektronenspektren erhalten, die anhand ihrer Bandenlagen qualitativ und bzgl. ihrer Bandenhöhe bei differenziellen Analysatoren auch quantitativ interpretiert werden können. Die kinetische Energie der Augerelektronen ist charakteristisch für die Elektronenübergänge der vorliegenden Elemente im Festkörper. Auf diese Weise kann die elementare Zusammensetzung von Festkörpern durch den Vergleich mit Referenzspektren bestimmt werden. Da die Augerelektronen typischerweise eine freie mittlere Weglänge von wenigen Nanometern im Festkörper besitzen, ist die Augerelektronenspektroskopie sehr oberflächensensitiv und gibt daher die Zusammensetzung der Oberflächenatome sowie weniger Atomlagen darunter wieder.<sup>55,86</sup>

### Experimenteller Aufbau

Die Aufnahme von AE-Spektren erfolgt in der Analysekammer (siehe Abbildung 2.9) des in Kapitel 2.1 beschriebenen integrierten Vakuumsystems. Hierfür wird die Probe inkl. Kupferhalter um  $180^\circ$  weg vom Restgasanalysator und hin zur LEED- und AES-Optik gedreht. Die Optik ist ein kommerzieller Aufbau der Firma *OCI Vacuum Microengineering* (Modell *BDL600IR-LMX-ISH*) und erlaubt die Aufnahme von AE-Spektren bis 3 kV Anregungsenergie. Ein schematischer Aufbau ist in Abbildung 2.12 illustriert. Zunächst werden Elektronen durch eine elektrische Potentialdifferenz  $V_0$  beschleunigt und auf eine Probe fokussiert, sodass dort die initiale Ionisation des Auger-Prozesses erfolgen kann. Ein retardierender Feldanalysator (kurz: RFA) dient der Filterung der erzeugten Elektronen nach ihrer Energie, bevor der resultierende Gesamtstrom durch einen phasenempfindlichen Gleichrichter (engl: lock-in amplifier) verstärkt und aufgezeichnet wird. Demzufolge wird ein differenzielles Augerspektrum erhalten.

---

### 2.5.3 Beugung niederenergetischer Elektronen

Die Beugung niederenergetischer Elektronen (engl.: low-energy electron diffraction, kurz: LEED) ist eine Methode um die Struktur kristalliner Oberflächen zu untersuchen. Dabei werden auf eine Probe Elektronen mit einer kinetischen Energie von ca. 10-500 eV beschleunigt. Die de-Broglie-Wellenlänge dieser Elektronen im Bereich der Netzebenenabstände von wenigen Angström liegt, kommt es zu einer Beugung der Elektronen an der Elektronenhülle der Atome des Gitters und dadurch zu einer Interferenz der Elektronenwellen. Aus dem resultierenden Interferenzmuster lassen sich kristallographische Größen wie Gitterkonstanten und Netzebenenabstände bestimmen. Inelastisch am Gitter gestreute Elektronen werden im Verlauf der Messung herausgefiltert.<sup>87,88</sup> Elektronen mit derart geringen kinetischen Energie besitzen im Festkörper nur eine geringe Eindringtiefe von wenigen Monolagen. Durch die geringe Eindringtiefe ist LEED eine sehr oberflächensensitive Methode. Dadurch ist eine Charakterisierung einer Probenoberfläche bezüglich ihrer Sauberkeit und Kristallinität möglich. Treten Adsorbate in geordneter Form auf einer Substratoberfläche auf, so lassen sich diese ebenfalls im Rahmen eines LEED-Experimentes detektieren und Adsorbatplätzen zuweisen.

Das LEED-Beugungsbild entspricht einer Abbildung der untersuchten Oberfläche im reziproken Raum. Dadurch ist es möglich, die reziproken Gittervektoren (und somit auch die Gittervektoren im realen Raum) der Oberfläche aus den Beugungsreflexen abzuleiten.<sup>89</sup> Ist ein Reflex identifiziert, so kann anhand der Millerschen Indizes  $h, k, (l)$  des Reflexes, des Längenverhältnisses  $b$  und des Einschlusswinkels  $\alpha$  der Gittervektoren der dazugehörigen Einheitszelle, der kinetischen Energie  $E_{kin}$  der eingestrahlten Elektronen, sowie dem Probe-Detektorabstand  $r$  und dem Abstand des Reflexes zum Reflex 0. Ordnung, die Länge des realen Gittervektors  $|\vec{a}|$  berechnen werden:<sup>89</sup>

$$|\vec{a}| = \frac{h_p}{\sqrt{2m_e E_{kin}}} \cdot \frac{r_s}{x \cdot \sin \alpha} \cdot \sqrt{h^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 - \frac{2 \cdot h \cdot k \cdot \cos \alpha}{b}}. \quad (2.24)$$

Ein Vergleich des Beugungsbildes (qualitativ) und der Gittervektoren (quantitativ) mit Literaturwerten dient zur Überprüfung der Oberflächen-Facettierung der hergestellten Substrate. Ergänzend zu den spektroskopischen Methoden XPS und AES, welche die Bestimmung der elementaren Zusammensetzung und der chemischen Umgebung ermöglichen, kann so eine angemessene Charakterisierung der Oberflächen erfolgen.

## Experimenteller Aufbau

Die LEED-Experimente werden in der Analysechamber (siehe Abbildung 2.9) des in Kapitel 2.1 beschriebenen integrierten Vakuumsystems durchgeführt. Hierfür wird die Probe inkl. Kupferhalter um  $180^\circ$  weg vom Restgasanalysator und hin zur LEED- und AES-Optik gedreht. Die Optik ist ein kommerzieller Aufbau der Firma *OCI Vacuum Microengineering* (Modell *BDL600IR-LMX-ISH*). Ein schematischer Aufbau ist in Abbildung 2.12 illustriert. Zunächst werden Elektronen mittels einer Spannung  $V_0$  beschleunigt, auf eine Probe fokussiert und dort gestreut. Inelastisch gestreute Elektronen werden vom retardierenden Feldanalysator durch Anlegen eines elektrischen Potentials nur knapp oberhalb der Ausgangsspannung an sphärisch zur Probe angeordneten Netzen herausgefiltert. Die elastisch gestreuten Elektronen passieren den retardierenden Feldanalysator und werden durch ein hohes, positives elektrisches Potential von einigen Kilovolt auf einen Phosphorschirm als Detektor beschleunigt. Das fluoreszierende Leuchten des Phosphorschirms wird im Anschluss durch eine Kamera (*Manta-G-145B* der Firma Allied Vision Technologies) mit einem *1.9/35 Xenoplan* Objektiv von *Schneider Kreuznach* aufgenommen.

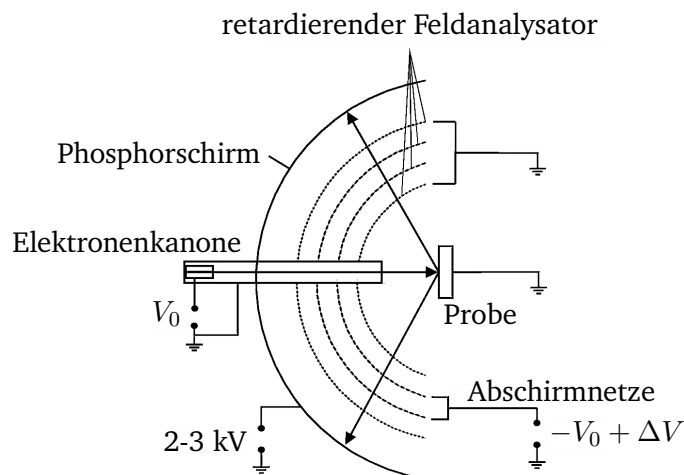


Abbildung 2.12: Schematischer Aufbau der LEED- und AES-Optik. Ein aus einer Elektronenkanone mit der Spannung  $V_0$  beschleunigter Elektronenstrahl trifft auf einer Probe auf und wird dort gestreut. Der retardierende Feldanalysator filtert inelastisch gestreute Elektronen heraus, bevor die verbleibenden Elektronen auf einem Phosphorschirm als Detektor auftreffen.

---

## 2.6 Elektrochemische Charakterisierung

---

Die Anwendung elektrochemischer Methoden zur Charakterisierung von Elektrokatalysatoren ist unabdingbar und stellt ein leistungsfähiges Werkzeug dar, um die Effizienz verschiedener Proben in Relation zueinander zu setzen. Eine einfache Elektronentransferreaktion  $A^+ + B \longrightarrow A + B^+$  erfährt durch den energetischen Unterschied der beteiligten Elektronen seine Triebkraft. Liegt das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO) von B energetisch oberhalb des niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals (LUMO) von  $A^+$ , so ist unter Vernachlässigung von Übergangszuständen eine Reaktion möglich. Elektrochemische Messungen erlauben es, diese Energiedifferenz zu justieren und somit die Triebkraft einer Reaktion in beide Richtungen präzise anzupassen.<sup>90</sup>

Für die Untersuchung der Oxidation und Reduktion von Molekülen ist die Cyclovoltammetrie (kurz: CV) eine geeignete Methode, wobei ein resultierender elektrischer Strom gegen das an zwei Elektroden angelegte Potential aufgetragen wird. Dabei entspricht eine Elektrode der Arbeitselektrode (AE) und somit beispielsweise dem zu untersuchenden Katalysator, während eine zweite die sogenannte Gegenelektrode (GE) bildet. Um auch bei verschiedenen Elektrolyten eine Vergleichbarkeit zu gewährleisten, findet eine dritte Elektrode als Referenzelektrode (RE) zur stromlosen Spannungsmessung zwischen RE und AE Anwendung. In Abbildung 2.13 ist ein solcher 3-Elektrodenaufbau dargestellt.

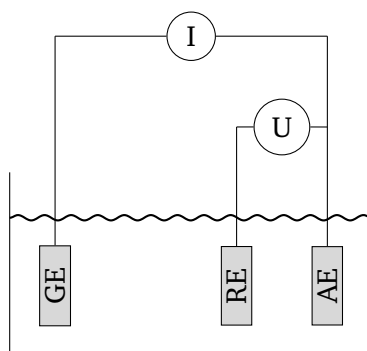


Abbildung 2.13: Schematische Darstellung einer 3-Elektrodenanordnung zur CV-Messung bestehend aus einer (GE) Gegenelektrode, (RE) Referenzelektrode und (AE) Arbeitselektrode. Das elektrische Potential der Arbeitselektrode wird gegen die Referenzelektrode gemessen, während der Zellstrom zwischen der Arbeitselektrode und der Gegenelektrode ermittelt wird.

Durch CV-Messungen mit einem 3-Elektrodenaufbau können einzelne Halbzellenreaktionen, welche an der Arbeitselektrode ablaufen, gezielt untersucht werden. In einem typischen CV-Experiment wird ein trianguläres Potential zwischen der Arbeitselektrode und der Referenzelektrode angelegt. Das Potential wird linear, ausgehend von einem Initialpotential  $U_i$  zu einem Endpotential  $U_a$  verändert. Danach wird die Scanrichtung umgedreht und das Potential wird zurück zum Ausgangswert  $U_i$  angepasst. Dieser Zyklus stellt das Cyclovoltammogramm dar. Eine Variation der Scangeschwindigkeit erlaubt die Untersuchung der Elektrodenreaktion auf unterschiedlichen Zeitskalen. Die generelle Form eines CVs gibt Einblicke in die elektrochemischen Abläufe an der Elektrodenoberfläche.<sup>90</sup>

Physikalische und chemische Prozesse, wie die Adsorption von Gasen, können ebenfalls durch CVs untersucht werden. Beispielhaft wird das elektrochemische Verhalten von Platin in einem schwefelsauren Elektrolyten dargestellt, wobei die Bildung und Reduktion von Oberflächenoxiden und die Adsorption/Desorption von Wasserstoff sichtbar wird. In Abbildung 2.14 ist ein solches Vorgehen für eine Platinfolie in 0,1 M  $H_2SO_4$  graphisch aufgetragen. Die Prozesse der Wasserstoff- und Sauerstoffbildung an den Randbereichen sind durch einen Doppelschichtbereich (blau) getrennt, in welchem lediglich die Aufladung einer elektrischen Doppelschicht an der Elektrodenoberfläche stattfindet.<sup>91</sup>

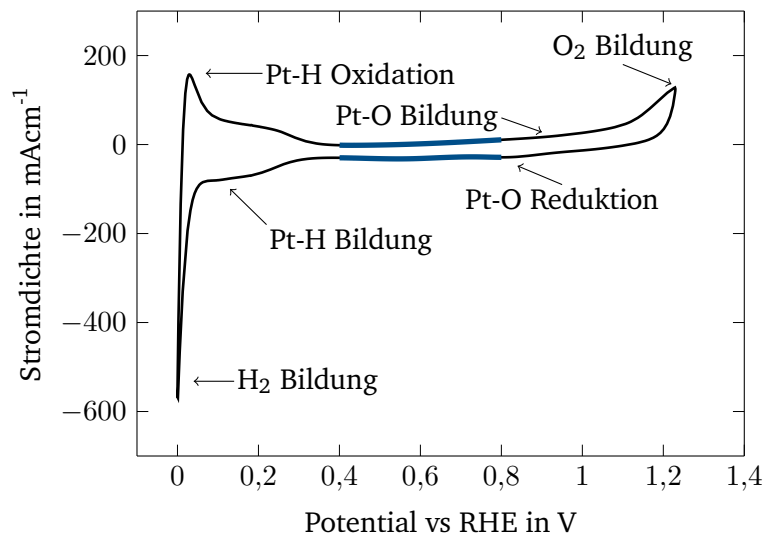
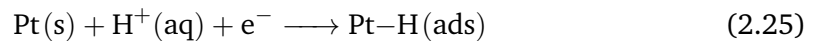


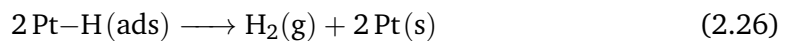
Abbildung 2.14: Cyclovoltammogramm einer Platinfolie in 0,1 M  $H_2SO_4$ , aufgenommen bei einer Scanrate von  $50 \text{ mVs}^{-1}$ . Als Referenzelektrode wurde eine Ag/AgCl-Elektrode verwendet. Der Doppelschichtbereich ist in blau hervorgehoben.

---

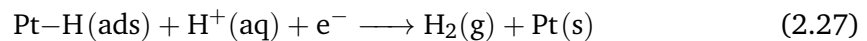
Die Wasserstoffbildungsreaktion (engl.: hydrogen evolution reaction, kurz: HER) an Platin für niedrige Potentiale gegen die Wasserstoffreferenzelektrode (engl.: reference hydrogen electrode, kurz: RHE) läuft nach zwei möglichen Reaktionskanälen ab. Zunächst kommt es durch die Volmer-Reaktion<sup>92</sup> zur Bildung adsorbierter Wasserstoffatome:



Die eigentliche HER kann nun nach der sogenannten Tafel-Reaktion<sup>93</sup> durch Rekombination zweier adsorbierter Spezies



oder anhand der Heyrovsky-Reaktion<sup>94</sup> durch Kombination eines adsorbierten Wasserstoffatoms mit einem Proton und Elektron



erfolgen. Für die Sauerstoffbildungsreaktion wurden bereits viele Mechanismen vorhergesagt, wobei der komplexe Bildungsweg nach Wroblowa diese am effektivsten zusammenfasst.<sup>95</sup> Demnach kann Sauerstoff nach der Adsorption an einer Metalloberfläche (Pt–O(H)) entweder direkt elektrochemisch reduziert oder über die Formierung von intermediären H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Spezies gebildet werden. Da sich diese Arbeit maßgeblich mit der HER beschäftigt, soll an dieser Stelle nicht genauer auf die Sauerstoffbildung im dargestellten CV eingegangen werden.

### Experimenteller Aufbau

Die Messungen zur elektrochemischen Charakterisierung wurden in einer elektrochemischen Zelle der Firma *ZAHNER-Elektrik I. Zahner-Schiller GmbH & Co. KG* (Modell *PECC-2*) durchgeführt. Der Aufbau einer *PECC-2* Zelle ist in Abbildung 2.15 dargestellt. Ausgehend von einem Grundkörper aus inertem PCTFE (1) mit 5,9 cm<sup>-3</sup> Elektrolytvolumen wird ein vergoldeter Rückkontakt zur besseren elektrischen Leitfähigkeit in den Grundkörper geschraubt. Der Rückkontakt bildet die Verbindung zur Arbeitselektrode (3), während die Auslässe für die bei den Messungen entstehenden Gase (4) und die Anschlüsse eines Platindrahts als Gegenelektrode (5) sich im oberen Bereich des PCTFEs befinden. Als Referenzelektrode (6) kommt eine Ag/AgCl-Elektrode in 3 M NaCl zum Einsatz. In der vergrößerten Ansicht ist der Übergang des vergoldeten Rückkontakts (2) zur Elektrolytflüssigkeit (7) (0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Firma *Carl Roth GmbH*) mit sich dazwischen befindlicher Probe (8) gezeigt. Um ein Abdichten des Zellvolumens bei gleichzeitiger

Reduzierung der zu untersuchenden Oberfläche auf die Probe zu gewährleisten, wird die Probe durch Polymerdichtringe aus Viton (9) mit einem Reduzierstück (10) vom PCTFE Grundkörper getrennt. Der Innendurchmesser des Reduzierstücks beträgt 8 mm, sodass sich eine effektive geometrische Probenoberfläche von  $0,503 \text{ cm}^2$  ergibt. Auf der hier nicht sichtbaren Vorderseite befindet sich ein Fenster aus Quarzglas zum Abschluss des Elektrolytvolumens. Als Potentiostat und Galvanostat wurde das Modell *Interface 1000E* der Firma *Gamry Instruments, Inc.* in einer 3-Elektrodenanordnung verwendet.

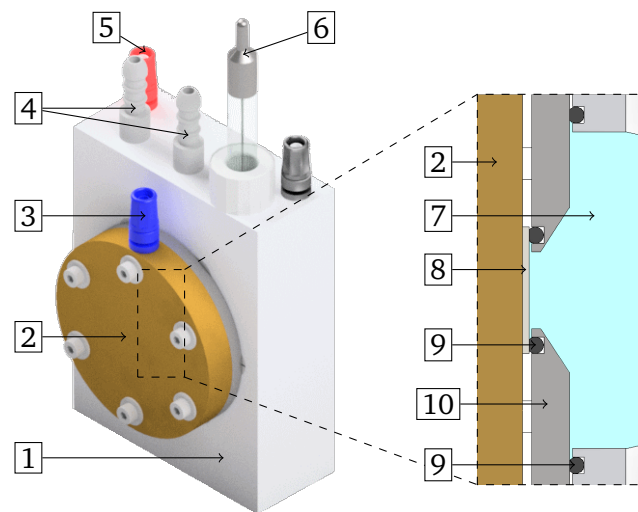


Abbildung 2.15: Aufbau der elektrochemischen Zelle. Die rechte Seite zeigt einen Halbschnitt durch den hervorgehobenen Bereich. (1) PCTFE Grundkörper, (2) vergoldeter Rückkontakt, (3) Anschluss des Rückkontakts als Arbeitselektrode, (4) Gasauslässe, (5) Anschluss der Platin-Gegenelektrode, (6) Ag/AgCl Referenzelektrode, (7) Elektrolytflüssigkeit, (8) Probe, (9) Ringdichtungen, (10) Reduzierstück.



---

## 3 Substratpräparation

---

### 3.1 Kupfer(100)

---

Als Substrat für die Herstellung einer sauberen Cu(100)-Oberfläche wurde ein 10 mm x 10 mm x 0,6 mm großer Einkristall der Firma *MaTeck Material Technologie & Kristalle GmbH* mit einer Reinheit von 99,9999 % verwendet. Dieser wurde entlang der (100)-Orientierung bis zu einer Rauhtiefe von  $<0,1 \mu\text{m}$  bei einer Orientierungsgenauigkeit von  $<0,4^\circ$  vom Hersteller poliert. Zunächst erfolgte eine Vorreinigung des Kristalls mit den Lösemitteln Aceton, Isopropanol und Ethanol (alle in Analysereinheit der Firma *Carl Roth*) für je fünf Minuten im Ultraschallbad. Im Anschluss wurde der Kristall auf einen Tantal-Proben-träger unter Verwendung von zwei Tantal-Schrauben und Unterlegscheiben mit je 10 Ncm Drehmoment aufgeschraubt und durch die Schleusen-kammer in das integrierte Vakuumsystem überführt. Die Nutzung des Refraktärmetalls Tantal als Proben-trägermaterial verhindert das Ausgasen unerwünschter Elemente vom Proben-träger im Rahmen des Ausheizvorgangs während der nachfolgenden Präparation.

Tabelle 3.1: Präparationsvorschrift für Cu(100).

Arbeitsschritt	Parameter	Dauer
Sputtern	Argon, 550 eV, 10 $\mu\text{A}$	15 min
Heizen	600 °C in $10^{-5}$ mbar Ar	15 min
Abkühlen 1	1 $\text{Ks}^{-1}$ bis auf 455 °C in $10^{-5}$ mbar Ar, dort halten	1 min
Abkühlen 2	1 $\text{Ks}^{-1}$ bis auf 355 °C in $10^{-5}$ mbar Ar, dort halten	1 min

Da die Kupferoberfläche selbst unter UHV-Bedingungen im Laufe der Zeit mit Adsorbaten bedeckt wird, ist eine in-situ Reinigung vor der Durchführung von weiteren Experimenten unabdingbar. Diese Substratpräparation erfolgt in der Präparationskammer (siehe Kapitel 2.2) und wird mittels AES und LEED in der benachbarten Analysekammer (siehe Kapitel 2.5.2 und 2.5.3) validiert. Wie in Abbildung 3.1 erkennbar ist, sind im AE-Spektrum einer unbehandelten Oberfläche intensive Verunreinigungs-Signale der C-KLL- (ca. 275 eV) und O-KVV-Linien (ca. 500 eV) vorhanden.<sup>86</sup> Der Nachweis von LEED-Reflexen ist in diesem

Zustand kaum möglich, da lediglich diffuse Reflexe sichtbar sind (nicht gezeigt). Durch Erhitzen des Kupferkristalls auf 600 °C für 15 min lassen sich die Verunreinigungen durch Sauerstoff vollständig entfernen. Die Intensität der Kohlenstoff-Augerlinie reduziert sich jedoch nur geringfügig. Erst durch vorheriges Sputtern mit Argonionen bei 550 eV und 10  $\mu\text{A}$  für 15 min ist eine Minimierung der Kohlenstoffverunreinigung möglich und die Cu-LMM-Signale zwischen 750 eV und 950 eV treten deutlich hervor. Durch kontrolliertes Abkühlen des Einkristalls mit 1  $\text{Ks}^{-1}$  bis auf eine Temperatur von 355 °C bleibt zudem eine definierte (100)-Orientierung der Oberfläche ohne unerwünschte Rekonstruktionen bestehen.

Die erhaltene Cu(100)-Oberfläche ist im LEED-Pattern der Abbildung 3.1 dargestellt. Ein Vergleich der aus den Reflexen bestimmten Gitterkonstante des Kristalls von  $3,56 \pm 0,10 \text{ \AA}$  mit dem Literaturwert<sup>34</sup> von  $3,615 \text{ \AA}$  bestätigt dies. Die Beschaffenheit des erstellten Substrates wurde ergänzend mittels XPS analysiert. Zusätzlich bestätigt die Abwesenheit von Signalen anderer Elemente das Vorliegen einer reinen Kupferoberfläche. Die gesamte Präparationsvorschrift ist im Detail in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

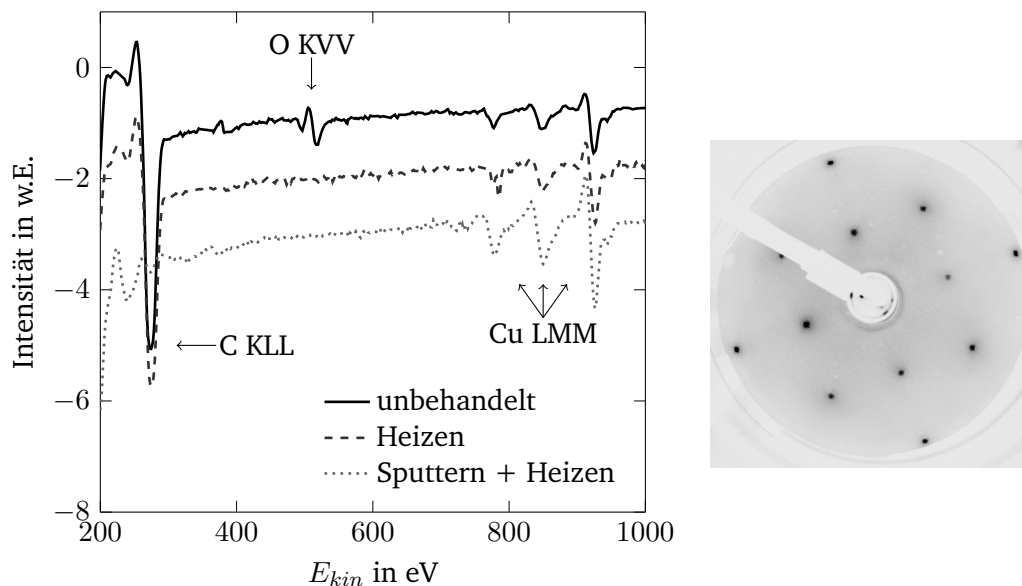


Abbildung 3.1: (links) Augerelektronenspektrum bei 3 keV Anregungsenergie des Cu(100)-Substrates im Verlauf der Präparation. (rechts) Definiertes LEED-Pattern der gesputterten und geheizten Oberfläche bei 213 eV.

---

## 3.2 Platin(111)

---

Als Substrat für die Erstellung einer sauberen Pt(111)-Oberfläche wurde ein 10 mm x 10 mm x 0,6 mm großer Einkristall der Firma *MaTeck Material Technologie & Kristalle GmbH* mit einer Reinheit von 99,999 % verwendet. Dieser wurde entlang der (111)-Orientierung bis zu einer Rauhtiefe von  $<0,1 \mu\text{m}$  bei einer Orientierungsgenauigkeit von  $<0,4^\circ$  vom Hersteller poliert. Das Vorgehen bis zur in-situ Reinigung entspricht dem Prozedere für Kupfer(100) in Kapitel 3.1.

Tabelle 3.2: Präparationsvorschrift für Pt(111).

Arbeitsschritt	Parameter	Dauer
Sputtern	Argon, 750 eV, 10 $\mu\text{A}$	15 min
Heizen 1	665 $^\circ\text{C}$ in $10^{-5}$ mbar $\text{O}_2$	60 min
Heizen 2	925 $^\circ\text{C}$ in $10^{-5}$ mbar Ar	15 min
Abkühlen 1	2 $\text{Ks}^{-1}$ bis auf 755 $^\circ\text{C}$ in $10^{-5}$ mbar Ar, dort halten	1 min
Abkühlen 2	2 $\text{Ks}^{-1}$ bis auf 655 $^\circ\text{C}$ in $10^{-5}$ mbar Ar, dort halten	1 min
Abkühlen 3	2 $\text{Ks}^{-1}$ bis auf 355 $^\circ\text{C}$ in $10^{-5}$ mbar Ar, dort halten	1 min

Ebenfalls analog zu Cu(100) sind im Augerelektronenspektrum (Abbildung 3.2) für die unbehandelte Oberfläche Verunreinigungen durch Kohlenstoff (ca. 275 eV) und Sauerstoff (ca. 500 eV) vorhanden. Diese Fremdelemente können durch Sputtern und Heizen bei der Herstellung einer definierten Oberflächenorientierung, wie der Pt(111)-Ebene, entfernt werden.<sup>96</sup> Dabei lässt sich der adsorbierte Sauerstoff bereits vollständig durch Sputtern mit Argon bei 750 eV und 10  $\mu\text{A}$  für 15 min entfernen. Der verbleibende Kohlenstoff muss jedoch durch intensives Ausheizen unter einer Sauerstoffatmosphäre bei  $10^{-5}$  mbar und 665  $^\circ\text{C}$  für 60 min von der Platinoberfläche abgebrannt werden. Die resultierende Oberfläche ist nach der Reinigung jedoch ungeordnet, sodass erst ein weiterer Heizschritt zur Rekonstruktion der thermodynamisch stabilen (111)-Facettierung führt. Hierfür ist eine Tempern bei 925  $^\circ\text{C}$  für 15 min notwendig. Neben der Oberflächenrekonstruktion werden durch diesen Schritt die letzten Verunreinigungen entfernt. Das Abkühlen der Oberfläche erfolgt schrittweise mit einer maximalen Rate von 2  $\text{Ks}^{-1}$ , um mechanische Spannungen im Kristall zu reduzieren. Kühlt der Kristall zu schnell ab, so kommt es zur vermehrten Ausbildung von Stufenkanten und sichtbaren Doppelreflexen im LEED-Beugungsbild. Im rechten Teil von Abbildung 3.2 ist ein sauberes LEED-Pattern einer so präparierten Pt(111)-Oberfläche gezeigt. Ein Vergleich der mittels LEED bestimmten Gitterkonstante der Oberfläche von  $3,87 \pm 0,10 \text{ \AA}$  mit dem Literaturwert<sup>34</sup> von  $3,92 \text{ \AA}$  bestätigt dies. XPS-Messungen bestätigen ebenfalls das Vorliegen einer reinen Platinoberfläche.

Während der Präparation ist zu beachten, dass bei einer zu niedrigen Temperatur im Hochtemperaturschritt (925 °C) nicht alle Verunreinigungen entfernt werden können. Oftmals lässt sich sowohl Kohlenstoff, als auch zurückgebliebener Sauerstoff auf dem Kristall detektieren. Hierdurch kann es auch zur Ausbildung unerwünschter Rekonstruktionen, wie beispielsweise der  $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Rekonstruktion, kommen. Eine weitere Temperaturerhöhung ist jedoch nur bedingt möglich. Wird die Temperatur zu hoch gewählt, so diffundiert Calcium aus dem Volumen des Pt-Kristalls an die Oberfläche und die Präparation einer reinen Pt(111)-Kristallebene wird zusehends erschwert. Die in Tabelle 3.2 zusammengefasste Präparationsvorschrift stellt ein Optimum zwischen diesen beiden Konkurrenzprozessen dar.

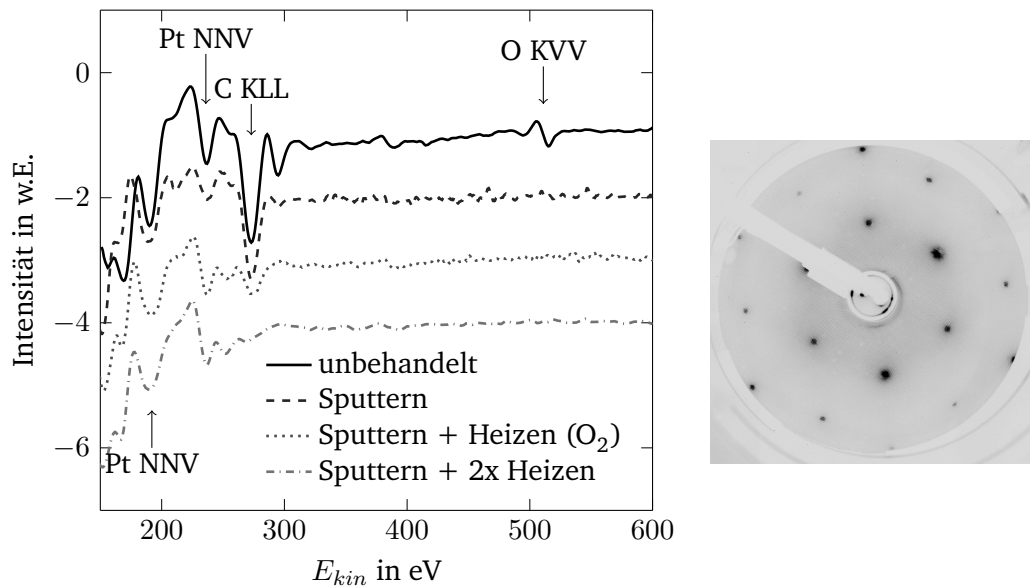


Abbildung 3.2: (links) Augerelektronenspektrum bei 3 keV Anregungsenergie des Pt(111)-Substrates im Verlauf der Präparation. (rechts) Definiertes LEED-Pattern der gesputterten und geheizten Oberfläche bei 224 eV.

---

### 3.3 Siliziumdioxid

---

Als Substrat für die Erstellung dünner Siliziumoxidschichten wurden 10 mm x 10 mm x 508  $\mu\text{m}$  Si(111)-Einkristalle der Firma *Silchem Handelsgesellschaft mbH* verwendet. Diese sind einseitig mit einer Orientierungsgenauigkeit  $<0,35^\circ$  poliert und weisen eine n-Dotierung mit Phosphor auf. Der spezifische Widerstand beträgt 7,5  $\Omega\text{cm}$ . Das Vorgehen bis zur in-situ Reinigung entspricht dem Prozedere für Kupfer(100) in Kapitel 3.1. Lediglich das Anzugsdrehmoment der Schrauben zur Verbindung zwischen Einkristall und Probenträger wurde auf 2,25 Ncm reduziert, da die Kristalle bei höheren Belastungen leicht zerbrechen.

Tabelle 3.3: Präparationsvorschrift für Siliziumdioxid.

Arbeitsschritt	Parameter	Dauer
Heizen 1	800 °C bei Basisdruck	40 min
Heizen 2	500 °C in $10^{-4}$ mbar O <sub>2</sub>	30 min

Um reproduzierbare Silizium(di)oxidschichten herzustellen, muss die native Oxidschicht<sup>97</sup> zunächst entfernt werden, sodass anschließend eine saubere Siliziumoberfläche gezielt oxidiert werden kann. In Abbildung 3.3 ist die O-KVV-Linie des nativen Oxids im Augerelektronenspektrum des unbehandelten Siliziumkristalls bei ca. 510 eV zu erkennen. Des Weiteren ist eine deutliche Verunreinigung mit Kohlenstoff sichtbar. Durch Erhitzen der Probe für 40 min auf 800 °C wird die native Oxidschicht vollständig entfernt und die LVV-Augerlinien des Siliziums bei 91 eV dominieren das Spektrum.<sup>86</sup> Der Anteil des Kohlenstoffs wird hierbei ebenfalls auf ein Hundertstel der ursprünglichen Verunreinigung in Relation zu Silizium reduziert. In diesem Zustand ist die kristalline Struktur des Siliziumwafers zugänglich, sodass das in Abbildung 3.3 rechts gezeigte LEED-Beugungsmuster erhalten wird. Es liegt eine Si(111)(2x1)-Oberflächenrekonstruktion vor. Diese wird im nächsten Schritt durch Erhitzen des Substrates auf 800 °C für 30 min in einer Sauerstoffatmosphäre bei  $10^{-4}$  mbar oxidiert. Die Intensität der Si-LVV-Linie nimmt dadurch ab und es ist erneut eine Sauerstoff KVV-Linie im Augerelektronenspektrum zu verzeichnen. Unter der Annahme, dass ein gleichmäßiges Schichtwachstum vorliegt, kann die stöchiometrische Zusammensetzung der erhaltenen SiO<sub>x</sub>-Oberfläche nach Gleichung 3.1 berechnet werden.<sup>98</sup>

$$x_{AES} = \frac{I_O/S_O}{I_{Si}/S_{Si}}. \quad (3.1)$$

Die Intensitäten  $I_i$  der beiden Elemente  $i$  werden durch die jeweiligen Sensitivitätsfak-

toren  $S_i$  korrigiert. Für die O-KVV-Linie wurde ein Sensitivitätsfaktor von  $S_O = 0,302$  und für die Ti-LMV-Linie ein Sensitivitätsfaktor von  $S_{Si} = 2,91$  verwendet.<sup>99</sup> Es ergibt sich eine Zusammensetzung von  $x_{AES} = 0,77 \pm 0,10$ . Dabei muss berücksichtigt werden, dass auch das sich unter der Oxidschicht befindliche reine Silizium miterfasst wird,<sup>100</sup> d.h. der Wert von  $x_{AES}$  wird unterschätzt. Eine Bestimmung der Schichtdicke anhand eines Augerelektronenspektrums ist zwar prinzipiell möglich, doch ungenauer, als es mit Photoelektronenspektroskopie möglich ist.<sup>101-103</sup> Sie wird daher im Folgenden anhand der XP-Spektren durchgeführt.

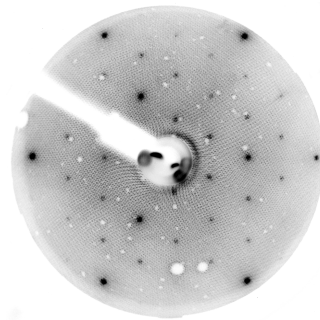
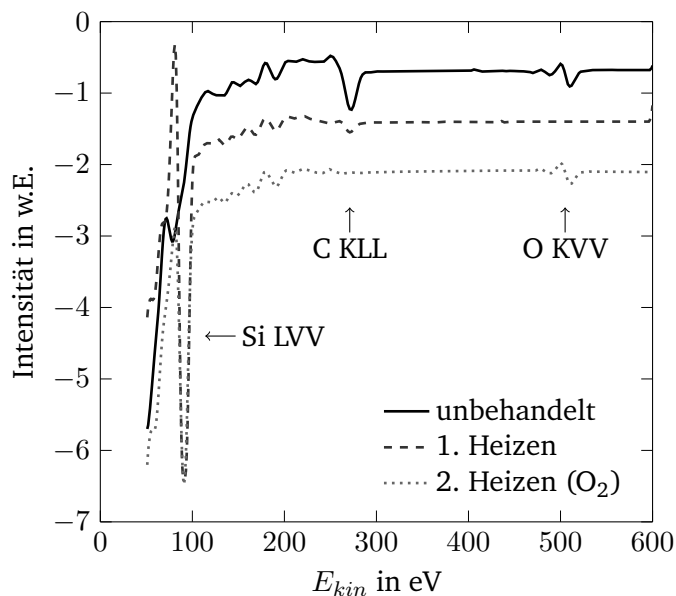


Abbildung 3.3: (links) Augerelektronenspektrum bei 3 keV Anregungsenergie des Silizium Substrates im Verlauf der Präparation. (rechts) LEED-Pattern einer Si(111)(2x1)-Rekonstruktion nach Entfernen der nativen Oxidschicht (1. Heizen) bei 135 eV.

Die Charakterisierung mittels XPS ergab ein  $\text{SiO}_x$ -Substrat, welches mit weniger als 5 % einer Monolage Kohlenstoff verunreinigt ist. In Abbildung 3.4 sind die Si2p- und O1s-Linien dargestellt. Dabei ist das intensive Doppelsignal um 100 eV den  $2p_{3/2}$ - und  $2p_{1/2}$ -Linien des elementaren Siliziums zuzuordnen. Der breite Kurvenverlauf bei 104 eV entspricht der Si2p-Linie von  $\text{SiO}_2$ . Aufgrund einer intensiven Linienverbreiterung durch optische Phononen wird die typische Spin-Bahn-Kopplung des Oxids vollständig maskiert.<sup>104</sup> Oxide anderer Oxidationsstufen liegen zwischen diesen Signalen (101-103 eV) und sind im

Spektrum nicht zu erkennen.<sup>105</sup> Zur Bestimmung der relativen Anteile der Oxide wurden Voigt-Profile an das experimentelle Spektrum angefügt. Diese stellen durch eine Kombination der Kurvenverläufe von Gauß- und Lorentzkurven eine geeignete Kurvenform für das Anpassen von Photoelektronenspektren dar.<sup>106</sup> Zuvor wurde ein Shirley-Hintergrundabzug angewandt.<sup>107</sup> Die Ergebnisse der Kurvenanpassung bestätigen, dass die präparierte Oberfläche aus siliziumgeträgertem Siliziumdioxid ( $x_{XPS} = 2$ ) besteht. Die Schichtdicke  $d$  des Siliziumdioxids wird unter Annahme eines Mehrschichtsystems nach Seah et al. anhand des Flächenverhältnisses  $R$  der Einzelkomponenten ermittelt.<sup>105</sup>

$$d = \lambda \cos\theta \ln \left( 1 + \frac{R}{R_0} \right). \quad (3.2)$$

Dabei wird die mittlere freie Weglänge  $\lambda = 34,5 \text{ \AA}$  von Si2p-Elektronen in Siliziumdioxid,<sup>105</sup> der Austrittswinkel der Photoelektronen relativ zur Oberflächennormalen  $\theta$ , als auch das Flächenverhältnis  $R_0 = 0,93$  eines reinen SiO<sub>2</sub>-Festkörpers verwendet. Auf diese Weise ergibt sich eine Oxidschichtdicke von  $d = 7,2 \pm 1,0 \text{ \AA}$ , sodass eine dünne, siliziumgeträgerte Siliziumdioxidschicht mit vernachlässigbaren Anteilen substöchiometrischer Siliziumoxide präpariert wurde. Eine detaillierte Beschreibung der Präparation von dünnen Siliziumschichten ist in der Dissertation von Torben Schmidt nachzulesen.<sup>108</sup>

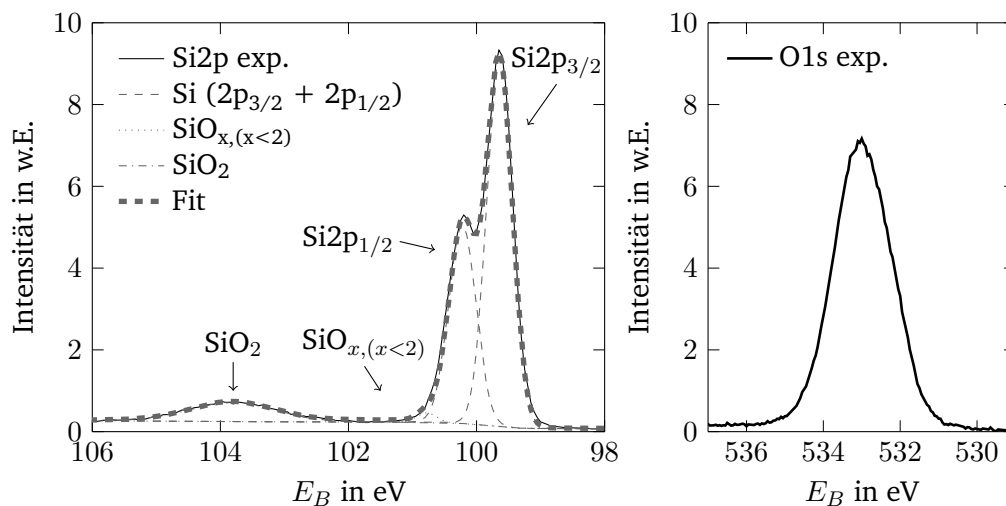


Abbildung 3.4: XPS-Spektren der Si2p- und O1s-Linie des Siliziumoxids nach erfolgter Präparation. An die Si2p-Linie wurden Voigt-Profile angefügt, um den Anteil an Siliziumspezies der einzelnen Oxidationsstufen zu bestimmen.

---

### 3.4 Titandioxid

---

Als Grundsubstrat für die Erstellung einer dünnen Titandioxidschicht wurde ein 10 mm x 10 mm x 0,5 mm Titanblech der Firma *HMW Hauner GmbH & Co. KG* mit einer Reinheit von 99,995 % verwendet. Die mittlere Rauigkeit des vorliegenden Blechs wurde mittels Rasterkraftmikroskopie auf 1-2 nm bestimmt. Der Rauigkeitsfaktor als Quotient der realen Oberfläche zur geometrischen Oberfläche beträgt  $1,04 \pm 0,02$ . Das Vorgehen bis zur in-situ Reinigung entspricht dem Prozedere für Kupfer(100) in Kapitel 3.1.

Tabelle 3.4: Präparationsvorschrift für Titandioxid.

Arbeitsschritt	Parameter	Dauer
Heizen 1	800 °C bei Basisdruck	10 min
Abkühlen 1	2 Ks <sup>-1</sup> bis auf 500 °C bei Basisdruck	/
Heizen 2	500 °C in 10 <sup>-5</sup> mbar O <sub>2</sub>	20 min
Heizen 3	505 °C bei Basisdruck	1 min
Abkühlen 2	2 Ks <sup>-1</sup> bis auf 430 °C bei Basisdruck, dort halten	1 min

Um reproduzierbare Titan(di)oxidschichten herzustellen, muss die native Oxidschicht<sup>109</sup> zunächst entfernt werden, sodass auf einer sauberen Titanoberfläche eine erneute Oxidation stattfinden kann. In Abbildung 3.5 ist die O-KVV-Linie des nativen Oxids im Augerelektronenspektrum des unbehandelten Titanblechs bei ca. 510 eV zu erkennen. Des Weiteren ist eine deutliche Verunreinigung mit Kohlenstoff vorhanden. Durch Erhitzen der Probe für zehn Minuten auf 800 °C wird die native Oxidschicht vollständig entfernt und die Augerlinien des Titans bei 386 eV und 423 eV dominieren das Spektrum.<sup>110</sup> Der Anteil des Kohlenstoffs wird hierbei ebenfalls auf ein Achtel der ursprünglichen Verunreinigung in Relation zu Titan reduziert. Die Oxidation der Oberfläche erfolgt durch Vorlegen von 10<sup>-5</sup> mbar Sauerstoff bei 500 °C für 20 min. Um molekularem Sauerstoff die Desorption von der Oberfläche zu ermöglichen, wird im Anschluss bei 5·10<sup>-9</sup> mbar die Temperatur für 1 min leicht auf 505 °C erhöht. Das Abkühlen der Probe erfolgt mit einer Rate von 2 Ks<sup>-1</sup> bis auf 430 °C. Im Augerelektronenspektrum sind intensive Signale der Titan- und Sauerstofflinien zu erkennen. Verunreinigungen durch andere Elemente sind nicht vorhanden. Die stöchiometrische Zusammensetzung der erhaltenen TiO<sub>x</sub>-Oberfläche wird nach Gleichung 3.1 analog zum Verfahren bei SiO<sub>x</sub> berechnet. Für die O-KVV-Linie wurde ein Sensitivitätsfaktor von  $S_O = 0,302$  und für die Ti-LMV-Linie ein Sensitivitätsfaktor von  $S_{Ti} = 0,33$  verwendet.<sup>99</sup> Es ergibt sich ein Wert von  $x = 1,95 \pm 0,1$  und somit liegt annähernd stöchiometrisches Titandioxid vor.

Die Charakterisierung durch Photoelektronenspektroskopie bestätigt die Reinheit des



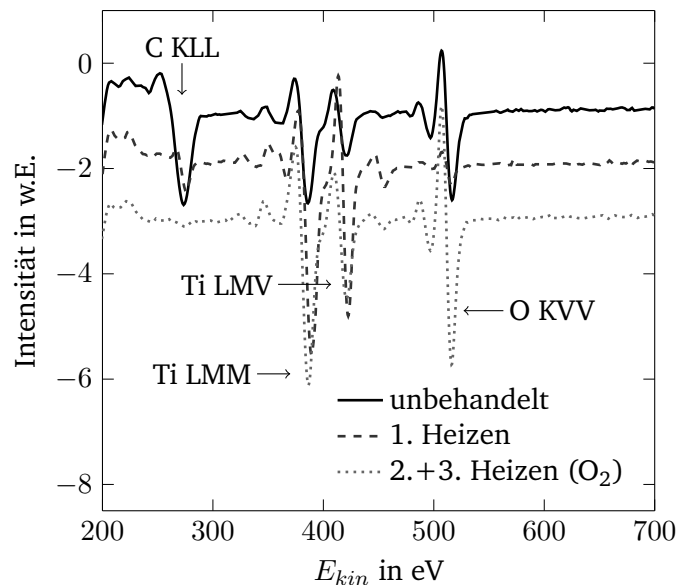


Abbildung 3.5: Augerelektronenspektrum bei 3 keV Anregungsenergie des Titandioxid Substrates im Verlauf der Präparation.

Oxids und bietet zugleich einen tieferen Einblick in dessen genaue Zusammensetzung. Dabei ist in Abbildung 3.6 im Verlauf der Ti2p-Linie zu erkennen, dass neben der erwarteten Oxidationsstufe +4 des Titans bei 465,0 eV und 459,4 eV auch Spezies mit Oxidationsstufe +3 bei 462,7 eV und 457,5 eV im Spektrum vorliegen.<sup>111,112</sup> Die Linien bei höheren Bindungsenergien entsprechen den Ti2p<sub>1/2</sub>-Anteilen der Spin-Bahn aufgespaltenen Ti2p-Linien. Die Ti2p<sub>3/2</sub>-Linien besitzen ihre Intensitätsmaxima bei den jeweils niedrigeren Bindungsenergien. Zur Bestimmung der relativen Anteile der Oxide wurden vier Voigt-Profile an das experimentelle Spektrum angefitet.<sup>106</sup> Die Werte der Flächenverhältnisse von Ti2p<sub>3/2</sub> zu Ti2p<sub>1/2</sub> der einzelnen Komponenten wurden zwischen 1,8 und 2,5 fixiert. Die Abweichung vom theoretischen Wert von 2 erlaubt den Ausgleich von Ungenauigkeiten beim Hintergrundabzug. Es wurde ein Shirley-Hintergrundabzug angewandt.<sup>107</sup>

Der Anteil Ti<sup>4+</sup> / Ti<sup>3+</sup> beträgt 88 % / 12 % ( $x = 1,94$ ), sodass der maßgebliche Anteil aus TiO<sub>2</sub> besteht. Aufgrund der höheren kinetischen Energie der Ti2p-Elektronen (1027 eV) im Vergleich zu den Ti-LMV-Augerelektronen (422 eV) besitzen erstere eine längere inelastische freie Weglänge.<sup>113</sup> Die Messung von Photoelektronenspektren erlaubt somit auch Informationen aus tieferen Schichten zu erhalten. Die beiden Messungen fungieren demnach ergänzend und bestätigen gepaart mit winkelabhängigen XPS-Messungen

die Literatur,<sup>114</sup> wonach bei der Oxidation von Titan ein Oxid-Schichtsystem entsteht. Direkt an der Oberfläche befindet sich  $\text{TiO}_2$ , während darunter das hier gefundene  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  vorherrscht. Niedrigere Oxidationsstufen konnten nicht detektiert werden. Die Dicke der Titandioxidschicht anhand der XPS-Messungen<sup>111</sup> beträgt ca. 48 Å. Neben der Ti2p-Linie ist in Abbildung 3.6 auch die O1s-Linie abgebildet. Diese entspricht dem Verlauf einer einzelnen vorliegenden  $\text{O}^{2-}$ -Spezies, wie es für Metalloxide typisch ist. Weitere Sauerstoffspezies, wie OH oder  $\text{H}_2\text{O}$ , wären erst oberhalb von 532 eV sichtbar und liegen nicht vor.<sup>111</sup>

Aufgrund der Verwendung eines polykristallinen Titanblechs als Grundsubstrat ist zu keinem Zeitpunkt der Substratpräparation eine einkristalline Oberfläche vorhanden. Es kommt nur zu diffuser Rückstreuung und es wird kein LEED-Beugungsbild mit gerichteten Reflexen erhalten.

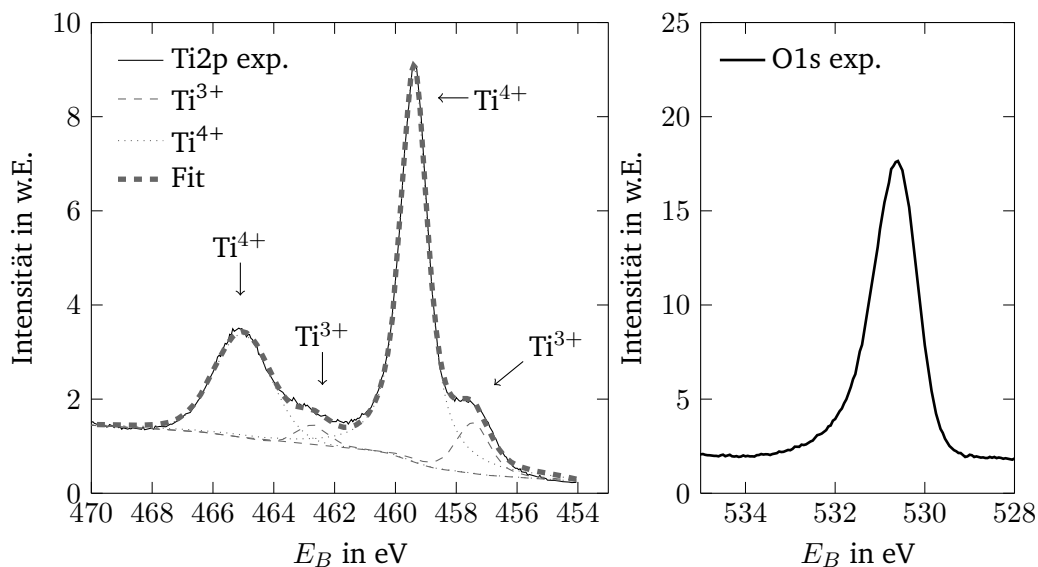


Abbildung 3.6: XPS-Spektren der Ti2p- und O1s-Linie des Titanoxids nach erfolgter Präparation. An die Ti2p Linie wurden Voigt-Profile angefitet, um den Anteil an Titanspezies der Oxidationsstufen +3 und +4 zu bestimmen. Niedrigere Oxidationsstufen des Titans sind nicht nachweisbar.

---

### 3.5 Deposition von Nanopartikeln

---

Die Abscheidung von Pt-Clustern auf die Grundsubstrate erfolgt durch den in Kapitel 2.3 beschriebenen Aufbau zur Clustererzeugung, Massenfilterung und Deposition. Hierfür werden zunächst sämtliche Hochvakuumumpfen mit ihren Rezipienten durch Öffnen der Schiebeventile verbunden, sodass Basisdrücke von  $<10^{-8}$  mbar erreicht werden. Nachdem mit der Kühlung des Aggregationsrohres mit flüssigem Stickstoff begonnen wurde, wird das System während des Abkühlvorgangs für ca. 60 min mit je 3-5 sccm Helium und Argon gespült, um etwaige verbliebene Verunreinigungen zu entfernen. Der Sputterkopf wird dabei durch eine Wasserkühlung auf konstanter Temperatur gehalten.

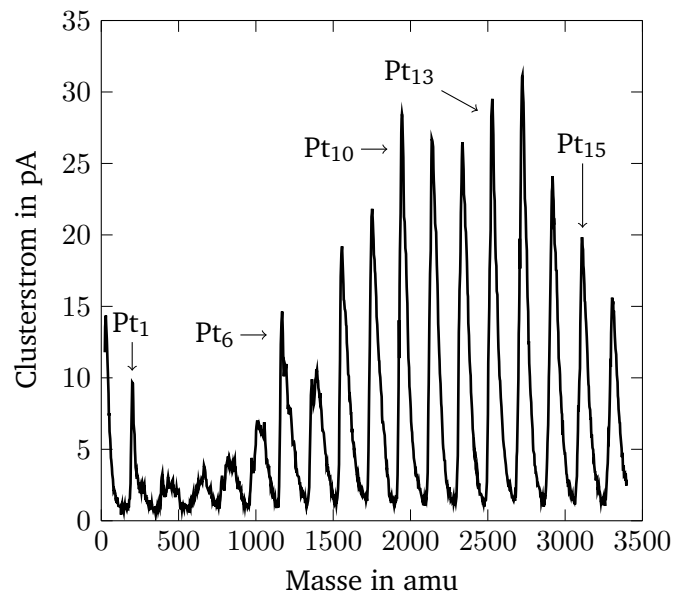


Abbildung 3.7: Für die nachfolgende Deposition von Pt<sub>13</sub> auf TiO<sub>2</sub> optimiertes Massenspektrum von Platin-Clustern. Die Auflösung des Quadrupolmassenfilters betrug 5,8 von 10 Skalenteilen.

Nach erfolgter Abkühlung kann mit dem eigentlichen Sputterprozess zur Clustererzeugung begonnen werden. Die Betriebsparameter (Gasflüsse, Sputterleistung, Aggregationslänge, Ausrichtung, Potentiale des Strahlengangs) werden auf maximale Intensität der gewünschten Clustergröße optimiert. Die Clustergröße wird anhand eines Massenspektrums identifiziert und selektiert. Ein solches Massenspektrum ist in Abbildung 3.7 gezeigt.

Ausgehend hiervon kann beispielsweise eine Masse von 2536 amu für den Pt<sub>13</sub>-Cluster selektiert und auf eine Probenoberfläche umgelenkt werden. Um einen möglichst hohen Teilchenstrom zu erreichen, wird die Auflösung des Massenfilters soweit reduziert, dass benachbarte Clustergrößen gerade vollständig herausgefiltert werden. Zur Überprüfung der Auflösungsbereiche kommt ein Flugzeitmassenspektrometer zum Einsatz, welches mit dem Quadrupolmassenfilter in Serie geschaltet ist. Eine homogene Bedeckung der Probe mit Clustern wird durch eine in-situ Messung des Strahlprofils sichergestellt. Ist das vorliegende Profil nicht homogen genug, so kann durch Variation der elektrischen Potentiale, maßgeblich an den Linsen hinter dem Quadrupol und am Ausgang des Quadrupolionendeflektors, eine systematische Optimierung durchgeführt werden. Diese geht jedoch zumeist mit einem Verlust von bis zu 50 % Signalintensität im Vergleich zu Einstellungen mit maximalem Clusterstrom einher.

Die Gesamtmenge an deponierten Clustern wurde für alle Proben anhand des auftretenden Ionenstroms konstant auf 10<sup>14</sup> Atome/cm<sup>2</sup> (ca. 7 % einer reinen Pt-Monolage)<sup>115</sup> eingestellt. Die Werte der Bedeckungen wurden mittels XPS bestätigt. Ein Parametersatz zur erfolgreichen Deposition von Pt<sub>13</sub> auf TiO<sub>2</sub> ist beispielhaft in Tabelle 3.5 zu finden. Auf diese Art und Weise wurden erfolgreich Pt<sub>n</sub>-Cluster mit n = 1, 2, 6, 8, 9, 10, 13, 19 und 29 auf SiO<sub>2</sub> und TiO<sub>2</sub> deponiert. Die dazugehörigen Parameter sind im Anhang gelistet.

Tabelle 3.5: Parameter zur Clusterdeposition von Pt<sub>13</sub> auf TiO<sub>2</sub>.

Parameter	Wert	Parameter	Wert
Aggregationslänge	5,65 cm	U <sub>Linse-4</sub>	-320 V
Ar-Fluss	162 sccm	U <sub>QID-E-Platte</sub>	-350 V
He-Fluss	33 sccm	U <sub>QID-E-Linse</sub>	-350 V
Sputterleistung	16 W	U <sub>QID-C1</sub>	-490 V
T <sub>Aggregationsrohr</sub>	-185 °C	U <sub>QID-S1</sub>	-1500 V
U <sub>Blende</sub>	0 V	U <sub>QID-C2</sub>	0 V
U <sub>Linse-1</sub>	0,5 V	U <sub>QID-S2</sub>	70 V
U <sub>Skimmer</sub>	0 V	U <sub>QID-Gehäuse</sub>	-910 V
U <sub>QP-Eingangslinse</sub>	-50 V	U <sub>QID-A-Linse</sub>	-2000 V
U <sub>QP-Pre- und Postfilter</sub>	-319 V	U <sub>QID-A-Platte</sub>	-1950 V
U <sub>QP-Float</sub>	-156 V	Probenabstand zum QID	4,5 cm
U <sub>QP-Ausgangslinse</sub>	-1750 V	Clustermasse	2536 amu
U <sub>Linse-2</sub>	-308 V	Depositionsdauer	53 min
U <sub>Linse-3</sub>	-50 V	mittlerer Clusterstrom	510 pA

---

Neben den durch Magnetronspütern hergestellten kleinen Platinclustern wurden als weiteres Referenzsystem (Bindeglied zum Festkörper) ebenfalls große Nanopartikel auf  $\text{TiO}_2$  abgeschieden. Zur galvanischen Abscheidung von Pt-Nanopartikeln mit einem Durchmesser von  $\sim 230$  nm ( $Pt_{\text{nano}}$ ) wurde eine 2 mM Lösung Kaliumtetrachloroplatinat(II) ( $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ , 99% der Firma *Carbolution Chemicals*) in 0,5 M Schwefelsäure (Analyseereinheit der Firma *Carl Roth*) als Elektrolyt verwendet. Als Substrat diente nach der in Kapitel 3.4 beschriebenen Prozedur gereinigtes Titan mit nativer Oxidschicht. Die eigentliche Abscheidung wurde bei einer Stromdichte von  $-0,5$  A  $\text{cm}^{-2}$  für zwei Minuten im beschriebenen Aufbau zur elektrochemischen Charakterisierung (Kapitel 2.6) durchgeführt. Um Elektrolyte und andere Rückstände zu entfernen, wurde die Oberfläche mit Wasser (Millipore, Milli-Q Reagent-Grade Water System der Firma *Merck*) vorsichtig gespült. Anschließend wurden alle präparierten Proben in einem Stickstoffstrom getrocknet und sofort in eine Ultrahochvakuumkammer eingeschleust.

Bei den deponierten Proben ist eine homogene Bedeckung notwendig. Zur Verifizierung der Homogenität wurden ergänzend TEM-Aufnahmen in Kooperation mit der Gruppe von Herrn Prof. Dr. Christian Jooß in Göttingen an einem Forschungsgerät aufgenommen. Alle Übersichtsbilder wurden im Sekundärelektronenmodus bei einem Potential von 10 kV an

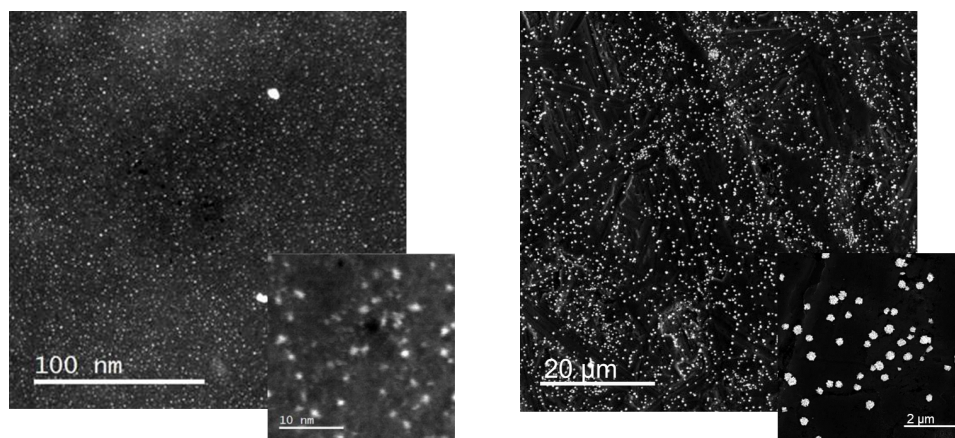


Abbildung 3.8: TEM-Aufnahmen von unterschiedlich deponierten Platinpartikeln. Es ist jeweils ein Übersichtsbild und ein vergrößerter Ausschnitt zu sehen. (links) Magnetrongesputterte  $\text{Pt}_{16}$ -Cluster mit einem Durchmesser von  $0,9 \pm 0,3$  nm. (rechts) Elektrochemisch deponierte Pt-Nanopartikel mit einem mittleren Durchmesser von  $232 \pm 90$  nm.

---

---

einem Everhart-Thornley Detektor und mittels eines Immersions-Detektors (engl.: through the lens detector) für vergrößerte Bilder erstellt. Die Deposition der Partikel erfolgte direkt auf speziellen kohlenstoffbasierten TEM-Gittern.

Auf den in Abbildung 3.8 gezeigten Aufnahmen ist das Vorhandensein homogener Bedeckungen gut sichtbar. Auf der links gezeigten Aufnahme wurden Pt<sub>16</sub>-Cluster deponiert, während rechts die galvanisch abgeschiedenen Nanopartikel gezeigt sind. Der stärkere Kontrast im Falle der Nanopartikel kommt durch den deutlicheren Größenunterschied im Vergleich zu den Pt<sub>16</sub>-Clustern zustande. Zur Bestimmung der Größenverteilung wird ein gleitender mittlerer Hintergrund ermittelt und subtrahiert. Im Anschluss erfolgt eine Konvertierung des Graustufenbildes in ein binäres Format. Dies erlaubt eine einfachere Identifikation und Analyse einzelner Teilchen. Um eine statistisch relevante Menge an Partikeln zur Bestimmung der Größe und Bedeckung zu erhalten, wurden pro Probe zwei unterschiedliche Bildausschnitte untersucht. Die Übersichtsbilder dienen zur Bestimmung der Gesamtbedeckung und die Ausschnitte mit stärkerer Vergrößerung zur Bestimmung der Größenverteilung anhand der Vermessung einzelner Partikel. Für die deponierten Pt<sub>16</sub>-Cluster stimmt die erhaltene atomare Bedeckung mit der aus der Ionenstrommessung während der Abscheidung erhaltenen Bedeckung innerhalb von 20-40 % überein. Während die Pt<sub>16</sub>-Cluster einen Durchmesser von 0,9±0,3 nm aufweisen, ergibt sich bei der Größenbestimmung für die Nanopartikel ein durchschnittlichen Durchmesser von 232±90 nm. Weitere TEM-Aufnahmen der Nanopartikel machen zudem deutlich, dass die Nanopartikel in Form von Halbkugeln vorliegen (siehe Dissertation von Thorsten Cottre<sup>116</sup>). Zur Abschätzung der Atomanzahl in den Nanopartikeln kann die Näherung für sphärische Cluster (engl: spherical cluster approximation, kurz: SCA) angewandt werden:<sup>117</sup>

$$R = r_0 \cdot N^{1/3}. \quad (3.3)$$

Dabei entspricht  $R$  dem Radius des Nanopartikels,  $r_0$  dem Wigner-Seitz-Radius und  $N$  der Anzahl an Atomen im Nanopartikel. Für die untersuchten Halbkugeln an elektrodeponierten Nanopartikeln ergibt sich mit einem Wigner-Seitz-Radius für Platin von 153 pm eine durchschnittliche Anzahl von ca.  $3 \cdot 10^8$  Atomen pro Nanopartikel. Dieses Modell erlaubt für große Partikel ( $N > 1000$ ) eine Abschätzung des Anteils an Oberflächenatomen  $F_O$  in Relation zur Gesamtatomanzahl:<sup>117</sup>

$$F_O = 4 \cdot N^{-1/3}. \quad (3.4)$$

Die bestimmte Anzahl der Pt-Atome auf der Oberfläche beträgt 0,6 % der Gesamtatomzahl pro Nanopartikel, sodass nur ein geringer Anteil der Atome an etwaigen katalytischen Prozessen auf der Oberfläche beteiligt sein kann.

---

## 4 Ergebnisse

---

### 4.1 Temperatur-programmierte Desorption

---

#### 4.1.1 Einfluss des Probenanpressdrucks und Kalibrierung

Für Messungen von TPD-Spektren ist es notwendig, die vorliegende Oberflächentemperatur möglichst genau zu kennen. Wie in Kapitel 2.4 beschrieben, besteht das Heiz- und Kühlsystem aus einem zentralen Kupferstück, an welches Probenträger inkl. der eigentlichen Proben unter Verwendung von Druckfedern angedrückt werden. Dabei sind die 10 mm x 10 mm großen quadratischen Proben selbst wiederum durch Schrauben auf den Probenträgern fixiert. Dieser Aufbau bedingt das Vorliegen von Festkörper-Festkörper-Kontakten, welche als thermische Widerstände den Abkühl- und Aufheizprozess maßgeblich definieren. Im Folgenden soll daher zunächst die Abhängigkeit des thermischen Kontakts zwischen Probe und Kupferstück vom Anpressdruck diskutiert werden. Allgemein lässt sich der Wärmefluss  $Q$  zwischen zwei Grenzflächen als Summe einzelner Beiträge  $Q = Q_G + Q_K + Q_S$  beschreiben. Zur Vereinfachung wird angenommen, dass der Anteil durch Konvektion  $Q_K$  aufgrund des Arbeitens im Vakuum und der Strahlungsanteil  $Q_S$  aufgrund seiner geringen Bedeutung bei niedrigen Temperaturdifferenzen entfällt. Für den resultierenden Wärmefluss zwischen den Grenzflächen durch direkten Kontakt gilt:

$$Q_G = h_g A \Delta T. \quad (4.1)$$

Dabei entspricht  $h_g$  der thermischen Leitfähigkeit des Grenzflächenkontakts,  $A$  der zu betrachtenden Fläche und  $\Delta T$  dem Temperaturunterschied der beiden Materialien. Die thermische Leitfähigkeit  $h_g$  zwischen zwei Festkörpern unterschiedlicher Materialien (E-Modul  $E$ , Rauigkeit  $\delta$ , Leitfähigkeit an der Kontaktfläche  $\lambda$ , Dicke der Kontaktschicht  $L$ ) hängt vom Anpressdruck  $P$  ab:<sup>118</sup>

$$h_g = \left( \frac{1}{\frac{\delta_1 + L_1}{\lambda_1} + \frac{\delta_2 + L_2}{\lambda_2}} \right) \left( 1,76 \sqrt[3]{\frac{\pi P}{16} \left( \frac{1}{E_1} + \frac{1}{E_2} \right)} \right)^2 = K_g P^{2/3}. \quad (4.2)$$

---

---

Dies ermöglicht es, die thermische Leitfähigkeit in Abhängigkeit des Anpressdrucks ( $\propto P^{2/3}$ ) auszudrücken. Ausgehend vom resultierenden Wärmefluss wird die Temperaturänderung  $T(t)$  eines Materials unter Berücksichtigung der Masse  $m$  und der spezifischen Wärmekapazität  $c$  einer Probe nach einem Zeitschritt  $\Delta t$  berechnet:

$$T(t + \Delta t) = T(t) + \frac{Q_G}{m \cdot c}. \quad (4.3)$$

Um eine Vorhersage der Probentemperatur bei vorgegebenem Temperaturverlauf des Kupferstücks treffen zu können, sind nun alle Parameter bis auf den Anpressdruck der Probe auf den Probenträger vorhanden. Für eine Schraube des nominellen Durchmessers  $d$ , lässt sich die resultierende Kraft  $F_{lin}$  auf das darunter liegende Werkstück bei Nutzung des Anzugmomentes  $M$  wie folgt ermitteln:<sup>119</sup>

$$F_{lin} = \frac{M}{K \cdot d}. \quad (4.4)$$

Für den Drehmomentkoeffizienten  $K$  wurde der allgemein akzeptierte Wert von 0,2 verwendet,<sup>120</sup> sodass sich für zwei M2-Schrauben mit je 10 Ncm Anzugmoment eine Anpresskraft von 500 N ergibt. Dieser Wert ist viel größer, als die Anpresskraft zwischen Probenträger und Kupferstück aufgrund der Nutzung von Druckfedern ( $< 15$  N). Demnach ist zu erwarten, dass das Temperaturgefälle zwischen Probenträger und Kupferstück deutlich größer ist, als das zwischen Probenträger und Probe.

In Abbildung 4.1 sind mit dem obigen Vorgehen simulierte Temperaturverläufe im Vergleich zu experimentellen Daten dargestellt. Hierbei wird zunächst eine für 300 s konstante Temperatur des Kupferstücks von  $-190$  °C eingestellt, bevor dieses mit einer Heizrate von  $1 \text{ K s}^{-1}$  bis auf  $550$  °C verändert wird. Probe und Probenträger werden zu Beginn des Experimentes mit einer Starttemperatur von  $33$  °C im Kupferstück positioniert und durch zwei verschiedene Druckfedersysteme mit resultierenden Gesamtkräften von  $14,85$  N (5 Federn mit Gesamtlänge je  $5$  mm, Anpressdruck von je  $2,97$  N bei einer Länge von  $3,6$  mm, Firma *Febrotec*) und  $3,8$  N (2 Federn mit Gesamtlänge je  $5$  mm, Anpressdruck von je  $1,9$  N bei einer Länge von  $2,5$  mm, Firma *Febrotec*) an das Kupferstück gepresst. Die Proportionalitätskonstante  $K_g$  wurde dabei so gewählt, dass sie den Kurvenverlauf bei  $3,8$  N gut wiedergibt. Die resultierende thermische Leitfähigkeit bei diesem Anpressdruck liegt mit  $21,9 \text{ Wcm}^{-2}\text{K}^{-1}$  in einem typischen Bereich für kupferbasierte Systeme.<sup>121</sup> Zunächst kommt es zum Abkühlen der Proben, wobei die Probe mit höherer Federkraft nach  $300$  s mit  $-187$  °C bereits nah an der Minimaltemperatur des Kupferstücks von  $-190$  °C angelangt ist, während im Experiment mit den schwächeren Federn lediglich eine Temperatur von  $-155$  °C erreicht wurde. Die benötigte schnelle Abkühlung zur Minimierung



von unerwünschten Adsorbaten auf der Oberfläche ist damit nicht möglich. Auch beim Aufheizen in einem TPD-Experiment ist zu erkennen, dass der Temperaturunterschied zwischen Probe und Kupferstück bei Nutzung der stärkeren Federn mit 80 °C anstatt von 155 °C deutlich kleiner ausfällt. Die theoretischen Vorhersagen beider Federsysteme geben die experimentellen Verläufe sehr gut wieder. Dennoch werden für große Zeiten die Temperaturen gegenüber den experimentell gemessenen leicht überschätzt. Dies ist in der Vernachlässigung von weiteren Wärmetransportmechanismen, wie der Wärmestrahlung, zu begründen. Bei erhöhten Zeiten bzw. Temperaturen kommt es zu einer Vergrößerung der Wärmeabstrahlung an die Umgebung nach dem Stefan-Boltzmann-Gesetz<sup>122</sup> und somit zu einer Temperaturabsenkung. Insgesamt eignet sich die Methodik gut zur Vorhersage der Temperaturverläufe in Abhängigkeit des Anpressdrucks. Die weiteren Experimente wurden bei einer Federkraft von 14,85 N durchgeführt.

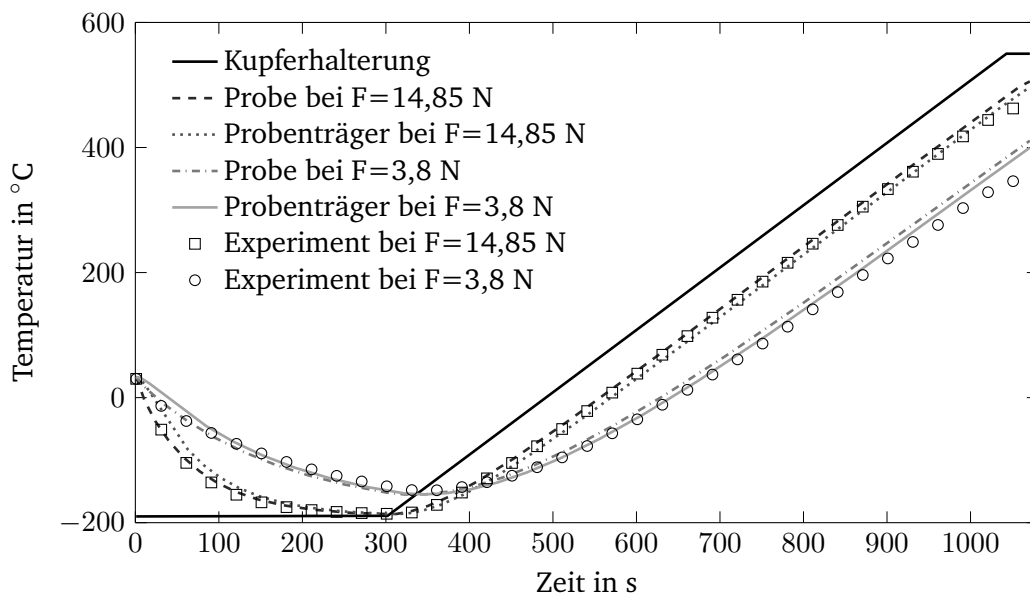


Abbildung 4.1: Theoretische Modellierung (Linien) des Temperaturverlaufs im Rahmen eines TPD-Experimentes für zwei verschiedene Federkräfte zum Andrücken eines Probenträgers gegen die Kupferhalterung. Die diskreten Datenpunkte stellen experimentelle Daten dar.

Eine weitere Erhöhung der Anpresskraft auf beispielsweise 100 N würde zu einer weiteren Reduktion der Abkühldauer auf unter 2 min führen. Die mittlere Temperaturdifferenz entspräche während des Aufheizprozesses anstelle von 80 °C lediglich 32 °C, sodass

---

---

die Oberflächentemperatur dem angestrebten Temperaturverlauf des Kupferstücks noch besser folgen würde. Da jedoch zu jedem Zeitpunkt eine Wiederentnahme der Probe möglich sein muss, stellt eine Federkraft von knapp 15 N das derzeit realisierbare Maximum dar.

Für die Kalibrierung der Oberflächentemperatur gegen die Temperatur am Kupferhalter wurden die Federn mit einer Gesamtfederkraft von 14,85 N verwendet, da nur so in kurzer Zeit eine tiefkalte Probenoberfläche realisiert werden kann. Der Aufbau ermöglicht es, dass regelmäßig vor dem Beginn einer Messreihe eine Temperaturkalibrierung ohne Belüftung des Rezipienten durchgeführt werden konnte. In Abbildung 4.2 sind neun Kalibrierkurven bei einer Heizrate von  $1 \text{ Ks}^{-1}$  zwischen  $-190 \text{ °C}$  und  $550 \text{ °C}$  dargestellt. Dabei ist zu erkennen, dass zunächst nur eine langsame Änderung der Proben temperatur eintritt. Ab einer Temperatur des Kupferhalters von ca.  $-100 \text{ °C}$  steigt die Proben temperatur annähernd linear an. Es entsteht ein nach Abbildung 4.1 zu erwartender Temperaturoffset zwischen den beiden Temperaturmessstellen.

Da die Proben vermehrt aus der Kupferhalterung entnommen und wieder eingeführt werden, ist die Realisierung eines reproduzierbaren thermischen Kontaktes zwischen der Probe und der Kupferhalterung von entscheidender Bedeutung. Anhand des rechten Kurvenverlaufs in Abbildung 4.2 ist zu erkennen, dass die Standardabweichung zunächst ansteigt und nach einem Maximum wieder absinkt. Dieses Verhalten ist auf leichte Variation des thermischen Kontaktes zwischen Probe und Kupferhalterung zurückzuführen. Bei einem besseren thermischen Kontakt wird die Probe zunächst schneller abgekühlt, bevor sie sich im Vergleich zu einem schlechteren thermischen Kontakt beschleunigt wieder aufheizt (siehe ebenfalls Abbildung 4.1). Auf diese Weise entsteht ein Punkt niedrigster Ungenauigkeit von  $\Delta T \approx 2 \text{ °C}$  bei einer Proben temperatur von  $-135 \text{ °C}$ . Die Standardabweichung der Proben temperatur geht jedoch auch am Punkt höchster Ungenauigkeit bei  $90\text{-}150 \text{ °C}$  nicht über  $10 \text{ °C}$  hinaus. Dies entspräche bei einem Desorptionssignal 1. Ordnung, einer Heizrate von  $\beta = 1 \text{ Ks}^{-1}$  und einem typischen Frequenzfaktor von  $\nu = 10^{13} \text{ s}^{-1}$  einem maximalen Fehler der Desorptionsenergie von  $\Delta E_{des} = 2,5 \text{ kJmol}^{-1}$ .

#### 4.1.2 Einfluss des Proben-Apertur-Abstandes

Bei der Messung eines TPD-Spektrums wird eine  $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$  Probenoberfläche vor einer runden Apertur mit  $6 \text{ mm}$  Durchmesser positioniert. Die Apertur dient zur Abschirmung des Restgasanalysators vor Hintergrundgasen, sodass der maßgebliche Anteil detektierter Teilchen von der Probenoberfläche stammt. Eine Verfälschung der TPD-Spektren durch Hintergrundgas soll somit unterdrückt werden. Der Proben-Apertur-Abstand  $d$  ist hierbei

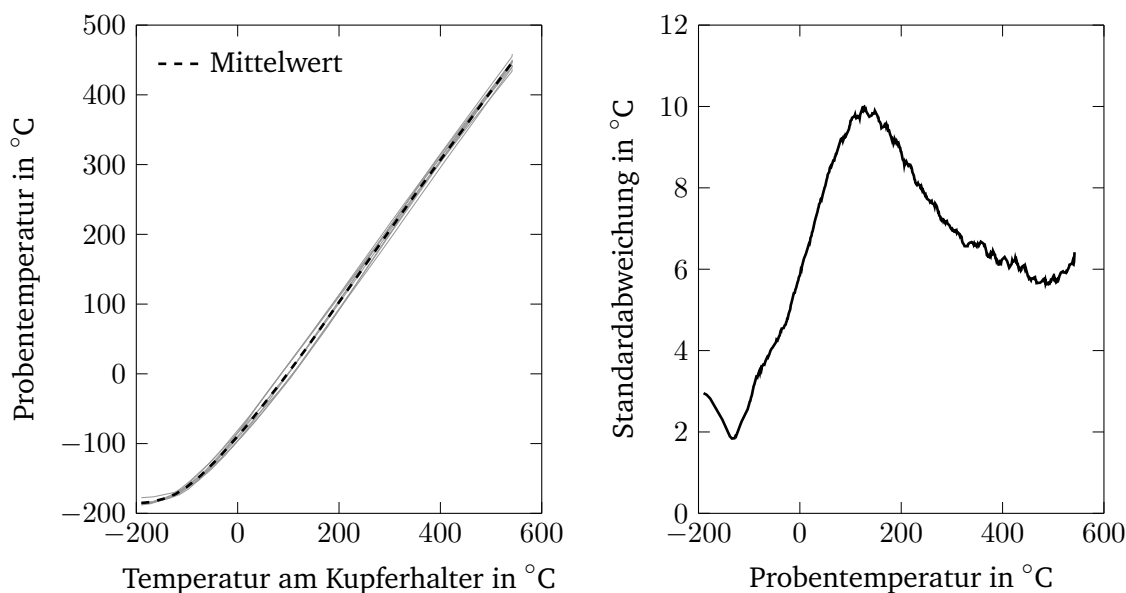


Abbildung 4.2: (links) Überlagerung von neun Kalibrierkurven der Proben- und Kupferhalter-Temperatur gegen die Temperatur am Kupferhalter bei einer Heizrate von  $1 \text{ K s}^{-1}$  von  $-190 \text{ °C}$  bis  $550 \text{ °C}$ . (rechts) Resultierende Standardabweichung der Proben- und Kupferhalter-Temperatur anhand der neun Kalibrierkurven. Die Daten wurden bei einer Federkraft von  $14,85 \text{ N}$  aufgenommen.

von entscheidender Bedeutung. Der apparative Aufbau ermöglicht eine Einstellung von  $d$  im Bereich zwischen  $0,2 \text{ mm}$  und  $15 \text{ mm}$ . Im Folgenden wird ein Vergleich zwischen Monte-Carlo Simulationen und experimentellen Ergebnissen vorgestellt, um den Einfluss des Proben-Apertur-Abstandes genauer verstehen zu können.

Für die Simulationen wurde das Programm *Molflow+* verwendet, welches Druck- und Trajektorienberechnungen komplexer Anlagen unter UHV-Bedingungen ermöglicht.<sup>123</sup> Dabei muss die mittlere freie Weglänge  $\lambda$  der Gasmoleküle deutlich größer als die geometrische Ausdehnung des Rezipienten sein (molekulare Strömung). Die freie Bewegung der Teilchen bei hohen Knudsen-Zahlen  $Kn$  macht die Beschreibung der Gasdynamik durch Monte-Carlo Simulationen möglich. Für die vorliegenden TPD-Experimente im Druckbereich von lokal  $10^{-7} \text{ mbar}$  bis  $10^{-10} \text{ mbar}$  ist diese Bedingung sehr gut erfüllt.<sup>124</sup> Wird ein Teilchen von einer Oberfläche reflektiert oder desorbiert, so gilt nach Knudsen, dass seine Bewegungsrichtung nach einem Oberflächenkontakt unabhängig von der initialen Bewegungsrichtung ist. Die Wahrscheinlichkeit  $dP_i$  mit der ein Teilchen mit einem

Winkel  $\theta_i$  relativ zur Normalen  $n_i$  und innerhalb eines Winkelements  $d\omega$  von einem Flächenelement  $dA_i$  desorbiert, wird durch eine Kosinusabhängigkeit beschrieben:<sup>125</sup>

$$dP_i = \frac{d\omega}{\pi} \cos(\theta_i). \quad (4.5)$$

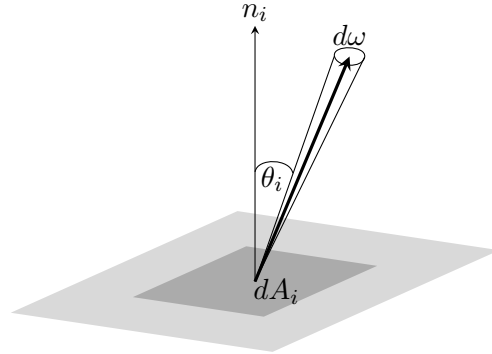


Abbildung 4.3: Darstellung des Kosinusetzes nach Knudsen, wobei  $d\omega$  den Winkelbereich angibt, in dem ein Teilchen unter dem Winkel  $\theta_i$  relativ zur Ebenenormalen  $n_i$  von einem Flächenelement  $dA_i$  desorbiert. Die Geschwindigkeitsverteilung ist dabei unabhängig vom Austrittswinkel.

Ausgehend von Gleichung 4.5 lässt sich die Gesamtwahrscheinlichkeit, mit der ein Molekül eine Fläche  $dA_j$  verlässt und danach auf eine andere Fläche  $dA_i$  trifft, wie folgt annähern:<sup>126</sup>

$$P_i = \sum_{j=1}^N \frac{\cos(\theta_i)\cos(\theta_j)}{\pi r^2} A_j P_j + J_i. \quad (4.6)$$

Dabei entspricht  $P_i$  der Anzahl an Molekülen auf dem  $i$ -ten Flächenelement mit einer Fläche  $A_i$ .  $J_i$  stellt den Teilchenfluss dar, welcher von der emittierenden Fläche ausgeht und  $r$  beschreibt den Abstand zwischen den Zentren der betrachteten Flächen. Somit kann ein Transmissionsgrad zwischen zwei Flächen werden. Für den vorliegenden Fall des TPD-Aufbaus werden ausgehend von einem Hintergrunddruck  $< 10^{-9}$  mbar Teilchen mit einer vorgegebenen Desorptionsrate von  $7 \cdot 10^{-8}$  mbar $\text{Ls}^{-1}$  von der Probenoberfläche desorbiert. Der Anteil der desorbierten Teilchen, welcher das Ende der Apertur direkt oberhalb der Probenfläche erreicht, wird in Abhängigkeit des Proben-Apertur-Abstandes ermittelt und ist in Abb. 2.10 aufgetragen. Da mit einem zunehmenden Abstand auch der Anteil an Hintergrundgasmolekülen zunimmt, wird die Transmission von der Probenoberfläche  $T_P$  auf die Summe aus ebendieser mit der Hintergrundtransmission  $T_H$  bezogen.

Die Ergebnisse der Simulationen sind in Abbildung 4.4 gezeigt. Der obere Graph verdeutlicht den Druckverlauf oberhalb der Probenoberfläche, welche sich bei  $z=0$  mm parallel

zur x-Achse befindet. Dabei ist zu erkennen, dass außerhalb der Apertur der Druck bis hin zum Basisdruck ( $10^{-10}$  mbar) abfällt. Innerhalb der Apertur kommt es aufgrund der Desorption zu einem deutlichen Druckanstieg um bis zu drei Größenordnungen. An den Randbereichen der Apertur (z.B.  $x = 2,5$  mm,  $z = 1$  mm) ist ebenfalls ein Bereich erhöhter Teilchendichte zu erkennen, da es dort vermehrt zur Rückstreuung von Molekülen an der Probenoberfläche und der Apertur kommt.

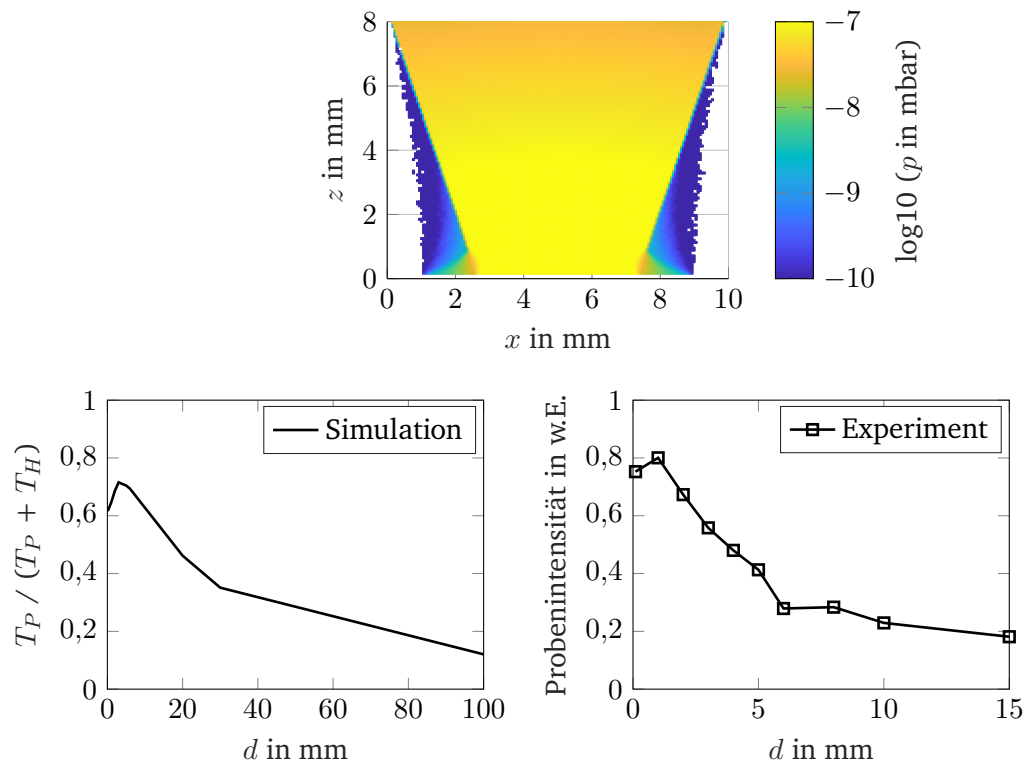


Abbildung 4.4: (oben) *Molflow+*-Simulation des Druckverlaufs im Querschnitt der QMF-Apertur mit 6 mm Durchmesser bei einem Abstand  $d = 1$  mm oberhalb einer Probenoberfläche (bei  $z = 0$  mm), von welcher Gasteilchen desorbieren. (unten links) Simulierte relative Transmission von Teilchen der Probe  $T_P$  im Verhältnis zur Gesamttransmission bestehend aus Gasteilchen der Probenoberfläche und des Hintergrunds  $T_H$  gegen den Proben-Apertur-Abstand  $d$ . (unten rechts) Experimentell ermittelte Probenintensität ohne Hintergrund bei Variation des Proben-Apertur-Abstands.

---

Der Verlauf der relativen Transmission im Vergleich zur Gesamttransmission ist links unten gegen den Proben-Apertur-Abstand aufgetragen. Dabei ist zu erkennen, dass für kleine Abstände ein höherer Anteil an Molekülen von der Probenoberfläche den Detektor erreicht. Für sehr kleine Abstände sinkt dieser Anteil leicht ab. Dieser Umstand ist dadurch zu begründen, dass die Apertur einen kleineren Durchmesser als die Ausdehnung der Probenoberfläche besitzt. Somit geht ein Teil der von der Probe desorbierenden Teilchen verloren. Bei einem Abstand von ca. 3 mm liegt eine optimale Transmission vor.

Um die Ergebnisse experimentell zu überprüfen, wurde eine Messreihe ( $D_2O$  auf  $TiO_2$ ) mit variablem Probe-Apertur-Abstand erstellt. Dabei wurden für jeden Abstand zwei Messungen durchgeführt, um jeweils ein TPD-Spektrum mit bedeckter Probe und ein reines Hintergrundspektrum zu erhalten. Für die Hintergrundmessungen wurde die Probe beim Zudosieren von je 0,45 L schwerem Wasser in der benachbarten Präparationskammer bei Raumtemperatur belassen. Erst nach Beenden der Zudosierung erfolgte der Transfer der Probe in den Kupferhalter der Analyse kammer und die Probe wurde in die Position vor die Apertur verfahren. Die Messungen mit bedeckter Probe erfolgten analog, wobei die Probe vor der Zudosierung bereits für 5 min in der Kupferhalterung abgekühlt wurden. Für jeden Durchgang wurde die Gesamtintensität des Messsignals durch Integration ermittelt. Die Differenz aus der Intensität an desorbierten  $D_2O$ -Molekülen der beiden Proben (mit/ohne  $D_2O$ ) ist als Probenintensität im Schaubild rechts unten in Abbildung 4.4 gezeigt. Es ist zu erkennen, dass die Simulation mittels *Molflow+* die experimentellen Daten qualitativ sehr gut wiedergibt. Auch der Anstieg für kleine Abstände konnte im Experiment verifiziert werden. Quantitativ unterscheiden sich die Verläufe hinsichtlich der Absolutwerte der Abstände jedoch deutlich. Das Experiment reagiert deutlich empfindlicher auf eine Vergrößerung des Abstandes, sodass die optimale Transmission bei ca. 1 mm liegt. Eine geringe Vergrößerung des Abstandes auf 5 mm hat bereits einen Intensitätsverlust von 50 % zur Folge, während dies in der Simulation erst nach 30 mm erreicht wird.

Die Diskrepanz ist durch das Vorhandensein eines erhöhten Hintergrunddrucks im Experiment zu erklären. Während in der Simulation lediglich ein konstanter Basishinterdruck vorliegt, kommt es im Rahmen eines TPD-Experimentes auch zur Bedeckung sämtlicher weiterer Bauteile abseits der Probenoberfläche innerhalb der Kammer. Heizen sich diese Bauteile während eines TPD-Durchlaufs auf, so erfolgt durch die Desorption der vorliegenden Adsorbate ein deutlicher Anstieg des Hintergrunddrucks und der reine Probenanteil des Messsignals nimmt relativ gesehen ab. In Summe ist ein geringer Abstand von ca. 1 mm anzustreben, sodass die Messungen möglichst wenig durch Hintergrunddesorptionen verfälscht werden. Eine gerichtete Dosierung der Adsorbatspezies auf die Probenoberfläche könnte den Anteil an Hintergrundintensität deutlich reduzieren.

---

### 4.1.3 Validierung an Referenzsystemen

Bevor der Aufbau zur Untersuchung der temperatur-programmierten Desorption von deponierten Clustern auf Oberflächen eingesetzt werden kann, ist zunächst eine Überprüfung seiner Leistungsfähigkeit durch literaturbekannte Referenzsysteme notwendig. Für eine solche Validierung bieten sich einkristalline Oberflächen als einfache und gut definierte Systeme an, sodass im Folgenden Messungen an Cu(100) und Pt(111) gezeigt werden.

Die Messungen wurde nach folgendem Schema durchgeführt: Zunächst wird der Kupferhalter zum Entfernen vorhandener Adsorbate durch Vorgabe einer konstanten Heizrate bis zur Maximaltemperatur von 550 °C aufgeheizt, bevor er durch eine Kühlung mit flüssigem Stickstoff bis auf eine Temperatur von ca. -190 °C abgekühlt wird. In den nun kalten Arm wird ein Probenträger mit aufgeschraubter zu untersuchender Oberfläche transferiert und dort für fünf Minuten temperiert (siehe Temperaturverlauf in Abbildung 4.1). Im Anschluss wird das Adsorbat in Gasform durch ein Gasversorgungssystem und Feindosierventil in die Kammer dosiert. Die Reinheit des Gases wird durch zweimaliges Spülen der Versorgungsleitung mit alternierender Evakuierung und zusätzlicher Überprüfung durch den Restgasanalysator innerhalb der Analysekammer gewährleistet. Ist die Zudosierung abgeschlossen, wird die Probe in einem Abstand von 1 mm vor die Apertur des Restgasanalysators gefahren und das eigentliche TPD-Experiment durch Starten der Heizrampe am Kupferhalter begonnen. Soweit nicht anders angegeben, wurden alle Experimente mit einer zudosierten Gasmenge von  $\theta_{total} = 10^{-8}$  mbar·60 s = 0,45 L (1 L =  $1,33 \cdot 10^{-6}$  mbar·s) bei einer Heizrate von  $\beta = 1$  Ks<sup>-1</sup> durchgeführt. Bei Erreichen der Maximaltemperatur bzw. nach Ende des TPD-Experimentes wird der Probenträger mit Probe aus der Kupferhalterung entnommen und im Greifarm der Analysekammer zwischengelagert. Erst nachdem der Kupferhalter erneut vollständig abgekühlt ist, wird eine neue Probe zu Beginn eines weiteren Messdurchlaufs in den Kupferhalter transferiert. Dadurch wird die Zeitspanne, in der die Probenoberfläche kalt vorliegt, und somit Gasteilchen wahrscheinlicher adsorbieren, auf ein Minimum reduziert.

#### CO auf Cu(100)

Die mit dem neuen Aufbau erhaltenen TPD-Spektren für 0,45 L Kohlenmonoxid auf einer Kupfer(100)-Oberfläche sind in Abbildung 4.5 dargestellt. Es sind drei Messdurchläufe des Experimentes gezeigt, welche jeweils bei einer Temperatur um 152 K ein Maximum des CO-Desorptionssignals am Restgasanalysator aufweisen. Nahezu symmetrische und verhältnismäßig breite Desorptionssignale sind dabei für die CO-Desorption von Kupferoberflächen typisch.<sup>127</sup> Die Signalschulter unterhalb von 100 K ist ein Artefakt umliegender

Bauteile und somit nicht auf eine Desorption an Cu(100) zurückzuführen.

Eine Bestimmung der Desorptionsenergie mit der in Kapitel 2.4.1 beschriebenen Analyse nach Barrie ist für Spektren 1. Ordnung mit einem Frequenzfaktor von  $\nu=10^{13} \text{ s}^{-1}$  im rechten Teil der Abbildung gezeigt. Der Frequenzfaktor wurde dabei so gewählt, dass er mit den Werten der im Folgenden zum Vergleich herangezogenen Literaturdaten identisch ist. Für jedes Experiment wird eine energetische Verteilung an belegten Adsorptionsplätzen erhalten, anhand derer eine mittlere Desorptionsenergie und eine Standardabweichung bestimmt werden kann. Die Ergebnisse sind als Mittelwerte über alle Messungen in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Im Vergleich zur Literatur fällt zunächst für die Temperaturen  $T_p$  am Intensitätsmaximum auf, dass der im Rahmen dieser Arbeit bestimmte mittlere Wert von 155 K unterhalb der Literaturwerte liegt. Die Desorptionsenergie stimmt unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen mit  $43 \pm 4 \text{ kJmol}^{-1}$  mit den Literaturangaben überein, allerdings ist auch hier ein Trend zu erniedrigten Werten erkennbar.

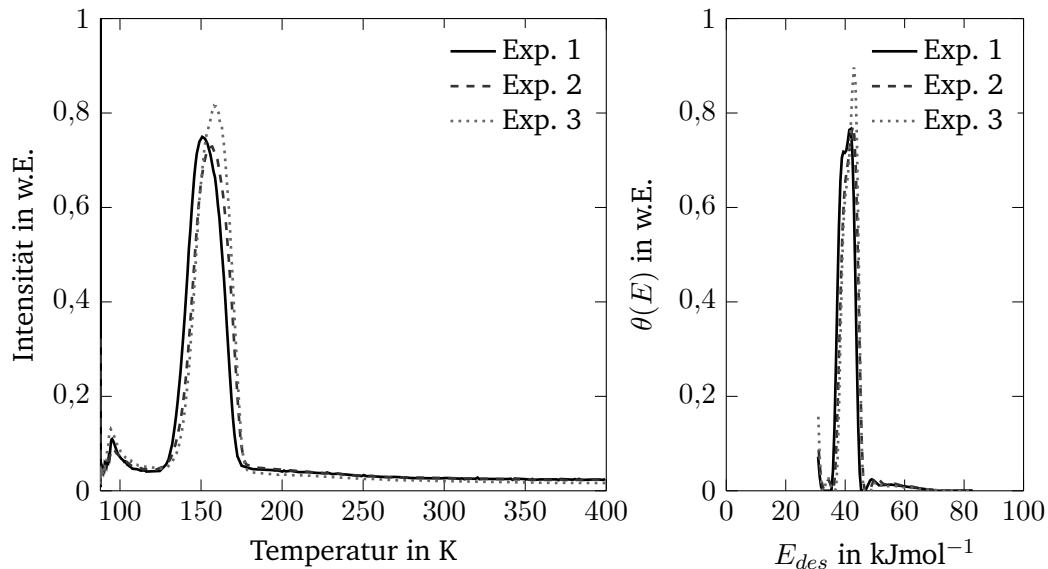


Abbildung 4.5: (links) TPD-Spektren von 0,45 L CO auf Cu(100) bei einer Heizrate von  $1 \text{ Ks}^{-1}$ . (rechts) Korrespondierende Bestimmung der Desorptionsenergie nach Barrie (siehe Kapitel 2.4.1).

Diese Diskrepanz zwischen den hier erhobenen Daten und der Literatur, aber auch innerhalb der Literaturwerte an sich, ist auf mehrere Ursachen zurückzuführen. Bei Betrachtung von Tabelle 4.1 fällt auf, dass die Messungen bei unterschiedlichen Heizraten



und Bedeckungen durchgeführt worden sind. Dabei führt eine höhere Heizrate zum Verschieben der Peaktemperatur zu höheren Werten.<sup>128</sup> Für niedrigere Bedeckungsgrade von CO auf Kupfer steigt die Desorptionsenergie und somit die Peaktemperatur ebenfalls an.<sup>127</sup> Dies ist auf repulsive Wechselwirkungen von Adsorbaten auf einer Oberfläche zurückzuführen und somit ein typisches Verhalten bei TPD-Untersuchungen.<sup>55</sup> Beide Effekte spiegeln sich in den Literaturdaten wider, sodass bei Vollmer et al. ein Wert von  $51,1 \text{ kJmol}^{-1}$  für hohe Heizraten und niedrige Bedeckungen gefunden wird.<sup>127</sup> Liegen mit dieser Arbeit vergleichbare experimentelle Parameter vor, wie es bei Tracy et al.<sup>128</sup> der Fall ist, dann stimmen die Werte der Desorptionsenergien im Rahmen des Fehlers überein. Das Vorhandensein anderer Kristallebenen, wie Cu(110), Cu(211), Facetten und Stufenkanten, kommt als Erklärung der Unterschiede nicht in Frage, da alle diese Facettierungen eine höhere Desorptionsenergie von Kohlenmonoxid aufweisen, als die Cu(100)-Oberfläche. Lediglich Cu(111) besitzt eine gegenüber Cu(100) um  $4 \text{ kJmol}^{-1}$  erniedrigte Desorptionsenergie.<sup>127</sup> Die in Kapitel 3.1 gezeigten LEED-Aufnahmen schließen jedoch das Vorliegen einer Cu(111)-Facettierung aus.

Tabelle 4.1: Vergleich der TPD-Daten von CO auf Cu(100) mit Literaturwerten.

Quelle	$\beta$ in $\text{Ks}^{-1}$	$\theta_{total}$ in L	$T_p$ in K	$E_{des}$ in $\text{kJmol}^{-1}$
Diese Arbeit	$1,0 \pm 0,1$	$0,45 \pm 0,05$	$155 \pm 5$	$43,0 \pm 4,0$
Tracy et al. <sup>128</sup>	0,9	0,55	166	43,5
	1,4	0,50	184	48,0
Brosseau et al. <sup>129</sup>	3,0	0,50	185	47,0
Vollmer et al. <sup>127</sup>	5,0	0,10	207	51,1

Ein weiterer Grund für erniedrigte Peaktemperaturen ist durch die unterschiedliche Beschaffenheit des Kupferkristalls im Vergleich zur Kalibrierprobe zu begründen. Letztere besteht aus Stahl, sodass der Wärmeübertrag nach Gleichung 4.3 aufgrund der geringeren Festigkeit und des geringeren E-Moduls bei Kupfer besser ist, als bei der Kalibrierprobe. Der Temperaturunterschied zwischen Probe und Probenträger beträgt während der Kalibrierung  $10\text{-}15 \text{ }^\circ\text{C}$  (Modell nach Abbildung 4.1). Im Grenzfall bestmöglicher Wärmeleitung durch Kupfer entspricht die Proben temperatur des Kupferkristalls exakt der Temperatur des Probenträgers, sodass die gemessenen Peaktemperaturen um bis zu  $10\text{-}15 \text{ }^\circ\text{C}$  erniedrigt sind. Die reale mittlere Peaktemperatur befindet sich demnach zwischen 155 K und 170 K, sodass die Literaturdaten sehr gut reproduziert werden.

## D<sub>2</sub>O auf Cu(100)

Die TPD-Spektren für drei Messungen von 0,45 L D<sub>2</sub>O auf Cu(100) sind in Abbildung 4.6 gezeigt. Dabei ist jeweils ein sehr scharfes Desorptionssignal bei 152 K zu erkennen. Diese dominieren das Spektrum, sodass nur wenig Untergrundintensität sichtbar ist. Die Bestimmung der Desorptionsenergie im rechten Teil der Abbildung erfolgte analog zu CO auf Cu(100) im vorherigen Kapitel und zeigt ebenfalls eine sehr schmalbandige Energieverteilung um 39,8 kJmol<sup>-1</sup>. Schweres Wasser wurde gewählt, da es eine besser separierte Detektion von stets in der Analysekammer befindlichem normalen Wasser als Hintergrundgas ermöglicht.

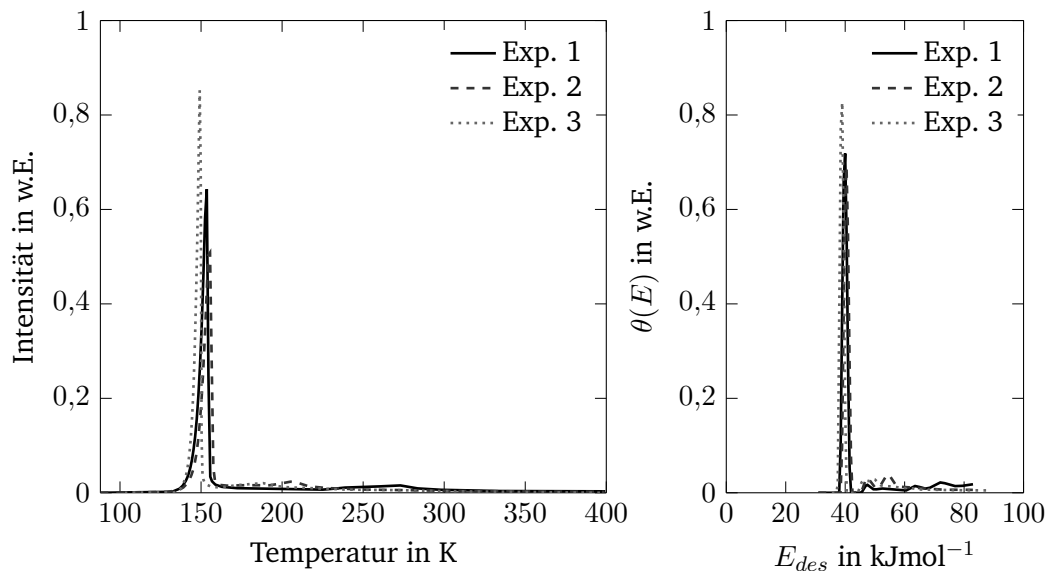


Abbildung 4.6: (links) TPD-Spektren von 0,45 L D<sub>2</sub>O auf Cu(100) bei einer Heizrate von 1 Ks<sup>-1</sup>. (rechts) Korrespondierende Bestimmung der Desorptionsenergie nach Barrie (siehe Kapitel 2.4.1).

Anhand von Tabelle 4.2 kann eine gute Übereinstimmung mit Literaturdaten festgestellt werden. Der generelle Trend zu leicht erniedrigten Peaktemperaturen und Desorptionsenergien ist ähnlich, wie bei der TPD von CO auf Cu(100). Dieser Trend wurde bereits im dazugehörigen Kapitel ausführlich analysiert und soll an dieser Stelle nicht wiederholt werden. Abschließend waren die Messungen zur Desorption von D<sub>2</sub>O auf Cu(100) erfolgreich und sehr reproduzierbar.

Tabelle 4.2: Vergleich der TPD-Daten von D<sub>2</sub>O auf Cu(100) mit Literaturwerten.

Quelle	$\beta$ in Ks <sup>-1</sup>	$\theta_{total}$ in L	$T_p$ in K	$E_{des}$ in kJmol <sup>-1</sup>
Diese Arbeit	1,0 ± 0,1	0,45 ± 0,05	152 ± 3	39,8 ± 2,7
Brosseau et al. <sup>129</sup>	3,0	0,50	162	41,0
Sexton et al. <sup>130</sup>	5,0	<1	170	42,4

### CO auf Pt(111)

Um die Funktionstüchtigkeit des TPD-Aufbaus auch bei Systemen mit größeren Werten der Desorptionsenergie zu validieren, wurde Kohlenmonoxid auf einem Pt(111)-Einkristall untersucht. Die erhaltenen Spektren sind in Abbildung 4.7 abgebildet. Es ist zu erkennen, dass breite Signale von 300-450 K erhalten werden, wobei die Maxima im Mittel bei 407 K liegen. Dies deckt sich mit TPD-Spektren aus der in Tabelle 4.3 genannten Literatur in Bezug auf die Lage und Form der Spektren. Die Desorptionstemperaturen stimmen sehr gut mit Literaturwerten überein. Dabei ist auch der Einfluss der Heizrate (z.B. Hopster et al.<sup>131</sup>) gut zu erkennen. Zur Bestimmung der Desorptionsenergie wurde nach Ertl et al.<sup>132</sup> und McCabe et al.<sup>133</sup> ein Frequenzfaktor von  $\nu = 10^{13} \text{ s}^{-1}$  verwendet. Damit ergibt sich eine Desorptionsenergie von  $110 \pm 12 \text{ kJmol}^{-1}$ . Die dazugehörigen Ergebnisse der Analyse nach Barrie sind im rechten Teil der Abbildung 4.7 illustriert. Eine Gegenüberstellung dieser Analyse mit gemessenen und nach Redhead ergänzten Literaturwerten für  $E_{des}$  zeigt auf, dass die Werte insbesondere unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen sehr gut übereinstimmen.

Tabelle 4.3: Vergleich der TPD-Daten von CO auf Pt(111) mit Literaturwerten.

Quelle	$\beta$ in Ks <sup>-1</sup>	$\theta_{total}$ in L	$T_p$ in K	$E_{des}$ in kJmol <sup>-1</sup>
Diese Arbeit	1,0 ± 0,1	0,45 ± 0,05	407 ± 15	110 ± 12
Ertl et al. <sup>132</sup>	15	0,07 - 0,45	420 - 470	104 - 117
McCabe et al. <sup>133</sup>	80	<300	400 - 535	93 - 124
Hopster et al. <sup>131</sup>	10	0,4	460	116 <sup>a</sup>
Jhang et al. <sup>134</sup>	1	5	450	122 <sup>a</sup>
Schießer et al. <sup>135</sup>	/	0,45	424 <sup>b</sup>	105
Weinberg <sup>136</sup>	/	/	435 <sup>b</sup>	117

<sup>a</sup>In der Lit. nicht angegeben, berechnet nach Redhead anhand  $T_p$  ( $\nu = 10^{13} \text{ s}^{-1}$ ).

<sup>b</sup>In der Lit. nicht angegeben, berechnet nach Redhead anhand  $E_{des}$  ( $\beta = 1 \text{ Ks}^{-1}$ ).

Des Weiteren bestätigt dies die Sauberkeit der Pt(111)-Oberfläche, da an einer defekt-

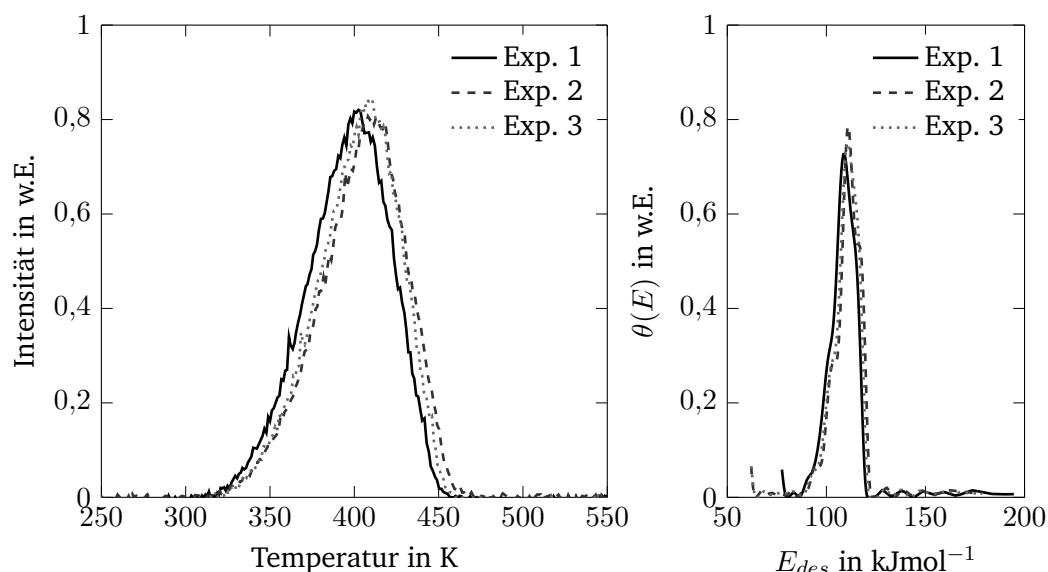


Abbildung 4.7: (links) TPD-Spektren von 0,45 L CO auf Pt(111) bei einer Heizrate von  $1 \text{ Ks}^{-1}$ . (rechts) Korrespondierende Bestimmung der Desorptionsenergie nach Barrie (siehe Kapitel 2.4.1).

reichen Pt(111)-Oberfläche ein zusätzlicher Hochtemperaturpeak sichtbar wäre. Dieser würde zwischen 90 K und 120 K oberhalb des Maximums einer ausgedehnten Pt(111)-Kristallebene auftreten.<sup>132,133,137</sup>

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

Als letztes einkristallines Referenzsystem wurde das Desorptionsverhalten von D<sub>2</sub>O auf Pt(111) untersucht. Die TPD-Spektren in Abbildung 4.8 zeigen bei einer Adsorbatmenge von 0,45 L Desorptionssignale mit geringer Halbwertsbreite. Die mittlere Peaktemperatur am Desorptionsmaximum liegt bei 179 K und somit 27 K oberhalb von D<sub>2</sub>O auf Cu(100). Um auch hier eine Vergleichbarkeit mit Literaturwerten herstellen zu können, wurde für die Bestimmung der Desorptionsenergien (rechts in Abbildung 4.8) ein Frequenzfaktor von  $\nu = 3,1 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$  angewandt. Dieser wurde in der Arbeit von Picolin et al. ermittelt.<sup>138</sup> Die Berechnung der in der Literatur nicht angegebenen Desorptionsenergien anhand der Peaktemperaturen erfolgte ebenfalls mit  $\nu = 3,1 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$  (bei  $\nu = 10^{13} \text{ s}^{-1}$  wäre  $E_{des}$  um  $\sim 15\%$  verringert). Im Gegensatz zur großen Spannweite der Desorptionstemperatur  $T_p$  bei CO auf Pt(111), liegen alle Werte für  $T_p$  bei D<sub>2</sub>O auf Pt(111) zwischen 160 K und 180 K

und stimmen somit mit dem in dieser Arbeit beobachteten Verhalten gut überein. Dies trifft ebenso für die in Tabelle 4.4 gelisteten Werte der Desorptionsenergien zu, welche in guter Übereinstimmung mit dem hier bestimmten Wert  $55,2 \pm 3,7 \text{ kJmol}^{-1}$  sind. Demnach kann die Validierung des Aufbaus zur temperatur-programmierten Desorption anhand von Referenzsystemen abschließend als erfolgreich angesehen werden.

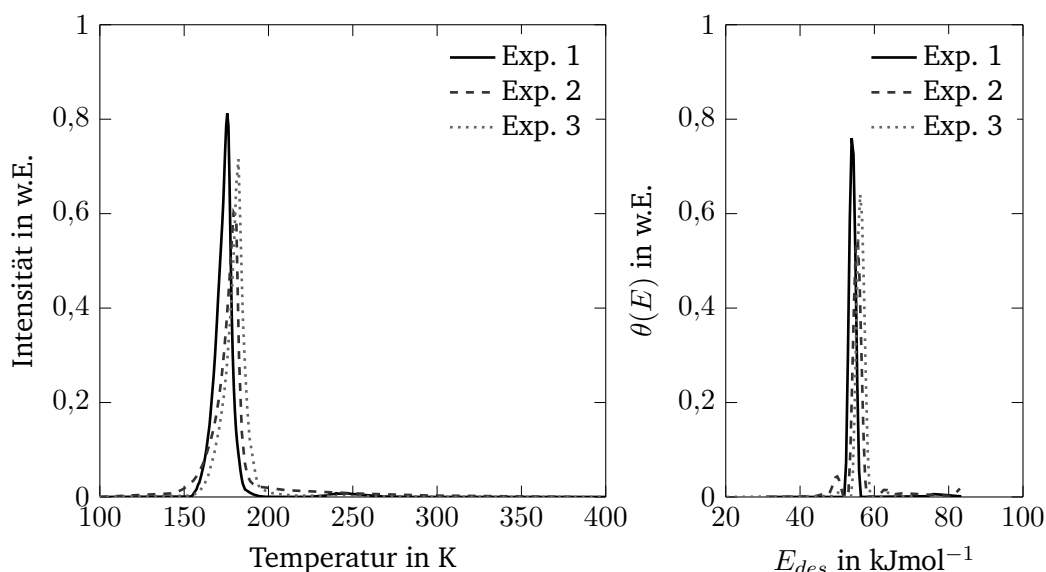


Abbildung 4.8: (links) TPD-Spektren von 0,45 L  $\text{D}_2\text{O}$  auf Pt(111) bei einer Heizrate von  $1 \text{ Ks}^{-1}$ . (rechts) Korrespondierende Bestimmung der Desorptionsenergie nach Barrie (siehe Kapitel 2.4.1).

Tabelle 4.4: Vergleich der TPD-Daten von  $\text{D}_2\text{O}$  auf Pt(111) mit Literaturwerten.

Quelle	$\beta$ in $\text{Ks}^{-1}$	$\theta_{total}$ in L	$T_p$ in K	$E_{des}$ in $\text{kJmol}^{-1}$
Diese Arbeit	$1,0 \pm 0,1$	$0,45 \pm 0,05$	$179 \pm 4$	$55,2 \pm 3,7$
Wagner et al. <sup>139</sup>	10	0,2 - 10	171 - 179	$49,8 - 52,2^a$
Fisher et al. <sup>140</sup>	10	0,035 - 4	170 - 180	$49,5 - 52,5^a$
Picolin et al. <sup>138</sup>	0,67	1	160 - 180	$53 \pm 4$
Sexton et al. <sup>130</sup>	5,0	<1	170	$50,5^a$
Lew et al. <sup>141</sup>	/	0,5	$176^b$	$54,4 \pm 2,1$

<sup>a</sup>In der Lit. nicht angegeben, berechnet nach Redhead anhand  $T_p$  ( $\nu = 3,1 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$ ).

<sup>b</sup>In der Lit. nicht angegeben, berechnet nach Redhead anhand  $E_{des}$  ( $\beta = 1 \text{ Ks}^{-1}$ ).

---

## 4.2 Platincluster auf Siliziumdioxid

---

Um die Interaktion zwischen subnanometer Platinkatalysatoren und SiO<sub>2</sub> als Substratmaterial, sowie dessen Auswirkungen auf die katalytischen Eigenschaften zu charakterisieren, werden im folgenden Kapitel deponierte Platincluster auf Siliziumdioxid eingehend mittels TPD und PES, mit und ohne Einfluss von Wasser als Adsorbat, untersucht. Da Siliziumdioxid vor einer weiteren Passivierungsschicht den Abschluss eines typischen Photoabsorbers bildet, eignet es sich gut als Modellsystem im Ersatz für eine vollständige Solarzelle innerhalb eines integrierten Gesamtsystems aus Photoabsorber und Katalysator. Auf den wie zuvor beschriebenen, präparierten dünnen SiO<sub>2</sub>-Schichten wurden Platincluster mit je 1, 2, 6, 8, 9, 10, 13, 19 und 29 Atomen mit einer Bedeckung von 7 atom-% einer Monolage homogen deponiert.

### 4.2.1 Temperatur-programmierte Desorption

Bevor die Ergebnisse der TPD-Messungen an geträgerten Platinclustern vorgestellt werden, ist zuerst eine Analyse des Desorptionsmodells des reinen SiO<sub>2</sub>-Trägermaterials notwendig. Da Silizium sehr brüchig ist, können die verwendeten Waferausschnitte nur durch ein geringes Drehmoment (2,25 Ncm) mit einem Probenträger verbunden werden, als es für die metallische Kalibrierprobe der Fall ist (10 Ncm, siehe Kapitel 4.1.1). Aus diesem Grund wurde zur Temperaturkalibrierung des Siliziumsystems ein anderer Ansatz gewählt. Als Ersatz für die dünnen Siliziumeinkristalle wurde ein 3 mm dicker Siliziumkristall mit ebenfalls 2,25 Ncm Drehmoment auf einem Tantal-Probenträger fixiert. In diesen Kristall wurde zentrisch eine Bohrung durchgeführt, sodass ein Typ-K Thermoelement zur Messung der Temperatur im Inneren verwendet werden konnte. Um Ungenauigkeiten

Tabelle 4.5: Vergleich der TPD-Daten von D<sub>2</sub>O auf SiO<sub>2</sub> mit Literaturwerten.

Quelle	$\beta$ in Ks <sup>-1</sup>	$\theta_{total}$ in L	$T_p$ in K	$E_{des}$ in kJmol <sup>-1</sup>
Diese Arbeit	0,5 ± 0,1	0,45 ± 0,05	160 ± 7	49,5 ± 3,8
Kaya et al. <sup>142</sup>	3	0,2 - 5	160	48
Wendt et al. <sup>143</sup>	4,5	5	172	63,9 ± 2
Collings et al. <sup>144</sup>	0,1 - 0,5	<1	145 - 165	34 - 41,5
	0,1 - 0,5	>1	165 - 175	49,3 ± 2
Fraser et al. <sup>145,a</sup>	0,02	1 - 100	140	48 ± 0,5
Potapov et al. <sup>146,a</sup>	0,017	≫1	179-186	48,7 ± 0,2

<sup>a</sup>Referenzen zur Multilagen-Desorption ohne Substrateinfluss.

aufgrund des schlechteren thermischen Kontakts zwischen Silizium und Probenträger zu reduzieren, wurde die Heizrate von  $1 \text{ Ks}^{-1}$  auf  $0,5 \text{ Ks}^{-1}$  reduziert. Da kein guter thermischer Kontakt des Thermoelements mit dem Kalibrierkristall besteht, wie es z.B. durch Anschweißen oder Anschrauben des Thermoelements möglich wäre, bleibt die Kalibrierung hinsichtlich der absoluten Temperaturwerte problematisch. Die im Folgenden vorgestellten Ergebnisse decken sich dennoch sehr gut mit Daten aus der Literatur (siehe Tabelle 4.5). Dies gilt jedoch nicht zwingend für Desorptionsprozesse bei deutlich größeren Desorptionstemperaturen.

In Abbildung 4.9 sind TPD-Spektren mit  $0,45 \text{ L D}_2\text{O}$  als Adsorbat bei einer Heizrate von  $0,5 \text{ Ks}^{-1}$  auf reinem Siliziumdioxid gezeigt. Bei einer Temperatur von  $160 \text{ K}$  sind prominente Desorptionssignale zu erkennen. Die Desorptionstemperaturen decken sich mit den Literaturwerten im Bereich von  $150\text{-}175 \text{ K}$  zur Desorption von Wasser auf Siliziumdioxid nach Kaya et al.<sup>142</sup>, Wendt et al.<sup>143</sup> und Collings et al.<sup>144</sup> (siehe Tabelle 4.5). Die Desorption von Wasser folgt einer Kinetik 0. Ordnung, wobei kein deutlicher Übergang zwischen einer Monolagen- und Multilagensdesorption beobachtet werden kann. Dies deutet auf

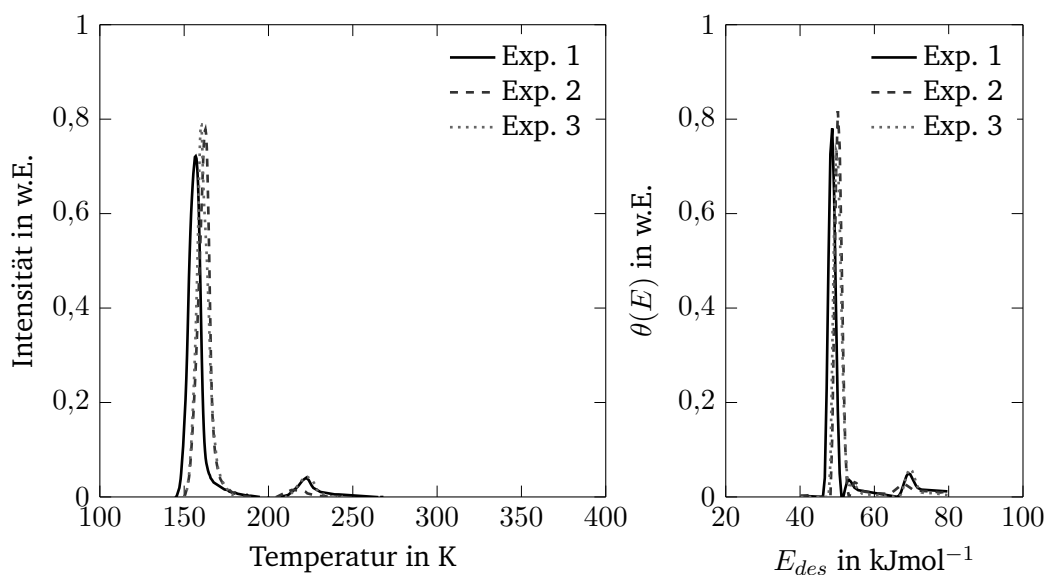


Abbildung 4.9: (links) TPD-Spektren von  $0,45 \text{ L D}_2\text{O}$  auf  $\text{SiO}_2$  (ohne Pt-Cluster) bei einer Heizrate von  $0,5 \text{ Ks}^{-1}$ . (rechts) Korrespondierende Bestimmung der Desorptionsenergie nach Barrie (siehe Kapitel 2.4.1).

---

eine ähnlich starke intermolekulare Wechselwirkung zwischen den Wassermolekülen im Vergleich zur Interaktion zwischen Wasser und dem SiO<sub>2</sub>-Substrat hin. Dieser Effekt ist bereits für andere Substrate bekannt und lässt sich durch das Bilden von metastabilen Wasseragglomeraten erklären, welche bei hoher Bedeckung als eisartige Kristalle auf der Oberfläche vorliegen.<sup>143,144</sup> Daher können die gemessenen Daten zusätzlich mit Daten zur Multilagensorption verglichen werden. Die von Fraser et al.<sup>145</sup> und Potapov et al.<sup>146</sup> gefundenen Ergebnisse decken sich erwartungsgemäß gut mit den Daten für Wasser auf SiO<sub>2</sub>. Beim Vergleich der Desorptionsenergien fällt besonders auf, dass die hier gemessenen Werte und die Literaturdaten um einen Wert von ca. 48 kJ/mol schwanken. Dabei wurde die Desorptionsenergie anhand der in Kapitel 2.4.1 beschriebenen Analyse nach Barrie für eine Kinetik 0. Ordnung mit  $\nu=10^{28} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$  bestimmt. Der Wert für den Frequenzfaktor  $\nu$  entstammt den Messungen von Collings et al.<sup>144</sup> für H<sub>2</sub>O auf SiO<sub>2</sub> und deckt sich mit Ergebnissen von Fraser et al.<sup>145</sup> für Multilagenprozesse.

Obwohl die Lage der Peaktemperatur mit den anderen Arbeiten übereinstimmt, ist die Desorptionsenergie bei Wendt et al.<sup>143</sup> mit 63,9 kJmol<sup>-1</sup> gegenüber den in dieser Arbeit bestimmten Werten von  $49,5 \pm 3,8 \text{ kJmol}^{-1}$  vergleichsweise groß. Dies ist höchst wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass bei Wendt et al. die Desorptionsenergie mit Hilfe eines Arrhenius-Plots für den ansteigenden Teil des TPD-Spektrums bestimmt wurde, wodurch der Einfluss der Bedeckung auf den Kurvenverlauf vernachlässigt wird (siehe Abbildung 2.6 in Kapitel 2.4.1 zu den Grundlagen der TPD-Analyse). Dies kann zu einer deutlichen Überschätzung der Desorptionsenergie führen. Ergänzend lässt sich feststellen, dass die Desorptionsenergien von Collings et al. für Bedeckungen <1 ML zu kleineren Desorptionsenergien von 34 - 41,5 kJmol<sup>-1</sup> verschoben sind.<sup>144</sup> Dieser Unterschied ist vermutlich in der von Collings et al. verwendeten Auswertemethode des sogenannten „Leading-Edge“-Verfahrens zu begründen, welche nicht nur eine hohe Datenqualität, sondern auch eine stabile Heizrate voraussetzt. Ebendiese variierte jedoch zwischen 0,1 Ks<sup>-1</sup> und 0,5 Ks<sup>-1</sup> im Rahmen der Experimente von Collings et al. stark.<sup>144</sup>

Neben dem intensiven Desorptionspeak bei 160 K ist zudem ein schwächeres Signal bei 222 K in Abbildung 4.9 sichtbar. Dies wurde auch von Kaya et al.<sup>142</sup> beobachtet. Diese „Hochtemperatur“-Fraktion (HT) lässt sich durch langsames Erhitzen hervorrufen, wie es im vorliegenden Experiment mit einer Heizrate von 0,5 Ks<sup>-1</sup> der Fall ist. Dies deutet auf eine gewisse thermodynamische Stabilität der so erzeugten Desorptionszentren hin. Im Kontrast zu den Messungen von Kaya et al. ist das HT-Signal innerhalb dieser Arbeit um ca. 40 K erhöht. Dieser Umstand ist vermutlich auf Unterschiede in der Probenpräparation (Mo(112)-Einkristall als Grundsubstrat vs. n-Si(111), Variation in der Aufbringung der dünnen SiO<sub>2</sub>-Schicht) zurückzuführen, sodass die für die HT-Signale verantwortlichen Defektstellen in ihrer chemischen und elektronischen Struktur voneinander abweichen.



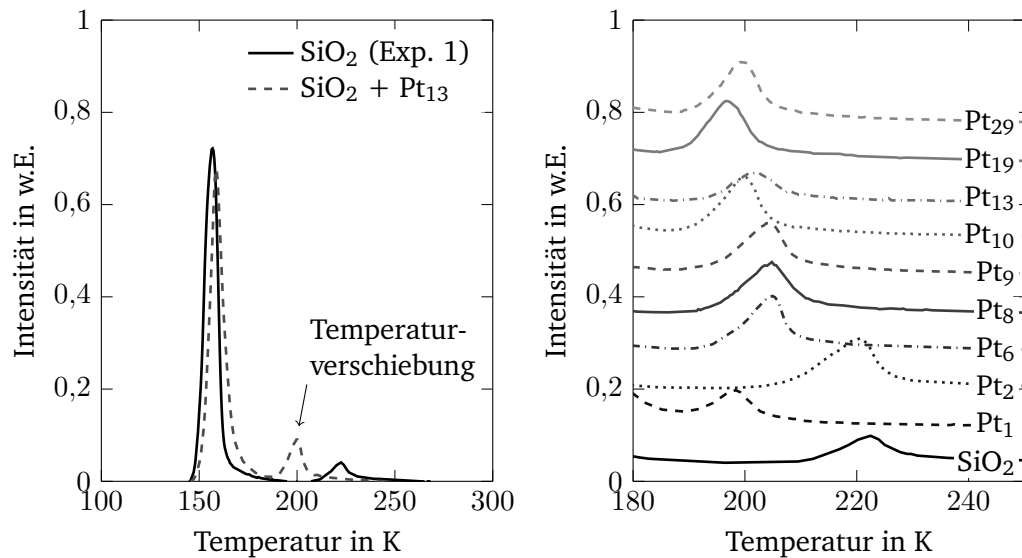


Abbildung 4.10: TPD-Spektren von 0,45 L D<sub>2</sub>O auf SiO<sub>2</sub> mit und ohne Platincluster bei einer Heizrate von 0,5 Ks<sup>-1</sup>. (links) Übersicht und beispielhafter Vergleich einer reinen SiO<sub>2</sub>-Oberfläche mit SiO<sub>2</sub> + Pt<sub>13</sub>. (rechts) Vergrößerung des Temperaturbereichs von 180-250 K für Pt<sub>n</sub>-Cluster auf SiO<sub>2</sub>. Die Daten sind zur besseren Übersicht gestaffelt dargestellt. Die korrespondierende Bestimmung der Desorptionsenergie nach Barrie ist in Abbildung 5.2 im Anhang zu finden.

In Abbildung 4.9 sind Wasser TPD-Spektren von Pt<sub>n</sub>-Clustern auf SiO<sub>2</sub> gezeigt. Während das Desorptionssignal bei 160 K durch die Deposition kleiner Platincluster (Pt<sub>n</sub> mit n = 1, 2, 6, 8, 9, 10, 13, 19, 29) praktisch unverändert bleibt, kommt es beim HT-Signal zu einer deutlichen Veränderung gegenüber der reinen SiO<sub>2</sub>-Oberfläche. Links in Abbildung 4.10 ist eine Verschiebung des Signals von 223 K zu 200 K durch Aufbringen von Pt<sub>13</sub> auf die Siliziumoberfläche bei gleichzeitiger Verdopplung der Intensität zu erkennen. Als Referenz der reinen SiO<sub>2</sub>-Oberfläche wurde zudem eine Messung mit vergleichsweise intensivem HT-Signal gewählt. Zur besseren Übersicht ist für sämtliche Proben im rechten Teil der Abbildung ein vergrößerter Ausschnitt des relevanten Temperaturbereichs von 180-250 K gezeigt. Es ist zu erkennen, dass in Folge der Deposition von kleinen Platinclustern die Peaktemperatur des HT-Signals zu kleineren Werten verschoben ist. Lediglich beim Platindimer ist die Lage des Desorptionssignals vergleichbar mit der reinen SiO<sub>2</sub>-Oberfläche.

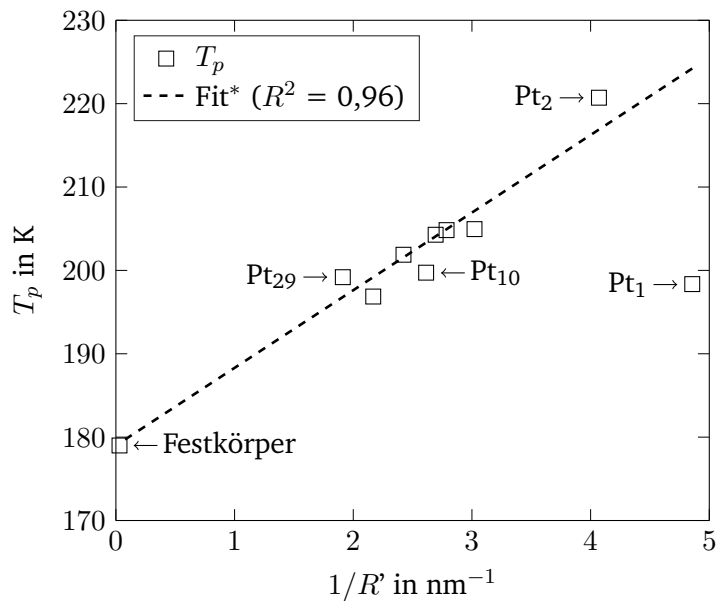


Abbildung 4.11: Verlauf der Desorptionstemperaturen des HT-Signals bei TPD-Messungen von 0,45 L D<sub>2</sub>O für verschiedene Pt<sub>n</sub>-Cluster auf SiO<sub>2</sub> gegen den inversen Cluster-Radius  $R' = R + a_0$ . Die dazugehörigen TPD-Spektren sind in Abb. 4.10 gezeigt. Die korrespondierende Bestimmung der Desorptionsenergie nach Barrie ist dem Anhang (Abb. 5.2) zu entnehmen. \*Das deponierte Pt-Atom (Pt<sub>1</sub>) wurde bei der linearen Anpassung nicht berücksichtigt.

In Abbildung 4.11 ist eine Auftragung der Desorptionstemperaturen des HT-Signals für die einzelnen Proben mit und ohne Platincluster gegen den inversen Cluster-Radius (siehe Gleichung 3.3) gezeigt. Die mittlere Temperaturverschiebung zwischen den Oberflächen mit deponiertem Platin mit  $n = 1, 6, 8, 9, 10, 13, 19$  und  $29$  und den unveränderten Signalen der reinen Siliziumdioxidoberfläche, sowie der Probe mit dem Platindimer Pt<sub>2</sub> beträgt 21 K. Die korrespondierenden Desorptionsenergien betragen  $62,4 \text{ kJmol}^{-1}$  bzw.  $68,8 \text{ kJmol}^{-1}$  und unterscheiden sich demnach im Schnitt um  $6,4 \text{ kJmol}^{-1}$ . Die niedrigsten Peaktemperaturen und Desorptionsenergien lassen sich für die großen Cluster mit 19 und 29 Platinatomen ausmachen. Mit Ausnahme des deponierten Pt-Atoms (Pt<sub>1</sub>) lässt sich ein klarer Trend zu niedrigeren Desorptionstemperaturen mit steigender Clustergröße ausmachen. Die Ursache im abweichenden Verhalten des Pt-Atoms liegt daran, dass das atomare System am stärksten mit dem SiO<sub>2</sub>-Substrat elektronisch interagiert. Sneh et al.<sup>147</sup> und Kim et al.<sup>148</sup> beschreiben in ihren Arbeiten beim Vorliegen von Wasser-Multilagen die

---

Bildung stabiler Hydroxylgruppen auf  $\text{SiO}_2$  ( $\text{Si-O-Si} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{Si-OH}$ ), welche für das Auftreten des HT-Signals verantwortlich sein könnten. Eine bevorzugte Ausbildung von Hydroxylgruppen durch Platin als Katalysator an der Pt/SiO-Grenzfläche würde die gesteigerte  $\text{D}_2\text{O}$ -Dissoziation erklären. Die d-Orbitale der Platincluster können mit den bindenden Zuständen von Wasseradsorbaten hybridisieren, sodass vollbesetzte bindende und teilweise besetzte antibindende Molekülorbitale entstehen. Eine Oberflächenreaktion zu Hydroxylgruppen ist die Folge.<sup>149</sup> Da die energetische Lage der Orbitale im Valenzband mit der Clustergröße variiert, ist ein unterschiedlich großer Einfluss je nach Cluster denkbar. Weshalb das Platindimer sich maßgeblich von den anderen untersuchten Clusterspezies unterscheidet, kann an dieser Stelle jedoch nicht abschließend geklärt werden. Im Kontrast zu den von Sneh et al.<sup>147</sup> und Kim et al.<sup>148</sup> gefundenen Hydroxylgruppen auf  $\text{SiO}_2$  zeigen UPS- und MIES- (metastabile Elektronen-Impakt-Spektroskopie) Messungen bei Wendt et al.<sup>143</sup> keine Anzeichen für Hydroxylgruppen auf reinen  $\text{SiO}_2$ -Oberflächen. Die Bildung solcher Spezies an Punktdefekten und dreifach-kordinierten Sauerstoffatomen des Oxids wird dennoch nicht ausgeschlossen.

Photoelektronenspektroskopische Untersuchungen der  $\text{Pt}_{13}$  Probe 70h nach den TPD-Messungen zeigten keine Unterschiede zum Zustand vor den TPD-Messungen, sodass hieraus keine Rückschlüsse auf das Vorhandensein von Hydroxylgruppen gezogen werden können. Der zeitliche Versatz kommt durch den notwendigen UHV-Transport zum Vakuumsystem der Arbeitsgruppe Hofmann / Jägermann zustande. Lediglich die Stabilität der Platincluster gegen Sintern auf der Oberfläche konnte bestätigt werden, da sich die Pt4f-Kernlinie nicht zu niedrigen Bindungsenergien verschoben hat. Dies stimmt mit den Ergebnissen von Wettergren et al.<sup>150</sup> für  $\text{Pt}_{22}$  und  $\text{Pt}_{68}$  auf Siliziumdioxid überein. Porsgaard fand erst eine Tendenz zur Agglomeration von 2 nm großen Platinclustern ab 873 K und somit weit oberhalb der Maximaltemperatur der TPD-Experimente (400 K).<sup>151</sup> Für die weitergehende Aufklärung der elektronischen Struktur wurden im Folgenden photoelektronenspektroskopische Messungen durchgeführt.

---

## 4.2.2 Photoelektronenspektroskopie

Kernlinien in der Photoelektronenspektroskopie sind für metallische Cluster und Nanopartikel typischerweise zu höheren Bindungsenergien verschoben.<sup>152</sup> Dies kann vereinfacht durch eine Abschwächung der Abschirmung eines entstandenen Lochs aufgrund der diskreten Energiezustände eines kleinen Clusters im Vergleich zum Festkörper als sogenannten Endzustandseffekt erklärt werden. Durch eine zeitversetzte Neutralisation des erzeugten Lochs kommt es zu einer temporären Aufladung des Clusters.<sup>104</sup> Der Einfluss dieser Endzustandseffekte dominiert besonders, wenn eine starke elektronische Wechselwirkung zwischen Cluster und Substrat vorliegt.<sup>153</sup> Zur Differenzierung von Anfangs- und Endzustandseffekten ist eine Kombination aus XPS und AES notwendig,<sup>80</sup> wie es Yang et al. erfolgreich für Kupfercluster auf HOPG gezeigt hat.<sup>78</sup> Dabei wurde festgestellt, dass die elektronische Kopplung zwischen Cluster und Substrat mit der Clustergröße zunimmt.

Da die Bedeckungsmenge an Clustern nicht ausreicht, um mit den vor Ort vorhandenen Methoden Pt-Augerlinien detektieren zu können, muss ein anderes Vorgehen angewandt werden, um den Einfluss der Clustergröße auf die beobachtete Verschiebung der Kernlinien zu deuten. Das Modell eines gleichförmigen Elektronengases (engl.: jellium) für einen Wigner-Seitz-Kristall erlaubt die Bestimmung der Bindungsenergie als Änderung der Ionisationsenergie in Abhängigkeit der Teilchengröße. Die positive Ladung wird durch einen gleichförmigen positiven Hintergrund innerhalb des Clusters ersetzt. Ein zu entfernendes Elektron wird als Punktladung innerhalb eines Kontinuums angenommen, welches die restlichen Elektronen beschreibt. Dieses Modell einer elektrostatischen Kugel sorgt für eine Wechselwirkung des Photoelektrons mit der positiven Ladung innerhalb des Teilchenradius. Während für einen Festkörper mit  $R \rightarrow \infty$  die Ladung über ein unendlich großes Volumen delokalisiert wird, steigt die elektrostatische Wechselwirkung mit abnehmendem Radius an. Das Kernloch bleibt für einen bei der Photoelektronenspektroskopie relevanten Zeitraum delokalisiert auf der Teilchenoberfläche zurück. Für die Bindungsenergie  $E_B$  ergibt sich demzufolge ein linearer Beitrag, welcher vom inversen Clusterradius abhängt:<sup>154</sup>

$$E_B(R) = E_{B,Festkörper} + \frac{\alpha}{R'} \cdot \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}. \quad (4.7)$$

Gegenüber dem reinen Hartschalenradius  $R$  nach Gleichung 3.3 wird der effektive Radius  $R' = R + a_0$  um einen Bohrschen Radius  $a_0$  erweitert. Dies beschreibt, dass die Elektronendichte im Jellium-Modell etwas über die geometrische Begrenzung des Clusters hinausragt. Der Parameter  $\alpha$  berücksichtigt die Wechselwirkung des Clusters mit dem Trägermaterial, wobei kleine Werte für  $\alpha$  für eine ausgeprägte Wechselwirkung stehen. Links in Abbildung 4.12 ist eine Anpassung dieses Modells für kleine, auf  $\text{SiO}_2$  geträgerte

Platincluster anhand der größenabhängigen Verschiebung der  $Pt4f_{7/2}$ -Bindungsenergie gezeigt. Die entsprechenden XP-Spektren sind in gestaffelter Form im rechten Teil der Abbildung aufgetragen. Dabei wurde das deponierte Pt-Atom ( $Pt_1$ ) bei der linearen Anpassung nicht berücksichtigt. Als kleinste Pt-Spezies verfügt es über den relativ gesehen höchsten Einfluss eines Anfangszustandseffekts, sodass sich eine starke Abweichung vom Jellium-Modell für das Pt-Atom ergibt. Die restlichen gemessenen Werte lassen sich gut durch das Jellium-Modell mit  $\alpha = 0,31$  beschreiben. Die  $Pt4f_{7/2}$ -Bindungsenergie beträgt beim freien Platinatom in der Gasphase 75 eV.<sup>155</sup> Dies entspricht einem Wert von  $\alpha = 0,54$ , sodass der erhaltene Wert mit  $\alpha = 0,31$  für eine ausgeprägte Substrat-Cluster-Wechselwirkung spricht. Die Änderung der Bindungsenergie fällt insgesamt geringer aus, als für isolierte Cluster.

Diese Substrat-Cluster-Wechselwirkung kann durch einen stochastischen Ansatz nach Gleichung 4.8 modelliert werden. Dabei gibt die Zeitkonstante  $\tau$  an, wie sich die Wahr-

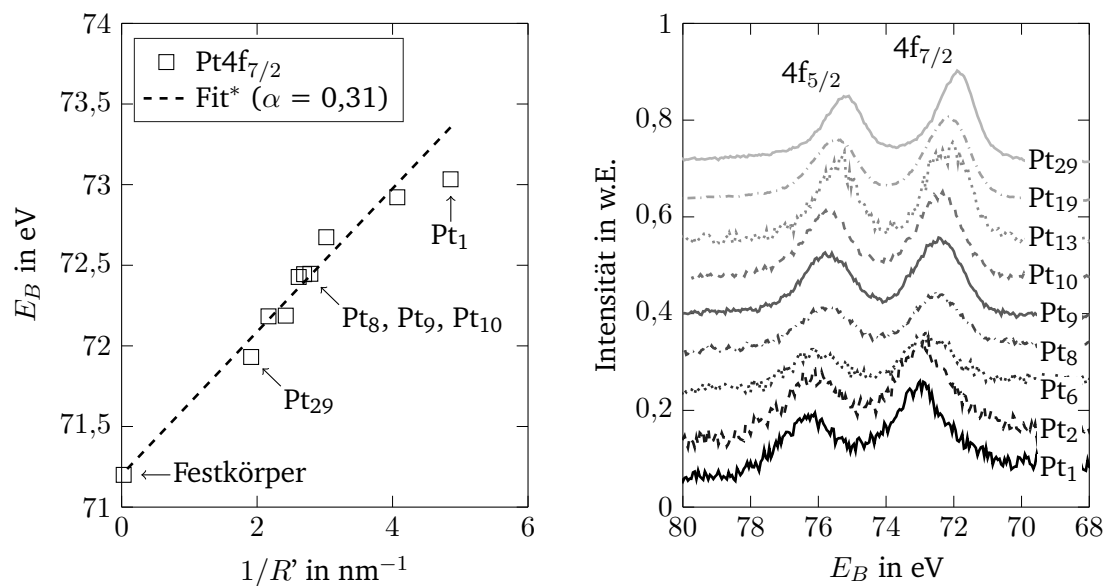


Abbildung 4.12: (links) Verlauf der  $Pt4f_{7/2}$ -Bindungsenergie gegen den inversen Cluster-Radius  $R' = R + a_0$  und lineare Anpassung an das Jellium-Modell nach Gleichung 4.7. (rechts) Photoelektronenspektren der  $Pt4f$ -Linien der einzelnen Clustergrößen auf  $SiO_2$ . \*Das deponierte Pt-Atom ( $Pt_1$ ) wurde bei der linearen Anpassung nicht berücksichtigt.

---

---

scheinlichkeit  $P(t)dt$  für eine erfolgreiche Abschirmung des vorliegenden Lochs mit der Zeit verändert.<sup>156</sup>

$$P(t)dt = \frac{1}{\tau} e^{-t/\tau} dt \quad (4.8)$$

Dies sorgt dafür, dass selbst für Cluster des gleichen Radius eine Verteilung an Bindungsenergien erhalten wird. Das gemessene Photoelektronenspektrum stellt demnach immer eine Faltung der Bindungsenergieverteilung aufgrund der Kernlochabschirmung mit dem eigentlichen Voigt-Profil der Kernlinie dar. Eine stärkere Substrat-Cluster-Wechselwirkung resultiert effektiv in einer Vergrößerung der Linien-Halbwertsbreite.<sup>104</sup> Dies ist bei den gemessenen Pt4f-Linien ebenfalls zu beobachten. Ergänzend kommt hinzu, dass die Atome innerhalb eines Clusters oft nicht äquivalent sind und sie sich somit aufgrund ihrer chemischen Umgebung auch in ihrer Bindungsenergie unterscheiden. Es kommt zusätzlich zu einer Verbreiterung der Pt4f-Linie. Während für die Pt4f-Linie des Platin-Festkörpers Halbwertsbreiten von ca. 1 eV erhalten werden, so vergrößert sich die Halbwertsbreite bei den untersuchten Clustern auf bis zu 1,5 eV. Dies korrespondiert mit Werten von  $\tau \approx 10^{-17}$  s. Im Vergleich zu Petersen et al. ( $\tau \approx 3 \cdot 10^{-16}$  s) für Goldcluster auf  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  werden die Kurvenverläufe weniger verbreitert und im hier untersuchten System liegt ein geringerer Substrateinfluss vor.<sup>104</sup> Dies ist zusätzlich an einem höheren Wert für  $\alpha$  mit 0,31 (diese Arbeit) im Vergleich zu 0,12 (Petersen et al. für Au-Cluster auf  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ ) erkennbar.

Die gemessenen Daten stimmen zudem gut mit Messungen von Eberhardt et al. überein, welcher erstmalig monodisperse Platincluster auf  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  mittels XPS untersucht hat.<sup>157</sup> Für das Platinatom wurde eine Bindungsenergie von 73 eV gegenüber dem hier beobachteten Wert von 73,17 eV bestimmt. Für  $\text{Pt}_6$  wurden Werte von 72,55 eV (Eberhardt), bzw. 72,67 eV (diese Arbeit) erhalten.

Keister et al. fand in Übereinstimmung mit dieser Arbeit ebenfalls einen linearen Zusammenhang zwischen der Bindungsenergieänderung und der inversen Clustergröße für Platincluster auf  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ .<sup>158</sup> Dabei wurde Platin durch thermische Evaporation abgeschieden, sodass die Absolutwerte der Pt4f-Bindungsenergien aufgrund fehlender Monodispersität allerdings nicht quantitativ mit den Werten dieser Arbeit verglichen werden können.

Eine Gegenüberstellung mit den TPD-Ergebnissen aus Kapitel 4.2.1, im Besonderen mit Abbildung 4.11, zeigt auf, dass in beiden Fällen eine Korrelation mit dem inversen Cluster-Radius besteht. Die Pt4f-Bindungsenergien, als auch die Desorptionstemperatur und damit die Desorptionsenergie sinken mit steigender Clustergröße und lassen sich linear bis zum Festkörperwert von Platin durch der Zuhilfenahme des inversen Cluster-

Radius beschreiben. Aufgrund des gesonderten Verhaltens des Pt-Atoms ist eine direkte Kausalität zwischen der Pt4f-Bindungsenergie und der Desorptionstemperatur nicht zwingend. Während die Pt4f-Bindungsenergie des Pt-Atoms den absolut höchsten Wert von 73,17 eV besitzt, liegt die Desorptionstemperatur lediglich bei 198 K und somit in einem vergleichbaren Bereich wie Pt<sub>19</sub> mit 197 K und 72,18 eV.

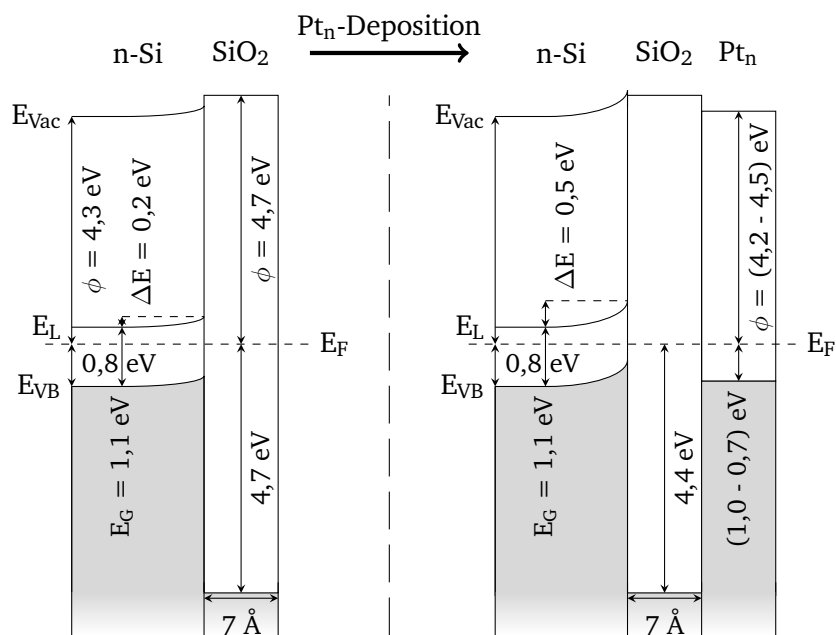


Abbildung 4.13: Banddiagramm einer dünnen Siliziumdioxidschicht auf n-dotiertem Silizium. Bis auf die literaturbezogene Bandlücke<sup>159</sup> ( $E_G$ ) entstammen die Werte photoelektronenspektroskopischen Messungen (UPS und XPS). Die besetzten Zustände sind in grau hervorgehoben. Die Werte in runden Klammern (Austrittsarbeit  $\Phi$  und Differenz des HOMOs zum Fermilevel  $E_F$ ) nach der Pt<sub>n</sub>-Deposition zeigen die Spannweite der Werte für die verschiedenen Clustergrößen von  $n = 1$  bis  $n = 29$  an. (links) Vor Pt-Cluster Deposition. (rechts) Nach Deposition von Pt<sub>n</sub>-Clustern.

In Abbildung 4.13 ist das anhand der photoelektronenspektroskopischen Messungen erhaltene Banddiagramm für Pt<sub>n</sub> auf SiO<sub>2</sub>/Si gezeigt. Dabei wurden die höchsten besetzten Zustände des Valenzbandes ( $E_{VB}$ ) anhand der Valenzbandkante von UPS-Messungen und die Austrittsarbeit ( $\Phi$ ) als Differenz des Fermilevels ( $E_F$ ) zur Vakuumenergie ( $E_{Vac}$ ) aus

---

der Sekundärelektronenkante bestimmt. Die energetische Verschiebung der Bänder (engl.: band-bending), welche im Vergleich zu reinem n-Silizium anhand der zusätzlichen Siliziumdioxidschicht auftritt, wurde anhand der gleichmäßigen Verschiebung aller Kernlinien erhalten. Die Bandlücke ( $E_G$ ) entstammt der Literatur.<sup>159</sup>

Durch die Deposition von Platin werden in die Bandlücke von  $\text{SiO}_2$  Zustände des Platins induziert, sodass sich die Bandlücke von 4,7 eV auf 1,0 eV bis 0,7 eV verringert. Mit zunehmender Clustergröße nimmt die Bandlücke dabei ab. Während die Bandlücke  $E_G$  für  $\text{Pt}_1$  1,0 eV beträgt, reduziert sich dieser Wert für  $\text{Pt}_n$  mit  $n = 2, 6, 8$  auf 0,9 eV, für  $n = 9, 10, 13, 19$  auf 0,8 eV und für  $n = 29$  auf 0,7 eV. Die Austrittsarbeit reduziert sich geringfügig auf Werte zwischen 4,2 eV und 4,5 eV.

Zusammenfassend lässt sich sowohl für die TPD-Peaktemperaturen (HT-Signal), als auch die Pt4f-Bindungsenergien und die Bandlücke ein klarer Trend zu geringeren Werten mit zunehmender Clustergröße erkennen. Der Pt4f-Bindungsenergieverlauf lässt sich dabei weitestgehend mit dem Jellium-Modell als Modell eines Endzustandseffektes erklären, welcher bei der Photoemission eines Elektrons im XPS auftritt. Ein Zusammenhang mit den TPD-Experimenten kann so nicht beschrieben werden, da dort keine Photoemission stattfindet und die Cluster neutral vorliegen. Dennoch verbleibt ein Anteil an Anfangszustandseffekt im Rahmen der Substrat-Cluster-Wechselwirkung zur Beschreibung der Pt4f-Bindungsenergie. Mit steigender Atomanzahl im Cluster verändert sich die Wechselwirkung mit dem Trägermaterial, da es beispielsweise bei der Ausbildung mehrlageriger Spezies zu einem deutlichen Unterschied der chemischen Umgebung der Pt-Atome direkt auf dem Substrat im Vergleich zu Pt-Atomen höheren Lagen kommt. Auch die Veränderung der Bandlücke durch unterschiedliche energetische Positionen der d-Zustände des Platins unterhalb des Fermilevels können direkt das Adsorptionsverhalten beeinflussen.<sup>160,161</sup> Beide Phänomene kommen auch im neutralen Ladungszustand zum Tragen, sodass neben der Korrelation zumindest von einer plausiblen Kausalität zwischen der elektronischen Struktur anhand der PES-Daten und den Peaktemperaturen der TPD-Spektren gesprochen werden kann.



---

### 4.2.3 Wasseradsorption bei 105 K

Um direkt im Verlauf einer Wasserzugabe ( $\text{H}_2\text{O}$ ) Kenntnis über die adsorbierten Spezies auf der Probenoberfläche zu erhalten, wurden in-situ Messungen am Aufbau zur XPS und UPS der Arbeitsgruppe Hofmann / Jägermann durchgeführt. Eine mit  $\text{Pt}_{13}$  deponierte Siliziumdioxidoberfläche wurde hierfür direkt in der Probenhalterung für photoelektronenspektroskopische Messungen bis auf 105 K abgekühlt und mehrfach vermessen. Zunächst erfolgt die Bestimmung des Ausgangszustands, bevor die Probe schrittweise mit Wasser belegt wird. Die Summe der deponierten Wassermenge lag im Bereich zwischen 0,1 L und 25 L. Im Anschluss erfolgt eine Desorption des adsorbierten Wassers durch Erwärmen der Probe auf 300 K.

Die XP-Spektren der Pt4f-, Si2p- und O1s-Linie, sowie die UPS-Aufnahmen des Valenzbandes (VB) sind in Abbildung 4.14 gezeigt, wobei die zudosierte Menge an Wasser in Langmuir angegeben ist. „des.“ steht für die letzte Messung nach erfolgter Desorption. Anhand der Spektren ist die graduelle Bedeckung der Oberfläche mit Wasser zu erkennen. Die Pt4f-Linie nimmt an Intensität immer weiter ab, da die Photoelektronen durch die Adsorbatschicht von Wasser als Elektrolyt gedämpft werden. Für die maximale Bedeckung von 25 L befindet sich das Pt4f-Signal gerade am Detektionslimit. Erst nach der Desorption ist wieder ein deutliches Signal sichtbar. Zudem ist eine Verschiebung der Bindungsenergie um bis zu 0,52 eV erst zu niedrigeren Werten und ab 1 L wieder bis zurück zum Ursprung festzustellen. Da jede energetische Veränderung des Substrates direkten Einfluss auf die Cluster nimmt, kommt es durch das Aufbringen eines Elektrolyten durch  $\text{H}_2\text{O}$ -Dipol-Adsorbat-Wechselwirkung zur Anpassung der Orbitalenergien im Rahmen auftretender Bandverbiegung.<sup>162</sup> Typische Endzustandseffekte, welche die Lage der Pt4f-Linie bei kleinen Nanoteilchen maßgeblich bestimmen, werden durch die veränderte nähere Umgebung weiter eingeschränkt. Ein ausgedehnter Festkörper ist hingegen in der Lage dies abzuschirmen und wird nur gering durch die Wasseradsorption beeinflusst.<sup>163</sup>

Der Verlauf der Si2p-Linie folgt einem identischen Verhalten hinsichtlich der Intensitätsdämpfung. Die energetische Lage verändert sich jedoch nur geringfügig im Verlauf der Wasseradsorption. Eine Übersicht der Bindungsenergieänderungen der Pt4f-, Si2p- und O1s-Linien sind links in Abbildung 4.15 gezeigt. Analog zur O1s-Linie ist eine Verschiebung zu höheren Bindungsenergien bei erhöhter Bedeckung auf Aufladungseffekte während der XPS-Messungen durch die Bedeckung der Oberfläche mit Wasser als isolierende Schicht zurückzuführen. Die Bindungsenergieänderung der O1s-Linie nach erfolgter Desorption von -0,4 eV deutet eine chemische Änderung der  $\text{SiO}_2$ -Oberfläche an, welche jedoch aufgrund fehlender Änderungen im Valenzband nicht eindeutig zugewiesen werden kann. Die

starke Intensitätszunahme der O1s-Linie verdeutlicht zudem die erfolgreiche Adsorption von Wasser. Es ist ein fließender Übergang der O1s-Linie des Siliziumdioxids bei 532,6 eV hin zur O1s-Linie des Wassers bei 534,1 eV zu erkennen.<sup>142</sup>

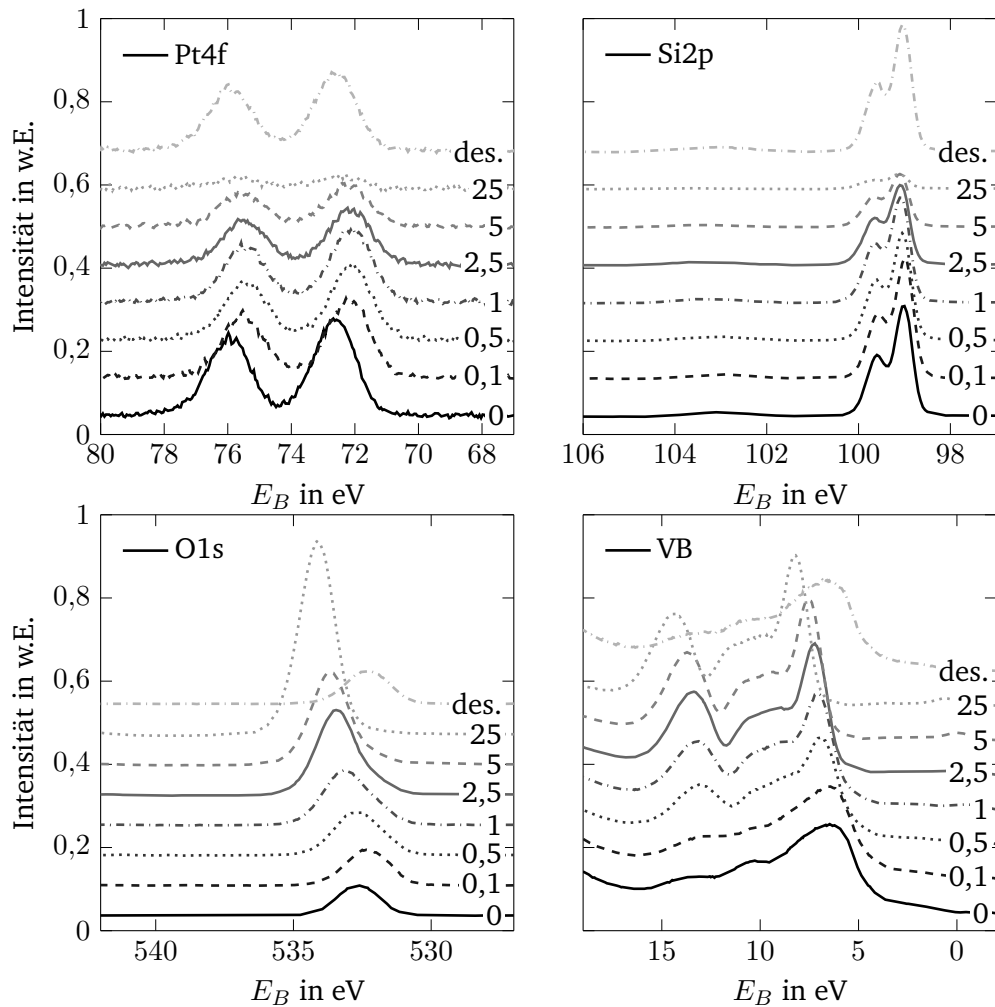


Abbildung 4.14: XPS- (Pt4f, Si2p, O1s) und UPS-Spektren (VB) der Wasseradsorption an Pt<sub>13</sub> auf SiO<sub>2</sub> bei 105 K. Die Menge des adsorbierten Wassers ist in Langmuir an den Datenreihen angegeben. Die Messungen nach der Desorption des Wassers bei 300 K sind durch *des.* gekennzeichnet.

In Abbildung 4.15 sind rechts die einzelnen Signale im Valenzband des Siliziumdioxids vor und nach der Wasseradsorption gezeigt. Das Vorhandensein von Zuständen bis Nahe des Fermi-niveaus ist durch deponierte Pt<sub>13</sub>-Cluster und deren höchstgelegene, besetzte Pt6s- und Pt5d-Orbitale (1) zu erklären. Die weiteren Signale können nach Alay et al.<sup>164</sup> den Molekülorbitalen aus den ursprünglichen Atomorbitalen (2) O2p-O2p und Si3s-Si3p, (3) Si3p-O2p und (4) Si3s-O2p zugeordnet werden. Im Verlauf der Wasseradsorption in Abbildung 4.14 spiegeln die Spektren die Struktur eines Wasserfilms wider. Das prominente Signal, welches von ca. 7 eV bis 8,2 eV während der H<sub>2</sub>O-Zugabe an Intensität gewinnt und seine energetische Lage variiert, gehört zum bindenden 1b<sub>1</sub>-Orbital des Wassers. Zur vereinfachten Übersicht ist das Valenzband des Wassers in Form der Messdaten für eine Bedeckung mit 25 L Wasser in Abbildung 4.16 gezeigt. Die einzelnen Signale lassen sich den literaturbekannten elektronischen Zuständen von Wasser zuordnen.<sup>165</sup> Der abfallende Kurvenverlauf bei 10 eV und das breite Signal um 14,5 eV entsprechen den 3a<sub>1</sub>- und 1b<sub>2</sub>-Orbitalen des Wassers und lassen auf die Adsorption von molekularem Wasser schließen.

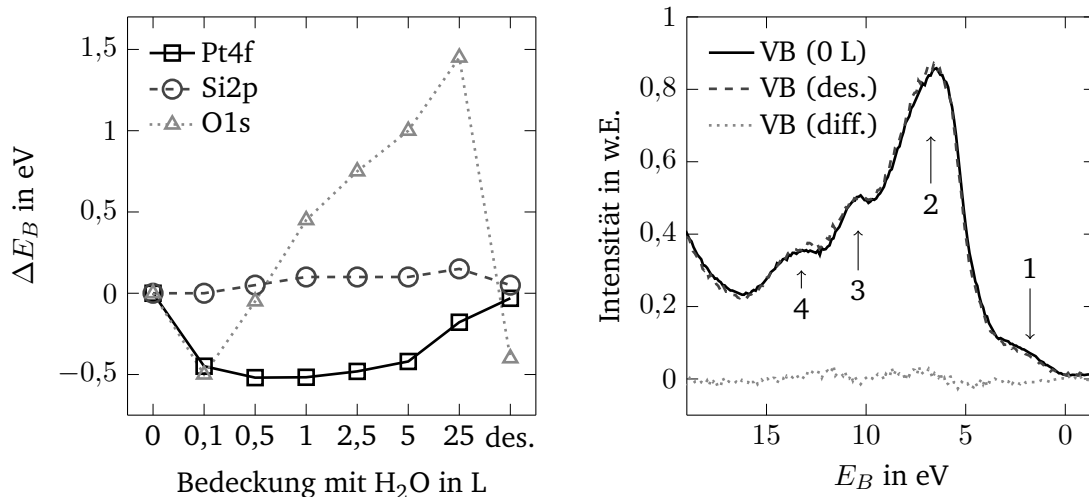


Abbildung 4.15: (links) Änderung der Bindungsenergie der Pt4f, Si2p und O1s-Linie im Verlauf der Wasseradsorption an Pt<sub>13</sub> auf SiO<sub>2</sub> bei 105 K. Die Messungen nach der Desorption des Wassers bei 300 K sind durch des. gekennzeichnet. (rechts) Valenzband vor und nach der Wasseradsorption, sowie das daraus resultierende Differenzspektrum. Die Signale lassen sich (1) Pt6s und Pt5d, (2) O2p-O2p und Si3s-Si3p, (3) Si3p-O2p, (4) Si3s-O2p zuordnen.<sup>164</sup>

Die sukzessive Bindungsenergieerhöhung des  $1b_1$ -Orbitals bei steigender Bedeckung kann dabei als Stabilisierung des Wassers durch Wasserstoffbrücken in Kombination mit Aufladungseffekten verstanden werden.<sup>163,165</sup>

Dissoziative Adsorption in Form adsorbierter Hydroxylgruppen konnte nicht festgestellt werden. Wie anhand des in Abbildung 4.15 rechts gezeigten Differenzspektrums (diff.) zwischen dem Valenzband vor und nach der Wasseradsorption ersichtlich ist, sind keine Zustandsänderungen erkennbar, sodass das in Abbildung 4.13 ersichtliche Banddiagramm vor und nach der Wasseradsorption als schematische Darstellung der elektronischen Oberflächenstruktur herangezogen werden kann. Eventuell gebildete Hydroxylgruppen wären in Form ihres  $1\pi$ -Orbitals bei ca. 6 eV im VB zu erkennen. Auch während der Wasseradsorption ist eine solche Schulter auf der niederenergetischen Seite des  $1b_1$ -Orbitals des Wassers zu keiner Zeit vorhanden. Eine bevorzugte Bildung von Hydroxylgruppen auf mit Platin versehenem  $\text{SiO}_2$  ist zwar in der Literatur beschrieben, doch diese benötigt eine externe Aktivierung, z.B. durch Belichtung.<sup>166</sup> Da sich die Pt4f-Bindungsenergie nach der Desorption des Wassers wieder auf dem Niveau vor der Adsorption befindet, ist eine Oxidation der Cluster ebenfalls auszuschließen.

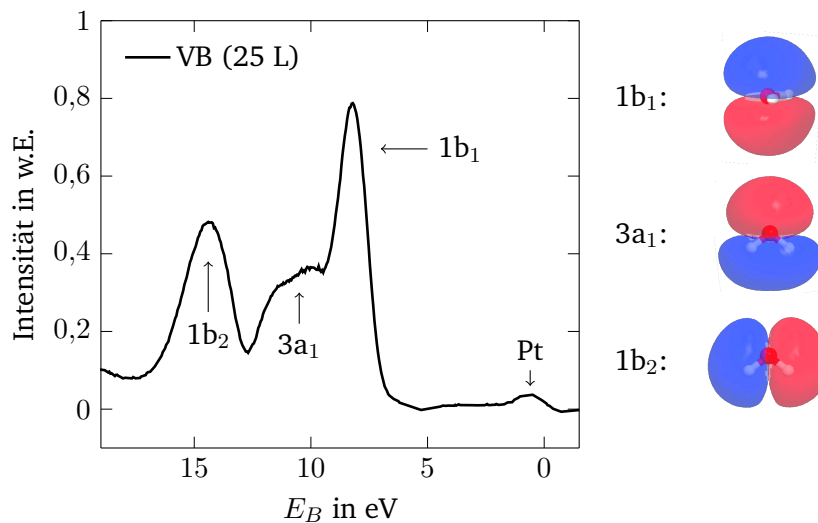


Abbildung 4.16: Valenzband von Wasser bei der Wasseradsorption von 25 L auf der mit  $\text{Pt}_{13}$  bedeckten  $\text{SiO}_2$ -Oberfläche. Die Zuordnungen und Hüllflächen der repräsentierten Molekülorbitale entstammen der Literatur (Winter et al.).<sup>165</sup>

---

## 4.3 Platincluster auf Titandioxid

---

Wie zuvor beschrieben, kann  $\text{TiO}_2$  eine exzellente Schutzschicht für einen siliziumbasierten Photoabsorber darstellen.<sup>28</sup> Um ebenfalls ein tieferes Verständnis für die Interaktion von Platinclustern mit Wasser zu erhalten, steht Titandioxid als Trägermaterial im Fokus. Im weiteren Verlauf wird zunächst der Einfluss von deponierten Platinclustern auf das Adsorptionsverhalten von Wasser mittels TPD untersucht, bevor eine photoelektronenspektroskopische Charakterisierung erfolgt. Abschließend wird der Einfluss der Clustergröße auf die katalytische Aktivität bei der Wasserstoffbildungsreaktion in Lösung bestimmt.

### 4.3.1 Temperatur-programmierte Desorption

Analog zu Platin auf  $\text{SiO}_2$  ist zunächst eine Untersuchung des reinen  $\text{TiO}_2$ -Trägermaterials notwendig. Die Oberfläche wurde nach dem in Kapitel 3.4 vorgestellten Verfahren präpariert und mittels TPD untersucht. Sämtliche Messungen wurden mit einer Bedeckung von

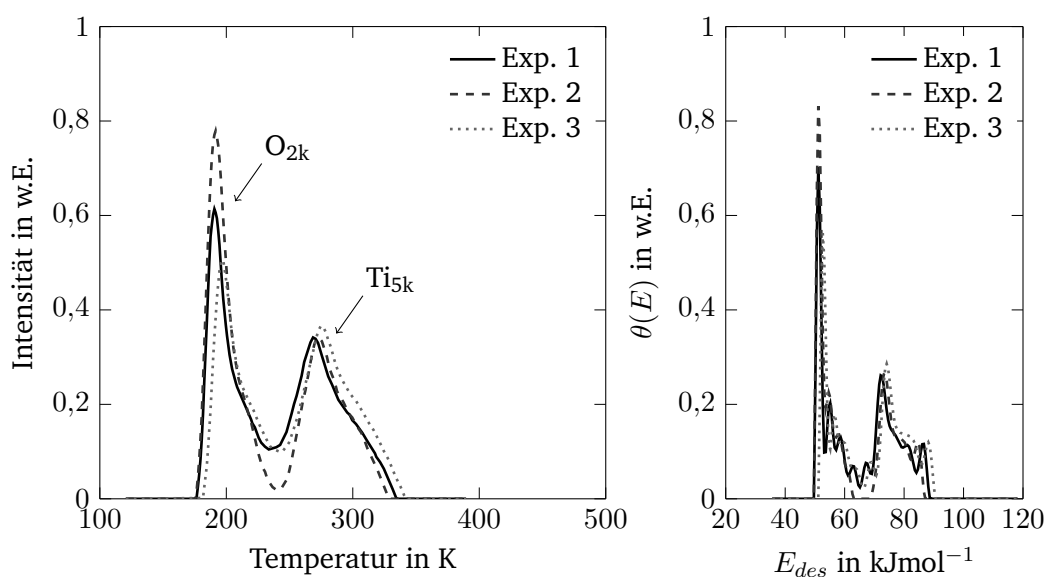


Abbildung 4.17: (links) TPD-Spektren von 0,45 L  $\text{D}_2\text{O}$  auf  $\text{TiO}_2$  (ohne Pt-Cluster) bei einer Heizrate von  $1 \text{ Ks}^{-1}$  nach erfolgtem Hintergrundabzug. (rechts) Korrespondierende Bestimmung der Desorptionsenergie nach Barrie (siehe Kapitel 2.4.1).

0,45 L D<sub>2</sub>O und mit einer Heizrate von 1 Ks<sup>-1</sup> durchgeführt. Die erhaltenen TPD-Spektren in Abbildung 4.17 (links) zeigen zwei Signale bei 273 K und 196 K. Die Oberfläche des Titandioxids besitzt eine ausgeprägte Wechselwirkung mit Wasser, sodass aufgrund ihrer zweiatomigen Basis ein bimodales Desorptionssignal entsteht. Das Signal bei erhöhter Temperatur ist fünffach koordiniertem Titan (Ti<sub>5k</sub>) und das bei niedrigerer Temperatur zweifach koordiniertem Sauerstoff (O<sub>2k</sub>) als Adsorptionszentrum zuzuordnen.<sup>64,167,168</sup> Der Verlauf ist typisch für die Desorption von Wasser auf TiO<sub>2</sub> und sowohl auf verschiedenen Kristallebenen von Rutil und Anatas, als auch auf amorphem TiO<sub>2</sub> beobachtet worden.<sup>64,167-170</sup>

Ein Vergleich mit der Literatur (Tabelle 4.6) zeigt weitergehend eine sehr gute Übereinstimmung hinsichtlich der Desorptionstemperaturen, aber auch bezüglich der ermittelten Desorptionsenergie von 73,3 kJmol<sup>-1</sup> für Ti<sub>5k</sub> und 51,4 kJmol<sup>-1</sup> für O<sub>2k</sub>. Die Energien

Tabelle 4.6: Vergleich der TPD-Daten von D<sub>2</sub>O auf TiO<sub>2</sub> mit Literaturwerten. Die Werte sind in sinkender Reihenfolge der T<sub>p</sub> den Adsorptionsprozessen an Ti<sub>5k</sub>, O<sub>2k</sub> und Wasser in Multilagenn zuzuordnen.

Quelle	$\beta$ in Ks <sup>-1</sup>	$\theta_{total}$ in L	T <sub>p</sub> in K	E <sub>des</sub> in kJmol <sup>-1</sup>
Diese Arbeit	1 ± 0,1	0,45 ± 0,05	273 ± 10	73,3 ± 4,5
@TiO <sub>2</sub> (amorph/polykr.)	1 ± 0,1	0,45 ± 0,05	193 ± 7	51,4 ± 2,5
Smith et al. <sup>64</sup>	1	0,13 - 2,3	265	78 - 89
@TiO <sub>2</sub> (110)-Rutil	1	1,3 - 2,3	177	50 - 59
	1	2,3	177	50
Herman et al. <sup>167</sup>	1	0,17 - 1,5	250	62,7 - 66,6
@TiO <sub>2</sub> (101)-Anatas	1	0,51 - 1,5	190	48,2
	1	1,19 - 1,5	160	41,5 <sup>a</sup>
Lausmaa et al. <sup>168</sup>	2	0,08 - 2,2	300	72,3
@TiO <sub>2</sub> (amorph)	2	0,4 - 2,2	180	51,1
	2	1,0 - 2,2	160	48,2
Henderson <sup>169</sup>	1	0,08 - 2,3	270	74,2 <sup>a</sup>
@TiO <sub>2</sub> (110)-Anatas	1	0,77 - 2,3	175	47,5 <sup>a</sup>
	1	1,8 - 2,3	155	41,9 <sup>a</sup>
Henderson <sup>170</sup>	1	1,4	270	74,2 <sup>a</sup>
@TiO <sub>2</sub> (100)-Rutil	1	1,4	174	47,2 <sup>a</sup>
	1	1,4	155	41,9 <sup>a</sup>

<sup>a</sup>In der Lit. nicht angegeben, berechnet nach Redhead anhand T<sub>p</sub> ( $\nu = 2,8 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ ).

wurden ausgehend von den Messungen nach Smith et al.<sup>64</sup> mit einem Frequenzfaktor von  $\nu=2,8 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$  ermittelt, während Herman et al.<sup>167</sup> und Lausmaa et al.<sup>168</sup> den Basiswert von  $10^{13} \text{ s}^{-1}$  für ihre Analyse nutzten. Multilagensdesorptionen für höhere Bedeckungen finden knapp unterhalb der Desorptionstemperatur der  $\text{O}_{2k}$ -Signale statt und können mit diesen überlagern. Aufgrund einer absoluten Bedeckung von nur 0,45 L sind keine Multilagensignale in den TPD-Spektren zu erkennen. Allerdings ist für beide Adsorptionszentren eine Schulter auf der Hochtemperaturseite sichtbar. Nach Henderson<sup>170</sup> ist dies durch eine Überlagerung der Spektren einer  $\text{TiO}_2(110)$ - mit einer  $\text{TiO}_2(100)$ -Oberfläche zu erklären. Die Messungen von Lausmaa et al.<sup>168</sup> auf amorphem  $\text{TiO}_2$  zeigten qualitativ ähnliche Ausprägungen dieser Schultern. Für Desorptionsprozesse um 400 K beschreibt Lausmaa et al. zudem ein weiteres Signal basierend auf zuvor an Defektstellen dissoziiertem Wasser. Defekte auf  $\text{TiO}_2$  bestehen hauptsächlich aus sechsfach koordiniertem Titan ( $\text{Ti}_{6k}$ ) und dreifach koordiniertem Sauerstoff ( $\text{O}_{3k}$ ) und können durch Tempern und Sputtern erzeugt werden.<sup>167,168</sup> Da im angegebenen Temperaturbereich keine  $\text{D}_2\text{O}$ -Desorption beobachtet werden konnte, kann ergänzend von einer defektarmen Oberfläche ausgegangen werden. Eine Desorption von  $\text{D}_2$  in Folge einer Dissoziation des Wassers wurde zu keinem Zeitpunkt beobachtet.

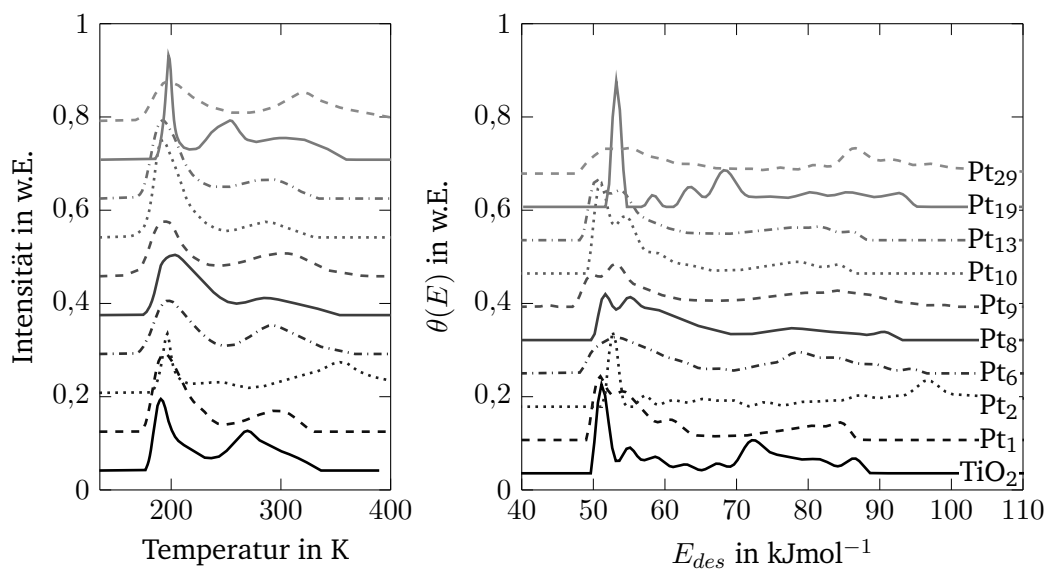


Abbildung 4.18: (links) TPD-Spektren von 0,45 L  $\text{D}_2\text{O}$  auf  $\text{TiO}_2 + \text{Pt}_n$  bei einer Heizrate von  $1 \text{ Ks}^{-1}$  nach erfolgtem Hintergrundabzug. (rechts) Korrespondierende Bestimmung der Desorptionsenergie nach Barrie (siehe Kapitel 2.4.1).

---

Die TPD-Spektren nach der Deposition von kleinen Platinclustern  $Pt_n$  mit  $n = 1, 2, 6, 8, 9, 10, 13, 19$  und  $29$  sind in Abbildung 4.18 in gestaffelter Weise gezeigt. Anhand der Spektren ist im Vergleich zur reinen  $TiO_2$ -Oberfläche (unterster Kurvenverlauf) ein direkter Einfluss der Platincluster nur schwer auszumachen. Etwaige Änderungen sind aufgrund der breiten Signale des  $TiO_2$  immer mit diesen überlagert. Qualitativ lässt sich jedoch ein Trend hin zu höheren Desorptions-Intensitäten um  $200\text{ K}$  gegenüber des Bereichs der  $O_{2k}$ -Desorption oberhalb von  $250\text{ K}$  erkennen. Dies liegt in einem ähnlichen Temperaturbereich, wie das  $D_2O$ -Desorptionssignal an Platinclustern auf  $SiO_2$  in Kapitel 4.2.1. Ebenfalls analog zu den Ergebnissen auf  $SiO_2$  stellt  $Pt_2$  auch hier eine Ausnahme dar, sodass zusätzlich ein deutliches  $D_2O$ -Signal bei  $350\text{ K}$  erkennbar ist. Dies ist in der Literatur vermehrt der dissoziativen Adsorption von Wasser zuzuschreiben.<sup>168,170</sup> Um den Einfluss der Platincluster auf das Adsorptionsverhalten von Wasser besser deuten zu können, sollen im weiteren Verlauf die nach Barrie ermittelten Besetzungsverteilungen (rechts in Abbildung 4.18) herangezogen werden. Diese gestatten eine klarere energetische Trennung einzelner Adsorptionsplätze voneinander, als es anhand der TPD-Spektren möglich ist.

Für alle Platinproben wird eine gesteigerte Desorption direkt oberhalb des  $O_{2k}$ -Signals bei  $52 - 56\text{ kJmol}^{-1}$  erhalten. Aufgrund der stark überlappenden Signale ist eine Analyse der Peaktemperaturen bzw. Desorptionsenergien gegen die Clustergröße nicht seriös möglich. Zur weiteren Quantifizierung lässt sich die Besetzungsverteilung nach Abbildung 4.19 (links) am Beispiel des  $Pt_{13}$ -Clusters auf  $TiO_2$  in drei Teilbereiche einteilen. Zu den bereits bekannten  $O_{2k}$ - und  $Ti_{5k}$ -Adsorptionsplätzen wird ein Bereich  $Pt^*$  eingeführt, welchem zwar nicht exklusiv Adsorptionsplätzen an Platin zuzuordnen sind, sondern lediglich die erhöhte Desorption in Folge der Pt-Deposition beschreibt. Die relativen Anteile können durch die Flächen der Bereiche zueinander gebildet werden. Im rechten Teil der Abbildung 4.19 ist für den Anteil  $\theta_{Pt^*}$  des gesamten vorderen Desorptionssignals ( $\theta_{Pt^*} + \theta_{O_{2k}}$ ) der reinen  $TiO_2$  Oberfläche ein Wert von  $0,48$  als gestrichelte Referenzlinie eingezeichnet. Durch die Deposition kleiner Platincluster steigt der Anteil von  $0,6$  für  $Pt_1$  bis auf  $0,79$  für  $Pt_8$  an. Für die Cluster mit  $n = 9, 10$  und  $13$  kommt es lediglich zu einer Erhöhung um  $20\%$  auf ca.  $0,58$ . Da für den  $Pt_{19}$ -Cluster ein recht schmaler Desorptionsspeak  $Pt^*$  erhalten wurde, fällt der relative Besetzungsanteil dessen mit  $0,83$  am höchsten aus.  $Pt_{29}$  verzeichnet einen Anstieg um  $45\%$  auf  $0,7$ . Es ist zu beachten, dass die Quantifizierung stark von den gewählten Bereichsgrenzen abhängig ist und der Fokus demnach auf dem qualitativen Kurvenverlauf liegt.

In Summe lässt sich demnach für alle untersuchten Clustersysteme eine deutliche Erhöhung der  $D_2O$ -Desorption innerhalb des  $\theta_{Pt^*}$ -Bereichs verzeichnen, sodass die Deposition



von Platin auf der Oberfläche zur Ausbildung neuer Adsorptionszentren geführt hat. Die sprunghafte Änderung zwischen Pt<sub>8</sub> und Pt<sub>9</sub> bzw. Pt<sub>13</sub> und Pt<sub>19</sub> ist womöglich auf eine strukturelle Veränderung der Cluster aufgrund ihrer Größe zurückzuführen. Dabei skalieren die Werte nicht nur mit der Anzahl an Oberflächenatomen bzw. Adsorptionsplätzen, sondern auch die Art der Pt-Atome (erste, zweite, dritte Atomlage) bestimmt das Desorptionsverhalten von Wasser. Wang et al.<sup>171</sup> postulierte für Platincluster auf TiO<sub>2</sub> mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT) bis Pt<sub>8</sub> planare Strukturen. Pt<sub>9</sub> bis Pt<sub>13</sub> sollen hingegen zweilagig auf der Oberfläche vorliegen und ab Pt<sub>19</sub> findet ein weiterer Übergang hin zu einer dreilagigen Clusterstruktur statt. Die Strukturübergänge lassen sich mit den Besetzungsanteilen  $\theta_{Pt^*}/(\theta_{Pt^*} + \theta_{O_{2k}})$  in Abbildung 4.19 korrelieren. Bis zu Pt<sub>8</sub> steigt  $\theta_{Pt^*}/(\theta_{Pt^*} + \theta_{O_{2k}})$  monoton, während für Pt<sub>9</sub> bis Pt<sub>13</sub> niedrigere Werte unterhalb von 0,6 erhalten werden. Im postulierten dreilagigen Bereich für Pt<sub>19</sub> und Pt<sub>29</sub> werden hingegen höhere Werte beobachtet.

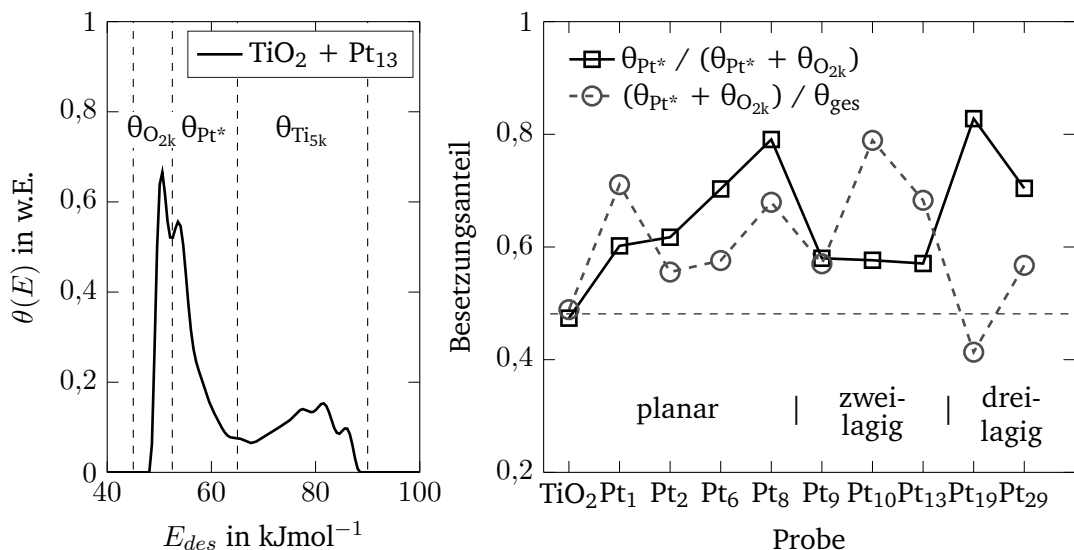


Abbildung 4.19: (links) Beispielhafte Besetzungsverteilung für TiO<sub>2</sub> + Pt<sub>13</sub> und Einteilung in Bereiche anhand ihrer energetischen Lage: O<sub>2k</sub>, Pt\* und Ti<sub>5k</sub>. Dabei ist Pt\* nicht exklusiv Adsorptionen an Platin zuzuordnen, sondern es verdeutlicht den Bereich, in welchem es durch die Deposition von Platin zu einer erhöhten Desorption kommt. (rechts) Besetzungsanteile dieser Bereiche für verschiedene Pt<sub>n</sub>-Cluster auf TiO<sub>2</sub>. Die gestrichelte Linie stellt die Referenz einer reinen Titandioxid-Oberfläche dar.

### 4.3.2 Photoelektronenspektroskopie

Wang et al.<sup>171</sup> hat ebenfalls einen Einfluss der Clustergröße auf die elektronische Struktur der Oberfläche postuliert. Änderungen der geometrischen Struktur eines Clusters sind eng mit der elektronischen Struktur verknüpft. Daher ist die Untersuchung der elektronischen Struktur mit Hilfe der PES nötig, um das beobachtete Desorptionsverhalten erklären zu können. Die Untersuchung der Titandioxidoberflächen mit deponierten Platinclustern mittels XPS und UPS zeigt deutliche Größeneffekte auf. Im Vergleich zu den Pt4f<sub>7/2</sub>-Kernlinien nimmt die Bindungsenergie vom Platinatom Pt<sub>1</sub> von 72,89 eV über 72,74 eV für Pt<sub>2</sub>, 72,43 eV für Pt<sub>6</sub>, 72,41 eV für Pt<sub>8</sub>, 72,26 eV für Pt<sub>9</sub>, 72,25 eV für Pt<sub>10</sub>, 72,09 eV für Pt<sub>13</sub>, 71,99 eV für Pt<sub>19</sub>, bis hin zu 71,96 eV für Pt<sub>29</sub> mit steigender Atomanzahl immer weiter ab. Die präparierten Platinnanopartikel Pt<sub>nano</sub> mit ca. 3·10<sup>8</sup> Atomen besitzen eine Energie der Pt4f<sub>7/2</sub>-Kernlinien von 71,25 eV und liegen demnach nur 0,05 eV oberhalb des Referenzwertes des Platinfestkörpers Pt<sub>FK</sub>. Die Verläufe der einzelnen Kernlinien sind in Abbildung 4.20 in gestaffelter Weise gezeigt, sodass dieser Trend gut sichtbar ist. Im

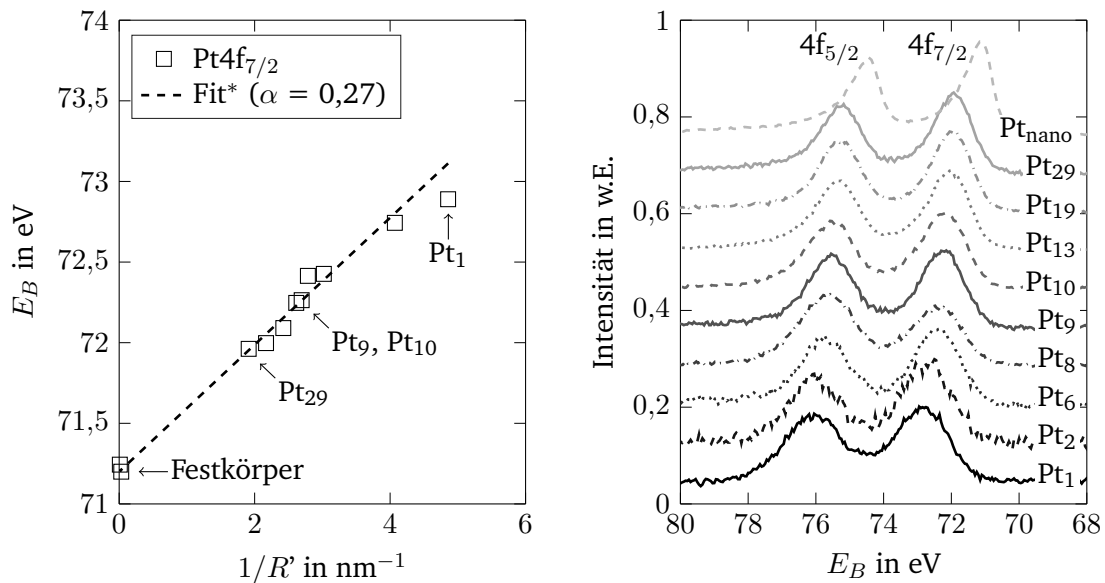


Abbildung 4.20: (links) Verlauf der Pt4f<sub>7/2</sub>-Bindungsenergie gegen den inversen Clusterradius  $R' = R + a_0$  und lineare Anpassung an das Jellium-Modell nach Gleichung 4.7. (rechts) Photoelektronenspektren der Pt4f-Linien der einzelnen Clustergrößen auf TiO<sub>2</sub>. \*Das deponierte Pt-Atom (Pt<sub>1</sub>) wurde bei der linearen Anpassung nicht berücksichtigt.

---

Fall des Festkörpers und der Nanopartikel wird die für Metalle typische asymmetrische Linienform erhalten. Für die Platincluster kann dies jedoch nicht beobachtet werden, da sie aufgrund ihrer geringen Größe diskrete elektronische Zustände besitzen.

Eine Beschreibung nach dem Jellium-Modell (siehe Kapitel 4.2.2) liefert auch für Platincluster auf  $\text{TiO}_2$  einen näherungsweise linearen Zusammenhang zwischen dem inversen Teilchenradius und der Bindungsenergie. Der in Abbildung 4.20 links gezeigte lineare Verlauf deutet durch einen Wert für  $\alpha = 0,27$  im Vergleich zu  $\alpha = 0,3$  für Pt auf  $\text{SiO}_2$  auf eine stärkere Substrat-Cluster-Wechselwirkung im Falle des Titanoxids hin. Die Wechselwirkung mit  $\text{TiO}_2$  als Trägermaterial fällt jedoch geringer aus, als dies bei eingebetteten oder implantierten Clustern der Fall wäre.<sup>50</sup> Literaturwerte für  $\text{Pt}_n$ -Cluster mit  $n = 4-15$  auf  $\text{TiO}_2(110)$  zeigen um 0,5 eV bis 0,8 eV niedrigere Bindungsenergien.<sup>172,173</sup> Diese Abweichung lässt sich durch Unterschiede des Trägermaterials erklären, da die hier erstellten Oxide nicht in einkristalliner Form vorliegen. Die Ergebnisse für die deponierten Nanopartikel sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur für Partikel ähnlicher Größe auf amorphen Titandioxidschichten als Trägermaterial.<sup>174,175</sup> Die Verschiebung der Kernniveaus ist auf eine veränderte Abschirmung des erzeugten Kernlochs zurückzuführen, welche durch die Elektrophilie von Titandioxid und durch Effekte der Clustergröße hervorgerufen wird. Für auf  $\text{TiO}_2$  geträgerte Platincluster führt dies zu einer positiven Aufladung des Clusters aufgrund der hohen Elektronegativität des Sauerstoffs im Vergleich zu Platin.<sup>171,176</sup> Obwohl Titan weniger elektronegativer ist, resultiert nach Wang et al. eine positive Gesamtladung des Platinclusters ( $+0,97 e$  für  $\text{Pt}_{13}$ ).<sup>171</sup> Da im Leitungsband keine delokalisierten Elektronen verfügbar sind, kommt es weiterhin zu einer teilweisen Polarisation der Valenzelektronen.<sup>78,79,177,178</sup> Trägermaterialien höherer Leitfähigkeit können diesen Effekt bis zu einem gewissen Grad kompensieren. Zudem spielt die Ladungsträgerdichte, Acidität und Defektkonzentration einer Oberfläche eine maßgebliche Rolle bei der Ausprägung von Effekten des Anfangszustands auf die energetische Lage der Kernlinien.<sup>73,179</sup>

Valenzbandspektren liefern zusätzliche Informationen über die elektronische Struktur nahe der Fermikante. Dieser Bereich charakterisiert die Bindungszustände einer katalytisch aktiven Oberfläche maßgeblich. Links in Abbildung 4.21 sind UPS-Aufnahmen des Valenzbandes einer reinen  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche, sowie einer mit Platinclustern bedeckten Oberfläche gezeigt. Das Spektrum der reinen Oberfläche besteht hauptsächlich aus einem breiten Signal zwischen 6 eV und 12 eV. Diese sind zum Großteil der Zustandsdichte von nichtbindenden  $\pi$ - und bindenden  $\sigma$ -O2p-Orbitalen des Sauerstoffs zuzuordnen.<sup>180,181</sup> Die Bandlücke beträgt in Übereinstimmung mit der Literatur 3,1-3,5 eV.<sup>110,181</sup> Bei niedrigen Energien in der Nähe des Fermi-niveaus können keine Zustände ausgemacht werden. Zwischen 0,7 eV und 0,9 eV kommt es bei defektreichen Oberflächen durch  $\text{Ti}_3^+$ -Fehlstellen zu einem Intensitätsanstieg.<sup>110,180</sup> Da dies nicht beobachtet wird, liegt ein weiterer Hinweis

auf eine defektarme Oberfläche vor.

Durch die Deposition von Platin werden in die Bandlücke von  $\text{TiO}_2$  elektronische Zustände des Platins eingetragen, sodass die Bandlücke verringert wird. Dies ist am Beispiel von  $\text{Pt}_{13}$  auf  $\text{TiO}_2$  ebenfalls im linken Teil der Abbildung 4.21 gut erkennbar. Der Bereich nahe des Fermineaus ist im rechten Teil der Abbildung vergrößert dargestellt, sodass die Erhöhung der Zustandsdichte gegenüber der reinen  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche für alle deponierten Platinspezies besser ersichtlicher ist. Mit zunehmender Clustergröße nimmt die Bandlücke immer weiter ab. Während die Nanopartikel in Analogie zum Platinfestkörper Zustände bis zum Fermineau besitzen, wird für die deponierten Cluster noch kein vollständig metallischer Zustand erreicht. Dies deckt sich mit den Ergebnissen anhand der Pt4f-Kernlinien.

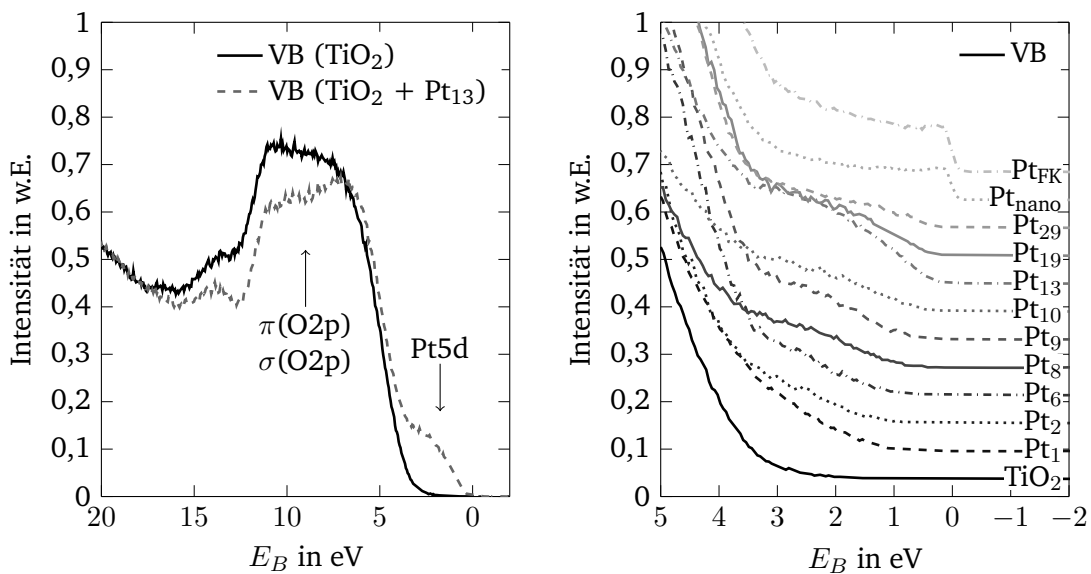


Abbildung 4.21: Mittels UPS aufgenommene Valenzbänder für  $\text{Pt}_n$ -Cluster auf  $\text{TiO}_2$ . Um Schwankungen des Photonennflusses der Helium(II)-Anregungsquelle auszugleichen, wurden die Spektren auf die Intensität der inelastisch gestreuten Elektronen für  $E_B > 20$  eV normiert. (links) Übersicht für reines  $\text{TiO}_2$  und  $\text{TiO}_2$  mit  $\text{Pt}_{13}$ -Clustern. Durch die Deposition von Platin kommt es zur Erhöhung der elektronischen Zustandsdichte in der Nähe des Fermineaus. (rechts) Ausschnitt der Valenzbänder nahe des Fermineaus für alle Proben. Mit steigender Clustergröße nimmt die energetische Lücke bis zum Fermineau immer weiter ab.

Um 10 eV wird eine Reduzierung der elektronischen Zustandsdichte beobachtet, was auf die Bildung von Pt5d-O-Hybridzuständen hinweist. Die Gesamtheit der Änderungen im Valenzband deckt sich mit Messungen aus der Literatur für die Bedeckung von TiO<sub>2</sub> mit Platin unterhalb einer Monolage.<sup>181-183</sup>

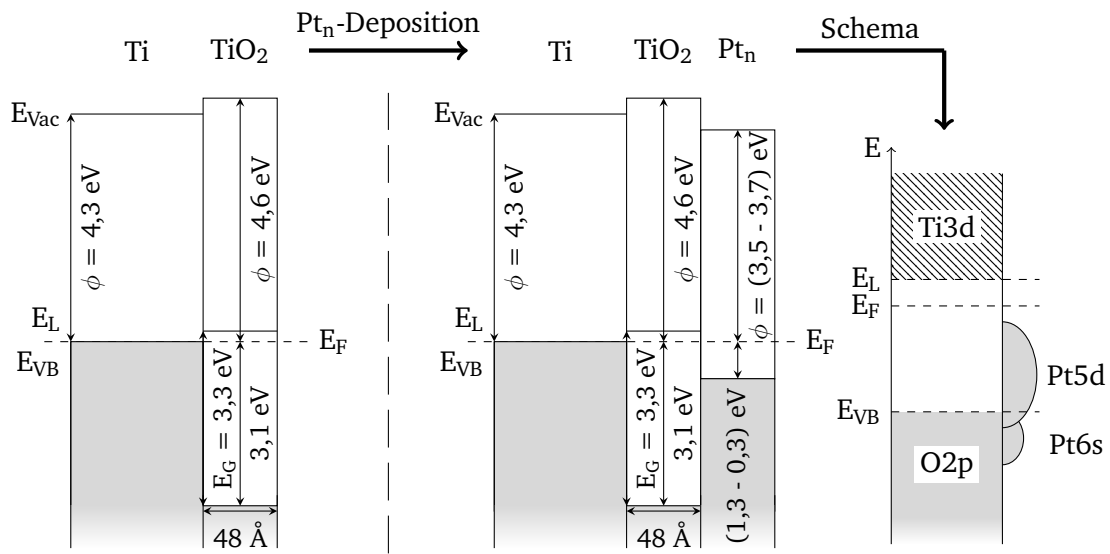


Abbildung 4.22: Banddiagramm einer dünnen Titanoxidschicht auf metallischem Titan. Bis auf die literaturbezogene Bandlücke<sup>184</sup> ( $E_G$ ) entstammen die Werte photoelektronenspektroskopischer Messungen (UPS und XPS). Die besetzten Zustände sind in grau hervorgehoben. Die Werte in runden Klammern (Austrittsarbeit  $\Phi$  und Differenz des HOMOs zum Fermilevel  $E_F$ ) nach der  $Pt_n$ -Deposition zeigen die Spannweite der Werte für die verschiedenen Clustergrößen von  $n = 1$  bis  $n = 29$  an. Die Bandlücke zwischen dem Valenzband ( $E_{VB}$ ) und dem Leitungsband ( $E_L$ ) wird bis knapp zum Fermineveau ( $E_F$ ) durch Platin mit Zustandsdichte gefüllt. (links) Vor  $Pt$ -Cluster Deposition. (rechts) Nach Deposition von  $Pt_n$ -Clustern. Die Zustandsdichte ist im reduzierten Schema ganz rechts vereinfacht dargestellt. Die abgeschlossene Form der Zustände des Platins deutet das Vorhandensein diskreter, lokalisierter Zustände aufgrund der geringen Partikelgröße an.

---

Berechnungen mittels Dichtefunktionaltheorie von Wang et al.<sup>171</sup> haben ebenfalls gezeigt, dass die Bandlücke im Valenzband von TiO<sub>2</sub> durch kleine Platincluster gefüllt werden kann. Die verbleibende Lücke wird dabei mit steigender Clustergröße immer kleiner und beträgt 1,28 eV für Pt<sub>5</sub>, 0,87 eV für Pt<sub>8</sub>, 0,45 eV für Pt<sub>13</sub> und 0,48 eV für Pt<sub>19</sub>. Dies stimmt gut mit den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen überein, wobei Werte von 1,0-1,2 eV für Pt<sub>6</sub>, 0,7-0,9 eV für Pt<sub>8</sub>, 0,25-0,4 eV für Pt<sub>13</sub> und 0,3-0,45 eV für Pt<sub>19</sub> erhalten wurden. Eine Darstellung des Banddiagramms nach der Platindeposition ist in Abbildung 4.22 illustriert. Die Bestimmung der energetischen Abstände erfolgte analog zu Kapitel 4.2.2. Das Eintragen von Zuständen in die Bandlücke und die damit einhergehende Reduzierung ebendieser von über 3 eV auf 1,3 eV bis 0,3 eV wird zusätzlich in schematischer Form am rechten Rand der Abbildung verdeutlicht. Die schematisch andere Form der Zustände des Platins deutet das Vorhandensein diskreter, lokalisierter Zustände aufgrund der geringen Partikelgröße an. Für den ausgedehnten TiO<sub>2</sub>-Festkörper liegen hingegen Bänder vor. Die elektronische Struktur entwickelt sich somit sowohl in Bezug auf die absoluten Bindungsenergien der Kernlinien, als auch die erhaltenen Bandlücken monoton mit der Clustergröße. Dies steht im Gegensatz zur sprunghaften Änderung des Desorptionsverhaltens im Rahmen der TPD-Untersuchungen, sodass keine direkte Korrelation sichtbar ist.

Die untersuchten Valenzelektronen nahe des Fermi-niveaus, bzw. die Lage des HOMO und LUMO, sind hinsichtlich der katalytischen Aktivität einer Oberfläche von entscheidender Bedeutung.<sup>185</sup> Aus der Literatur sind clustergrößenabhängige Änderungen der unbesetzten Zustände bereits bekannt.<sup>186</sup> Anhand der hier gezeigten Ergebnisse ist zudem klar erkennbar, dass die Clustergröße einen deutlichen Einfluss auf die elektronische Struktur der Oberfläche und die Lage des HOMO besitzt. Dies lässt eine Anpassung anhand der Clustergröße und somit ein Maßschneiden eines Katalysators auf eine gewünschte Reaktion, wie beispielsweise die Wasserstoffbildung durch Elektrokatalyse,<sup>187</sup> zu. Dieses elektronische Maßschneiden eines Katalysators wird im nachfolgenden Kapitel experimentell verifiziert.

---

### 4.3.3 Elektrokatalytische Wasserspaltung

Um den Einfluss der Clustergröße und dessen elektronischer Struktur auf die Wasserstoffbildungsreaktion (HER) zu untersuchen, wurden elektrochemische Messungen in wässriger Lösung (0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) bei Raumtemperatur durchgeführt. Alle Cyclovoltammogramme (CV) wurden nach einem festgelegten Vorgehen nach Erreichen eines quasi-stationären Zustands aufgenommen. Die Voruntersuchungen beinhalteten Impedanzmessungen zwischen 0,1 Hz und 100 kHz von 0,0 V bis -0,1 V vs RHE und CVs von 0,5 V bis -0,6 V vs RHE mit einer Scangeschwindigkeit von 50 mVs<sup>-1</sup> (15x) und 10 mVs<sup>-1</sup> (10x). Zwischen den einzelnen Messungen wurde jeweils die Leerlaufspannung für 300 s gehalten. Der gesamte Messablauf dauerte ca. fünf Stunden. Währenddessen waren die Proben in dauerhaftem Kontakt mit dem sauren Elektrolyten. Um die Funktionsweise des Aufbaus zu überprüfen und gleichzeitig Vergleichswerte ohne deponierte Platincluster zu erhalten, wurden eine reine TiO<sub>2</sub>-Oberfläche und eine Platinfolie (0,25 mm dick, 99,995 % der Firma *Alfa Aesar*) als Referenzsysteme hinzugezogen. Sämtliche TiO<sub>2</sub>-Oberflächen (Referenz ohne und mit deponierten Clustern) wurden in nativer Form angewandt. Die Dicke der Oxidschicht wurde durch XPS auf  $2,5 \pm 0,6$  nm bestimmt. Dies stimmt gut mit Dünnschichtmessungen an nativem TiO<sub>2</sub> aus der Literatur überein.<sup>109,111,112,188-191</sup>

Da die Oberflächenrauigkeit direkt die Anzahl an erreichbaren katalytisch aktiven Zentren beeinflusst, hat sie einen maßgeblichen Anteil an der Gesamtaktivität eines Katalysators. Demnach ist eine Bestimmung der realen Oberfläche der Referenzsysteme unabdingbar. Mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM) konnte der Rauigkeitsfaktor des Titandioxids und des Platins zu  $1,04 \pm 0,02$  ermittelt werden, sodass die reale Oberfläche nur um wenige Prozent von der geometrischen Oberfläche abweicht. Eine solche AFM-Aufnahme ist in Abbildung 5.3 im Anhang zu finden. Ergänzend wurde die katalytisch aktive Oberfläche der Platinfolie (Pt<sub>FK</sub>) elektrochemisch bestimmt. Da die Signalintensitäten innerhalb eines CVs direkt mit der Anzahl an umgesetzten Elektronen korrelieren, geben diese einen Rückschluss auf die ablaufenden Oberflächenprozesse. Im Bereich von 0,05 V bis 0,4 V vs RHE findet an Platin die Adsorption von Protonen zur HER statt (siehe Kapitel 2.6).<sup>192</sup> Eine Integration dieses Bereichs (siehe Abb. 5.4 im Anhang) liefert eine geflossene Ladungsmenge von  $105 \pm 5$  μC. Die Literatur liefert Ladungsdichten von 210 - 230 μCcm<sup>-2</sup>,<sup>192</sup> sodass sich eine katalytisch aktive Oberfläche von 0,46 - 0,5 cm<sup>2</sup> ergibt. Dies ist nah an der geometrischen Oberfläche von 0,5 cm<sup>2</sup> und somit in guter Übereinstimmung mit den AFM-Messungen. Durch Blasenbildung kann eine leichte Reduzierung der Werte im Falle der elektrochemischen Oberflächenbestimmung vorhanden sein.

Bevor es zur Wasserstoffbildung kommen kann, muss zunächst ein Transport des zu reduzierenden Stoffs an die Elektrode erfolgen. Dabei muss der Stoff die elektrische Doppelschicht nahe der Elektrodenoberfläche durchdringen. Die Dicke der Doppelschicht bestimmt ihre elektrische Kapazität und hat somit Einfluss auf den Teilchentransport und auf den resultierenden Stromfluss.<sup>90</sup> Ist die Dicke der Doppelschicht mit der charakteristischen Länge, welche den Transport eines Moleküls zwischen dem unbeeinflussten Elektrolyten und einer Elektrode beschreibt, vergleichbar, so nimmt ihr Einfluss auf den Teilchentransport zu. Dies ist besonders für kleine Elektroden oder nanostrukturierte aktive Zentren relevant,<sup>193,194</sup> sodass hier eine Diffusionslimitierung vorliegt. Im Folgenden erfolgt eine Bestimmung der Doppelschichtkapazität ( $C_D$ ) der einzelnen Proben. Die Kapazität lässt sich nach

$$C_D = \frac{dQ}{dU} = \frac{I dt}{dU} = \frac{I}{dU/dt} = \frac{I}{v} \quad (4.9)$$

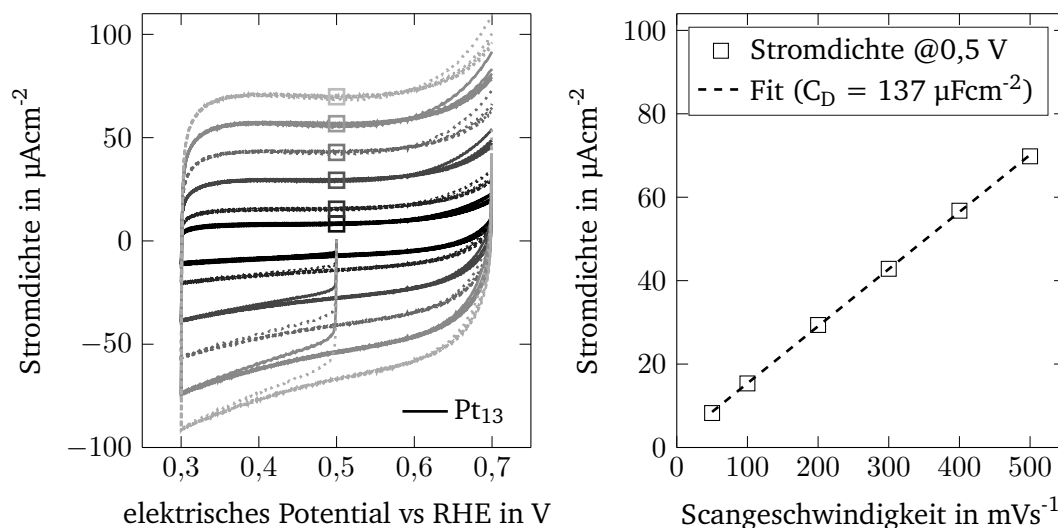


Abbildung 4.23: Bestimmung der Doppelschichtkapazität an Pt<sub>13</sub> auf TiO<sub>2</sub> in 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. (links) Zyklische Messung um 0,5 V vs RHE bei Erhöhung der Scangeschwindigkeit. Für größere Scangeschwindigkeiten werden höhere Stromdichten erhalten. Die als Quadrate gekennzeichneten Stromdichten bei 0,5 V vs RHE sind (rechts) gegen die Scangeschwindigkeit aufgetragen. Anhand der Steigung der Geraden kann die Doppelschichtkapazität bestimmt werden.



beschreiben.<sup>192</sup> Dabei ist  $Q$  die transportierte Ladung,  $U$  das elektrische Potential,  $I$  der elektrische Strom und  $v$  die Scangeschwindigkeit. Durch lineare Auftragung der gemessenen Stromdichte gegen die Scangeschwindigkeit kann somit die flächenbezogene Kapazitätsdichte der Doppelschicht ermittelt werden. In Abbildung 4.23 ist eine Bestimmung der Doppelschichtkapazität für Pt<sub>13</sub> auf TiO<sub>2</sub> gezeigt. Hierfür wird das elektrische Potential um 0,5 V vs RHE mit steigender Scangeschwindigkeit zyklisch variiert (links). Durch die lineare Anpassung der Stromdichten bei 0,5 V vs RHE gegen die Scangeschwindigkeit wird eine Kapazitätsdichte von 137  $\mu\text{Fcm}^{-2}$  erhalten. Dieses Vorgehen wurde für alle Proben wiederholt (siehe Abbildungen 5.5 bis 5.16 im Anhang). Im Vergleich mit den anderen Proben ist in Abbildung 4.24 zu erkennen, dass Pt<sub>13</sub> auf TiO<sub>2</sub> die höchste Doppelschichtkapazität bildet. Die Werte weisen eine große Spannweite auf. Reines TiO<sub>2</sub> besitzt eine Doppelschichtkapazität von 105  $\mu\text{Fcm}^{-2}$ , welche für Clustergrößen bis Pt<sub>9</sub> bis auf 9  $\mu\text{Fcm}^{-2}$  abfällt. Die meisten Proben haben Werte zwischen 30  $\mu\text{Fcm}^{-2}$  und 37  $\mu\text{Fcm}^{-2}$  und sind somit nahe der Kapazität des Platin-Festkörpers mit 34  $\mu\text{Fcm}^{-2}$ . Dieser Wert liegt nahe an Angaben aus der Literatur mit 40  $\mu\text{Fcm}^{-2}$  für Platin in 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zwischen 0,4 V und 0,75 V vs RHE.<sup>195</sup> Schwankungen der Doppelschichtkapazität durch die Änderung der Elektroden- und Katalysatorgröße, Ladungsänderungen an der Oberfläche und Reaktivitätsänderungen sind bekannt.<sup>193,194,196</sup> Diese können weitergehend

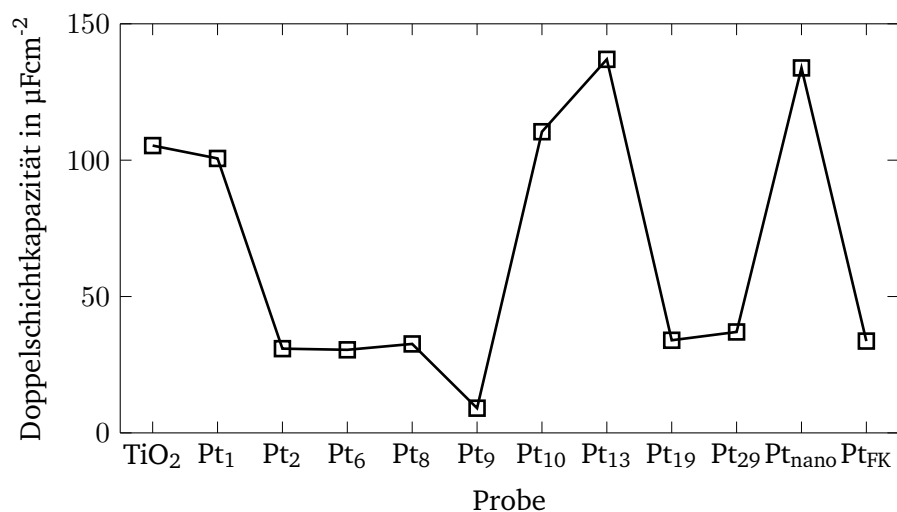


Abbildung 4.24: Doppelschichtkapazität der verschiedenen Katalysatorsysteme in 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Die Bestimmung erfolgte für alle Systeme analog zu Abbildung 4.23.

---

---

ebenfalls einen Einfluss auf die katalytische Aktivität besitzen,<sup>196</sup> welche im Folgenden durch Cyclovoltammetrie genauer analysiert wird.

Die CVs der einzelnen Proben sind in Abbildung 4.25 gezeigt. Reines TiO<sub>2</sub> ist mit einer maximalen Stromdichte von -1,6 mAcm<sup>-2</sup> bei -0,6 V vs RHE nahezu inaktiv für die HER. Dies stimmt gut mit Studien von Proch et al. überein, welcher einen Wert von -2 mAcm<sup>-2</sup> in 0,1 M HClO<sub>4</sub> bei identischer Scanrate erhielt.<sup>191</sup> Der deutlich erkennbare lineare Abfall der Stromdichte unterhalb von 0 V vs RHE kommt direkt durch die HER zustande und ist für Pt<sub>nano</sub> und Pt<sub>FK</sub> am deutlichsten ausgeprägt. Oberhalb von 0,1 V vs RHE ist eine Erhöhung der Stromdichte sichtbar, welche auf schwach gebundenen Wasserstoff auf der Elektrodenoberfläche zurückzuführen ist.<sup>197-199</sup> Für das deponierte Platinatom Pt<sub>1</sub> ist gegenüber der TiO<sub>2</sub>-Referenz praktisch kein Anstieg der katalytischen Aktivität zu verzeichnen. Kommt es hingegen durch das Aufbringen eines Katalysators zu einer deutlichen Absenkung der für die HER notwendigen Überspannung, so werden signifikante Stromdichten von über -40 mAcm<sup>-2</sup> für Pt<sub>nano</sub> auf TiO<sub>2</sub> erhalten. Ein Wert, welcher mit dem Referenzwert des Platinfestkörpers Pt<sub>FK</sub> von -43,8 mAcm<sup>-2</sup> nahezu identisch ist. Demnach können auf nativem TiO<sub>2</sub> als Trägermaterial hohe Stromdichten erhalten werden. In den CVs von Pt<sub>nano</sub> und Pt<sub>FK</sub> ist Hysterese zu erkennen, was auf eine Limitierung der Stromdichte durch Massentransport hindeutet.<sup>200</sup> Die Transportlimitierung lässt sich typischerweise auf eine Ansammlung an gebildetem Wasserstoff an der Elektrodenoberfläche zurückführen, welche sowohl den eingehenden Protonenfluss, als auch den Abtransport von H<sub>2</sub> limitiert und ergänzend die aktive Oberfläche durch Blasenbildung verringert.<sup>201,202</sup> Die intrinsische katalytische Aktivität dieser Pt-Spezies wird somit nicht vollständig dargestellt. Eine Reduzierung der elektrischen Leitfähigkeit durch isolierende Eigenschaften der Oxidschicht kann hingegen vernachlässigt werden. Die Leitfähigkeit der Oxidschicht basiert neben dem Tunneln von Elektronen auf einer starken Elektronen-Phononen-Kopplung innerhalb des Oxids.<sup>203,204</sup> Aufgrund der geringen Schichtdicke und einer Leitfähigkeit von 10<sup>-3</sup> - 10<sup>0</sup> Ω<sup>-1</sup>m<sup>-1</sup> resultiert lediglich ein elektrischer Widerstand von 1 mΩ, welcher nahe des Auflösungslimits liegt.<sup>109,205</sup> Der Elektronentransport durch die Elektrodenmaterialien kann somit vernachlässigt werden und die erhaltenen Stromdichten kommen maßgeblich durch die elektrokatalytischen Aktivitäten der untersuchten Oberflächen zu Stande.

Um die Aktivitäten der verschiedenen Katalysatorsysteme miteinander vergleichen zu können, werden die Stromdichten bei -0,6 V vs RHE für alle Proben um den Referenzwert der reinen TiO<sub>2</sub>-Oberfläche korrigiert. Die so erhaltenen Stromdichten für monodisperse Platincluster auf TiO<sub>2</sub> sind mit -1,18 mAcm<sup>-2</sup> für Pt<sub>1</sub>, -7,0 mAcm<sup>-2</sup> für Pt<sub>2</sub>, -5,5 mAcm<sup>-2</sup> für Pt<sub>6</sub>, -6,9 mAcm<sup>-2</sup> für Pt<sub>8</sub>, -7,3 mAcm<sup>-2</sup> für Pt<sub>9</sub>, -5,6 mAcm<sup>-2</sup> für Pt<sub>10</sub>, -6,9 mAcm<sup>-2</sup>

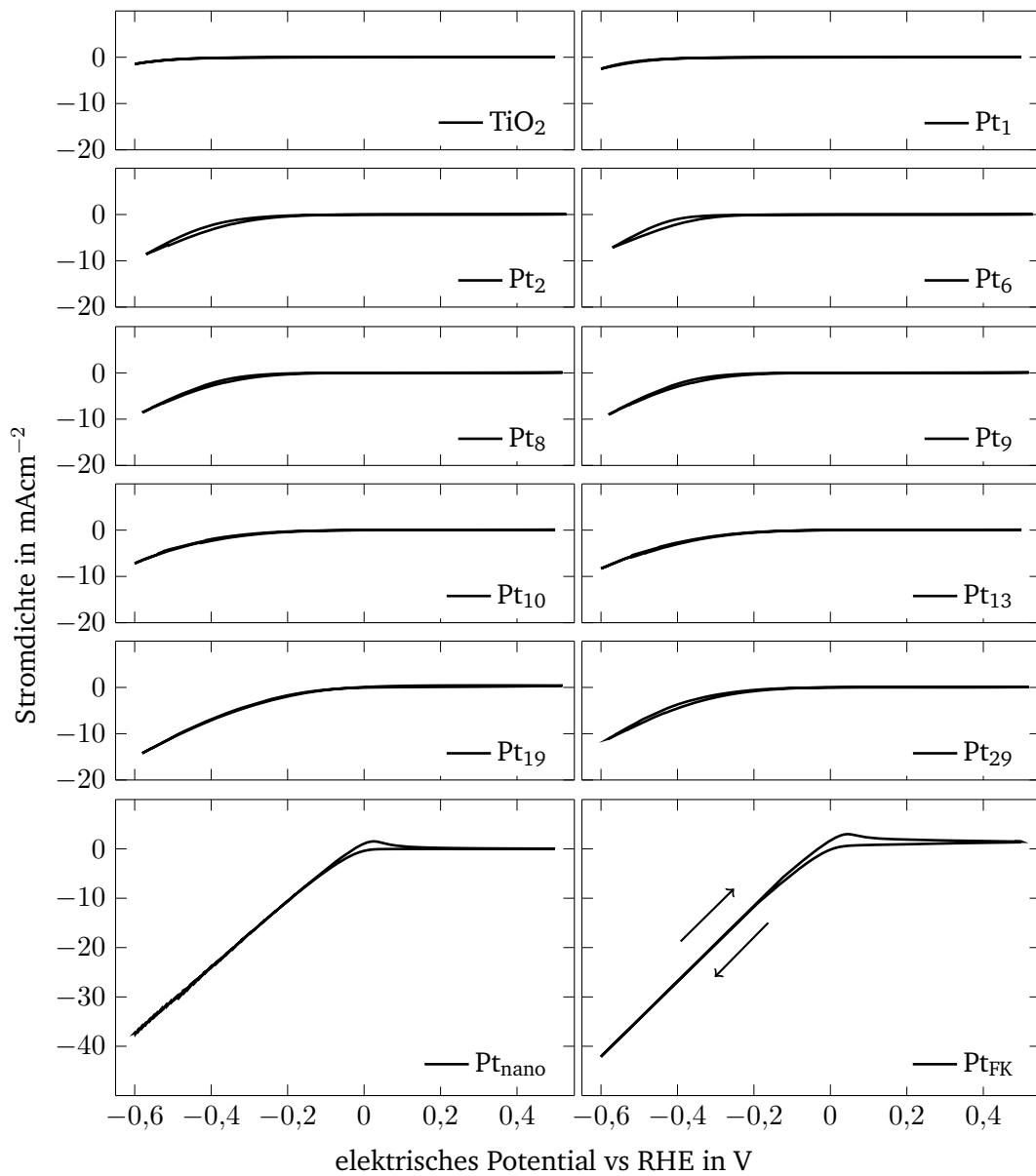


Abbildung 4.25: CVs für verschiedene Platinkatalysatoren ( $Pt_n$  und  $Pt_{nano}$ ) auf  $TiO_2$  im Vergleich mit einem Platinfestkörper ( $Pt_{FK}$ ) und reinem  $TiO_2$  in  $0,1\text{ M H}_2\text{SO}_4$  bei einer Scangeschwindigkeit von  $10\text{ mVs}^{-1}$ . Die Pfeile verdeutlichen die Scanrichtung.

für Pt<sub>13</sub>, -12,6 mAcm<sup>-2</sup> für Pt<sub>19</sub> und -9,4 mAcm<sup>-2</sup> für Pt<sub>29</sub> deutlich gegenüber den Stromdichten der deponierten Nanopartikel Pt<sub>nano</sub> mit -40,2 mAcm<sup>-2</sup> und des Festkörpers Pt<sub>FK</sub> mit -43,8 mAcm<sup>-2</sup> reduziert. Allerdings unterscheidet sich die verwendete Platinmenge bei den einzelnen Proben deutlich voneinander, sodass alleine anhand der absoluten Stromdichten kein vollständiges Bild über die Katalysatorperformance erhalten wird. Aus diesem Grund wurden die Stromdichten in massenbezogene spezifische Stromdichten umgerechnet. Diese sind gemeinsam mit den flächenbezogenen Stromdichten für alle Proben in Abbildung 4.26 aufgetragen. Anhand der durch graue Kreise dargestellten spezifischen Stromdichten ist zu erkennen, dass für sämtliche deponierte Cluster deutlich höhere Werte (-215 mAµg<sup>-1</sup> für Pt<sub>2</sub>, -170 mAµg<sup>-1</sup> für Pt<sub>6</sub>, -213 mAµg<sup>-1</sup> für Pt<sub>8</sub>, -226 mAµg<sup>-1</sup> für Pt<sub>9</sub>, -172 mAµg<sup>-1</sup> für Pt<sub>10</sub>, -228 mAµg<sup>-1</sup> für Pt<sub>13</sub>, -388 mAµg<sup>-1</sup> für Pt<sub>19</sub> und -291 mAµg<sup>-1</sup> für Pt<sub>29</sub>) erhalten werden, als dies für das Atom Pt<sub>1</sub> mit -36 mAµg<sup>-1</sup> oder die größeren Nanopartikel Pt<sub>nano</sub> mit -1,2 mAµg<sup>-1</sup> der Fall ist. Die massenbezogene Aktivität der Na-

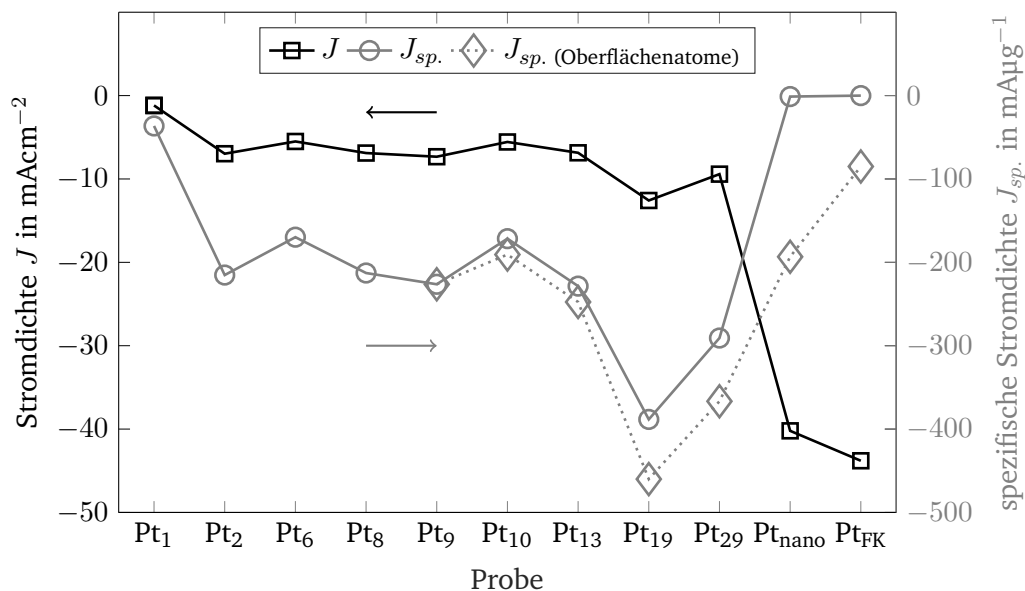


Abbildung 4.26: Stromdichten  $J$  und spezifische Stromdichten  $J_{sp}$  bei -0,6 V vs RHE in 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> für verschiedene Platinkatalysatoren (Pt<sub>n</sub> und Pt<sub>nano</sub>) auf TiO<sub>2</sub> im Vergleich mit einem Platinfestkörper (Pt<sub>FK</sub>). Zusätzlich sind die spezifischen Stromdichten unter ausschließlicher Berücksichtigung der Oberflächenatome gezeigt. Die Pfeile deuten an, zu welcher Ordinate die Werte gehören.

---

nopartikel fällt dabei aufgrund ihres niedrigen Verhältnisses an Oberflächenatomen zur Gesamtatomanzahl von 0,6 % besonders gering aus.<sup>15</sup> Analog zur Stromdichte  $J$  ist auch hier zu beachten, dass für  $Pt_{\text{nano}}$  und  $Pt_{\text{FK}}$  die Stromdichte vermehrt stofftransportlimitiert ist, sodass die intrinsische katalytische Aktivität unterschätzt wird.

Die spezifische Stromdichte kann weiter korrigiert werden, wenn lediglich die Oberflächenatome berücksichtigt werden. Während der Anteil an zugänglichen Oberflächenatomen im Fall eines großen Nanopartikels mit über 1000 Atomen durch die Näherung als halb-sphärischen Cluster nach Gleichung 3.4 einfach bestimmt werden kann, ist dies für kleine Cluster nicht ohne weiteres möglich. Um eine Vorstellung der geometrischen Struktur der deponierten Cluster zu erhalten, werden Arbeiten aus der Literatur herangezogen. Verschiedene DFT-Rechnungen an isolierten Platinclustern in der Gasphase ergaben einen Übergang von planaren Geometrien zu zweilagigen Systemen bei Clustergrößen von acht bis zehn Atomen, während deutlich dreidimensionale Strukturen ab ca. 30 Atomen erhalten werden.<sup>207-211</sup> Für realitätsnähere Berechnungen von Platinclustern auf  $TiO_2$ -Oberflächen ergeben sich ähnliche Bereiche. Je nach Literatur befindet sich der Übergang von planaren Strukturen zu Mehrlagensystemen zwischen fünf und neun Platinatomen.<sup>171,212,213</sup> Experimentelle Messungen von Beniya et al.,<sup>206</sup> welcher mittels Rastertunnelmikroskopie die geometrischen Profile verschiedener monodisperser Platincluster auf  $Al_2O_3$  und  $TiO_2$  untersucht hat, bestätigen die theoretischen Betrachtungen. Experimentell ergaben sich so planare Strukturen für Cluster mit bis zu 7 - 9 Atomen, während  $Pt_{10}$  ein Zweischichtsystem ausbildet. Der Übergang zu Dreischichtsystemen befindet sich zwischen  $Pt_{15}$  und  $Pt_{24}$ . Die gefundenen Ergebnisse wurden weiter durch die Korrelation mit der CO-Oxidations-Aktivität bestätigt und decken sich ebenso mit den in dieser Arbeit vorgestellten Übergängen in den TPD-Messungen von  $D_2O$  auf  $TiO_2$  in

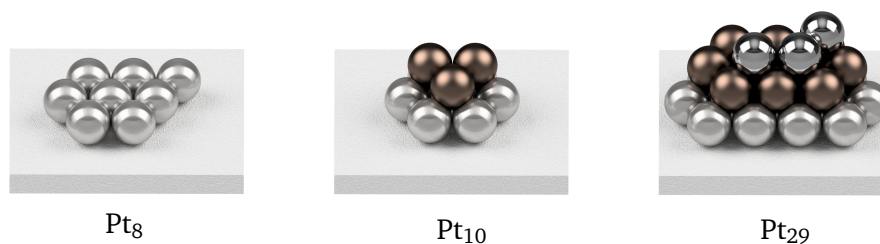


Abbildung 4.27: Schematische Darstellung der Struktur im Ein- bis Dreilagensystem von  $Pt_8$ -,  $Pt_{10}$ - und  $Pt_{29}$ -Clustern auf  $TiO_2$  in Anlehnung an Beniya et al..<sup>206</sup> Die gebildeten Atomlagen sind zur Verdeutlichung eines Schichtaufbaus farblich hervorgehoben.

---

Kapitel 4.3.1. Aus diesem Grund werden für die Abschätzung der Anzahl an Oberflächenatomen die von Beniya et al.<sup>206</sup> gefundenen Strukturen in Korrelation mit den gezeigten TPD-Ergebnissen verwendet. Demnach wird weiter angenommen, dass die Cluster mit  $n = 1, 2, 6$  und  $8$  planar, mit  $n = 9, 10$  und  $13$  zweilagig und mit  $n = 19$  und  $29$  dreilagig auf den  $\text{TiO}_2$ -Oberflächen vorliegen. In Abbildung 4.27 sind schematische Darstellungen der Clustergeometrien für untersuchte ein-, zwei- und dreilagige Platincluster gezeigt.<sup>206</sup> Die real vorliegenden Cluster-Geometrien können hiervon abweichen.

Auf Basis dieser Clustergeometrien kann die spezifische Stromdichte so angepasst werden, dass lediglich die Oberflächenatome (kurz: OA) ( $\text{Pt}_9$ : 9 OA,  $\text{Pt}_{10}$ : 9 OA,  $\text{Pt}_{13}$ : 12 OA,  $\text{Pt}_{19}$ : 16 OA,  $\text{Pt}_{29}$ : 23 OA) berücksichtigt werden. Für den Platinfestkörper werden die Oberflächenatome anhand einer Atomdichte von  $1,6 \cdot 10^{15}$  Atome  $\text{cm}^{-2}$  berechnet.<sup>115</sup> Dies ergibt die in Abbildung 4.26 gezeigten Werte der Stromdichten mit  $-460 \text{ mA}\mu\text{g}^{-1}$  für  $\text{Pt}_{19}$ ,  $-367 \text{ mA}\mu\text{g}^{-1}$  für  $\text{Pt}_{29}$ ,  $-193 \text{ mA}\mu\text{g}^{-1}$  für  $\text{Pt}_{\text{nano}}$  und  $-85 \text{ mA}\mu\text{g}^{-1}$  für  $\text{Pt}_{\text{FK}}$ . Für Platincluster mit 19 Atomen kommt es zu einem sprunghaften Anstieg der katalytischen Aktivität bei der HER, welcher mit der Ausbildung einer dritten Atomlage korreliert. Durch die Substrat-Cluster-Wechselwirkung kommt es in der ersten Atomlage mit direktem Kontakt zum Substrat zu einem Ladungstransfer, sodass die Platinatome kationisch vorliegen. Dieser Ladungstransfer ist für mehrlagige Clustersysteme weniger ausgeprägt und korreliert im Falle der CO-Oxidation direkt mit der katalytischen Aktivität der Platincluster auf  $\text{TiO}_2$ . Anhand der spezifischen Stromdichten in Abbildung 4.26 ist ebenfalls zu erkennen, dass die HER am effektivsten von den Pt-Atomen mehrlagiger Clustersysteme katalysiert wird. Demnach ist in Übereinstimmung mit den TPD-Ergebnissen (siehe Kapitel 4.3.1) nicht nur die Gesamtanzahl an Adsorptionsplätzen, sondern auch die Art der Adsorptionsplätze bzw. Pt-Atome entscheidend. Diese Deutung deckt sich zudem mit den von Wang et al.<sup>171</sup> postulierten Ergebnissen, wonach mehrlagige Platincluster die HER am effizientesten katalysieren. Für die Photokatalyse liegt das postulierte Optimum bei Clustergrößen mit einem Durchmesser von ca. 1 nm, was in etwa  $\text{Pt}_{30}$  entspricht. Bestätigt wird dies durch Messungen von Tsunoyama et al.,<sup>186</sup> welcher für die HER von  $\text{Pt}_n$ -Clustern mit  $n = 3, 15, 30$  und  $45$  auf  $\text{SrTiO}_3$  den Cluster mit 30 Atomen als katalytisch aktivsten identifizierte. DFT-Rechnungen von Wei und Liu<sup>214</sup> an isolierten Clustern prognostizierten die höchste HER-Aktivität bei  $n < 20$ . Für die Sauerstoffbildungsreaktion von Platinclustern auf Graphen fand Imaoka et al.<sup>215</sup> ergänzend, dass  $\text{Pt}_{19}$  diese Reaktion am besten katalysiert. In Summe finden sich die idealen Clustergrößen anhand der Literatur in sehr guter Übereinstimmung mit der in dieser Arbeit bestimmten idealen Clustergröße im Bereich von  $\text{Pt}_{19}$  für die Wasserstoffbildungsreaktion.

Die katalytische Aktivität hängt neben der rein geometrischen Struktur entscheidend von der elektronischen Struktur der Katalysatorsysteme ab. Zur Reduktion eines Protons

muss das beteiligte Elektron einen Prozess aus zwei Schritten durchlaufen, wobei es vom Substrat auf den Cluster und schließlich vom Cluster auf das Proton übertragen werden muss. Für beide Prozesse sind unterschiedliche energetische Lagen des LUMOs, bzw. des d-Bandes der Platinspezies, notwendig.<sup>23,216–219</sup> Das LUMO des Clusters muss sich oberhalb des Reduktionspotentials des Wasserstoffions befinden, da ansonsten keine Reduktion möglich ist. Um hingegen die Lebensdauer eines angeregten Zustands zu erhöhen, in welchem ein Elektron an einem Cluster lokalisiert ist, ist ein LUMO unterhalb des Leitungsbandes des Titanoxid-Trägermaterials notwendig. So kommt es aufgrund der großen Bandlücke der Probe mit deponiertem Platinatom (siehe Kapitel 4.3.2) und der damit einhergehenden niedrigen Elektronenaffinität lediglich zu einer sehr geringen Stromdichte.<sup>186</sup> Die photoelektronenspektroskopischen Untersuchungen an Platinclustern auf TiO<sub>2</sub> (Kapitel 4.3.2) zeigten, dass die energetische Lage des HOMOs durch Variation der Clustergröße angepasst werden kann. Eine Beeinflussung der Lage des LUMOs durch die Clustergröße ist demnach ebenfalls wahrscheinlich und zudem literaturbekannt.<sup>186,220</sup>

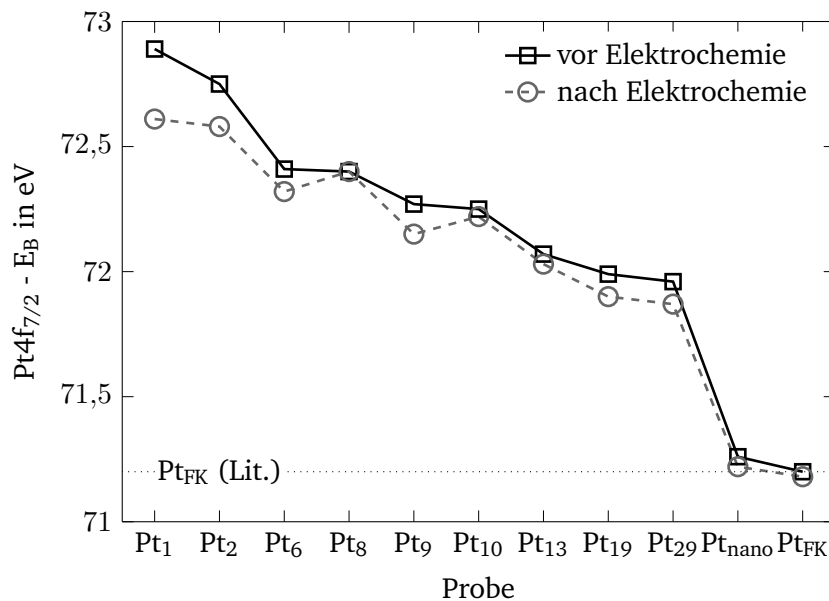


Abbildung 4.28: Bindungsenergie der Pt4f<sub>7/2</sub>-Kernlinie vor und nach elektrochemischen Messungen der verschiedenen Platinkatalysatoren. Die gepunktete horizontale Linie stellt den Literaturwert der Bindungsenergie eines Platinfestkörpers dar.<sup>73</sup>

---

Das Optimieren der HER-Aktivität durch die Anpassung der Lage des d-Bandes bei Variation der Clustergröße wurde von Hu et al.<sup>221</sup> für Ruthenium-Cluster durchgeführt, wobei Ru<sub>19</sub>-Cluster mit ca 1 nm Durchmesser die Wasserstoffbildungsreaktion am effizientesten katalysierten.

Ein direkter Vergleich der katalytischen Aktivität mit der Lage der Pt4f-Kernlinien liefert dagegen keine Korrelation. Dies ist in der Literatur ebenfalls häufig der Fall.<sup>17,22,196</sup> So konnte Weber et al.<sup>222</sup> für die Ethanol-Oxidation an Platinclustern auf Indium-Zinn-Oxid eine Korrelation nachweisen, während die gleichen Cluster auf dem selben Trägermaterial bei demnach identischer elektronischer Struktur für die Sauerstoffreduktion keinen Zusammenhang mit der energetischen Lage der Pt4f-Kernlinien erkennen ließen.<sup>22</sup> Allerdings deutet das beobachtete Verhalten einer erhöhten HER-Aktivität für mehrlagige Systeme darauf hin, dass die Pt-Atome mit einem höheren relativen Anteil des Anfangszustandseffekts im Rahmen einer ausgeprägten Cluster-Substratwechselwirkung katalytisch in ihrer Performance reduziert sind.

Neben der eigentlichen katalytischen Aktivität der Cluster ist auch deren Veränderung im Laufe einer elektrochemischen Messreihe von großem Interesse. In Übereinstimmung mit Ergebnissen von Proch et al.<sup>223</sup> konnte insbesondere für die kleinen Cluster eine Degradierung festgestellt werden. Dies ist aus den Änderungen der Bindungsenergie der Pt4f-Linien in Abbildung 4.28 ersichtlich. Während sich die energetische Lage für Cluster mit mehr als zwei Atomen nur geringfügig ändert (<0,1 eV), kommt es für das Platinatom und Platindimer zu einer Reduzierung der Bindungsenergie um 0,28 eV bzw. 0,17 eV. Da die Bindungsenergie direkt mit der Clustergröße korreliert, deutet dies auf eine Agglomeration zu Pt<sub>3-4</sub> hin. Dies hängt mit der hohen Mobilität dieser Spezies aufgrund ihrer geringen Adsorptionsenergie auf TiO<sub>2</sub> zusammen.<sup>224</sup> Für größere Cluster (z.B. 2 Pt<sub>13</sub> → Pt<sub>26</sub>) kommt es in Übereinstimmung mit der Literatur unter den verwendeten elektrochemischen Bedingungen nicht zur Agglomeration.<sup>150,224,225</sup>

Zudem nimmt die Intensität der Pt4f-Linien ab, welches auf einen Rückgang der Platinbedeckung um bis zu 60 % innerhalb der fünfstündigen elektrochemischen Messungen zurückzuführen ist. Dies erfolgt maßgeblich durch Ablösen der Platincluster vom Trägermaterial, da die Cluster lediglich mit geringer Einschlagsenergie auf der Oberfläche deponiert wurden.<sup>50,223</sup> Auf diese Weise wurde die strukturelle Integrität der Cluster bei der Deposition sichergestellt und die Wahrscheinlichkeit der Implantation in die Substratoberfläche minimiert. Die in dieser Arbeit deponierten Cluster sind demnach für die HER hoch aktiv, können sich jedoch bei Kontakt mit einem Elektrolyten über einen Zeitraum von Stunden vom Trägermaterial ablösen.



---

## 5 Fazit

---

Die vorliegende Dissertation hat sowohl die notwendigen apparativen Voraussetzungen, als auch die experimentelle und theoretische Beschreibung dargelegt, um den Effekt einer Größenvariation von kleinen Platinclustern auf deren Interaktion mit Wasser zu untersuchen.

Hierfür wurde zunächst der aufwändige Prozess der Substratherstellung definierter Titan- und Siliziumoxidschichten erläutert. Dabei konnte gezeigt werden, dass das entwickelte integrierte Vakuumsystem in der Lage ist, diese entsprechende Präparation reproduzierbar durchzuführen und die erhaltenen Oberflächen in-situ zu charakterisieren. Die Trägermaterialien waren defektarm und frei von chemischen Verunreinigungen. Diese Substrate stellen die Grundlage dar, um im weiteren Verlauf kleine Platincluster ( $\text{Pt}_n$  mit  $n = 1, 2, 6, 8, 9, 10, 13, 19$  und  $29$ ) als Katalysatormaterialien auf ihnen zu deponieren. Die Clusterdeposition ist dabei einer der kritischsten Schritte, da sie nicht nur homogen, sondern auch monodispersiv, verunreinigungsarm und in einem Zeitrahmen weniger Stunden erfolgen muss. Um dieses Ziel zu erreichen, wurde der apparative Teil zur Clusterdeposition optimiert, sodass die Herstellung vieler Katalysatormodellsysteme mit deponierten kleinen Platinclustern über den genannten Größenbereich überhaupt erst möglich wurde.

Zu Analysezielen wurden sowohl photoelektronenspektroskopische Messungen, als auch Desorptionsexperimente mittels TPD, sowie Charakterisierungen durch Methoden der Elektrochemie durchgeführt. Die katalytische Aktivität bzgl. der HER wurde elektrochemisch bestimmt. Der experimentelle Aufbau zur temperatur-programmierten Desorption wurde im Rahmen dieser Arbeit neu gestaltet, sodass erstmals über einen weiten Temperaturbereich von  $-190\text{ °C}$  bis  $550\text{ °C}$  über den gesamten Messverlauf TPD-Messungen für innerhalb des Vakuumsystems transferierbare Proben realisiert werden konnten. Dabei wurde sichergestellt, dass die gemessene Temperatur sehr gut mit der realen Oberflächentemperatur korreliert. Zugleich wurde das Signal-zu-Rausch Verhältnis durch eine Minimierung an Hintergrundintensität reduziert, sodass auch kleine Desorptionssignale, wie sie bei Untersuchungen von deponierten Pt-Clustern auftreten, identifiziert werden konnten. Der gesamte TPD-Aufbau wurde an vier Systemen (Kupfer(100), Platin(111),

---

---

Siliziumdioxid und Titandioxid) mit Wasser bzw. Kohlenmonoxid als Adsorbat im Vergleich mit Literaturdaten über den gesamten nutzbaren Temperaturbereich erfolgreich validiert. Weitergehend wurde eine Methode zur Auswertung von TPD-Messdaten für komplexe Spektren mit überlagernden Signalen etabliert.

Für Platincluster auf  $\text{SiO}_2$  konnte gezeigt werden, dass durch das Vorhandensein der Pt-Spezies eine Verschiebung eines Hochtemperatur-Desorptionssignals von Wasser um durchschnittlich 21 K im Vergleich zur reinen Oxidoberfläche auftritt. Dies ist auf eine Reduzierung der Desorptionsenergie um  $6,4 \text{ kJmol}^{-1}$  von  $68,8 \text{ kJmol}^{-1}$  auf  $62,4 \text{ kJmol}^{-1}$  zurückzuführen. Die Bildung von Hydroxylgruppen ( $2 \text{ Si-OH}$ ) als Vorstufe zur katalytischen Wasserspaltung konnte in Messungen mittels XPS und UPS jedoch nicht verifiziert werden.

Analog zeigten die TPD-Experimente an mit Platinclustern bedeckten  $\text{TiO}_2$ -Substraten Adaptionen der Besetzungsverteilungen in Folge der Clusterdeposition. Diese zeigten sich primär im Bereich zwischen  $53 \text{ kJmol}^{-1}$  und  $65 \text{ kJmol}^{-1}$ , wobei sprunghafte Veränderungen im Desorptionsverhalten sichtbar wurden. Diese ließen sich mit den Strukturveränderungen von planaren Clusterstrukturen zu zweilagigen und dreilagigen Aggregaten korrelieren.

XPS-Untersuchungen von Pt-Clustern auf Siliziumdioxid zeigten in guter Übereinstimmung mit dem Jellium-Modell, dass unter Berücksichtigung der Substrat-Cluster-Wechselwirkung ein linearer Zusammenhang zwischen dem inversen Clusterradius und der  $\text{Pt}4f_{7/2}$ -Bindungsenergie gefunden wurde. Absolut konnte eine Verschiebung der  $\text{Pt}4f$ -Kernlinie von 2 eV für das deponierte Platinatom gegenüber dem Referenzwert eines Platinfestkörpers ermittelt werden. Ein entsprechendes Verhalten wurde für Platincluster auf  $\text{TiO}_2$  festgestellt, wobei die Substratwechselwirkung im Vergleich zu  $\text{SiO}_2$  geringer ausfällt und das Platinatom eine maximale Verschiebung der  $\text{Pt}4f$ -Kernlinie von 1,7 eV aufwies. Durch die Kombination von XPS und UPS wurde zusätzlichen Informationen über die elektronische Struktur der Katalysatorsysteme in der Nähe der Fermikante erhalten. Die abgeleiteten Bandstrukturen zeigen dabei deutlich, dass durch die Deposition von Platinclustern die elektrische Zustandsdichte in der Bandlücke erhöht wird. Dabei ist die Bandlücke von  $\text{Pt}_n$  auf  $\text{TiO}_2$  als Funktion der Clustergröße einstellbar. Innerhalb dieser Arbeit ließ sich die Lage der höchsten besetzten  $\text{Pt}5d$ -Zustände auf  $\text{TiO}_2$  von 1,3 eV für  $\text{Pt}_1$  bis zu 0,3 eV unterhalb der Fermikante für  $\text{Pt}_{29}$  variieren. Ausgedehnte Platin-Nanopartikel weisen keine Bandlücke mehr zur Fermikante auf, sodass angenommen werden kann, dass durch Größenvariation ein individuelles Positionieren der  $\text{Pt}5d$ -Lage über den gesamten Bereich (1,3 eV bis 0 eV unterhalb  $E_F$ ) realisiert werden kann. Für Platincluster auf  $\text{SiO}_2$  wurde ein geringerer Varianzbereich von 1,0 eV ( $\text{Pt}_1$ ) bis 0,7 eV ( $\text{Pt}_{29}$ ) unterhalb des Fermilevels ermittelt.

---

Das wie oben beschriebene Einstellen der elektronischen und geometrischen Struktur durch Variation der Clustergröße wurde nachfolgend hinsichtlich seiner Auswirkungen auf die katalytische Aktivität bei der Wasserstoffbildungsreaktion (HER) in saurer, wässriger Lösung überprüft. Während die reine Titandioxidoberfläche nahezu inaktiv für die HER ist, wird nach der Deposition von Platinclustern eine nennenswerte Wasserstoffbildung verzeichnet. Die höchsten absoluten Stromdichten werden für eine reine Platinoberfläche ( $43,8 \text{ mAcm}^{-2}$ ), sowie ausgedehnte Platinnanopartikel ( $d \sim 230 \text{ nm}$ ;  $40,2 \text{ mAcm}^{-2}$ ) erhalten und liegen dabei um über einen Faktor drei über den Stromdichten für Proben mit deponierten Platinclustern ( $12,6 \text{ mAcm}^{-2}$  für  $\text{Pt}_{13}$  auf  $\text{TiO}_2$ ). Ein Bezug auf die verwendete Platinmasse durch die Betrachtung der spezifischen (massenbezogenen) Stromdichte ermöglicht einen detaillierten Einblick in die katalytische Aktivität der deponierten, monodispersen Platinkatalysatoren. Es konnte gezeigt werden, dass im Größenbereich von  $\text{Pt}_{19}$  (ca. 1 nm Durchmesser) die höchste massenbezogene Aktivität erhalten wird. Diese liegt um etwa eine Größenordnung über der des Platinatoms und ist über zwei Größenordnungen größer, als bei 230 nm großen Platinnanopartikeln. Werden lediglich Oberflächenatome berücksichtigt, so ist die Aktivität von  $\text{Pt}_{19}$  auf  $\text{TiO}_2$  13x höher als die von deponierten Platinatomen, 2,4x höher als bei den 230 nm Platinnanopartikeln und 5,4x höher als die Referenz eines ausgedehnten Platinfestkörpers.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass ein Maßschneiden des Katalysators zur Performanceoptimierung für die HER, die damit einhergehende Reduzierung der benötigten Katalysatormenge im Einklang mit dem Ziel einer nachhaltigen chemischen Industrie prinzipiell möglich ist. Das hier vorgestellte Verfahren der Clustererzeugung durch Magnetronspütern mit anschließender Massenselektion ist ideal, um schnell verschiedenste monodisperse Clustergrößen präparieren und charakterisieren zu können. Aufgrund der geringen Effizienz dieses Verfahrens ist es jedoch ungeeignet, um technisch Anwendung zu finden. Im Anschluss an das Maßschneiden eines Katalysatorsystems im Rahmen eines Forschungsprojektes sind jedoch alternative Prozesswege realisierbar, um die gewünschten Systeme bzw. Katalysatorgrößen auf Substratoberflächen aufzubringen. Dazu könnte die Clustererstellung beispielsweise durch Kalzinierung (monodispers<sup>226</sup> oder größenverteilt<sup>221</sup>) oder durch Photodeposition an kovalenten organischen Gerüsten<sup>227</sup> erfolgen. Diese oder künftige Herstellungsverfahren machen es möglich, dass die in dieser Arbeit gezeigten Ergebnisse neben der Gewinnung eines tieferen Verständnisses für die Interaktion geträgerter Platincluster auf Titan- und Siliziumdioxid mit Wasser künftig auch im praktischen Design von Katalysatorsystemen und deren Anwendung Nutzen finden.



---

## Danksagung

---

Mit dieser Dissertation möchte ich meine tiefe Dankbarkeit und Anerkennung für all jene zum Ausdruck bringen, die mich auf meinem Weg unterstützt und begleitet haben.

Zunächst möchte ich mich bei meinem Herrn Prof. Dr. Rolf Schäfer bedanken, welcher mir nicht nur wertvolle fachliche Anleitung gegeben hat, sondern auch immer ein offenes Ohr für meine Fragen und Anliegen hatte. Durch seine fachkundige Unterstützung und das entgegengebrachte Vertrauen hat er mich sowohl fachlich, als auch persönlich geprägt.

Ebenso möchte ich mich bei meinen Kollegen im Arbeitskreis, im Besonderen bei Torben Schmidt, Julian Baranyai und Benjamin Elger, bedanken, die mich in vielfältiger Weise bei meiner Arbeit unterstützt und motiviert haben. Ihre Ratschläge, Diskussionen und kritischen Anmerkungen waren für mich von unschätzbarem Wert und haben mich dazu inspiriert, meine Forschungsziele in die Tat umzusetzen.

Stellvertretend für die Werkstätten des Fachbereichs geht Dank an Martin Schwarz und Matthias Guse, ohne deren Einsatz und Geduld der Aufbau und Betrieb der nötigen Anlagen nicht denkbar gewesen wäre.

Darüber hinaus möchte ich meiner Frau danken, die mich stets ermutigt und unterstützt hat, egal welche Herausforderungen ich auf meinem Weg zur Promotion bewältigen musste. Ihre Liebe hat mir in schwierigen Zeiten immer wieder neuen Mut gegeben. Ebenso danke ich meinen Eltern und meinen Freunden für ihre ungebrochene Unterstützung.

Ich danke allen von Herzen und hoffe, dass meine Arbeit einen wertvollen Beitrag zum wissenschaftlichen Diskurs leisten kann.

*„In Vacuo Veritas.“*

(Inoffizieller Leitspruch der Arbeitsgruppe Schäfer)



---

## Literaturverzeichnis

---

- (1) Rajeshwar, K.; McConnell, R.; Licht, S., *Solar Hydrogen Generation: Toward a Renewable Energy Future*, 1. Aufl.; Springer-Verlag: s.l., **2008**, ISBN: 0387728090.
- (2) Brauner, G., Hrsg., *Energiesysteme: regenerativ und dezentral: Strategien für die Energiewende*, [1. Auflage]; Springer-Verlag: Wiesbaden, **2016**, ISBN: 978-3-658-12754-1, DOI: 10.1007/978-3-658-12755-8.
- (3) Dau, H., Kurz, P., Weitze, M.-D., Hrsg., *Künstliche Photosynthese; Technik im Fokus*; Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, **2019**, ISBN: 978-3-662-55717-4, DOI: 10.1007/978-3-662-55718-1.
- (4) Dresselhaus, M. S.; Thomas, I. L., *Nature*, **2001**, 414, 332–337, DOI: 10.1038/35104599.
- (5) Dusastre, V., Hrsg., *Materials for sustainable energy: A collection of peer-reviewed research and review articles from Nature Publishing Group*; WORLD SCIENTIFIC: Singapore, **2011**, ISBN: 978-981-4317-64-1, DOI: 10.1142/7848.
- (6) Fujishima, A.; Honda, K., *Nature*, **1972**, 238, 37–38, DOI: 10.1038/238037a0.
- (7) Rivard, E.; Trudeau, M.; Zaghbi, K., *Materials (Basel, Switzerland)*, **2019**, 12, 1973, DOI: 10.3390/ma12121973.
- (8) Vijayaraghavan, K.; Mohd Soom, M. A., *Environmental Sciences*, **2006**, 3, 255–271, DOI: 10.1080/15693430601049660.
- (9) Muhich, C. L.; Ehrhart, B. D.; Al-Shankiti, I.; Ward, B. J.; Musgrave, C. B.; Weimer, A. W., *Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment*, **2016**, 5, 261–287, DOI: 10.1002/wene.174.
- (10) LeValley, T. L.; Richard, A. R.; Fan, M., *International Journal of Hydrogen Energy*, **2014**, 39, 16983–17000, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.08.041.
- (11) Sperling, D.; Cannon, J. S., *The Hydrogen Energy Transition*; Elsevier: **2004**, ISBN: 9780126568813, DOI: 10.1016/B978-0-12-656881-3.X5000-X.
- (12) Bhandari, R.; Trudewind, C. A.; Zapp, P., *Journal of Cleaner Production*, **2014**, 85, 151–163, DOI: 10.1016/j.jclepro.2013.07.048.

- 
- 
- (13) Wulf, C.; Linßen, J.; Zapp, P., *Energy Procedia*, **2018**, *155*, 367–378, DOI: 10.1016/j.egypro.2018.11.041.
- (14) Schmidt, O.; Gambhir, A.; Staffell, I.; Hawkes, A.; Nelson, J.; Few, S., *International Journal of Hydrogen Energy*, **2017**, *42*, 30470–30492, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.10.045.
- (15) Farhat, Z. N., *Journal of Power Sources*, **2004**, *138*, 68–78, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2004.05.055.
- (16) Chen, J.; Lim, B.; Lee, E. P.; Xia, Y., *Nano Today*, **2009**, *4*, 81–95, DOI: 10.1016/j.nantod.2008.09.002.
- (17) Luo, Z.; Castleman, A. W.; Khanna, S. N., *Chemical Reviews*, **2016**, *116*, 14456–14492, DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00230.
- (18) Cuenya, B. R., *Thin Solid Films*, **2010**, *518*, 3127–3150, DOI: 10.1016/j.tsf.2010.01.018.
- (19) Vajda, S.; White, M. G., *ACS Catalysis*, **2015**, *5*, 7152–7176, DOI: 10.1021/acscatal.5b01816.
- (20) Watanabe, Y., *Science and technology of advanced materials*, **2014**, *15*, 063501, DOI: 10.1088/1468-6996/15/6/063501.
- (21) Heiz, U.; Sherwood, R.; Cox, D. M.; Kaldor, A.; Yates, J. T., *The Journal of Physical Chemistry*, **1995**, *99*, 8730–8735, DOI: 10.1021/j100021a044.
- (22) Von Weber, A.; Baxter, E. T.; White, H. S.; Anderson, S. L., *The Journal of Physical Chemistry C*, **2015**, *119*, 11160–11170, DOI: 10.1021/jp5119234.
- (23) Schweinberger, F. F.; Berr, M. J.; Döblinger, M.; Wolff, C.; Sanwald, K. E.; Crampton, A. S.; Ridge, C. J.; Jäckel, F.; Feldmann, J.; Tschurl, M.; Heiz, U., *Journal of the American Chemical Society*, **2013**, *135*, 13262–13265, DOI: 10.1021/ja406070q.
- (24) Grätzel, M., *Materials for sustainable energy*, **2011**, 26–32, DOI: 10.1142/9789814317665\_0003.
- (25) Dutta, S., *Energy & Fuels*, **2021**, *35*, 11613–11639, DOI: 10.1021/acs.energyfuels.1c00823.
- (26) Welter, K.; Hamzelui, N.; Smirnov, V.; Becker, J.-P.; Jaegermann, W.; Finger, F., *Journal of Materials Chemistry A*, **2018**, *6*, 15968–15976, DOI: 10.1039/C8TA05066J.
- (27) Smith, W. A.; Sharp, I. D.; Strandwitz, N. C.; Bisquert, J., *Energy & Environmental Science*, **2015**, *8*, 2851–2862, DOI: 10.1039/C5EE01822F.



- 
- 
- (28) Cui, J.; Allen, T.; Wan, Y.; Mckee, J.; Samundsett, C.; Yan, D.; Zhang, X.; Cui, Y.; Chen, Y.; Verlinden, P.; Cuevas, A., *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **2016**, *158*, 115–121, DOI: 10.1016/j.solmat.2016.05.006.
- (29) Liu, R.; Zheng, Z.; Spurgeon, J.; Yang, X., *Energy & Environmental Science*, **2014**, *7*, 2504–2517, DOI: 10.1039/C4EE00450G.
- (30) Li, T. C.; Góes, M. S.; Fabregat-Santiago, F.; Bisquert, J.; Bueno, P. R.; Prasittichai, C.; Hupp, J. T.; Marks, T. J., *The Journal of Physical Chemistry C*, **2009**, *113*, 18385–18390, DOI: 10.1021/jp906573w.
- (31) Chen, P.; Yin, X.; Que, M.; Yang, Y.; Que, W., *RSC Advances*, **2016**, *6*, 57996–58002, DOI: 10.1039/C6RA12126H.
- (32) Kwon, G.; Ferguson, G. A.; Heard, C. J.; Tyo, E. C.; Yin, C.; DeBartolo, J.; Seifert, S.; Winans, R. E.; Kropf, A. J.; Greeley, J.; Johnston, R. L.; Curtiss, L. A.; Pellin, M. J.; Vajda, S., *ACS nano*, **2013**, *7*, 5808–5817, DOI: 10.1021/nn400772s.
- (33) Baranyai, J.; Neuberger, F.; Schmidt, T.; Schäfer, R., *Journal of Vacuum Science & Technology A*, **2021**, *39*, 063219, DOI: 10.1116/6.0001341.
- (34) Haynes, W. M., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 96. Aufl.; CRC Press und Taylor & Francis: Boca Raton, **2016**, ISBN: 9781498754286.
- (35) Schmidt, T.; Schlander, D.; Jüchter, V.; Baranyai, J.; Neuberger, F.; Schäfer, R., *Review of Scientific Instruments*, **2021**, *92*, 025111, DOI: 10.1063/5.0023982.
- (36) Krähling, S. *Aufbau einer Apparatur zur Herstellung massenselektierter Nanopartikel: Inbetriebnahme und erste Anwendungen*, Dissertation, Darmstadt: Technische Universität Darmstadt, **2016**.
- (37) Hall, S. G.; Nielsen, M. B.; Robinson, A. W.; Palmer, R. E., *Review of Scientific Instruments*, **1997**, *68*, 3335–3339, DOI: 10.1063/1.1148293.
- (38) Haberland, H.; Karrais, M.; Mall, M., *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter and Quanta*, **1991**, *20*, 413–415, DOI: 10.1007/978-3-642-76178-2\_208.
- (39) Haberland, H., Hrsg., *Clusters of Atoms and Molecules: Theory, Experiment, and Clusters of Atoms*; Springer Series in Chemical Physics, Bd. 52; Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, **1994**, ISBN: 9783642843297, DOI: 10.1007/978-3-642-84329-7.
- (40) Smirnov, B. M., *Contributions to Plasma Physics*, **2004**, *44*, 558–563, DOI: 10.1002/ctpp.200410080.
- (41) Elger, B.; Schmidt, T.; Krähling, S.; Neuberger, F.; Schäfer, R., *Review of Scientific Instruments*, **2017**, *88*, 063303, DOI: 10.1063/1.4984968.

- 
- 
- (42) Elger, B. *Größenabhängige katalytische Aktivität geträgerter Metallcluster kombiniert mit elektrostatischen Molekularstrahlsimulationen*, Dissertation, Darmstadt: Technische Universität Darmstadt, **2017**.
- (43) Heddle, D., *Electrostatic Lens Systems*; CRC Press: Hoboken, **2000**, ISBN: 9780750306973.
- (44) Douglas, D. J., *Mass spectrometry reviews*, **2009**, 28, 937–960, DOI: 10.1002/mas.20249.
- (45) Hiroki, S.; Sakata, K.; Sugiyama, N.; Muramoto, S.; Abe, T.; Murakami, Y., *Vacuum*, **1995**, 46, 681–683, DOI: 10.1016/0042-207X(94)00149-9.
- (46) Trajber, C.; Simon, M.; Bohátka, S., *Rapid Communications in Mass Spectrometry: RCM*, **1992**, 6, 459–462, DOI: 10.1002/rcm.1290060711.
- (47) Büchner, D. J. *Charakterisierung des Ionisierungsgrads einer Magnetron-Sputterquelle*, Bachelorarbeit, Darmstadt: Technische Universität Darmstadt, **2018**.
- (48) Zeman, H. D., *Review of Scientific Instruments*, **1977**, 48, 1079–1085, DOI: 10.1063/1.1135188.
- (49) Baranyai, J. *Design und Inbetriebnahme eines Flugzeitmassenspektrometers*, Masterarbeit, Darmstadt: Technische Universität Darmstadt, **2017**.
- (50) Popok, V. N.; Barke, I.; Campbell, E. E.; Meiwes-Broer, K.-H., *Surface Science Reports*, **2011**, 66, 347–377, DOI: 10.1016/j.surfrep.2011.05.002.
- (51) Hinshelwood, C. N., *The Journal of Physical Chemistry*, **1940**, 44, 1147, DOI: 10.1021/j150405a013.
- (52) Nilsson, A.; Pettersson, L.; Nørskov, J. K., *Chemical bonding at surfaces and interfaces*, 1st ed.; Elsevier: Amsterdam und Oxford, **2008**, ISBN: 1281034517.
- (53) Redhead, P. A., *Vacuum*, **1962**, 12, 203–211, DOI: 10.1016/0042-207X(62)90978-8.
- (54) Eichler, A.; Hafner, J., *Surface Science*, **1999**, 433-435, 58–62, DOI: 10.1016/S0039-6028(99)00061-8.
- (55) Kolasinski, K. W., *Surface science: Foundations of catalysis and nanoscience*, 4. Aufl.; Wiley: Hoboken NJ USA, **2020**, ISBN: 9781119546634.
- (56) Lüth, H., *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films*, 6th ed.; Graduate Texts in Physics; Springer-Verlag: Cham, **2015**, ISBN: 9783319107561, DOI: 10.1007/978-3-319-10756-1.

- 
- 
- (57) King, D. A., *Surface Science*, **1975**, *47*, 384–402, DOI: 10.1016/0039-6028(75)90302-7.
- (58) De Jong, A. M.; Niemantsverdriet, J. W., *Surface Science*, **1990**, *233*, 355–365, DOI: 10.1016/0039-6028(90)90649-S.
- (59) Panczyk, T.; Gac, W.; Panczyk, M.; Borowiecki, T.; Rudzinski, W., *Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids*, **2006**, *22*, 6613–6621, DOI: 10.1021/la053191y.
- (60) Delgado, J. A.; Sotelo, J. L.; Gómez, J. M.; Gómez, P., *Adsorption Science & Technology*, **2007**, *25*, 113–128, DOI: 10.1260/026361707782398146.
- (61) Barrie, P. J., *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2008**, *10*, 1688–1696, DOI: 10.1039/B717430F.
- (62) Miller, S. D.; Pushkarev, V. V.; Gellman, A. J.; Kitchin, J. R., *Topics in Catalysis*, **2014**, *57*, 106–117, DOI: 10.1007/s11244-013-0166-3.
- (63) Xu, J.; Deng, J., *ACS omega*, **2020**, *5*, 4148–4157, DOI: 10.1021/acsomega.9b03867.
- (64) Smith, R. S.; Li, Z.; Chen, L.; Dohnálek, Z.; Kay, B. D., *Journal of Physical Chemistry B*, **2014**, *118*, 8054–8061, DOI: 10.1021/jp501131v.
- (65) Schmid, M.; Parkinson, G. S.; Diebold, U., *ACS physical chemistry Au*, **2023**, *3*, 44–62, DOI: 10.1021/acspyschemau.2c00031.
- (66) Nieskens, D.; van Bavel, A. P.; Niemantsverdriet, J. W., *Surface Science*, **2003**, *546*, 159–169, DOI: 10.1016/j.susc.2003.09.035.
- (67) Cao, K.; Füchsel, G.; Kleyn, A. W.; Juurlink, L. B. F., *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2018**, *20*, 22477–22488, DOI: 10.1039/c8cp03386b.
- (68) Yuan, D.; Zhang, X., *SN Applied Sciences*, **2019**, *1*, DOI: 10.1007/s42452-019-1228-3.
- (69) Tichonov, A. N.; Arsenin, V. J., *Solutions of ill-posed problems*; Scripta series in mathematics; Winston: Washington, D.C., **1977**, ISBN: 0470991240.
- (70) Bleck, W.; Moeller, E., *Handbuch Stahl: Auswahl, Verarbeitung, Anwendung*; Hanser: München, **2018**, ISBN: 978-3-446-44961-9, DOI: 10.3139/9783446449626.
- (71) Einstein, A., *Annalen der Physik*, **1905**, *322*, 132–148, DOI: 10.1002/andp.19053220607.
- (72) Hertz, H., *Annalen der Physik*, **1887**, *267*, 983–1000, DOI: 10.1002/andp.18872670827.

- 
- 
- (73) Moulder, J., Stickle, W., Sobol, P., Bomben, K., Chastain, J., King Jr., R., Hrsg., *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: A reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data*; Physical Electronics: Eden Prairie, Minn., **1995**, ISBN: 096481241X.
- (74) Koopmans, T., *Physica*, **1934**, *1*, 104–113, DOI: 10.1016/s0031-8914(34)90011-2.
- (75) Bagus, P. S.; Ilton, E. S.; Nelin, C. J., *Surface Science Reports*, **2013**, *68*, 273–304, DOI: 10.1016/j.surfrep.2013.03.001.
- (76) Costanzo, E.; Faraci, G.; Pennisi, A. R.; Ravesi, S.; Terrasi, A., *Solid State Communications*, **1992**, 155–158, DOI: 10.1016/0038-1098(92)90379-N.
- (77) Kitsudo, Y.; Iwamoto, A.; Matsumoto, H.; Mitsuhashi, K.; Nishimura, T.; Takizawa, M.; Akita, T.; Maeda, Y.; Kido, Y., *Surface Science*, **2009**, *603*, 2108–2114, DOI: 10.1016/j.susc.2009.04.008.
- (78) Yang, D.-Q.; Sacher, E., *Applied Surface Science*, **2002**, *195*, 187–195, DOI: 10.1016/S0169-4332(02)00545-7.
- (79) Roberts, F. S.; Anderson, S. L.; Reber, A. C.; Khanna, S. N., *The Journal of Physical Chemistry C*, **2015**, *119*, 6033–6046, DOI: 10.1021/jp512263w.
- (80) Hohlneicher, G.; Pulm, H.; Freund, H.-J., *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **1985**, *37*, 209–224, DOI: 10.1016/0368-2048(85)80069-4.
- (81) Moretti, G., *Surface Science*, **2013**, *618*, 3–11, DOI: 10.1016/j.susc.2013.09.009.
- (82) Shard, A. G., *Surface and Interface Analysis*, **2014**, *46*, 175–185, DOI: 10.1002/sia.5406.
- (83) Jablonski, A.; Zemek, J., *Surface and Interface Analysis*, **2009**, *41*, 193–204, DOI: 10.1002/sia.3005.
- (84) Connor, P. *Manganoxide als Katalysator für die alkalische Sauerstoffentwicklungsreaktion*, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **2020**, DOI: 10.25534/TUPRINTS-00011914.
- (85) Klett, J. *Interface and catalyst investigation for solar water splitting*, Dissertation, Darmstadt: Technische Universität Darmstadt, **2016**.

- 
- 
- (86) McGuire, G. E., *Auger Electron Spectroscopy Reference Manual: A Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of Auger Electron Spectroscopy Data*; Springer US: Boston, MA und s.l., **1979**, ISBN: 9781475717020, DOI: 10.1007/978-1-4757-1702-0.
- (87) Davisson, C.; Germer, L. H., *Physical Review*, **1927**, 30, 705–740, DOI: 10.1103/PhysRev.30.705.
- (88) Henzler, M., *Applications of Surface Science*, **1982**, 11-12, 450–469, DOI: 10.1016/0378-5963(82)90092-7.
- (89) Hove, M. A.; Weinberg, W. H.; Chan, C.-M., *Low-Energy Electron Diffraction: Experiment, Theory and Surface Structure Determination*; Springer Series in Surface Sciences, Bd. 6; Springer-Verlag: Berlin und Heidelberg, **1986**, ISBN: 9783642827211, DOI: 10.1007/978-3-642-82721-1.
- (90) Zoski, C. G., *Handbook of electrochemistry*; Elsevier: Amsterdam, **2007**, ISBN: 9780444519580.
- (91) Parsons, R., *Transactions of the IMF*, **1993**, 71, 44–46, DOI: 10.1080/00202967.1993.11870983.
- (92) Erdey-Grúz, T.; Volmer, M., *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **1930**, 150A, 203–213, DOI: 10.1515/zpch-1930-15020.
- (93) Tafel, J., *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **1905**, 50U, 641–712, DOI: 10.1515/zpch-1905-5043.
- (94) Heyrovský, J., *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, **1927**, 46, 582–585, DOI: 10.1002/rec1.19270460805.
- (95) Wroblowa, H. S.; Yen-Chi-Pan; Razumney, G., *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, **1976**, 69, 195–201, DOI: 10.1016/S0022-0728(76)80250-1.
- (96) Kibler, L. A., *Preparation and Characterization of Noble Metal Single Crystal Electrode Surfaces*, Ulm, **2003**.
- (97) Khalilov, U.; Pourtois, G.; Huygh, S.; van Duin, A. C. T.; Neyts, E. C.; Bogaerts, A., *Journal of Physical Chemistry C*, **2013**, 117, 9819–9825, DOI: 10.1021/jp400433u.
- (98) Seah, M. P., *Surface and Interface Analysis*, **1996**, 24, 830–838, DOI: 10.1002/(SICI)1096-9918(199611)24:12<830::AID-SIA196>3.0.CO;2-L.
- (99) Godowski, P. J., *Inst. Experim. Phys., University of Wroclaw*, **2013**.

- 
- 
- (100) Lander, J. J.; Morrison, J., *Journal of Applied Physics*, **1962**, *33*, 2089–2092, DOI: 10.1063/1.1728901.
- (101) Derrien, J.; Commandré, M., *Surface Science*, **1982**, *118*, 32–46, DOI: 10.1016/0039-6028(82)90011-5.
- (102) Cole, D. A.; Shallenberger, J. R.; Novak, S. W.; Moore, R. L.; Edgell, M. J.; Smith, S. P.; Hitzman, C. J.; Kirchhoff, J. F.; Principe, E.; Nieveen, W.; Huang, F. K.; Biswas, S.; Bleiler, R. J.; Jones, K., *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, **2000**, *18*, 440, DOI: 10.1116/1.591208.
- (103) Seah, M. P., *Surface and Interface Analysis*, **2005**, *37*, 300–309, DOI: 10.1002/sia.2020.
- (104) Peters, S.; Peredkov, S.; Neeb, M.; Eberhardt, W.; Al-Hada, M., *Surface Science*, **2013**, *608*, 129–134, DOI: 10.1016/j.susc.2012.09.024.
- (105) Seah, M. P. u. a., *Surface and Interface Analysis*, **2004**, *36*, 1269–1303, DOI: 10.1002/sia.1909.
- (106) Major, G. H.; Fairley, N.; Sherwood, P. M. A.; Linford, M. R.; Terry, J.; Fernandez, V.; Artyushkova, K., *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, **2020**, *38*, 061203, DOI: 10.1116/6.0000377.
- (107) Végh, J., *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **2006**, *151*, 159–164, DOI: 10.1016/j.elspec.2005.12.002.
- (108) Schmidt, T. *Präparation und Untersuchung von SiO<sub>2</sub> Ultradünnschichten als Clusterträgermaterial*, Dissertation, Darmstadt: Technische Universität Darmstadt, **2023**.
- (109) Boxley, C. J.; White, H. S.; Gardner, C. E.; Macpherson, J. V., *The Journal of Physical Chemistry B*, **2003**, *107*, 9677–9680, DOI: 10.1021/jp034874u.
- (110) Chung, Y. W.; Lo, W. J.; Somorjai, G. A., *Surface Science*, **1977**, *64*, 588–602, DOI: 10.1016/0039-6028(77)90064-4.
- (111) McCafferty, E.; Wightman, J. P., *Surface and Interface Analysis*, **1998**, *26*, 549–564, DOI: 10.1002/(SICI)1096-9918(199807)26:8<549::AID-SIA396>3.3.CO;2-Q.
- (112) Lausmaa, J.; Kasemo, B.; Mattsson, H., *Applied Surface Science*, **1990**, *44*, 133–146, DOI: 10.1201/9781420050431.ch1.

- 
- 
- (113) Powell, C., Hrsg., *NIST Electron Inelastic-Mean-Free-Path Database*, *NIST Standard Reference Database 71*; National Institute of Standards and Technology: **1999**, DOI: 10.18434/T48C78.
- (114) McCafferty, E.; Wightman, J. P., *Applied Surface Science*, **1999**, 92–100, DOI: 10.1016/S0169-4332(98)00927-1.
- (115) Norton, P. R.; Davies, J. A.; Jackman, T. E., *Surface Science Letters*, **1982**, 122, L593–L600, DOI: 10.1016/0167-2584(82)90130-X.
- (116) Cottre, T. *Photoelektrochemische Wasserspaltung mittels adaptierter siliziumbasierter Halbleiter-Mehrfachstapelstrukturen*, Dissertation, Darmstadt: Technische Universität Darmstadt, **2020**, DOI: 10.25534/TUPRINTS-00014472.
- (117) Hornyak, G. L.; Tibbals, H. F.; Dutta, J.; Moore, J. J., *Introduction to Nanoscience and Nanotechnology*; CRC Press: Hoboken, **2008**, ISBN: 9781420047790.
- (118) Hattori, T.; Nakamura, M.; Saitou, Y., *WIT Transactions on Engineering Sciences*, **2001**, 2001, 10, DOI: 10.2495/CON010061.
- (119) Hsu, K. H., Hrsg., Analysis of bolted joints, 2002: Presented at the 2002 ASME Pressure Vessels and Piping Conference, Vancouver, British Columbia, Canada, August 5 - 9, 2002, Bd. v. 433, PVP, Bd. v. 433, American Society of Mechanical Engineers: New York, NY, **2002**, ISBN: 0-7918-1944-2.
- (120) Budynas, R. G.; Nisbett, J. K.; Shigley, J. E., *Shigley's mechanical engineering design*, Tenth edition; McGraw-Hill series in mechanical engineering; McGraw-Hill Education: New York, NY, **2015**, ISBN: 9789814595285.
- (121) Assoufid, L.; Khounsary, A. M., *Review of Scientific Instruments*, **1996**, 67, 3354, DOI: 10.1063/1.1147400.
- (122) Boltzmann, S., *Sitzungsberichte der mathematisch-naturwissenschaftlichen Classe der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften*, **1879**, 1879, 391–428.
- (123) Ady, M.; Kersevan, R. in *10th Int. Particle Accelerator Conf.* **2019**.
- (124) Jousten, K., *Handbook of Vacuum Technology*, 2. Aufl.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, **2016**, ISBN: 978-3-527-41338-6.
- (125) Feres, R.; Yablonsky, G., *Chemical Engineering Science*, **2004**, 59, 1541–1556, DOI: 10.1016/j.ces.2004.01.016.
- (126) Kersevan, R.; Pons, J.-L., *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, **2009**, 27, 1017–1023, DOI: 10.1116/1.3153280.
- (127) Vollmer, S.; Witte, G.; Wöll, C., *Catalysis Letters*, **2001**, 77, 97–101, DOI: 10.1023/A:1012755616064.

- 
- 
- (128) Tracy, J. C., *The Journal of chemical physics*, **1972**, *56*, 2748–2754, DOI: 10.1063/1.1677603.
- (129) Brosseau, R.; Brustein, M. R.; Ellis, T. H., *Surface Science*, **1993**, *294*, 243–250, DOI: 10.1016/0039-6028(93)90111-V.
- (130) Sexton, B. A.; Hughes, A. E., *Surface Science*, **1984**, *140*, 227–248, DOI: 10.1016/0039-6028(84)90394-7.
- (131) Hopster, H.; Ibach, H., *Surface Science*, **1978**, *77*, 109–117, DOI: 10.1016/0039-6028(78)90164-4.
- (132) Ertl, G.; Neumann, M.; Streit, K. M., *Surface Science*, **1977**, *64*, 393–410, DOI: 10.1016/0039-6028(77)90052-8.
- (133) McCabe, R.; Schmidt, L., *Surface Science*, **1977**, *65*, 189–209, DOI: 10.1016/0039-6028(77)90301-6.
- (134) Jhang, J.-H.; Keil, S.; Schaefer, A.; Zielasek, V.; Bäumer, M., *Surface Science*, **2016**, *650*, 221–229, DOI: 10.1016/j.susc.2016.02.005.
- (135) Schießler, A.; Hörtz, P.; Schäfer, R., *Surface Science*, **2010**, *604*, 2098–2105, DOI: 10.1016/j.susc.2010.09.001.
- (136) Weinberg, W. H., *Journal of Vacuum Science and Technology*, **1973**, *10*, 89–94, DOI: 10.1116/1.1318049.
- (137) Godbey, D. J.; Somorjai, G. A., *Surface Science*, **1988**, *204*, 301–318, DOI: 10.1016/0039-6028(88)90215-4.
- (138) Picolin, A.; Busse, C.; Redinger, A.; Morgenstern, M.; Michely, T., *Journal of Physical Chemistry C*, **2009**, *113*, 691–697, DOI: 10.1021/jp808170f.
- (139) Wagner, F. T.; Moylan, T. E., *Surface Science*, **1987**, *191*, 121–146, DOI: 10.1016/S0039-6028(87)81052-X.
- (140) Fisher, G. B.; Gland, J. L., *Surface Science*, **1980**, *94*, 446–455, DOI: 10.1016/0039-6028(80)90018-7.
- (141) Lew, W.; Crowe, M. C.; Karp, E.; Campbell, C. T., *Journal of Physical Chemistry C*, **2011**, *115*, 9164–9170, DOI: 10.1021/jp201608x.
- (142) Kaya, S.; Weissenrieder, J.; Stacchiola, D.; Shaikhutdinov, S.; Freund, H.-J., *Journal of Physical Chemistry C*, **2007**, *111*, 759–764, DOI: 10.1021/jp064283e.
- (143) Wendt, S.; Frerichs, M.; Wei, T.; Chen, M. S.; Kempter, V.; Goodman, D. W., *Surface Science*, **2004**, *565*, 107–120, DOI: 10.1016/j.susc.2004.06.213.



- 
- 
- (144) Collings, M. P.; Frankland, V. L.; Lasne, J.; Marchione, D.; Rosu-Finsen, A.; McCoustra, M. R. S., *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, **2015**, *449*, 1826–1833, DOI: 10.1093/mnras/stv425.
- (145) Fraser, H. J.; Collings, M. P.; McCoustra, M. R. S.; Williams, D. A., *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, **2001**, *327*, 1165–1172, DOI: 10.1046/j.1365-8711.2001.04835.x.
- (146) Potapov, A.; Jäger, C.; Henning, T., *The Astrophysical Journal*, **2018**, *865*, 58, DOI: 10.3847/1538-4357/aad803.
- (147) Sneh, O.; George, S. M., *The Journal of Physical Chemistry*, **1995**, *99*, 4639–4647, DOI: 10.1021/j100013a039.
- (148) Kim, Y. D.; Wei, T.; Stultz, J.; Goodman, D. W., *Langmuir*, **2003**, *19*, 1140–1142, DOI: 10.1021/la020734k.
- (149) Bai, L.; Wang, X.; Chen, Q.; Ye, Y.; Zheng, H.; Guo, J.; Yin, Y.; Gao, C., *Angewandte Chemie International Edition*, **2016**, *55*, 15656–15661, DOI: 10.1002/anie.201609663.
- (150) Wettergren, K.; Schweinberger, F. F.; Deiana, D.; Ridge, C. J.; Crampton, A. S.; Rötzer, M. D.; Hansen, T. W.; Zhdanov, V. P.; Heiz, U.; Langhammer, C., *Nano letters*, **2014**, *14*, 5803–5809, DOI: 10.1021/nl502686u.
- (151) Porsgaard, S.; Merte, L. R.; Ono, L. K.; Behafarid, F.; Matos, J.; Helveg, S.; Salmeron, M.; Roldan Cuenya, B.; Besenbacher, F., *ACS nano*, **2012**, *6*, 10743–10749, DOI: 10.1021/nn3040167.
- (152) Wertheim, G. K., *Zeitschrift für Physik D: Atoms, Molecules and Clusters*, **1989**, *12*, 319–326, DOI: 10.1007/978-3-642-74913-1\_73.
- (153) Mason, M. G., *Physical Review B*, **1983**, *27*, 748–762, DOI: 10.1103/PhysRevB.27.748.
- (154) Perdew, *Physical Review. B, Condensed Matter*, **1988**, *37*, 6175–6180, DOI: 10.1103/physrevb.37.6175.
- (155) Carlson, T. A., *Photoelectron and Auger Spectroscopy*; Modern Analytical Chemistry; Springer US: Boston, MA und s.l., **1975**, ISBN: 9781475701180, DOI: 10.1007/978-1-4757-0118-0.
- (156) Hövel, H.; Grimm, B.; Pollmann, M.; Reihl, B., *Physical Review Letters*, **1998**, *81*, 4608–4611, DOI: 10.1103/PhysRevLett.81.4608.
- (157) Eberhardt, W.; Fayet, P.; Cox, D. M.; Fu, Z.; Kaldor, A.; Sherwood, R.; Sondericker, D., *Physical Review Letters*, **1990**, *64*, 780–783.

- 
- 
- (158) Keister, J. W.; Rowe, J. E.; Kolodziej, J. J.; Madey, T. E., *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, **2000**, *18*, 2174, DOI: 10.1116/1.1305872.
- (159) Kittel, C., *Introduction to solid state physics*, 8., internat. ed.; Wiley: Hoboken, NJ, **2005**, ISBN: 0-471-41526-X.
- (160) NORSKOV, J., *Physica B: Condensed Matter*, **1984**, *127*, 193–202, DOI: 10.1016/S0921-4526(84)92371-8.
- (161) Hammer, B.; Morikawa, Y.; Norskov, J. K., *Physical Review Letters*, **1996**, *76*, 2141–2144, DOI: 10.1103/PhysRevLett.76.2141.
- (162) Nakato, Y.; Tsubomura, H., *Journal of Photochemistry*, **1985**, *29*, 257–266, DOI: 10.1016/0047-2670(85)87076-3.
- (163) Henderson, M., *Surface Science Reports*, **2002**, *46*, 1–308, DOI: 10.1016/S0167-5729(01)00020-6.
- (164) Alay, J. L.; Hirose, M., *Journal of Applied Physics*, **1997**, *81*, 1606–1608, DOI: 10.1063/1.363895.
- (165) Winter, B.; Weber, R.; Widdra, W.; Dittmar, M.; Faubel, M.; Hertel, I. V., *The Journal of Physical Chemistry A*, **2004**, *108*, 2625–2632, DOI: 10.1021/jp030263q.
- (166) Kobayashi, H.; Yuasa, T.; Yamanaka, K.; Yoneda, K.; Todokoro, Y., *The Journal of chemical physics*, **1998**, *109*, 4997–5001, DOI: 10.1063/1.477112.
- (167) Herman, G. S.; Dohnálek, Z.; Ruzycki, N.; Diebold, U., *The Journal of Physical Chemistry B*, **2003**, *107*, 2788–2795, DOI: 10.1021/jp0275544.
- (168) Lausmaa, J.; Löfgren, P.; Kasemo, B., *Journal of Biomedical Materials Research*, **1999**, *44*, 227–242, DOI: 10.1002/(SICI)1097-4636(19990305)44:3<227::AID-JBM1>3.0.CO;2-H.
- (169) Henderson, M. A., *Surface Science*, **1996**, *355*, 151–166, DOI: 10.1016/0039-6028(95)01357-1.
- (170) Henderson, M. A., *Langmuir*, **1996**, *12*, 5093–5098, DOI: 10.1021/la960360t.
- (171) Wang, D.; Liu, Z.-P.; Yang, W.-M., *ACS Catalysis*, **2018**, *8*, 7270–7278, DOI: 10.1021/acscatal.8b01886.
- (172) Watanabe, Y.; Wu, X.; Hirata, H.; Isomura, N., *Catalysis Science & Technology*, **2011**, *1*, 1490, DOI: 10.1039/c1cy00204j.
- (173) Isomura, N.; Wu, X.; Hirata, H.; Watanabe, Y., *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces and Films*, **2010**, *28*, 1141–1144, DOI: 10.1116/1.3467033.

- 
- 
- (174) Vovk, E. I.; Kalinkin, A. V.; Smirnov, M. Y.; Klembovskii, I. O.; Bukhtiyarov, V. I., *The Journal of Physical Chemistry C*, **2017**, *121*, 17297–17304, DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b04569.
- (175) Al-Azri, Z. H.; Chen, W.-T.; Chan, A.; Jovic, V.; Ina, T.; Idriss, H.; Waterhouse, G. I., *Journal of Catalysis*, **2015**, *329*, 355–367, DOI: 10.1016/j.jcat.2015.06.005.
- (176) Muhich, C. L.; Zhou, Y.; Holder, A. M.; Weimer, A. W.; Musgrave, C. B., *The Journal of Physical Chemistry C*, **2012**, *116*, 10138–10149, DOI: 10.1021/jp301862m.
- (177) Borman, V. D.; Pushkin, M. A.; Tronin, V. N.; Troyan, V. I., *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, **2010**, *110*, 1005–1025, DOI: 10.1134/S1063776110060117.
- (178) Eberhardt, W.; Fayet, P.; Cox, D. M.; Fu, Z.; Kaldor, A.; Sherwood, R.; Sondericker, D., *Physica Scripta*, **1990**, 892–895, DOI: 10.1088/0031-8949/41/6/039.
- (179) Crampton, A. S.; Rötzer, M. D.; Landman, U.; Heiz, U., *ACS Catalysis*, **2017**, *7*, 6738–6744, DOI: 10.1021/acscatal.7b01844.
- (180) Sanjinés, R.; Tang, H.; Berger, H.; Gozzo, F.; Margaritondo, G.; Lévy, F., *Journal of Applied Physics*, **1994**, *75*, 2945–2951, DOI: 10.1063/1.356190.
- (181) Schierbaum, K. D.; Fischer, S.; Torquemada, M. C.; de Segovia, J. L.; Roman, E., *Surface Science*, **1996**, *345*, 261–273, DOI: 10.1016/0039-6028(95)00887-X.
- (182) Fischer, S.; Martín-Gago, J. A.; Román, E.; Schierbaum, K. D.; de Segovia, J. L., *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **1997**, *83*, 217–225, DOI: 10.1016/S0368-2048(96)03083-6.
- (183) Petzoldt, P.; Eder, M.; Mackewicz, S.; Blum, M.; Kratky, T.; Günther, S.; Tschurl, M.; Heiz, U.; Lechner, B. A. J., *Journal of Physical Chemistry C*, **2022**, *126*, 16127–16139, DOI: 10.1021/acs.jpcc.2c03851.
- (184) Guang-Lei, T.; Hong-Bo, H.; Jian-Da, S., *Chinese Physics Letters*, **2005**, *22*, 1787–1789, DOI: 10.1088/0256-307X/22/7/062.
- (185) Fackler, J. P., *Metal-Metal Bonds and Clusters in Chemistry and Catalysis*; Industry-University Cooperative Chemistry Program Symposia Ser; Springer: New York, NY, **2013**, ISBN: 1489924922, DOI: 10.1007/978-1-4899-2492-6.
- (186) Tsunoyama, H.; Yamano, Y.; Zhang, C.; Komori, M.; Eguchi, T.; Nakajima, A., *Topics in Catalysis*, **2018**, *61*, 126–135, DOI: 10.1007/s11244-018-0884-7.

- 
- 
- (187) Lai, Y.; Zhang, Z.; Zhang, Z.; Tan, Y.; Yu, L.; Wu, W.; Wang, Z.; Jiang, T.; Gao, S.; Cheng, N., *Chemical Engineering Journal*, **2022**, 435, 135102, DOI: 10.1016/j.cej.2022.135102.
- (188) Hass, G.; Bradford, A. P., *Journal of the Optical Society of America*, **1957**, 47, 125, DOI: 10.1364/JOSA.47.000125.
- (189) McCafferty, E.; Wightman, J., *Applied Surface Science*, **1999**, 143, 92–100, DOI: 10.1016/S0169-4332(98)00927-1.
- (190) Sittig, C.; Textor, M.; Spencer, N. D.; Wieland, M.; Vallotton, P.-H., *Journal of Material Science: Materials in Medicine*, **1999**, 10, 35–46, DOI: 10.1023/A:1008840026907.
- (191) Proch, S.; Yoshino, S.; Takahashi, N.; Seki, J.; Kosaka, S.; Kodama, K.; Morimoto, Y., *Electrocatalysis*, **2018**, 9, 608–622, DOI: 10.1007/s12678-018-0465-3.
- (192) Chen, D.; Tao, Q.; Liao, L. W.; Liu, S. X.; Chen, Y. X.; Ye, S., *Electrocatalysis*, **2011**, 2, 207–219, DOI: 10.1007/s12678-011-0054-1.
- (193) Watkins, J. J.; White, H. S., *Langmuir*, **2004**, 20, 5474–5483, DOI: 10.1021/la0496993.
- (194) He, R.; Chen, S.; Yang, F.; Wu, B., *The Journal of Physical Chemistry B*, **2006**, 110, 3262–3270, DOI: 10.1021/jp060084j.
- (195) Pell, W. G.; Zolfaghari, A.; Conway, B. E., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2002**, 532, 13–23, DOI: 10.1016/S0022-0728(02)00676-9.
- (196) Liu, L.; Corma, A., *Chemical Reviews*, **2018**, 118, 4981–5079, DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00776.
- (197) Burke, L. D., *Platinum Metals Rev.*, **1994**, 1994, 166–173.
- (198) Motoo, S.; Furuya, N., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **1984**, 172, DOI: 10.1016/0022-0728(84)80196-5.
- (199) Clavilier, J.; Albalat, R.; Gomez, R.; Orts, J. M.; Feliu, J. M.; Aldaz, A., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **1992**, 330, 489–497, DOI: 10.1016/0022-0728(92)80326-Y.
- (200) Hansen, J. N.; Prats, H.; Toudahl, K. K.; Mørch Secher, N.; Chan, K.; Kibsgaard, J.; Chorkendorff, I., *ACS Energy Letters*, **2021**, 6, 1175–1180, DOI: 10.1021/acsenenergylett.1c00246.
- (201) Zheng, J.; Yan, Y.; Xu, B., *Electrochemical and Solid-State Letters*, **2015**, 162, F1470–F1481, DOI: 10.1149/2.0501514jes.

- 
- (202) Sheng, W.; Gasteiger, H. A.; Shao-Horn, Y., *Electrochemical and Solid-State Letters*, **2010**, *157*, B1529, DOI: 10.1149/1.3483106.
- (203) Hendry, E.; Wang, F.; Shan, J.; Heinz, T. F.; Bonn, M., *Physical Review B*, **2004**, *69*, 347, DOI: 10.1103/PhysRevB.69.081101.
- (204) Henderson, M. A., *Surface Science Reports*, **2011**, *66*, 185–297, DOI: 10.1016/j.surfrep.2011.01.001.
- (205) Yildiz, A.; Lisesivdin, S. B.; Kasap, M.; Mardare, D., *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2008**, *354*, 4944–4947, DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2008.07.009.
- (206) Beniya, A.; Higashi, S.; Ohba, N.; Jinnouchi, R.; Hirata, H.; Watanabe, Y., *Nature Communications*, **2020**, *11*, 1888, DOI: 10.1038/s41467-020-15850-4.
- (207) Xu, H.; Molayem, M.; Springborg, M., *Structural Chemistry*, **2021**, *32*, 469–479, DOI: 10.1007/s11224-020-01679-6.
- (208) Kumar, V.; Kawazoe, Y., *Physical Review B*, **2008**, *77*, 205418, DOI: 10.1103/PhysRevB.77.205418.
- (209) Xiao, L.; Wang, L., *The Journal of Physical Chemistry A*, **2004**, *108*, 8605–8614, DOI: 10.1021/jp0485035.
- (210) Viñes, F.; Gomes, J. R. B.; Illas, F., *Chemical Society reviews*, **2014**, *43*, 4922–4939, DOI: 10.1039/c3cs60421g.
- (211) Jacob, T.; Muller, R. P.; Goddard, W. A., *The Journal of Physical Chemistry B*, **2003**, *107*, 9465–9476, DOI: 10.1021/jp030716r.
- (212) Jiang, D.-e.; Overbury, S. H.; Dai, S., *The Journal of Physical Chemistry C*, **2012**, *116*, 21880–21885, DOI: 10.1021/jp3072102.
- (213) Maldonado, A. S.; Ramos, S. B.; Cabeza, G. F., *Topics in Catalysis*, **2019**, *62*, 989–1003, DOI: 10.1007/s11244-019-01182-1.
- (214) Wei, G.-F.; Liu, Z.-P., *Chemical Science*, **2015**, *6*, 1485–1490, DOI: 10.1039/c4sc02806f.
- (215) Imaoka, T.; Kitazawa, H.; Chun, W.-J.; Yamamoto, K., *Angewandte Chemie International Edition*, **2015**, *54*, 9810–9815, DOI: 10.1002/anie.201504473.
- (216) Stamenkovic, V.; Mun, B. S.; Mayrhofer, K. J. J.; Ross, P. N.; Markovic, N. M.; Rossmeisl, J.; Greeley, J.; Nørskov, J. K., *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, **2006**, *45*, 2897–2901, DOI: 10.1002/anie.200504386.
- (217) Toyoda, E.; Jinnouchi, R.; Hatanaka, T.; Morimoto, Y.; Mitsuhashi, K.; Visikovskiy, A.; Kido, Y., *Journal of Physical Chemistry C*, **2011**, *115*, 21236–21240, DOI: 10.1021/jp206360e.

- 
- 
- (218) Xu, Q.; Li, G.; Zhang, Y.; Yang, Q.; Sun, Y.; Felser, C., *ACS Catalysis*, **2020**, *10*, 5042–5048, DOI: 10.1021/acscatal.9b05539.
- (219) Zhan, G.; Yao, Y.; Quan, F.; Gu, H.; Liu, X.; Zhang, L., *Journal of Energy Chemistry*, **2022**, *72*, 203–209, DOI: 10.1016/j.jechem.2022.05.012.
- (220) Von Issendorff, B.; Cheshnovsky, O., *Annual Review of Physical Chemistry*, **2005**, *56*, 549–580, DOI: 10.1146/annurev.physchem.54.011002.103845.
- (221) Hu, Q.; Gao, K.; Wang, X.; Zheng, H.; Cao, J.; Mi, L.; Huo, Q.; Yang, H.; Liu, J.; He, C., *Nature Communications*, **2022**, *13*, 3958, DOI: 10.1038/s41467-022-31660-2.
- (222) Von Weber, A.; Baxter, E. T.; Proch, S.; Kane, M. D.; Rosenfelder, M.; White, H. S.; Anderson, S. L., *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2015**, *17*, 17601–17610, DOI: 10.1039/c5cp01824b.
- (223) Proch, S.; Wirth, M.; White, H. S.; Anderson, S. L., *Journal of the American Chemical Society*, **2013**, *135*, 3073–3086, DOI: 10.1021/ja309868z.
- (224) Yang, C.-T.; Balakrishnan, N.; Bhethanabotla, V. R.; Joseph, B., *The Journal of Physical Chemistry C*, **2014**, *118*, 4702–4714, DOI: 10.1021/jp4112525.
- (225) Cherevko, S.; Kulyk, N.; Mayrhofer, K. J., *Nano Energy*, **2016**, *29*, 275–298, DOI: 10.1016/j.nanoen.2016.03.005.
- (226) Imaoka, T.; Akanuma, Y.; Haruta, N.; Tsuchiya, S.; Ishihara, K.; Okayasu, T.; Chun, W.-J.; Takahashi, M.; Yamamoto, K., *Nature Communications*, **2017**, *8*, 688, DOI: 10.1038/s41467-017-00800-4.
- (227) Li, Y.; Yang, L.; He, H.; Sun, L.; Wang, H.; Fang, X.; Zhao, Y.; Zheng, D.; Qi, Y.; Li, Z.; Deng, W., *Nature Communications*, **2022**, *13*, 1355, DOI: 10.1038/s41467-022-29076-z.



---

# Anhang

---

Tabelle 5.1: Teil 1 von 2: Übersicht über die Druckbereiche, Pumpsysteme und Druckmesssysteme des integrierten Vakuumsystems aus Kapitel 2.1.  $p_B$  entspricht dem Basisdruck, BF der Größe des Basisflanschs, HV der Hochvakuumpumpe, VV der Vorvakuumpumpe und DM dem Druckmesssystem des jeweiligen Rezipienten.

Rezipient	Informationen
(1a) Quellenkammer	$p_B$ : $1 \cdot 10^{-8}$ mbar BF: custom 30 cm x 30 cm Aluminiumwürfel HV: HiPace® 800 ( $800 \text{ ls}^{-1}$ ), Pfeiffer Vacuum GmbH VV: TwoStage 80 E2M80 ( $22 \text{ ls}^{-1}$ ), Edwards Limited DM: PKR 251 (Kaltkathode), Pfeiffer Vacuum GmbH
(1b) Massenselektion	$p_B$ : $7 \cdot 10^{-9}$ mbar BF: CF200 HV: Turbo V1000 HT ( $1000 \text{ ls}^{-1}$ ), Varian Inc. VV: Duo 016B ( $4,4 \text{ ls}^{-1}$ ), Pfeiffer Vacuum GmbH DM: PKR 251 (Kaltkathode), Pfeiffer Vacuum GmbH
(1c) Umlenkammer	$p_B$ : $5 \cdot 10^{-9}$ mbar BF: CF160 HV: TV 301 ( $260 \text{ ls}^{-1}$ ), Varian Inc. VV: TRIVAC S16B ( $4,4 \text{ ls}^{-1}$ ), Leybold-Heraeus GmbH DM: PKR 251 (Kaltkathode), Pfeiffer Vacuum GmbH
(1d) Depositionskammer	$p_B$ : $5 \cdot 10^{-9}$ mbar BF: CF100 HV: TV TMP 360 ( $400 \text{ ls}^{-1}$ ), Leybold-Heraeus GmbH VV: TRIVAC S16B ( $4,4 \text{ ls}^{-1}$ ), Leybold-Heraeus GmbH DM: AIG16 (Glühkathode), Arun Microelectronics Limited
(2a) mobile UHV-Kammer	$p_B$ : $< 1 \cdot 10^{-10}$ mbar BF: CF100 HV: NextTorr Z 300, SAES Getters VV: / DM: durch HV Pumpe



Tabelle 5.2: Teil 2 von 2: Übersicht über die Druckbereiche, Pumpsysteme und Druckmesssysteme des integrierten Vakuumsystems aus Kapitel 2.1.  $p_B$  entspricht dem Basisdruck, BF der Größe des Basisflanschs, HV der Hochvakuumpumpe, VV der Vorvakuumpumpe und DM dem Druckmesssystem des jeweiligen Rezipienten.

Rezipient	Informationen
(2b) Schleuse	$p_B$ : $5 \cdot 10^{-9}$ mbar BF: CF160 HV: TPU 170 ( $170 \text{ ls}^{-1}$ ), Pfeiffer Vacuum GmbH VV: Duo 016B ( $4,4 \text{ ls}^{-1}$ ), Pfeiffer Vacuum GmbH DM: AIGl6 (Glühkathode), Arun Microelectronics Limited
(2c) Probenlager	$p_B$ : $3 \cdot 10^{-10}$ mbar BF: CF160 HV: TW 700 ( $700 \text{ ls}^{-1}$ ), Leybold GmbH VV: DS 102 ( $2,8 \text{ ls}^{-1}$ ), Varian Inc. DM: AIGl6 (Glühkathode), Arun Microelectronics Limited
(3) Präparationskammer	$p_B$ : $5 \cdot 10^{-9}$ mbar BF: CF100 HV: TPU 240 ( $230 \text{ ls}^{-1}$ ), Pfeiffer Vacuum GmbH VV: DS 102 ( $2,8 \text{ ls}^{-1}$ ), Varian Inc. DM: AIGl6 (Glühkathode), Arun Microelectronics Limited
(4) Analysekommer	$p_B$ : $2 \cdot 10^{-10}$ mbar BF: CF160 HV: TW 700 ( $700 \text{ ls}^{-1}$ ), Leybold GmbH VV: TPH 035 ( $30 \text{ ls}^{-1}$ ), Pfeiffer Vacuum GmbH und Duo 16 B ( $4,4 \text{ ls}^{-1}$ ), Pfeiffer Vacuum GmbH DM: AIGl6 (Glühkathode), Arun Microelectronics Limited
(5) Hochdruckzelle	$p_B$ : $2 \cdot 10^{-8}$ mbar BF: CF40 HV: TPU 170 ( $170 \text{ ls}^{-1}$ ), Pfeiffer Vacuum GmbH VV: TPH 035 ( $30 \text{ ls}^{-1}$ ), Pfeiffer Vacuum GmbH und DM: PKR 260 (Kaltkathode), Pfeiffer Vacuum GmbH

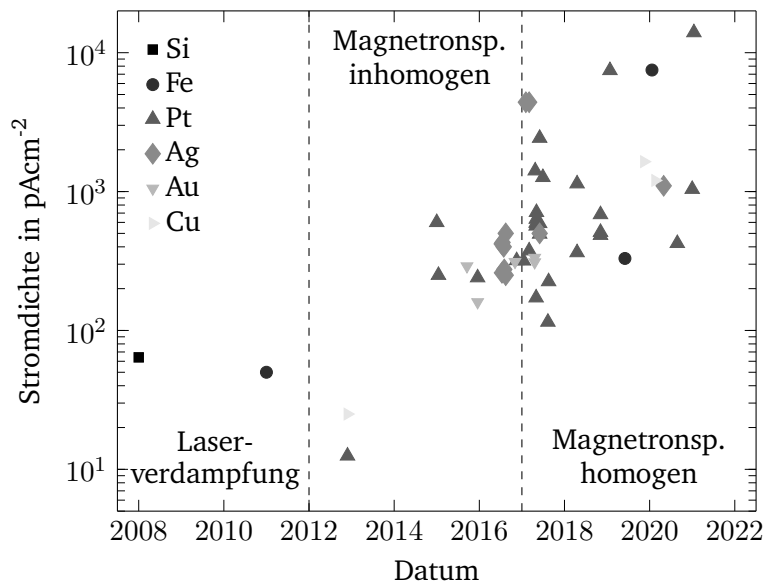


Abbildung 5.1: Zeitliche Entwicklung der Stromdichte bei der Deposition von geladenen Metallclustern auf Oberflächen in der Clusterkatalyse der Arbeitsgruppe Schäfer. Hervorgehoben ist der Übergang von einer Laserverdampfungsquelle zu einer Magnetronsputterquelle, sowie die Realisierung homogen bedeckter Proben. Die aktive eigene Mitarbeit an der Weiterentwicklung der Anlage begann 2015. Seitdem wurden unter anderem die folgenden Punkte durchgeführt, welche entscheidend zur Verbesserung der Stromdichten und der Anlagenzuverlässigkeit beigetragen haben : 1) Erweiterung des Flussbereichs der Prozessgase 2) Indikation des Kühlwasserflusses 3) Nutzung einer (ölfreien) Turbomolekularpumpe in der Clusterquelle 4) 3-Achsen Justierbarkeit der Sputteranlage in Relation zum Strahlabschäler 5) Elektropolieren des Aggregationsrohres 6) Zentrierung des Sputterkopfes innerhalb des Aggregationsrohres 7) Materialwechsel des Sputterkopfes zu Kupferberyllium und Einführung von Stahlgewinden an Polymerbauteilen 8) Monitoring der Targetnutzungsdauer 9) Modularer Düsen bzw. Aperturaufbau 10) Neuer Strahlabschäler 11) Zusätzliche elektrostatische Linsen im Strahlengang 12) Optimierung der Linsenpositionierung 13) Impedanzoptimierung des Quadrupolmassenfilters 14) Ansteuerbarkeit aller Elektroden des Quadrupolionendeflektors 15) 4-Achsen Positionierung und modularer Aufbau des Depositionswagens 16) Erweiterte Softwareansteuerung und automatisierte Dokumentation.

Tabelle 5.3: Parameter zur Clusterdeposition von Pt<sub>1</sub>.

Parameter	Wert	Parameter	Wert
Aggregationslänge	4,0 cm	U <sub>Linse-4</sub>	-160 V
Ar-Fluss	77 sccm	U <sub>QID-E-Platte</sub>	-520 V
He-Fluss	10 sccm	U <sub>QID-E-Linse</sub>	-630 V
Sputterleistung	8 W	U <sub>QID-C1</sub>	-1830 V
T <sub>Aggregationsrohr</sub>	-185 °C	U <sub>QID-S1</sub>	-1100 V
U <sub>Blende</sub>	8 V	U <sub>QID-C2</sub>	0 V
U <sub>Linse-1</sub>	7 V	U <sub>QID-S2</sub>	0 V
U <sub>Skimmer</sub>	8 V	U <sub>QID-Gehäuse</sub>	-1020 V
U <sub>QP-Eingangslinse</sub>	-35 V	U <sub>QID-A-Linse</sub>	-2000 V
U <sub>QP-Pre- und Postfilter</sub>	-78 V	U <sub>QID-A-Platte</sub>	-1950 V
U <sub>QP-Float</sub>	-150 V	Probenabstand zum QID	3,8 cm
U <sub>QP-Ausgangslinse</sub>	-500 V	Clustermasse	180 amu
U <sub>Linse-2</sub>	-20 V	Depositionsdauer	57 min
U <sub>Linse-3</sub>	-100 V	mittlerer Clusterstrom	6652 pA

Tabelle 5.4: Parameter zur Clusterdeposition von Pt<sub>2</sub>.

Parameter	Wert	Parameter	Wert
Aggregationslänge	3,4 cm	U <sub>Linse-4</sub>	-195 V
Ar-Fluss	45 sccm	U <sub>QID-E-Platte</sub>	-290 V
He-Fluss	20 sccm	U <sub>QID-E-Linse</sub>	-230 V
Sputterleistung	9 W	U <sub>QID-C1</sub>	-500 V
T <sub>Aggregationsrohr</sub>	-187 °C	U <sub>QID-S1</sub>	-1350 V
U <sub>Blende</sub>	11,0 V	U <sub>QID-C2</sub>	10 V
U <sub>Linse-1</sub>	-3 V	U <sub>QID-S2</sub>	-130 V
U <sub>Skimmer</sub>	5,8 V	U <sub>QID-Gehäuse</sub>	-590 V
U <sub>QP-Eingangslinse</sub>	-200 V	U <sub>QID-A-Linse</sub>	-1000 V
U <sub>QP-Pre- und Postfilter</sub>	-29 V	U <sub>QID-A-Platte</sub>	-2000 V
U <sub>QP-Float</sub>	-400 V	Probenabstand zum QID	4,3 cm
U <sub>QP-Ausgangslinse</sub>	-510 V	Clustermasse	381 amu
U <sub>Linse-2</sub>	2 V	Depositionsdauer	34 min
U <sub>Linse-3</sub>	-27 V	mittlerer Clusterstrom	3138 pA

Tabelle 5.5: Parameter zur Clusterdeposition von Pt<sub>6</sub>.

Parameter	Wert	Parameter	Wert
Aggregationslänge	5,0 cm	U <sub>Linse-4</sub>	-185 V
Ar-Fluss	68 sccm	U <sub>QID-E-Platte</sub>	-260 V
He-Fluss	14 sccm	U <sub>QID-E-Linse</sub>	-270 V
Sputterleistung	9 W	U <sub>QID-C1</sub>	-500 V
T <sub>Aggregationsrohr</sub>	-189 °C	U <sub>QID-S1</sub>	-1550 V
U <sub>Blende</sub>	3,3 V	U <sub>QID-C2</sub>	11 V
U <sub>Linse-1</sub>	-14 V	U <sub>QID-S2</sub>	-130 V
U <sub>Skimmer</sub>	3,7 V	U <sub>QID-Gehäuse</sub>	-590 V
U <sub>QP-Eingangslinse</sub>	-320 V	U <sub>QID-A-Linse</sub>	-1200 V
U <sub>QP-Pre- und Postfilter</sub>	-48 V	U <sub>QID-A-Platte</sub>	-2000 V
U <sub>QP-Float</sub>	-110 V	Probenabstand zum QID	4,3 cm
U <sub>QP-Ausgangslinse</sub>	-510 V	Clustermasse	1134 amu
U <sub>Linse-2</sub>	2 V	Depositionsdauer	23 min
U <sub>Linse-3</sub>	-37 V	mittlerer Clusterstrom	1558 pA

Tabelle 5.6: Parameter zur Clusterdeposition von Pt<sub>8</sub>.

Parameter	Wert	Parameter	Wert
Aggregationslänge	4,65 cm	U <sub>Linse-4</sub>	-305 V
Ar-Fluss	32 sccm	U <sub>QID-E-Platte</sub>	-330 V
He-Fluss	89 sccm	U <sub>QID-E-Linse</sub>	-290 V
Sputterleistung	7 W	U <sub>QID-C1</sub>	-580 V
T <sub>Aggregationsrohr</sub>	-188 °C	U <sub>QID-S1</sub>	-1430 V
U <sub>Blende</sub>	8 V	U <sub>QID-C2</sub>	20 V
U <sub>Linse-1</sub>	-6 V	U <sub>QID-S2</sub>	-130 V
U <sub>Skimmer</sub>	0,3 V	U <sub>QID-Gehäuse</sub>	-660 V
U <sub>QP-Eingangslinse</sub>	-210 V	U <sub>QID-A-Linse</sub>	-1600 V
U <sub>QP-Pre- und Postfilter</sub>	-155 V	U <sub>QID-A-Platte</sub>	-2000 V
U <sub>QP-Float</sub>	-182 V	Probenabstand zum QID	4,3 cm
U <sub>QP-Ausgangslinse</sub>	-700 V	Clustermasse	1532 amu
U <sub>Linse-2</sub>	80 V	Depositionsdauer	68 min
U <sub>Linse-3</sub>	-90 V	mittlerer Clusterstrom	386 pA

Tabelle 5.7: Parameter zur Clusterdeposition von Pt<sub>9</sub>.

Parameter	Wert	Parameter	Wert
Aggregationslänge	4,9 cm	U <sub>Linse-4</sub>	-275 V
Ar-Fluss	36 sccm	U <sub>QID-E-Platte</sub>	-300 V
He-Fluss	51 sccm	U <sub>QID-E-Linse</sub>	-260 V
Sputterleistung	8 W	U <sub>QID-C1</sub>	-550 V
T <sub>Aggregationsrohr</sub>	-185 °C	U <sub>QID-S1</sub>	-1330 V
U <sub>Blende</sub>	8 V	U <sub>QID-C2</sub>	20 V
U <sub>Linse-1</sub>	-2,5 V	U <sub>QID-S2</sub>	130 V
U <sub>Skimmer</sub>	1,6 V	U <sub>QID-Gehäuse</sub>	-660 V
U <sub>QP-Eingangslinse</sub>	-310 V	U <sub>QID-A-Linse</sub>	-1800 V
U <sub>QP-Pre- und Postfilter</sub>	-95 V	U <sub>QID-A-Platte</sub>	-2000 V
U <sub>QP-Float</sub>	-195 V	Probenabstand zum QID	4,3 cm
U <sub>QP-Ausgangslinse</sub>	-600 V	Clustermasse	1930 amu
U <sub>Linse-2</sub>	60 V	Depositionsdauer	70 min
U <sub>Linse-3</sub>	-70 V	mittlerer Clusterstrom	335 pA

Tabelle 5.8: Parameter zur Clusterdeposition von Pt<sub>10</sub>.

Parameter	Wert	Parameter	Wert
Aggregationslänge	5,7 cm	U <sub>Linse-4</sub>	-320 V
Ar-Fluss	166 sccm	U <sub>QID-E-Platte</sub>	-320 V
He-Fluss	87 sccm	U <sub>QID-E-Linse</sub>	-310 V
Sputterleistung	14,5 W	U <sub>QID-C1</sub>	-500 V
T <sub>Aggregationsrohr</sub>	-186 °C	U <sub>QID-S1</sub>	-1600 V
U <sub>Blende</sub>	1,9 V	U <sub>QID-C2</sub>	0 V
U <sub>Linse-1</sub>	1 V	U <sub>QID-S2</sub>	-30 V
U <sub>Skimmer</sub>	2 V	U <sub>QID-Gehäuse</sub>	-800 V
U <sub>QP-Eingangslinse</sub>	-55 V	U <sub>QID-A-Linse</sub>	-2000 V
U <sub>QP-Pre- und Postfilter</sub>	-319 V	U <sub>QID-A-Platte</sub>	-1950 V
U <sub>QP-Float</sub>	-190 V	Probenabstand zum QID	4,1 cm
U <sub>QP-Ausgangslinse</sub>	-800 V	Clustermasse	1814 amu
U <sub>Linse-2</sub>	-260 V	Depositionsdauer	55 min
U <sub>Linse-3</sub>	-320 V	mittlerer Clusterstrom	684 pA

Tabelle 5.9: Parameter zur Clusterdeposition von Pt<sub>19</sub>.

Parameter	Wert	Parameter	Wert
Aggregationslänge	5,4 cm	U <sub>Linse-4</sub>	-245 V
Ar-Fluss	40 sccm	U <sub>QID-E-Platte</sub>	-240 V
He-Fluss	47 sccm	U <sub>QID-E-Linse</sub>	-250 V
Sputterleistung	10 W	U <sub>QID-C1</sub>	-550 V
T <sub>Aggregationsrohr</sub>	-185 °C	U <sub>QID-S1</sub>	-1350 V
U <sub>Blende</sub>	8 V	U <sub>QID-C2</sub>	10 V
U <sub>Linse-1</sub>	-2,7 V	U <sub>QID-S2</sub>	130 V
U <sub>Skimmer</sub>	1,5 V	U <sub>QID-Gehäuse</sub>	-630 V
U <sub>QP-Eingangslinse</sub>	-139 V	U <sub>QID-A-Linse</sub>	-1700 V
U <sub>QP-Pre- und Postfilter</sub>	-80 V	U <sub>QID-A-Platte</sub>	-2000 V
U <sub>QP-Float</sub>	-185 V	Probenabstand zum QID	4,3 cm
U <sub>QP-Ausgangslinse</sub>	-650 V	Clustermasse	4240 amu
U <sub>Linse-2</sub>	-90 V	Depositionsdauer	29 min
U <sub>Linse-3</sub>	-70 V	mittlerer Clusterstrom	381 pA

Tabelle 5.10: Parameter zur Clusterdeposition von Pt<sub>29</sub>.

Parameter	Wert	Parameter	Wert
Aggregationslänge	5,8 cm	U <sub>Linse-4</sub>	-225 V
Ar-Fluss	59 sccm	U <sub>QID-E-Platte</sub>	-300 V
He-Fluss	43 sccm	U <sub>QID-E-Linse</sub>	-280 V
Sputterleistung	8 W	U <sub>QID-C1</sub>	-700 V
T <sub>Aggregationsrohr</sub>	-185 °C	U <sub>QID-S1</sub>	-1550 V
U <sub>Blende</sub>	0,1 V	U <sub>QID-C2</sub>	10 V
U <sub>Linse-1</sub>	-0,7 V	U <sub>QID-S2</sub>	-130 V
U <sub>Skimmer</sub>	2,3 V	U <sub>QID-Gehäuse</sub>	-590 V
U <sub>QP-Eingangslinse</sub>	-299 V	U <sub>QID-A-Linse</sub>	-1300 V
U <sub>QP-Pre- und Postfilter</sub>	-50 V	U <sub>QID-A-Platte</sub>	-1950 V
U <sub>QP-Float</sub>	-195 V	Probenabstand zum QID	4,3 cm
U <sub>QP-Ausgangslinse</sub>	-550 V	Clustermasse	5559 amu
U <sub>Linse-2</sub>	-40 V	Depositionsdauer	27 min
U <sub>Linse-3</sub>	-20 V	mittlerer Clusterstrom	270 pA

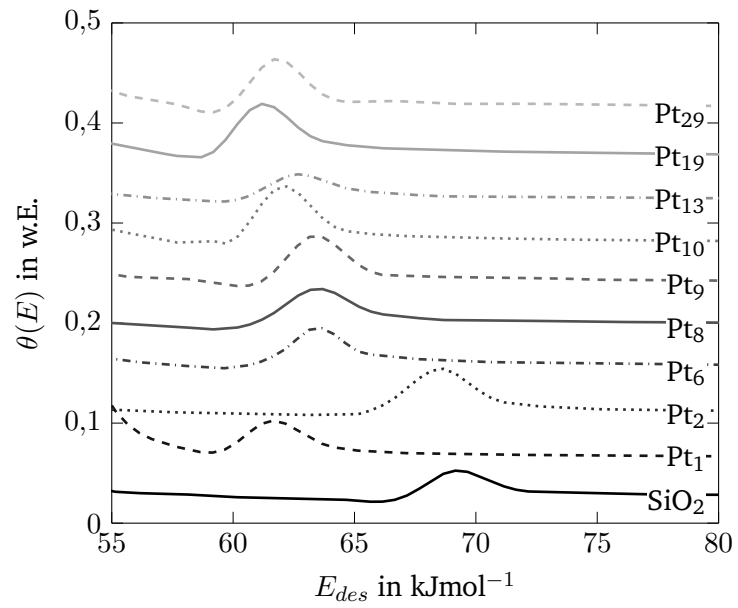


Abbildung 5.2: Desorptionsenergien basierend auf der Analyse nach Barrie (siehe Kapitel 2.4.1) für das HT-Signal bei TPD-Messungen von 0,45 L D<sub>2</sub>O für verschiedene Pt<sub>n</sub>-Cluster auf SiO<sub>2</sub>. Die dazugehörigen TPD-Spektren sind in Abb. 4.11 gezeigt.

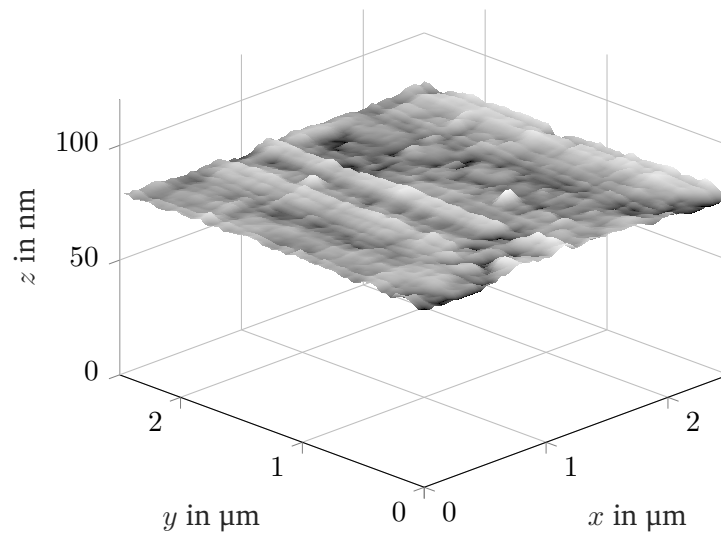


Abbildung 5.3: AFM-Aufnahme der Platinreferenzprobe  $\text{Pt}_{\text{FK}}$ . Das Verhältnis der projizierten Fläche zur geometrischen Fläche beträgt 1,04.



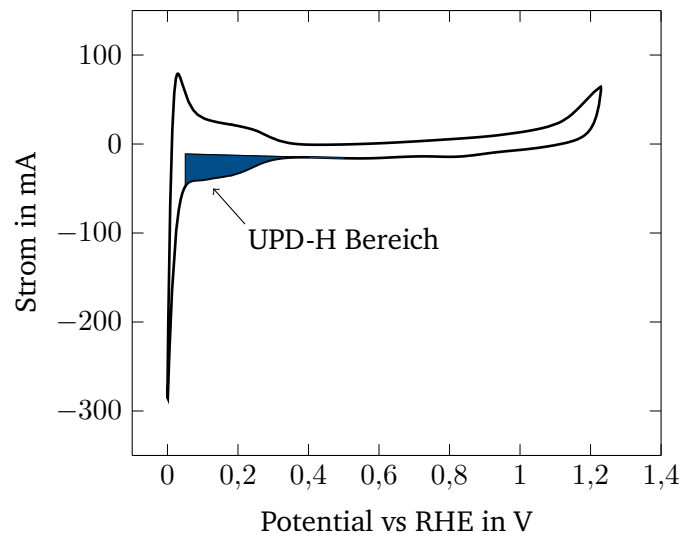


Abbildung 5.4: Cyclovoltammogramm einer Platinfolie in 0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , aufgenommen bei einer Scanrate von  $50 \text{ mVs}^{-1}$ . Die hervorgehobene Fläche des UPD-H Bereichs zwischen 0,05 V und 0,4 V vs RHE entspricht  $(105 \pm 5) \mu\text{C}$ . Die Referenzlinie zur Integration entspricht der Verlängerung des Cyclovoltammograms zwischen 0,4 V und 0,5 V vs RHE.

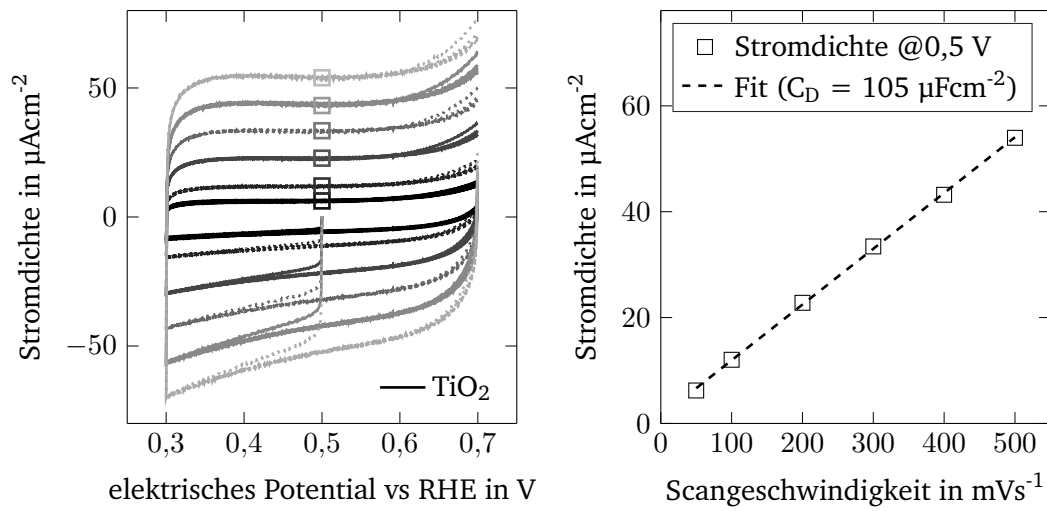


Abbildung 5.5: Bestimmung der Doppelschichtkapazität an TiO<sub>2</sub> in 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

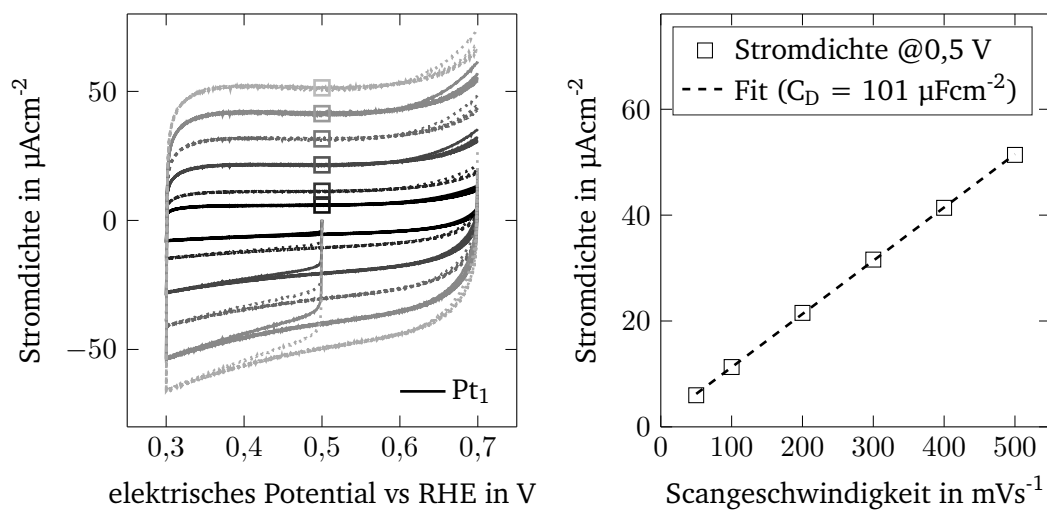


Abbildung 5.6: Bestimmung der Doppelschichtkapazität an Pt<sub>1</sub> auf TiO<sub>2</sub> in 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

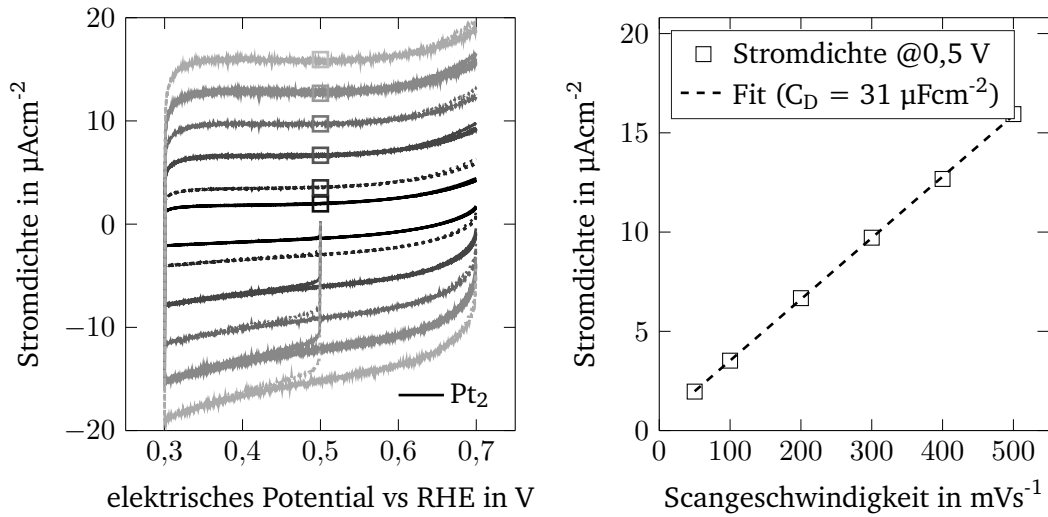


Abbildung 5.7: Bestimmung der Doppelschichtkapazität an Pt<sub>2</sub> auf TiO<sub>2</sub> in 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

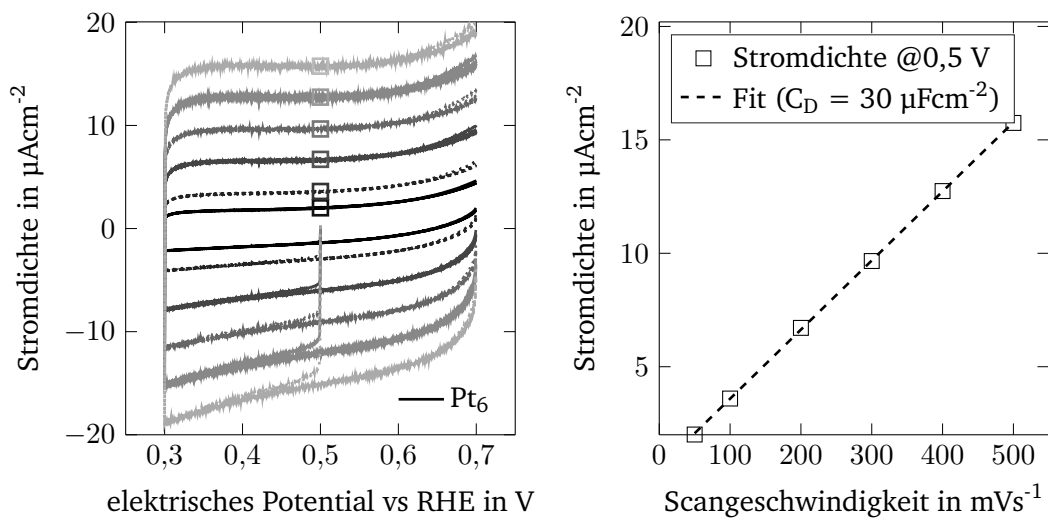


Abbildung 5.8: Bestimmung der Doppelschichtkapazität an Pt<sub>6</sub> auf TiO<sub>2</sub> in 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

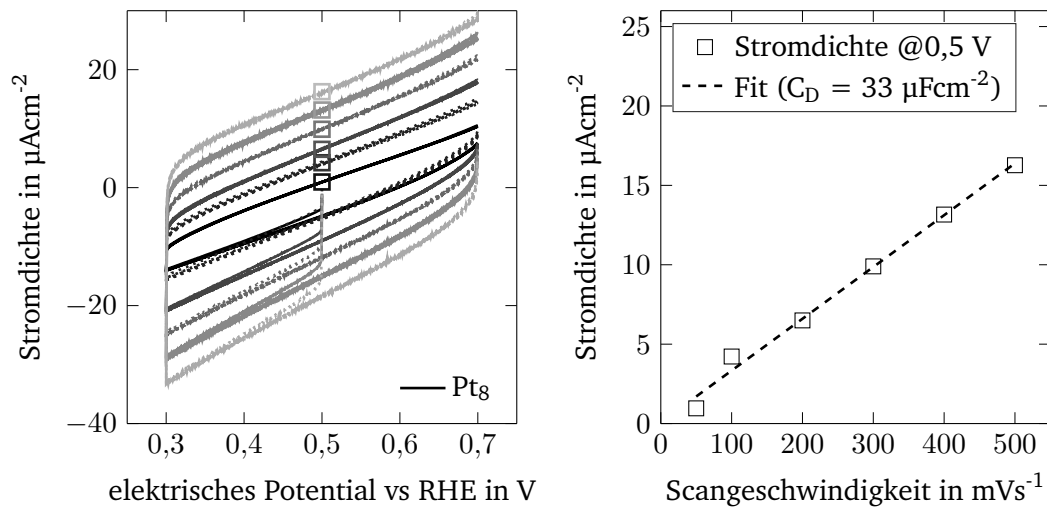


Abbildung 5.9: Bestimmung der Doppelschichtkapazität an Pt<sub>8</sub> auf TiO<sub>2</sub> in 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

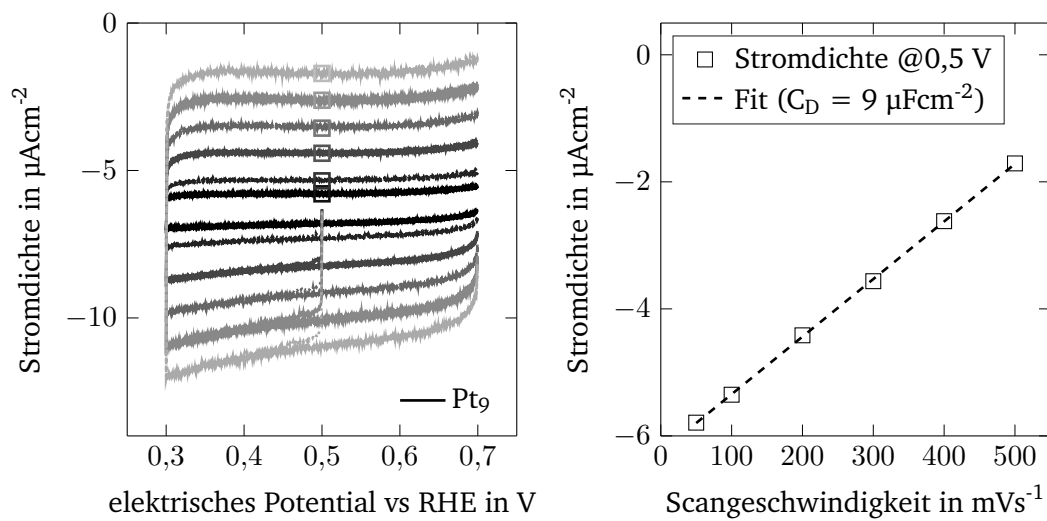


Abbildung 5.10: Bestimmung der Doppelschichtkapazität an Pt<sub>9</sub> auf TiO<sub>2</sub> in 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

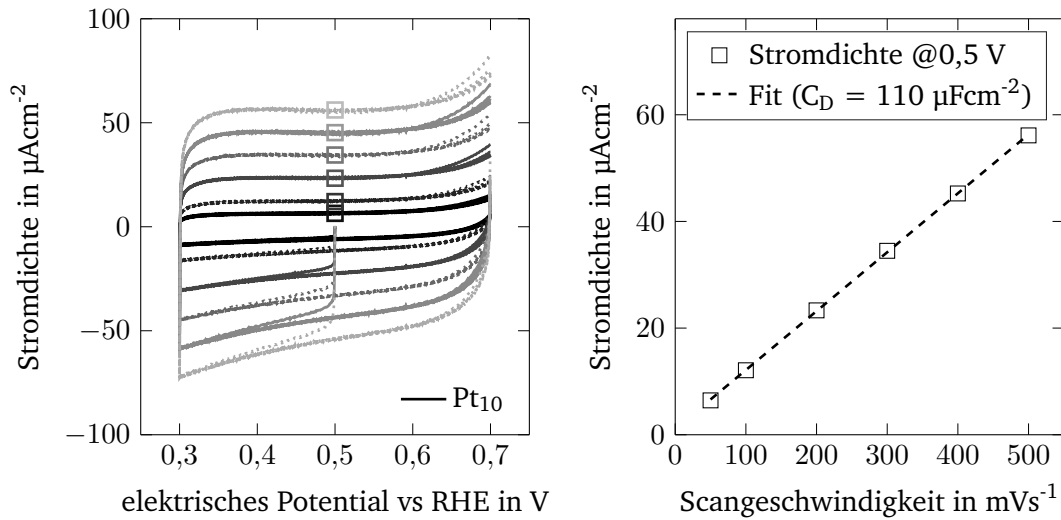


Abbildung 5.11: Bestimmung der Doppelschichtkapazität an Pt<sub>10</sub> auf TiO<sub>2</sub> in 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

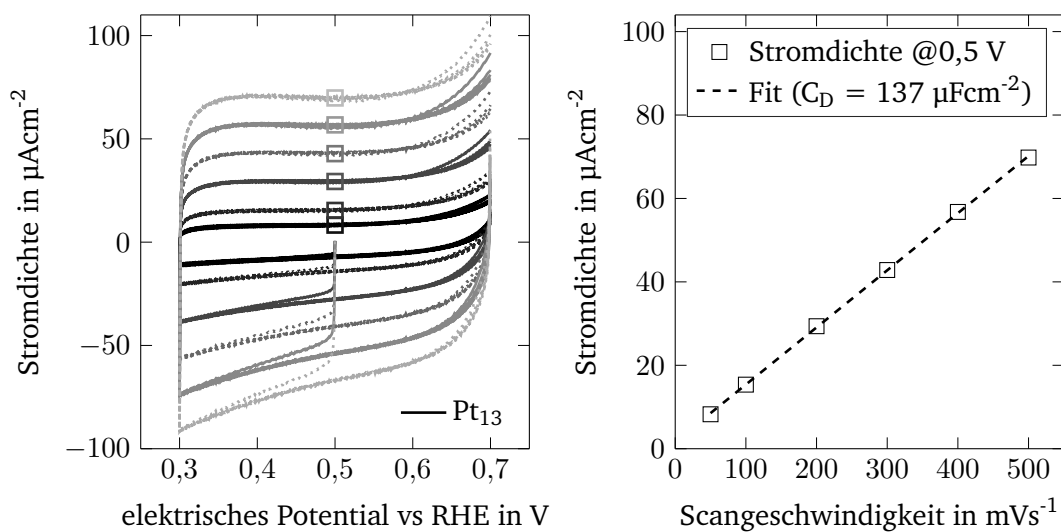


Abbildung 5.12: Bestimmung der Doppelschichtkapazität an Pt<sub>13</sub> auf TiO<sub>2</sub> in 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

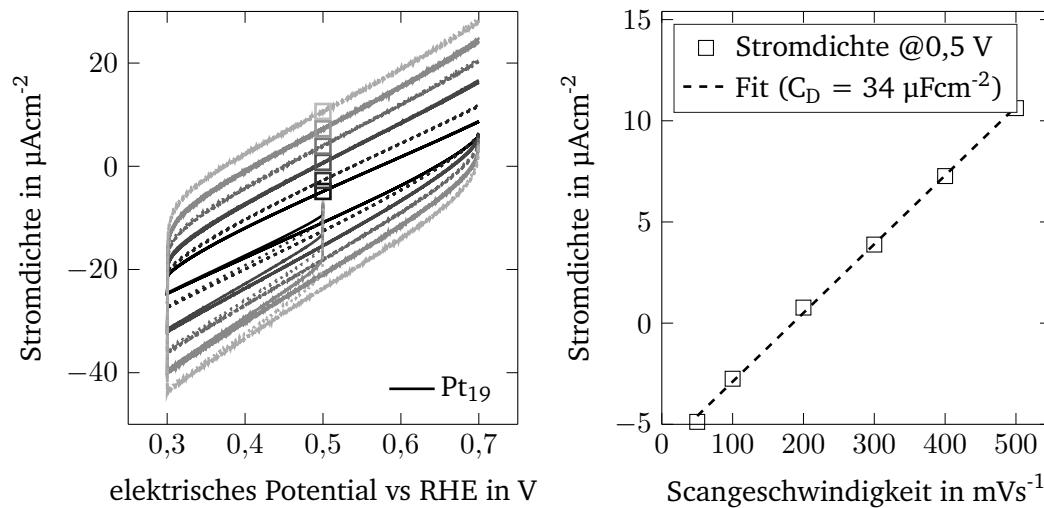


Abbildung 5.13: Bestimmung der Doppelschichtkapazität an Pt<sub>19</sub> auf TiO<sub>2</sub> in 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

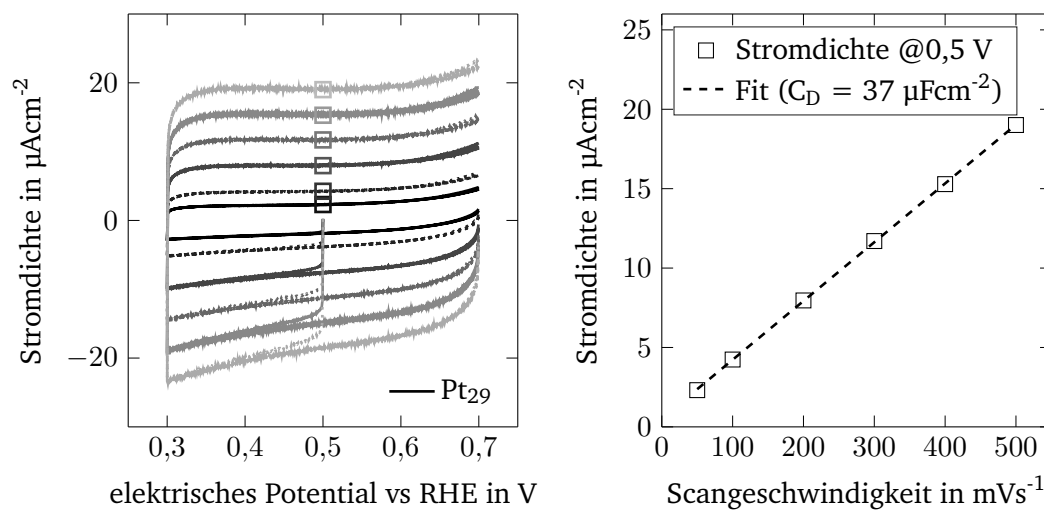


Abbildung 5.14: Bestimmung der Doppelschichtkapazität an Pt<sub>29</sub> auf TiO<sub>2</sub> in 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

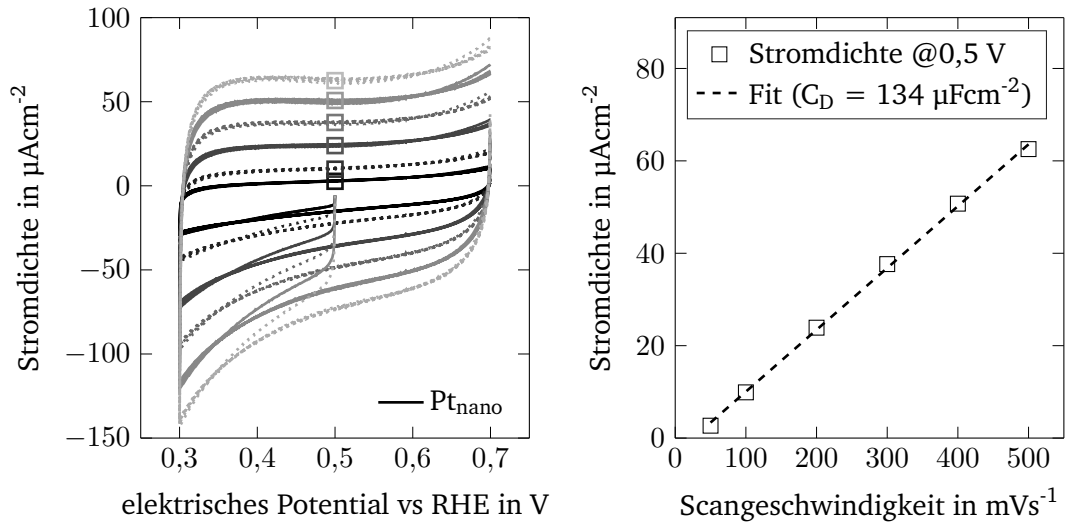


Abbildung 5.15: Bestimmung der Doppelschichtkapazität an Pt<sub>nano</sub> auf TiO<sub>2</sub> in 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

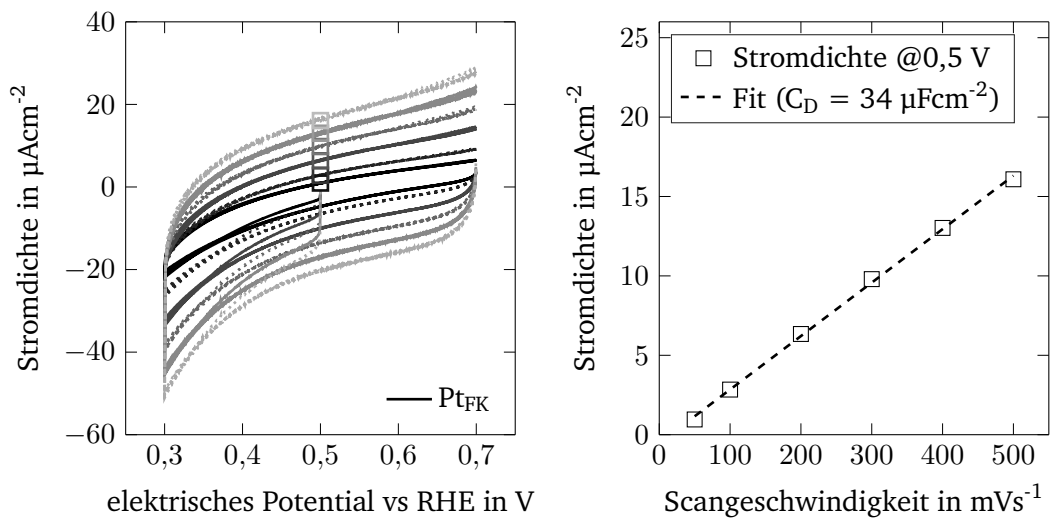


Abbildung 5.16: Bestimmung der Doppelschichtkapazität des Platinfestkörpers in 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.