

**MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR PLASMAPHYSIK**  
**GARCHING BEI MÜNCHEN**

Oberflächenanalytische Untersuchungen von  
getragenen Rhodium-Modellkatalysatoren

Surface-Analytical Investigations of Supported  
Rhodium Model Catalysts

Christian Linsmeier

IPP 9/100

Juli 1994

*Die nachstehende Arbeit wurde im Rahmen des Vertrages zwischen dem  
Max-Planck-Institut für Plasmaphysik und der Europäischen Atomgemeinschaft über die  
Zusammenarbeit auf dem Gebiete der Plasmaphysik durchgeführt.*

Juli 1994

## Zusammenfassung

Zur Untersuchung der Metall-Träger-Wechselwirkung bei getragenen Rhodiumkatalysatoren werden Modellsysteme auf  $\text{TiO}_2$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Basis hergestellt, unter verschiedenen Bedingungen behandelt und mit oberflächenanalytischen Methoden untersucht. Die Metall-Träger-Wechselwirkung beeinflusst wesentlich Aktivität und Selektivität dieser Katalysatoren.

Das Trägeroxid wird in Form von dünnen, elektrisch leitenden Filmen durch anodische Oxidation präpariert sowie mit verschiedenen Methoden charakterisiert. Das Rhodium wird durch Verdampfen aufgebracht. Die Behandlung der Katalysatoren umfaßt Reduktionen und Oxidationen bei Niederdruck ( $10^{-4}$  hPa  $\text{H}_2$ - und  $\text{O}_2$ -Partialdrücke) sowie Normaldruck (1000 hPa verdünnter und reiner Wasserstoff) sowie thermische Behandlungen im Ultrahochvakuum ( $10^{-11}$  hPa). Nach Behandlungsschritten bei Temperaturen zwischen 300 K und 873 K erfolgt die Charakterisierung der Katalysatoroberfläche mit Auger-Elektronenspektroskopie (AES), Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) sowie mit der Streuung niederenergetischer Ionen (ISS) und Zerstäubung. Insbesondere ISS liefert, in Verbindung mit der langsamen Zerstäubung der ersten Atomlagen, Informationen über die Elementverteilung in diesem für die katalytischen Eigenschaften bedeutsamen Probenbereich.

In allen Experimenten kann an den Rh/ $\text{TiO}_2$ -Systemen nachgewiesen werden, daß ab einer Behandlungstemperatur über 750 K eine Einkapselung der Rhodiummonolage durch Trägermaterial erfolgt. Ab etwa 700 K verlieren die Oxidfilme in den Niederdruckexperimenten Sauerstoff. Im Gegensatz dazu ist in den Normaldruckexperimenten keine Reduktion zu beobachten. Im Rahmen der Empfindlichkeit von XPS kann keine weitere Titanspezies außer  $\text{Ti}^{4+}$  aus  $\text{TiO}_2$  nachgewiesen werden.

Die Experimente belegen, daß für eine Einkapselung der Metallkomponente nicht notwendig eine Reduktion des Trägeroxids erforderlich ist.

\* Diese Arbeit ist identisch mit einer Dissertation gleichen Titels, die im April 1994 an der Ludwig-Maximilians-Universität München eingereicht wurde.



July 1994

## Abstract

In order to investigate the metal-support interactions on supported rhodium catalysts, TiO<sub>2</sub>- and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based model systems were prepared, subjected to various treatments and characterized by surface-analytical methods. The activity and selectivity of those catalysts are substantially influenced by metal-support interactions.

The support oxide is prepared by anodic oxidation in form of thin, electrically conducting films and characterized with various methods. The rhodium loading is produced by evaporation. The treatments of the catalysts cover reduction and oxidation at low pressures (10<sup>-4</sup> hPa H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> partial pressures), at ambient pressure (1000 hPa dilute and pure hydrogen), as well as thermal treatments in ultrahigh vacuum (10<sup>-11</sup> hPa). The catalyst surface is characterized by Auger electron spectroscopy (AES), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and low-energy ion scattering spectroscopy (ISS) with sputtering after different treatments at temperatures between 300 K and 873 K. Especially ISS, in connection with slow sputtering of the first atomic layers, yields information about the element distribution in this sample region which determines the catalytic properties.

In all experiments with the system Rh/TiO<sub>2</sub> an encapsulation of the rhodium monolayer by support material could be shown, beginning at a sample temperature of 750 K. In the low pressure experiments, the oxide films lose oxygen, starting at 700 K. In contrast to that no reduction is observed in the ambient pressure experiments. Within the detection limits of XPS, no other Ti species but Ti<sup>4+</sup> from TiO<sub>2</sub> can be detected.

The experiments prove that no reduction of the support oxide is necessary for an encapsulation of the metal component.

\* This report is identical with a PhD thesis of the same title which was submitted to the Ludwig-Maximilians-Universität München in April 1994.

Diese Arbeit entstand in einer Zusammenarbeit zwischen den Arbeitsgruppen von  
Dr. E. Taglauer in der Abteilung Oberflächenphysik  
am Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Garching  
sowie von Prof. Dr. H. Knözinger am Institut für Physikalische Chemie  
der Universität München  
im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 338  
„Adsorption an Festkörperoberflächen“.

## Danksagung

Es ist mir ein besonderes Bedürfnis, mich bei Dr. E. Taglauer für die Betreuung und die Unterstützung in den letzten Jahren zu bedanken. Über die fachliche Qualifikation hinaus vermittelt er in seiner Arbeitsgruppe ein angenehmes Klima, das Freiräume für selbständiges Arbeiten und fruchtbare Kommunikation schafft. Seine stete Bereitschaft für ein persönliches Gespräch und die Gabe, auch schwierigen Dingen eine humorvolle Seite abzugewinnen, bilden die Grundlage für eine besondere Atmosphäre.

Prof. Dr. H. Knözinger gilt mein Dank für die Themenstellung sowie für die stets vorhandene Diskussionsbereitschaft. Auch in seiner Arbeitsgruppe habe ich das tolerante Klima und die Freiheit zur wissenschaftlichen Arbeit sehr geschätzt. Nicht zuletzt durch seine Unterstützung war es mir möglich, während der Promotionszeit vielseitige wissenschaftliche Kontakte zu knüpfen.

Prof. Dr. V. Dose danke ich für die freundliche Aufnahme in seine Abteilung am IPP.

Ohne die Unterstützung des technischen Personals der Abteilung und insbesondere die Kreativität und Fertigkeiten von Franz Schuster wären viele Hürden wahrscheinlich heute noch nicht genommen. Besonders die Bereitschaft aller, auch in „eiligen Fällen“ zu helfen, verdient eine besondere Würdigung.

Dr. M. Beckschulte, J. Schulz, D. Voges, Dr. A. Liegl, S. Reiter, S. Labich und S. Schömann danke ich für die freundschaftliche Atmosphäre im Labor sowie für die vielen Gespräche, die nicht nur fachlichen Inhalts waren.

Besonders angenehm wird mir die Zeit mit meinen Zimmerkollegen Dr. C. Jandl, Dr. R. Schwörer und P. Hanesch in Erinnerung bleiben. Für ihre Toleranz gegenüber meinem Ausbreitungsdrang bin ich ihnen sehr dankbar.

Für die Durchführung der TDS-Messungen sowie für die Hilfe bei der aufwendigen Herstellung der Proben bedanke ich mich bei S. Labich. An der Poliermaschine haben außerdem Th. Hartmann und R. Kettner viel Zeit verbracht. Das Aufdampfen der Rhodiumschichten wurde von H. Kukral und A. Schlamp sorgfältig durchgeführt.

Bei den XPS-Messungen wurde ich von Dr. F. Lange und Th. Hartmann unterstützt. Die Zusammenarbeit und die vielen Diskussionen mit F. Lange haben viel zu dieser Arbeit beigetragen und waren besonders angenehm. F. Lange hat, ebenfalls wie Dr. R. Margraf, durch intensives und konstruktives Korrekturlesen zur endgültigen Form des Manuskripts beigetragen.

Bei A. Wöllner bedanke ich mich für die besonders angenehme Atmosphäre während meiner Zeit im XPS-Exil sowie für die TPR- und ESR-Messungen. Ihre Anregungen waren für die Diskussion sehr wertvoll.

Für die Laser-Raman-Messungen bedanke ich mich bei G. Mestl und D. Spielbauer.

Die aufwendigen Messungen mit den Rastertunnel- und Rasterkraftmikroskopen wurden von G. Beitel am Institut für Kristallographie der LMU durchgeführt.

Die Untersuchungen mittels Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie entstanden unter der erfahrenen Unterstützung von Dr. B. Tesche am Fritz-Haber-Institut der MPG.

Die Röntgendiffraktogramme wurden von Dr. H. Göbel im Laboratorium für röntgenographische Materialcharakterisierung angefertigt.

Bei allen nicht namentlich erwähnten Mitarbeitern in der Abteilung Oberflächenphysik sowie am Institut für Physikalische Chemie möchte ich mich für die freundliche Hilfsbereitschaft bedanken.

Nicht zuletzt danke ich meinen Eltern, die diese Arbeit überhaupt erst ermöglicht haben.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Grundlagen</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Proben</b>	<b>11</b>
2.1	Herstellung . . . . .	11
2.1.1	Schleifen und Polieren . . . . .	11
2.1.2	Anodische Oxidation . . . . .	12
2.1.3	Aufdampfen der Metallschicht . . . . .	14
2.2	Charakterisierung . . . . .	14
2.2.1	Morphologie . . . . .	14
2.2.2	Oxidfilm . . . . .	19
	Kernreaktionsanalyse (NRA) . . . . .	19
	Röntgenbeugung (XRD) . . . . .	22
	Laser-Raman-Spektroskopie (LRS) . . . . .	26
2.2.3	Metallfilm . . . . .	27
	Schichtdicke . . . . .	27
<b>3</b>	<b>Meßmethoden</b>	<b>33</b>
3.1	Ionenstreuung (ISS) und Zerstäubung . . . . .	33
3.2	Auger-Elektronenspektroskopie (AES) . . . . .	39
3.3	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) . . . . .	41
3.4	Thermische Desorptionsspektroskopie (TDS) . . . . .	43
<b>4</b>	<b>Apparatives und Experimentelles</b>	<b>45</b>
4.1	ISS-, AES- und TDS-Messungen . . . . .	45
4.2	XPS-Messungen . . . . .	52
<b>5</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>55</b>
5.1	Unbehandelte Modellkatalysatoren . . . . .	55
5.1.1	Trägeroxid . . . . .	55
5.1.2	Rhodiumverteilung . . . . .	56
5.1.3	Chemischer Zustand . . . . .	67
5.2	Reduzierende, thermische Behandlung im UHV . . . . .	74
5.2.1	Unbedampfter Titandioxidfilm . . . . .	75
	ISS-Tiefenprofile . . . . .	75
	Elementverhältnisse . . . . .	77
5.2.2	Titandioxidgetragene Modellkatalysatoren . . . . .	80
	Rhodiumtiefenprofile . . . . .	80
	Titantiefenprofile . . . . .	82
	Sauerstofftiefenprofile . . . . .	84
	Elementverhältnisse . . . . .	86
	CO-Chemisorption . . . . .	95
5.2.3	Aluminiumoxidgetragene Modellkatalysatoren . . . . .	100
	ISS-Tiefenprofile . . . . .	100
	Elementverhältnisse . . . . .	105
5.3	Thermische Behandlung im UHV . . . . .	112

	Rhodiumtiefenprofile . . . . .	112
	Titantiefenprofile . . . . .	114
	Sauerstofftiefenprofile . . . . .	116
	Elementverhältnisse . . . . .	117
5.4	Reduzierende und oxidierende thermische Behandlung im UHV . . . . .	125
	Rhodiumtiefenprofile . . . . .	125
	Titantiefenprofile . . . . .	127
	Sauerstofftiefenprofile . . . . .	127
	Elementverhältnisse . . . . .	128
5.5	Reduzierende, thermische Behandlung bei Normaldruck . . . . .	134
5.5.1	Argonzerstäubte Modellkatalysatoren . . . . .	134
5.5.2	Reduzierende Behandlung . . . . .	145
	Unbedampfter Titandioxidfilm . . . . .	145
	Rhodiumbedampfte Titandioxidfilme . . . . .	148
<b>6</b>	<b>Gesamtdiskussion</b>	<b>165</b>
6.1	Einkapselung . . . . .	165
6.2	Chemischer Zustand . . . . .	169
6.3	Rolle des Wasserstoffs . . . . .	173
6.4	Blaufärbung . . . . .	175
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>179</b>
<b>8</b>	<b>Literatur</b>	<b>185</b>

## Abbildungsverzeichnis

1	AFM-Aufnahme eines Rh/TiO <sub>2</sub> -Modellkatalysators, bedampft mit einer halben Monolage Rhodium . . . . .	16
2	Linienprofil im AFM-Bild des Rh/TiO <sub>2</sub> -Modellkatalysators . . . . .	17
3	STM-Aufnahme eines Rh/TiO <sub>2</sub> -Modellkatalysators, bedampft mit einer halben Monolage Rhodium . . . . .	18
4	Linienprofil im STM-Bild des Rh/TiO <sub>2</sub> -Modellkatalysators . . . . .	19
5	Beugungsdiagramm eines bei Raumtemperatur getrockneten TiO <sub>2</sub> -Films . . . . .	21
6	Beugungsdiagramm eines bei 413 K getrockneten TiO <sub>2</sub> -Films . . . . .	23
7	Beugungsdiagramme von bei 623 K calcinierten TiO <sub>2</sub> -Filmen . . . . .	24
8	Beugungsdiagramm von einem bei 770 K calcinierten TiO <sub>2</sub> -Film . . . . .	25
9	Ramanspektren von verschiedenen vorbehandelten TiO <sub>2</sub> -Filmen . . . . .	28
10	Probenmodelle und ISS-Tiefenprofile . . . . .	37
11	Augerprozeß in einem Festkörper . . . . .	40
12	Vakuumsystem der Apparatur DESPERADO . . . . .	46
13	ISS-Ionenquelle mit 137° CMA . . . . .	50
14	Strahlprofile für He <sup>+</sup> bei 500 eV und Ar <sup>+</sup> bei 1000 eV . . . . .	51
15	Tiefenprofil eines unbedampften TiO <sub>2</sub> -Films . . . . .	56
16	Intensitätsverhältnis Ti/O für einen TiO <sub>2</sub> -Film . . . . .	57
17	ISS-Spektren des Tiefenprofils eines unbehandelten 1 ML Rh/TiO <sub>2</sub> -Modellkatalysators . . . . .	59
18	Tiefenprofil eines unbehandelten 1 ML Rh/TiO <sub>2</sub> -Modellkatalysators . . . . .	60
19	ISS-Spektren des Tiefenprofils eines unbehandelten 3 ML Rh/TiO <sub>2</sub> -Modellkatalysators . . . . .	62
20	Tiefenprofil eines unbehandelten 3 ML Rh/TiO <sub>2</sub> -Modellkatalysators . . . . .	63
21	Logarithmische Darstellung des Rhodiumsignals eines unbehandelten 3 ML Rh/TiO <sub>2</sub> -Modellkatalysators mit der Fluenz . . . . .	64
22	Tiefenprofil eines unbehandelten 1 ML Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Modellkatalysators . . . . .	65
23	Logarithmische Darstellung des Rhodiumsignals eines 1 ML Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Modellkatalysators mit der Fluenz . . . . .	66
24	AES-Spektren von TiO <sub>2</sub> - und Rh/TiO <sub>2</sub> -Modellkatalysatoren . . . . .	68
25	AES-Spektrum von gereinigtem Titanmetall . . . . .	70
26	Vergleich von O 1s-Spektren von unbehandelten Proben . . . . .	72
27	Vergleich der Valenzbandspektren von unbehandelten Proben . . . . .	72
28	Ti 2p-Spektren von unbehandelten Titandioxidfilmen . . . . .	73
29	Rh 3d-Spektren eines unbehandelten Modellkatalysators und einer Vergleichsprobe . . . . .	73
30	Titantiefenprofile nach reduzierenden Behandlungen an einem TiO <sub>2</sub> -Film . . . . .	76
31	Sauerstofftiefenprofile nach reduzierenden Behandlungen an einem TiO <sub>2</sub> -Film . . . . .	76
32	ISS-Titanintensitätsanteil an einem TiO <sub>2</sub> -Film nach verschiedenen Behandlungen im UHV . . . . .	78
33	ISS-Sauerstoffintensitätsanteil an einem TiO <sub>2</sub> -Film nach verschiedenen Behandlungen im UHV . . . . .	78
34	Verhältnis der ISS Titan- und Sauerstoffintensitäten eines TiO <sub>2</sub> -Films nach verschiedenen UHV-Behandlungen . . . . .	79

35	Verhältnis der AES Titan- und Sauerstoffintensitäten eines TiO <sub>2</sub> -Films nach verschiedenen UHV-Behandlungen . . . . .	79
36	Rhodiumtiefenprofile nach reduzierenden Behandlungen an Rh/TiO <sub>2</sub> -Modellkatalysatoren . . . . .	80
37	Titantiefenprofile nach reduzierenden Behandlungen an Rh/TiO <sub>2</sub> -Modellkatalysatoren . . . . .	83
38	Sauerstofftiefenprofile nach reduzierenden Behandlungen an Rh/TiO <sub>2</sub> -Modellkatalysatoren . . . . .	85
39	ISS-Rhodiumintensitätsanteil eines Rh/TiO <sub>2</sub> -Modellkatalysators nach reduzierender UHV-Behandlung . . . . .	88
40	ISS-Titanintensitätsanteil eines Rh/TiO <sub>2</sub> -Modellkatalysators nach reduzierender UHV-Behandlung . . . . .	89
41	ISS-Sauerstoffintensitätsanteil eines Rh/TiO <sub>2</sub> -Modellkatalysators nach reduzierender UHV-Behandlung . . . . .	90
42	Verhältnis der ISS Titan- und Sauerstoffintensitäten eines Rh/TiO <sub>2</sub> -Modellkatalysators nach Reduktionen im UHV . . . . .	94
43	Verhältnis der AES Titan- und Sauerstoffintensitäten eines Rh/TiO <sub>2</sub> -Modellkatalysators nach Reduktionen im UHV . . . . .	94
44	Verhältnis der ISS Titan- und Rhodiumintensitäten eines Rh/TiO <sub>2</sub> -Modellkatalysators nach Reduktionen im UHV . . . . .	95
45	Verhältnis der AES Titan- und Rhodiumintensitäten eines Rh/TiO <sub>2</sub> -Modellkatalysators nach Reduktionen im UHV . . . . .	95
46	TDS-Spektren an einem Rh/TiO <sub>2</sub> -Modellkatalysator nach Reinigung und Reduktion bei 603 K . . . . .	96
47	TDS-Spektren an einem Rh/TiO <sub>2</sub> -Modellkatalysator nach Reinigung und Reduktion bei 830 K . . . . .	97
48	TDS-Spektren an einem Rh/TiO <sub>2</sub> -Modellkatalysator mit verschiedenen CO-Gasangeboten . . . . .	98
49	Tiefenprofile an einem unbehandelten, reduzierten und nach Oxidation reduzierten Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Modellkatalysator . . . . .	101
50	Tiefenprofile an einem bei verschiedenen Temperaturen reduzierten Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Modellkatalysator . . . . .	104
51	ISS-Rhodiumintensitätsanteil eines Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Modellkatalysators nach UHV-Behandlungen . . . . .	106
52	ISS-Aluminiumintensitätsanteil eines Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Modellkatalysators nach verschiedenen UHV-Behandlungen . . . . .	107
53	ISS-Sauerstoffintensitätsanteil eines Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Modellkatalysators nach UHV-Behandlungen . . . . .	108
54	Verhältnis der ISS Al- und O-Intensitäten eines Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Modellkatalysators nach Reduktionen im UHV . . . . .	110
55	Verhältnis der AES Al- und O-Intensitäten eines Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Modellkatalysators nach Reduktionen im UHV . . . . .	110
56	Verhältnis der ISS Al- und Rh-Intensitäten eines Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Modellkatalysators nach Reduktionen im UHV . . . . .	110
57	Verhältnis der AES Al- und Rh-Intensitäten eines Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Modellkatalysators nach Reduktionen im UHV . . . . .	110
58	Massenspektrum des Restgases . . . . .	113



59	Rhodiumtieftiefenprofile nach thermischen Behandlungen an Rh/TiO <sub>2</sub> -Modellkatalysatoren . . . . .	114
60	Titantiefenprofile nach thermischen Behandlungen an Rh/TiO <sub>2</sub> -Modellkatalysatoren . . . . .	115
61	Sauerstofftieftiefenprofile nach thermischen Behandlungen an Rh/TiO <sub>2</sub> -Modellkatalysatoren . . . . .	115
62	ISS-Rhodiumintensitätsanteil nach thermischer UHV-Behandlung . . . . .	118
63	ISS-Titanintensitätsanteil nach thermischer UHV-Behandlung . . . . .	119
64	ISS-Sauerstoffintensitätsanteil nach thermischer UHV-Behandlung . . . . .	120
65	Verhältnis der ISS Titan- und Sauerstoffintensitäten eines Rh/TiO <sub>2</sub> -Modellkatalysators nach thermischen Behandlungen im UHV . . . . .	123
66	Verhältnis der AES Titan- und Sauerstoffintensitäten eines Rh/TiO <sub>2</sub> -Modellkatalysators nach thermischen Behandlungen im UHV . . . . .	123
67	Verhältnis der ISS Titan- und Rhodiumintensitäten eines Rh/TiO <sub>2</sub> -Modellkatalysators nach thermischen Behandlungen im UHV . . . . .	124
68	Verhältnis der AES Titan- und Rhodiumintensitäten eines Rh/TiO <sub>2</sub> -Modellkatalysators nach thermischen Behandlungen im UHV . . . . .	124
69	Tiefenprofile an einem Rh/TiO <sub>2</sub> -Modellkatalysator nach HTR bei 773 K, HTO bei 723 K und LTR bei 467 K . . . . .	126
70	ISS-Rhodiumintensitätsanteil nach HTR, HTO und LTR im UHV . . . . .	129
71	ISS-Titanintensitätsanteil nach HTR, HTO und LTR im UHV . . . . .	129
72	ISS-Sauerstoffintensitätsanteil nach HTR, HTO und LTR im UHV . . . . .	130
73	Verhältnis der ISS Titan- und Sauerstoffintensitäten eines Rh/TiO <sub>2</sub> -Modellkatalysators nach Reduktion und Reoxidation im UHV . . . . .	132
74	Verhältnis der AES Titan- und Sauerstoffintensitäten eines Rh/TiO <sub>2</sub> -Modellkatalysators nach Reduktion und Reoxidation im UHV . . . . .	132
75	Verhältnis der ISS Titan- und Rhodiumintensitäten eines Rh/TiO <sub>2</sub> -Modellkatalysators nach Reduktion und Reoxidation im UHV . . . . .	133
76	Verhältnis der AES Titan- und Rhodiumintensitäten eines Rh/TiO <sub>2</sub> -Modellkatalysators nach Reduktion und Reoxidation im UHV . . . . .	133
77	Valenzbandspektren eines unbehandelten Rh/TiO <sub>2</sub> -Modellkatalysators sowie nach Beschuß mit Ar <sup>+</sup> . . . . .	135
78	Rhodiumsignale eines Rh/TiO <sub>2</sub> -Modellkatalysators vor und nach Beschuß mit Ar <sup>+</sup> . . . . .	135
79	Titan 2p-Spektren vor und nach Ar <sup>+</sup> -Beschuß . . . . .	137
80	Sauerstoff 1s-Spektren vor und nach Ar <sup>+</sup> -Beschuß . . . . .	138
81	Vergleich berechneter Ti <sup>3+</sup> - und Ti <sup>4+</sup> Signalverhältnisse . . . . .	141
82	Stoßkaskaden in einer TiO <sub>2</sub> -Probe unter Ar <sup>+</sup> -Beschuß . . . . .	144
83	Ti 2p-Signale und Fitfunktionen nach Normaldruckreduktionen eines Titandioxidfilms . . . . .	147
84	Titan/Sauerstoffintensitätsverhältnis eines TiO <sub>2</sub> -Films nach verschiedenen reduzierenden Behandlungen bei Normaldruck . . . . .	148
85	Rhodium 3d-Spektren nach Normaldruckreduktionen . . . . .	150
86	Titan 2p-Spektren nach Normaldruckreduktionen . . . . .	154
87	Ti 2p-Spektren eines reduzierten Rh/TiO <sub>2</sub> -Modellkatalysators bei unterschiedlichen Austrittswinkeln . . . . .	156
88	Valenzbandspektren von Rh/TiO <sub>2</sub> -Modellkatalysatoren nach Normaldruckreduktionen . . . . .	157

89	Sauerstoff 1 s-Spektren nach Normaldruckreduktionen . . . . .	159
90	Titan/Sauerstoffintensitätsverhältnis von Rh/TiO <sub>2</sub> -Modellkatalysatoren nach verschiedenen reduzierenden Behandlungen bei Normaldruck . . . . .	161
91	Titan/Rhodiumintensitätsverhältnis von Rh/TiO <sub>2</sub> -Modellkatalysatoren nach verschiedenen reduzierenden Behandlungen bei Normaldruck . . . . .	162
92	Elementverteilung nach Hochtemperaturbehandlung . . . . .	166
93	TPR-Spektren von Anataspulver nach Oxidationen in O <sub>2</sub> . . . . .	172

## Tabellenverzeichnis

1	Parameter des Rhodium-Aufdampfprozesses . . . . .	15
2	Oxidfilmdicken . . . . .	22
3	Rhodiumschichtdicken von unbehandelten TiO <sub>2</sub> -Filmen . . . . .	29
4	Rhodiumschichtdicken von im Vakuum behandelten TiO <sub>2</sub> -Filmen . . . . .	30
5	Rhodiumschichtdicken von verschieden vorbehandelten Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Filmen . . . . .	30
6	Abtragung von $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> und Rhodium bei der Zerstäubung . . . . .	35
7	Bindungsenergien der Rh-, Ti- und O-Signale des Rh/TiO <sub>2</sub> -Modellkatalysators der ersten Versuchsreihe . . . . .	151
8	Bindungsenergien der Rh-, Ti- und O-Signale des Rh/TiO <sub>2</sub> -Modellkatalysators der zweiten Versuchsreihe . . . . .	151
9	Anteile der unterschiedlichen Sauerstoffsignale am 1s-Peak . . . . .	160

# 1 Einleitung und Grundlagen

Die Katalyse ist von grundlegender Bedeutung für das Leben in den modernen Industriegesellschaften. Bereits seit vielen Jahren hängen 80–90 % aller Erzeugnisse der chemischen Industrie über ihren Produktionsprozeß von Katalysatoren ab. Daneben werden seit einiger Zeit, gefördert von einem steigenden Umweltbewußtsein, immer mehr katalytische Prozesse zur Abgasentgiftung sowie bereits zur Vermeidung von unerwünschten Abbauprodukten eingesetzt. Während die in natürlichen Organismen ablaufenden katalytischen Vorgänge vorwiegend homogener Natur sind, werden in der industriellen Anwendung heterogene Katalysatoren bevorzugt. Gegenüber den oft selektiveren homogenen Katalysatoren bieten sie den Vorteil, daß Produkte und Edukte in einer anderen Phase (flüssig oder gasförmig) als der feste Katalysator vorliegen. Dieser läßt sich deshalb leicht vom Reaktionsgemisch trennen.

Großtechnisch eingesetzte heterogene Katalysatoren sind häufig Systeme mit einer großen Anzahl von Einzelkomponenten, die sich im Laufe der Jahre empirisch als erfolgreich erwiesen haben. Da die Reaktionen an der Oberfläche eines heterogenen Katalysators und dort an speziellen „aktiven Zentren“ ablaufen, sind die Mechanismen, die die Eigenschaften eines Katalysators steuern, gewöhnlichen chemischen Untersuchungsmethoden oft nicht zugänglich. Erst die Entwicklung oberflächenphysikalischer Instrumentarien in den letzten drei Jahrzehnten hat in vielen Fällen ein detailliertes mikroskopisches Verständnis ermöglicht. Ein breiteres Wissen über die Abläufe an der Katalysatoroberfläche kann zur gezielten Entwicklung neuer Katalysatoren und zur Abkürzung des mühsamen empirischen Wegs führen. Darüber hinaus erweitern prinzipielle Studien das grundlegende Verständnis chemischer und physikalischer Vorgänge an der Oberfläche von Festkörpern.

Eine wichtige Form heterogener Katalysatoren sind fein verteilte Metallpartikel auf einem oxidischen Träger. Ein Einsatzgebiet ist z.B. der Dreiwegekatalysator zur Abgasreinigung beim Ottomotor. Die primäre Idee bei der Verteilung des Edelmetalls auf einem Träger ist die große spezifische Oberfläche, die das Metall dabei gewinnt. Idealerweise ist das Metall so fein verteilt, daß fast jedes Metallatom an der Oberfläche eines kleinen Clusters sitzt und an den Reaktionen teilnehmen kann. Die Eigenschaften eines getragenen Metallkatalysators werden jedoch neben dem katalytisch aktiven Metall ebenfalls durch das Trägeroxid bestimmt. Dabei ist eine Teilnahme der Oxidoberfläche an den Reaktionen über kataly-

tisch aktive Zentren auf dem Oxid möglich. Darüber hinaus können Aktivität und Selektivität des Metalls durch Wechselwirkungen mit dem Trägeroxid verändert werden. Bereits G. M. Schwab [Schwab:1930, Schwab:1978] diskutiert elektronische Wechselwirkungen zwischen Träger und dem eigentlichen metallischen Katalysator, durch die Aktivierungsenergie und Reaktionsrate für verschiedene Reaktionen beeinflusst werden. Danach beruht der Einfluß des Trägers im wesentlichen auf der Art und der Stärke der halbleitenden Eigenschaften des Oxids, die das Ausmaß des Elektronenübertrags vom Oxid auf das Metall oder umgekehrt bestimmen. Dieser wiederum hat Auswirkungen auf die katalytische Wirkung des Metalls. Die Bedeutung der Struktur des Trägeroxids beschränkt sich auf die Aufrechterhaltung einer möglichst hohen Dispersion der aktiven Metallkomponente.

Eine größere Bedeutung erlangte die Morphologie des Katalysators seit den Arbeiten von Tauster et al. [Tauster:1978a, Tauster:1978b, Tauster:1981]. Dabei wurden an verschiedenen Gruppe 8-Metallen auf Titandioxidträgern (hergestellt durch Imprägnierung von  $\text{TiO}_2$ -Pulver mit Metallsalzlösungen) nach Hochtemperaturreduktionen (HTR) in Wasserstoff bei 773 K drastisch veränderte Chemisorptionseigenschaften für CO und  $\text{H}_2$  gefunden. Ausgangspunkt der Untersuchungen waren frühere Arbeiten [Dickinson:1961] über hexagonale Bariumtitanate ( $\text{BaM}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_{3-x}$ ), die durch Metall-Metall-Bindungen mit verschiedenen (als Elektronendonatoren fungierenden) Fremdatomkationen (z.B.  $\text{M} = \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ir}^{4+}, \text{Pt}^{4+}$  und  $\text{Ti}^{3+}$  sowie  $x \neq 0$ , entsprechend der Wertigkeit von M) stabilisiert werden. Tauster et al. erwarteten für Gruppe 8-Metalle auf der Oberfläche von Titandioxid ebenso starke Wechselwirkungen wie im Volumenfall der Titanate. Die beobachtete deutliche Verringerung der CO- und  $\text{H}_2$ -Chemisorption nach der Hochtemperaturreduktion von Gruppe 8-Metall/ $\text{TiO}_2$ -Systemen wurde deshalb als „Starke Metall-Träger-Wechselwirkung“ (strong metal-support interaction, SMSI) bezeichnet. Charakteristisch für den SMSI-Zustand eines Katalysators ist, daß die verringerten Chemisorptionsfähigkeiten nicht auf ein Sintern und damit eine Verkleinerung der aktiven Oberfläche durch die Erniedrigung der Metalldispersion zurückzuführen sind. Die ursprünglichen Eigenschaften der Katalysatoren lassen sich durch Oxidation bei 673 K und nachfolgende Niedertemperaturreduktion (LTR, low temperature reduction) bei 448 K wiederherstellen. Dieser Vorgang ist reversibel [Tauster:1978a]. Ein ähnliches SMSI-Verhalten wie  $\text{TiO}_2$  zeigen andere Übergangsmetalloxide. Die Verringerung der  $\text{H}_2$ -Chemisorptionskapazität korreliert dabei mit deren Reduzierbarkeit. Leicht reduzierbare Oxide wie  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  und  $\text{V}_2\text{O}_3$  zeigen SMSI-Verhalten, wogegen schwerer

reduzierbare wie  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{HfO}_2$  oder die Hauptgruppenoxide  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  keine Veränderung der Chemisorptionsfähigkeit bis 773 K zeigen [Tauster:1978b]. In elektronenmikroskopischen Untersuchungen an Pt/ $\text{TiO}_2$ -Modellsystemen, bestehend aus einem wenige hundert Ångström dicken Oxidfilm, hergestellt durch reaktives Zerstäuben und nachfolgendes Aufdampfen von Pt, wurde nach Reduktion in verdünntem Wasserstoff bei 425 und 825 K ein Wachstum der Pt-Partikel beobachtet. Bei höheren Behandlungstemperaturen (975 und 1025 K) konnte mit Elektronenbeugung  $\text{Ti}_4\text{O}_7$  nachgewiesen werden [Baker:1979a, Baker:1979b]. Diese Ergebnisse gaben Anlaß zu Cluster-Modellrechnungen [Horsley:1979]. Dabei werden die energetisch günstigsten Ergebnisse unter der Annahme einer direkten Pt-Ti-Bindung sowie einer formalen Ladung von +3 am Titanion gefunden. In den ersten Arbeiten werden mehrere Ursachen für den SMSI-Effekt, also die reversible Erniedrigung der CO- und  $\text{H}_2$ -Chemisorptionskapazität nach Reduktionen ab Temperaturen von 773 K, diskutiert. Neben der Einkapselung des Metalls durch Trägermaterial, Vergiftung der aktiven Zentren durch Verunreinigungen und Veränderungen durch Legierungsbildung wird eine starke Wechselwirkung zwischen Titan- und Metallatom im Sinne einer direkten Bindung mit Elektronentransfer vom reduzierten  $\text{Ti}^{3+}$  auf das Metallatom vorgeschlagen.

Außer den charakteristischen Auswirkungen auf die CO- und  $\text{H}_2$ -Chemisorption beeinflußt der SMSI-Zustand eines Katalysators auch dessen Aktivität und Selektivität. Im engen Sinne werden darunter Phänomene verstanden, die durch die Hochtemperaturreduktion ausgelöst werden und reversibel sind [Haller:1989]. Dies trifft beispielsweise auf die strukturmempfindliche Hydrogenolyse von Ethan zu. Die strukturell unempfindliche Dehydrierung von Cyclohexan hingegen ist gegenüber der Reduktion des Katalysators und damit auf den SMSI-Zustand unempfindlich [Mériadeau:1982, Resasco:1983]. Eine etwas weiter gefaßte Definition des SMSI-Effekts umfaßt darüber hinaus Veränderungen der katalytischen Wirkung, die auf Wechselwirkungen zwischen dem Metall und dem nichtmetallischen Träger zurückzuführen sind [Boudart:1984]. Bei der Reaktion von CO mit Wasserstoff, der CO-Hydrierung, entsteht je nach verwendetem katalytisch aktiven Metall und Trägermaterial eine breite Palette von Produkten. Neben Methan und Methanol, gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen können unterschiedlich hoch oxidierte Sauerstoffverbindungen (Alkohole, Aldehyde und Ketone sowie Carbonsäuren) mit verschiedenen Kettenlängen entstehen. Die Art des Produkts (Selektivität) sowie der Reaktionsumsatz (Aktivität) sind von der Wahl des Katalysators sowie den Reaktionsbedingungen abhängig [Knözinger:1986].

Nickelkatalysatoren mit einem  $\text{TiO}_2$ -Träger zeigen nach einer Reduktion bei 723 K eine stark erhöhte Aktivität bei der CO-Hydrierung gegenüber Nickel auf  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als Trägeroxid. Gleichzeitig zeigen die Ni/ $\text{TiO}_2$ -Systeme eine höhere Ausbeute an  $\text{C}_2$ -,  $\text{C}_3$ -,  $\text{C}_4$ - und  $\text{C}_{5+}$ -Kohlenwasserstoffen [Vannice:1979]. Ein ähnliches Verhalten beobachtet man an getragenen Rhodiumkatalysatoren. Werden Übergangsmetalloxide ( $\text{ZrO}_2$  und  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) als Träger verwendet und die Katalysatoren mit Wasserstoff bei 573 K vorbehandelt, liegt der Gesamtumsatz bei der CO-Hydrierung bei 96 bzw. 76 % und die Ausbeute an  $\text{C}_3$ - $\text{C}_5$ -Verbindungen bei 3 bzw. 20 %. Hingegen beträgt der Umsatz bei ebenfalls reduzierten Katalysatoren mit Hauptgruppenoxiden als Trägermaterial ( $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) nur wenige Prozent,  $\text{C}_2$ - und größere Kohlenstoffketten sind nur in Spuren bzw. überhaupt nicht nachweisbar [Iizuka:1982a, Iizuka:1982b].

Neben Pt/ $\text{TiO}_2$  ist Rh/ $\text{TiO}_2$  das in Hinsicht auf SMSI-Effekte wohl am besten untersuchte System. Rhodium ist, verglichen mit Platin, nicht von gleicher wirtschaftlicher Bedeutung. Da es jedoch, in Abhängigkeit von den Bedingungen, CO sowohl molekular als auch dissoziativ adsorbieren kann, ist es für Grundlagenuntersuchungen von Interesse. Darüber hinaus zeigt Rhodium für bestimmte strukturempfindliche Reaktionen (z.B. Hydrogenolyse von Alkanen) wesentlich höhere Aktivitäten, wodurch Untersuchungen bei niedrigeren Temperaturen ermöglicht werden [Haller:1989].

In den ersten Untersuchungen zum SMSI-Effekt wird als Ursache für die veränderten Eigenschaften vor allem ein elektronischer Effekt, also der Elektronentransfer von  $\text{Ti}^{3+}$  auf das Metall angeführt [Tauster:1981, Chen:1983]. Allerdings spricht die geringe Zahl der von einem  $\text{Ti}^{3+}$  übertragenen Elektronen pro Metallatom des Clusters als katalytisch aktiver Komponente gegen diesen Mechanismus als einzige Ursache für die SMSI-Wirkungen, wie Ray et al. sowie Spencer in der Diskussion für Kalium-promotierte Katalysatoren zeigen. Der elektronische Einfluß durch die K-Promotion sollte dem durch reduzierte Trägeroxidspezies verursachten Effekt vergleichbar sein und lediglich Auswirkungen auf die Metallatome in der nächsten Umgebung des Promotoratoms oder reduzierten Titanions zeigen [Ray:1983, Spencer:1984]. Als Ausweg aus diesem Problem bietet sich das Einkapselungsmodell an, bei dem das Metall beim Übergang in den SMSI-Zustand von (reduziertem) Trägermaterial bedeckt bzw. eingekapselt wird. Huizinga et al. [Huizinga:1983a, Huizinga:1983b] vergleichen die Bindungsenergien der Metall-Kernniveaus in Untersuchungen von Rhodium und



Platin auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiO}_2$  mit XPS. Nach Reduktionen mit  $\text{H}_2$  bei 570, 773 und 973 K wird das metallische Rhodium durch eine anschließende Luftbehandlung oxidiert. Nach einer 1073 K-Reduktion bleibt das Rhodium hingegen auch an Luft metallisch. Gleichzeitig ist eine durch die Wasserstoffbehandlung verringerte  $\text{H}_2$ -Chemisorptionskapazität durch Oxidation und Reduktion bei 573 K nur bis zu einer Reduktionstemperatur von 973 K reversibel. Ab etwa 1000 K setzt zusätzlich eine irreversible Rutilisierung des Anatas-Trägermaterials ein. Huizinga et al. führen die unterschiedlichen Chemisorptionseigenschaften der Katalysatoren nach verschiedenen Reduktionstemperaturen auf eine Einkapselung der Metallteilchen zurück. Durch eine Variation der Metalldispersion im Fall des  $\text{Rh}/\text{TiO}_2$ -Systems werden Einflüsse von Teilchengröße und Metall-Träger-Wechselwirkungen getrennt. Hohe Behandlungstemperaturen führen zu einem Wachstum der Metallteilchen. Dies äußert sich in einer besseren Abschirmung des Lochs im Kernniveau nach der Emission des Photoelektrons und einer daraus resultierenden kontinuierlichen Verkleinerung der Bindungsenergien.

Die Vorstellung der geometrischen Blockierung von Adsorptionsplätzen auf dem katalytisch aktiven Metall durch Trägeroxid wird unterstützt durch verschiedene Untersuchungen an inversen Systemen, bei denen Oxid bis zu einem Bedeckungsgrad von etwa einer Monolage auf einer Rhodium- oder Platinoberfläche (polykristalline Folie, Einkristall) deponiert wird. Die  $\text{CO}$ - und  $\text{H}_2$ -Chemisorptionskapazität nimmt linear mit der zunehmenden aufgetragenen Titanoxidmenge ab [Dwyer:1985, Ko:1985, Williams:1988]. Frühere Arbeiten aus der Somorjai-Gruppe [Levin:1986-88], bei denen eine deutlich raschere Abnahme der  $\text{CO}$ -Chemisorptionsfähigkeit mit zunehmender  $\text{TiO}_x$ -Bedeckung beobachtet wurde, müssen aufgrund eines Fehlers in der Bedeckungseichung korrigiert werden [Williams:1988]. Mit Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wird an  $\text{Rh}/\text{TiO}_2$ -Pulverkatalysatoren nach Reduktion in Wasserstoff bei 773 K (16 h) eine Einkapselung der Metallpartikel (Durchmesser 50–80 Å) festgestellt. Die entstandene Schicht zeigt im Gegensatz zum Trägeroxid keine Struktur und weist eine Dicke von 2–4 Å auf. Durch Oxidation mit  $\text{O}_2$  bei 473 K (2 h) und nachfolgende Reduktion bei 473 K (16 h) läßt sich die verringerte  $\text{H}_2$ -Chemisorption nicht aufheben. Eine verlängerte Oxidationszeit von 16 h stellt 80 % der ursprünglichen Chemisorptionskapazität wieder her. Eine Reoxidation bei 773 K liefert vollständig das ursprüngliche Verhalten zurück. [Logan:1988]. In letzter Zeit erschienene Arbeiten an  $\text{Pt}/\text{TiO}_2$  liefern ebenfalls mittels Elektronenmikroskopie Hinweise auf eine  $\text{Pt}_3\text{Ti}$ -Legierungsbildung [Lamber:1991]. Die Proben bestehen aus einem durch Zerstäubung und 10-stündige Calcinierung



bei 873 K an Luft hergestellten, dünnen Anatasfilm auf NaCl, der mit 8 Å Platin bedampft ist. Erst nach Wasserstoffreduktion oberhalb von 823 K sind Pt<sub>3</sub>Ti sowie reduziertes Titandioxid (Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>) nachweisbar. Die Metallpartikel zeigen jedoch keinen Hinweis auf eine Einkapselung. In einer anderen Arbeit wird die Einkapselung von Platin durch Oxidspezies bei einer Reduktionstemperatur von 923 K berichtet. Über die Herstellung und Natur der Pt/TiO<sub>2</sub>-Systeme ist nichts bekannt [Yao:1993].

Sadeghi und Henrich untersuchen 1.5–4 ML dicke Rhodiumfilme auf TiO<sub>2</sub> (110)-Einkristallen mit XPS und AES-Tiefenprofilen [Sadeghi:1984a, Sadeghi:1984b]. Die Rutilkristalle werden vor dem Aufdampfen des Metalls bei 673 K im Vakuum getempert, danach jedoch nicht in Sauerstoff ausgeheilt. Die Temperaturmessung erfolgt durch ein auf der Probenoberseite angeklebtes Thermoelement. Sowohl nach Reduktion in 10<sup>-3</sup> Torr H<sub>2</sub> bei 673 K als auch nach Heizen im Vakuum bei dieser Temperatur beobachten sie eine Abnahme der Rhodiumintensität an der Oberfläche. Die durch Beschuß mit 500 eV Ar<sup>+</sup> hergestellten Tiefenprofile zeigen, daß durch die Behandlungen Trägermaterial auf das Rhodium gewandert ist. In den XPS-Spektren ist nach den Behandlungen reduziertes Ti<sup>4+</sup> nachweisbar, die Signale von Rhodium bleiben unverändert. Ähnliche Ergebnisse erhalten White et al., die ebenfalls Modellsysteme durch Aufdampfen von Platin und Rhodium auf oxidierte Ti(0001)-Einkristalle untersucht haben [Belton:1984a–c, Sun:1984, Belton:1986]. Die etwa 50 Å dicken Oxidfilme (davon etwa 20 Å TiO<sub>2</sub>) werden durch Oxidation in 5 · 10<sup>-7</sup> Torr O<sub>2</sub> bei 775 K hergestellt. Das Metall wird bei einer Substrattemperatur von 130 K mit Dicken zwischen etwa 30 und 120 Å aufgedampft. Nach Reduktion mit Wasserstoff bei 775 K zeigt sich eine verringerte H<sub>2</sub>-Chemisorptionsfähigkeit sowie in SIMS- und AES-Messungen eine Titanspezies auf der Rhodium- bzw. Platinschicht. Unterhalb einer Behandlungstemperatur von 600 K ist kein Titan an der Oberfläche meßbar. Aus den Linienformen der Auger-Titansignale sowie aus dem O/Ti-Verhältnis wird auf eine reduzierte Titanoxidspezies geschlossen. Vergleiche mit Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Proben zeigen keine Veränderungen in H<sub>2</sub>-TDS-Spektren vor und nach einer Hochtemperaturreduktion. Bei Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wird aus TDS-Ergebnissen auf ein Sintern oberhalb von 450 K geschlossen.

An Rh/TiO<sub>2</sub>-Systemen sind keine Untersuchungen zur Einkapselung mit Niederenergie-Ionenstreuung (ISS) bekannt. Hoflund et al. [Hoflund:1986, Hoflund:1988] berichten für Pt/TiO<sub>2</sub> von einer Abnahme der Platinintensität in der ersten Lage nach Hochtemperatur-

reduktion der Proben. Die Untersuchungen wurden an Modellsystemen (Platin auf einer an Luft etwa 60 Å dick oxidierten polykristallinen Titanfolie und einer Ti (001)-Oberfläche) durchgeführt. Nach der Hochtemperaturreduktion in  $10^{-5}$  Torr  $H_2$  bei 773 K können mit XPS reduzierte  $Ti^{4+}$ -Spezies nachgewiesen werden. Die anschließende Zerstäubung der Oberfläche führt zu einer Zunahme der Platinintensität in den ISS-Spektren. Ähnliche Ergebnisse berichten Dwyer et al. [Dwyer:1986] von Untersuchungen an Pt/ $TiO_2$ -Modellsystemen. Die Proben bestehen aus einem 10 Å dicken Platinfilm auf einer 2000 Å dicken Oxidschicht, aufgebracht durch chemische Dampfabscheidung (CVD) auf einem heizbaren Probenhalter. Die Hochtemperaturreduktion erfolgt in  $10^{-6}$  hPa  $H_2$  bei 875 K, die Oxidation bei der gleichen Temperatur in  $10^{-6}$  hPa  $O_2$ . Allerdings zeigen die ISS-Spektren nach den Reduktions- und Oxidationsschritten erstaunlich wenig Variationen in den Titan- und Sauerstoffsignalen.

In XPS- und XAES-Untersuchungen von Andëra an Rh/ $TiO_2$ -Modellkatalysatoren wird nach Hochtemperaturreduktion bei  $10^{-5}$  hPa  $H_2$  und 773 K sowie beim Heizen in Vakuum auf diese Temperatur eine Reduktion von  $Ti^{4+}$  beobachtet [Andëra:1991]. Die Veränderungen sind ebenfalls (allerdings deutlich schwächer ausgeprägt) bei unbedampften  $TiO_2$ -Proben zu beobachten. Die Modellsysteme bestehen aus einem durch Oxidation von polykristallinem Titanblech in  $10^{-6}$  hPa  $O_2$  bei 823 K hergestellten, etwa 40 Å dicken Oxidfilm, auf den Rhodium in einer Menge zwischen  $2 \cdot 10^{15}$  und  $2 \cdot 10^{16}$  at/cm<sup>2</sup> aufgedampft ist. Oxidation in  $O_2$  bei 623 K und eine nachfolgende  $H_2$ -Reduktion führen zu einer vollständigen Wiederherstellung des ursprünglichen Probenzustands. Der Autor schließt eine vollständige Einkapselung des Rhodiums durch Oxidspezies nach HTR aufgrund der Rh-Intensitäten aus.

Im Gegensatz zu den Arbeiten an Modellsystemen und inversen Modellen (Oxid auf Rhodium oder Platin), bei denen im SMSI-Zustand oft eine Reduktion von  $TiO_2$  gefunden wurde, zeigen Realkatalysatoren nach verschiedenen Reduktionstemperaturen im XPS lediglich  $Ti^{4+}$ -Signale. Alle Modellsysteme gleichen sich in der geringen Dicke der Oxidfilme (in der Größenordnung von einigen zehn Ångström). Darüber hinaus werden die Behandlungen im Vakuum oder bei niedrigen Drücken durchgeführt. Bei den Realkatalysatoren (imprägnierte Titanoxidpulver, metallisches Rhodium durch Reduktion hergestellt) lassen sich Defekte im Titandioxid erst durch Ionenbeschuss erzeugen, die in den XPS-Spektren als  $Ti^{3+}$  erkennbar sind [Sexton:1982]. Im Gegensatz zu Pt/ $TiO_2$ -Modellsystemen (einige hundert Ångström dicke, durch reaktives Zerstäuben hergestellte Oxidfilme, die mit etwa 1 ML

Platin bedampft sind), bei denen mit Elektronenbeugung (nach Reduktion in 20 % H<sub>2</sub>/He bei 825 K) Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub> nachgewiesen wurde [Baker:1979a, Baker:1979b], ist diese Spezies bei pulverförmigen Rh/TiO<sub>2</sub>-Realkatalysatoren (reduziert in H<sub>2</sub> bei 573, 773 und 1073 K) mit der gleichen Untersuchungsmethode nicht nachweisbar [Singh:1985]. Muñoz et al. [Muñoz:1987] schlagen bei Rh/TiO<sub>2</sub>-Realkatalysatoren nach 773 K-H<sub>2</sub>-Behandlung eine (Ti-H)<sup>3+</sup>-Spezies als verantwortlich für die verringerte Chemisorptionsfähigkeit im SMSI-Zustand vor. Diese Spezies wird aus ESR- und NMR-Untersuchungen abgeleitet. Allerdings ist in XPS-Spektren kein reduziertes Ti<sup>4+</sup> nachweisbar. Unter dem Begriff „reduziertes Ti<sup>4+</sup>“ sollen Spezies zusammengefaßt werden, die durch Reduktion aus Ti<sup>4+</sup> entstehen, also Ti<sup>3+</sup>, Ti<sup>2+</sup>, usw. Ti<sup>3+</sup>-Ionen werden in zahlreichen ESR-Experimenten an Rh/TiO<sub>2</sub>-Realkatalysatoren nach Hochtemperaturreduktionen nachgewiesen [Huizinga:1981, Conesa:1982, DeCanio:1983, Vishwanathan:1989, Vishwanathan:1993]. Es gibt jedoch keinen Hinweis darauf, daß das gebildete Ti<sup>3+</sup> an der Oberfläche der Katalysatoren lokalisiert ist. Die langsame Reoxidation der Ti<sup>3+</sup>-Ionen (mehrere Stunden an Luft) spricht dafür, daß diese Ionen tiefer im Volumen vorhanden sind [Chen:1983]. Einige Arbeiten weisen Ti<sup>3+</sup> nicht explizit nach, schließen aber aus der Blaufärbung der Proben nach der Hochtemperaturreduktion auf entstandenes Ti<sup>3+</sup> [Burch:1981, Vishwanathan:1988].

Im Unterschied zum System Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (s. oben) zeigt Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ein dem SMSI-Effekt an Metall/Übergangsmetalloxid-Systemen ähnliches Verhalten. Dautzenberg et al. finden nach Hochtemperaturreduktionen zwischen 773 und 948 K ein stark verringertes Chemisorptionsvermögen für Wasserstoff. Wie bei den SMSI-Beobachtungen kann dieses Verhalten nach den Wasserstoffbehandlungen nicht auf ein Sintern der Platinpartikel und damit auf die Verringerung der zur Verfügung stehenden Oberfläche zurückgeführt werden. Bei analogen Temperaturbehandlungen an Luft wird ein Sintern der Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Proben festgestellt. Durch Oxidation bei 753 K in O<sub>2</sub> und nachfolgende Reduktion (673 K H<sub>2</sub>) läßt sich das H<sub>2</sub>-Chemisorptionsvermögen reversibel wiederherstellen [Dautzenberg:1978, DenOtter:1978]. Cairns et al. vergleichen 2000 Å dicke Rhodium- und Platinfilm auf Rutil- und Saphireinkristallen mit Rutherford-Rückstreuungsspektroskopie nach verschiedenen oxidativen und reduktiven Behandlungen. Bei den Pt-Systemen wird eine teilweise Einkapselung des Metalls festgestellt, verbunden mit einem Aufbrechen der Metallfilme. Bei den Rhodiumproben stellen Cairns et al. nach Hochtemperaturreduktionen bei 1273 K lediglich beim TiO<sub>2</sub> Trägeroxid auf dem Metall fest. Durch eine Oxidation bei allerdings sehr hohen Temperaturen (etwa 1300 K) in

Sauerstoff wird das Rhodiummetall oxidiert [Cairns:1983]. Bei Behandlungen bis 823 K ist bei Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Systemen (12 Å Rhodium auf α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001), vorbehandelt durch Ar<sup>+</sup>-Beschluß und Tempern) keine Agglomeration der Metallpartikel nachweisbar [Tamura:1989]. Yates et al. stellen an Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Modellsystemen (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durch Aufdampfen von Al auf Mo (110) bei einem Sauerstoffdruck von  $> 5 \cdot 10^{-8}$  hPa, Schichtdicken zwischen 6 und 10 Å, Rhodium mit Dicken um 1 Å aufgedampft) mit verschiedenen Methoden, u.a. Augerelektronenspektroskopie, eine Einkapselung bzw. Diffusion des Rhodiums (nach Heizen auf 1100–1200 K im Vakuum) durch bzw. in das Aluminiumoxid fest. Dadurch geht die Fähigkeit zur CO-Chemisorption vollständig verloren. Die Bildung großer Rhodiumcluster als Erklärung für dieses Verhalten wird bei diesen Experimenten ausgeschlossen [Chen:1990].

Viele Aspekte der Metall-Träger-Wechselwirkungen bzw. des SMSI-Effekts sind intensiv untersucht und dokumentiert. Ausführliche Übersichten werden in den zusammenfassenden Arbeiten von Haller und Resasco [Haller:1989] sowie von Stevenson, Dumesic, Baker und Ruckenstein [Stevenson:1987] gegeben. Insbesondere die Auswirkungen auf katalytische Reaktionen stehen auf einer breiten empirischen Basis. Allerdings gehen die Interpretationen für die Ursache des SMSI-Effekts, seien es nun rein elektronische Gründe, geometrische bzw. morphologische Veränderungen der Katalysatoren während der Hochtemperaturreduktionen oder eine Kombination aus verschiedenen Effekten, auseinander.

In dieser Arbeit werden durch verschiedene Behandlungen ausgelöste SMSI-artige Veränderungen an Rh/TiO<sub>2</sub>-Systemen mit Hilfe der Streuung niederenergetischer Ionen und Zerstäubung untersucht. Ergänzend dazu werden die Systeme mit weiteren oberflächenphysikalischen Methoden charakterisiert. Zum Vergleich des Übergangsmetalloxids (TiO<sub>2</sub>, „reduzierbar“) als Träger werden ergänzende Untersuchungen an Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Systemen mit einem Hauptgruppenoxid (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, „nicht reduzierbar“) als Trägermaterial durchgeführt. Die Niederenergie-Ionenstreuung (ISS) ist ein ideales Werkzeug, um die Frage der Einkapselung, also der morphologischen Veränderung der Katalysatoroberfläche im Zuge von Hochtemperaturreduktion, Reoxidation und Niedertemperaturreduktion aufzuklären. Durch ihre ausschließliche Empfindlichkeit für die erste Atomlage, verbunden mit der kontrollierten Abtragung der Oberfläche durch Zerstäubung, ermöglicht sie eine präzise Elementanalyse der jeweils äußersten Oberfläche von Festkörpern. Um die Anwendung aller oberflächenphysikalischer Methoden, die in der Regel auf Ionen- oder Elektronenbeschluß der zu untersuchenden

Probe beruhen, zu ermöglichen bzw. zu erleichtern, sind nur elektrisch leitfähige Proben optimal geeignet. Die in bisherigen Untersuchungen angewandten Modellsysteme geben jedoch nicht immer die Verhältnisse in realen Katalysatoren gut wieder. Werden Oxideinkristalle verwendet, entspricht deren Oberfläche nicht der von Pulverträgern. Reinigung durch Zerstäuben verändert die Zusammensetzung sowie die Fehlstellenkonzentration der obersten Lagen. Durch Zerstäuben hergestellte dünne Filme weisen ebenfalls eine höhere Anzahl an Fehlstellen auf, als dies bei Oxidpulvern der Fall ist. Dünne, durch Oxidation im Vakuum hergestellte Oxidschichten auf einem ein- oder polykristallinen Trägermetall sind häufig nur wenig dicker als die Informationstiefe der angewandten Methoden. Im Verlauf von Behandlungen der Modellkatalysatoren ist nicht auszuschließen, daß Veränderungen im Oxidfilm durch dessen geringe Dicke induziert und beeinflusst werden. Dünne Oxidfilme mit einer Dicke von wenigen hundert Ångström, die durch anodische Oxidation auf einem hochreinen, polierten Trägerblech hergestellt werden, erfüllen sowohl das Kriterium der ausreichenden elektrischen Leitfähigkeit sowie der Vergleichbarkeit mit realen Trägermaterialien. Durch die anodische Oxidation kann das Trägeroxid gut kontrolliert und einem realen Pulverträger in seinen Eigenschaften vergleichbar produziert werden. Durch Aufdampfen der aktiven Metallkomponente im Ultrahochvakuum ist die Metalldispersion ebenfalls sehr gut definiert.

Die in dieser Arbeit hergestellten Rh/TiO<sub>2</sub>- und Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Modellkatalysatoren werden mit verschiedenen Methoden hinsichtlich Stöchiometrie, Dicke, Morphologie, Kristallinität, der elektrischen Leitfähigkeit der Oxidfilme sowie die Dicke und die Verteilung der Rhodiummetallschicht charakterisiert. Nach Behandlungen bei verschiedenen Temperaturen unter niedrigen Drücken wird das Einsetzen der für den SMSI-Zustand charakteristischen Einkapselung von Rhodium durch Trägermaterial untersucht. Durch eine Variation der Behandlungsbedingungen (mit/ohne Wasserstoff) sowie des Trägermaterials wird deren Einfluß auf das Probenverhalten bestimmt. Anhand von Behandlungen unter realistischen Bedingungen (Reduktion bei Normaldruck) sollen die dabei auftretenden Veränderungen beobachtet werden. Hierbei wird neben den bisher in der Literatur untersuchten chemischen Veränderungen an der Rhodiumkomponente auch auf die Frage der Reduktion des Trägermaterials in den ersten Atomlagen eingegangen.

## 2 Proben

### 2.1 Herstellung

Die untersuchten Modellkatalysatoren werden aus hochreinen polykristallinen Blechen hergestellt. Das verwendete Titan (Goodfellow) hat eine Reinheit von >99.6 %, als Verunreinigungen werden vom Hersteller angegeben (jeweils ppm): Al 500, Co 2, Cr 500, Cu 200, Fe 300, Mg 20, Mn 500, Ni 500, Si 200, Sn 200, Ta 10 und V 500. Das Aluminium (Goodfellow) besitzt eine Reinheit von 99.999 % und enthält folgende Verunreinigungen (jeweils in ppm): B 2, Ca <1, Cr <0.5, Cu 0.4, Fe 0.4, Mg 2.2, Mn <0.2, Na <0.2, Ti <0.5 und Zn <1. Die 50×50 mm<sup>2</sup> großen Bleche werden in ca. 12×15 mm große Proben geschnitten. An der kurzen Seite wird 4 mm von der Kante entfernt eine 0.5 mm tiefe Nut eingefräst. Der entstandene Streifen dient als Anklemmstück bei der anodischen Oxidation.

Die Größe der untersuchten Proben wird durch die verwendeten Apparaturen bestimmt. In allen Geräten lassen sich Proben von rechteckiger Dimension bis zu einer Größe von ca. 13×15 mm<sup>2</sup> einbauen. Die Proben werden aus den 1 mm starken Blechen durch Polieren, anodische Oxidation und nachfolgendes Aufdampfen der Rhodiumkomponente hergestellt.

#### 2.1.1 Schleifen und Polieren

Die gereinigten Probenbleche werden mit Siegelack oder Kanadabalsam, jeweils mehrere zusammen, plan auf Stahlscheiben geklebt. Diese Scheiben dienen als Träger bei der Schleif- und Polierprozedur. Das Schleifen erfolgt zuerst mit Trocken-, dann mit Naßschleifpapier, manuell auf einer ebenen Stahlplatte sowie auf einer rotierenden Scheibe. Die Körnung wird, beginnend mit 240, in mehreren Schritten bis auf 800 gesteigert. Kriterium für die nächst feinere Körnung ist ein homogenes Erscheinungsbild aller Proben auf einer Trägerplatte.

Die gleichmäßig angeschliffenen Proben werden danach einer Polierprozedur unterworfen. Das Polieren erfolgt mit Hilfe einer Poliermaschine mit variabler Drehzahl der Scheibe. Das Poliermittel Diamant wird in Form einer Paste oder eines Sprays (Hyprez) auf die Polierscheiben aufgebracht. Als Trägerscheiben für das Poliermittel eignen sich bei den zu polierenden



sehr weichen Metallen am besten harte Pellon-Papierscheiben. Die Diamantkörner werden mit einem Verdünner (Diaplastol, enthält höherwertige Alkohole, oder Hyprez Verdünner) auf der Trägerscheibe verteilt. Das flüssige Medium dient zur gleichmäßigen Verteilung des Poliermittels, zum Kühlen der Proben sowie zur Entfernung des Abriebs. Die verwendeten Korngrößen sind  $25\ \mu\text{m}$ ,  $14\ \mu\text{m}$ ,  $7\ \mu\text{m}$ ,  $3\ \mu\text{m}$  und  $1\ \mu\text{m}$ . Zwischen den einzelnen Stufen ist eine peinlich genaue Reinigung der Poliermaschine sowie der Probenscheiben erforderlich, um nicht Diamantkörner in die nächst feinere Stufe zu verschleppen. Die Reinigung der Proben erfolgt mit destilliertem Wasser. Zur Kontrolle des Polierfortschritts werden Aufnahmen mit einem Auflichtmikroskop (Leitz) mit 400- und 800-facher Vergrößerung herangezogen, die eine Abschätzung der Dimensionen der noch vorhandenen Polierspuren durch Vergleich mit einer Mikrometerskala zulassen. Die nächst feinere Polierstufe wird erst begonnen, wenn nur noch Polierspuren entsprechend der momentan vorhandenen Körnung zu beobachten sind. Da die Abtragrate mit feinerem Poliermittel drastisch abnimmt, sind übriggebliebene Fehler aus größeren Polierstufen sonst nicht mehr zu entfernen.

Die Proben beginnen ab der vorletzten Polierstufe ( $3\ \mu\text{m}$ ) zu glänzen und sind nach Abschluß des Poliervorganges hochglänzend. Mit dem bloßen Auge sind noch sehr feine Spuren zu erkennen, die jedoch mm-Abstände voneinander haben. Die Überprüfung mit dem Lichtmikroskop zeigt ein sehr gleichmäßiges Polierergebnis. Informationen über den Schleif- und Poliervorgang finden sich bei [Samuels:1982, Petzow:1976, Schrader:1957].

### 2.1.2 Anodische Oxidation

Die dünne Oxidschicht auf den polierten Metallblechen wird durch anodische Oxidation hergestellt. Dabei wird das zu oxidierende Blech als Anode und eine Gegenelektrode (Platinblech) als Kathode geschaltet. Sowohl Aluminium als auch Titan bilden als unedle Metalle an Luft eine dichte Oxidschicht, die das Metall vor weiterer Oxidation schützt. Diese natürliche Oxidschicht erreicht (bei Raumtemperatur an Luft jeweils nach einigen Tagen) im Fall von Aluminium eine maximale Dicke von etwa  $90\ \text{Å}$  [Herrmann:1940], bei Titan etwa  $70\ \text{Å}$  [Aladjem:1972]. Der anodisch gebildete Film entsteht auf der natürlichen Oxidschicht.

Das Metall reagiert mit dem an der Anode gebildeten naszierenden Sauerstoff ( $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}$ ). Die elektrische Leitfähigkeit der Oxidfilme basiert nur bis zu sehr kleinen Schicht-

dicken auf dem Tunneleffekt (im Fall von Aluminium bis ca. 20 Å). Darüber findet Ionenleitung statt, was durch die hohen elektrischen Feldstärken möglich wird. Regelt man während der Oxidation den Strom so, daß eine konstante Stromdichte (1–10 mA/cm<sup>2</sup>) vorliegt, nimmt mit linear zunehmender Schichtdicke die Spannung ebenfalls linear zu. Unter diesen Bedingungen beträgt die Wachstumsrate bei Aluminium etwa 14 Å/V [Walkenhorst:1947], bei Titan etwa 20 Å/V [Aladjem:1972]. In Abhängigkeit vom Elektrolyten und dem Metall kann die Spannung über den Oxidfilm bis zu einigen 100 Volt betragen, bevor das Schichtwachstum durch Bogenentladungen zusammenbricht. Wird ein Elektrolyt verwendet, der das gebildete Oxid nicht oder nur sehr wenig anlöst, entsteht eine dichte sog. Sperrschicht. Bei Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wird diese Schicht als amorph bzw.  $\gamma$ - und  $\gamma'$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beschrieben [Cocke:1984, Tajima:1970]. Bei Titanoxid werden die stöchiometrischen Phasen Anatas, Rutil und Brookit sowie nichtstöchiometrische Oxide gefunden, wobei jedoch sowohl Herstellungs- als auch Untersuchungsmethoden für die unterschiedlichen Ergebnisse verantwortlich sein dürften [Aladjem:1972, Serruys:1993].

Die Aluminiumproben werden in einer Lösung von 3 % Ammoniumcitrat ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>7</sub>, Merck pro analysi, Reinheit >99 %) in dest. Wasser oxidiert. Diese Lösung hat einen pH-Wert von 5.5. Für die Titanbleche wird als Elektrolyt eine Lösung von 3 % Ammoniumdiborat ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> · 4H<sub>2</sub>O, Sigma Chemie, Reinheit ca. 99 %) in dest. Wasser verwendet. Diese Lösung weist einen pH-Wert von 8.5 auf. Die Stromdichten betragen 8 mA/cm<sup>2</sup> bei Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 10 mA/cm<sup>2</sup> bei TiO<sub>2</sub>, jeweils berechnet für die Vorderseite der Proben. Der Strom wird vor der Oxidation über eine Kurzschlußbrücke eingestellt und vom Netzgerät während der Oxidation konstant gehalten. Die während der Oxidbildung ansteigende Spannung wird auf einem x,t-Schreiber verfolgt. Bei 10 V (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) bzw. 15 V (TiO<sub>2</sub>) wird der Prozeß abgebrochen, was Schichtdicken von 140 Å bzw. 300 Å entspricht. Die fertigen Filme werden mit dest. Wasser und Ethanol im Ultraschallbad gereinigt und mit Stickstoff trocken geblasen. Alle Proben werden in einem Simon-Müller-Ofen bei etwa 393 K 1–2 Stunden lang getrocknet. Die Aluminiumoxidproben werden danach bei 823 K 4 h lang calciniert, um eine vollständige Umwandlung in  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu gewährleisten [Hönicke:1983]. Ein Teil der TiO<sub>2</sub>-Proben wird 4 h lang bei 623 K calciniert. Dabei ist eine Umwandlung von amorphem TiO<sub>2</sub> zu Anatas zu erwarten [Cover:1968].

Die oxidierten Aluminiumbleche verlieren gegenüber den frisch polierten Blechen etwas



an Glanz, zeigen aber immer noch eine spiegelnde Oberfläche. Der Oxidfilm ist als leichter Schleier zu erkennen. Die Titanbleche zeigen nach der Oxidation Interferenzfarben, die bei verschiedenen Präparationsdurchläufen unterschiedlich sind. Bei nicht thermisch behandelten Filmen war die Färbung bläulich bis gelb. Die gelben Filme zeigen jedoch bei sehr streifender Betrachtung ebenfalls eine bläuliche Färbung. Nach der Calcinierung zeigen auch die anfänglich gelben Bleche eine blaue Farbe. Untersuchungen mit verschiedenen Methoden (Photoelektronenspektroskopie, XPS und Röntgenbeugung, XRD) weisen darauf hin, daß keine Unterschiede bezüglich des Oxidationszustandes der Filme bestehen, sie sich allerdings in der Kristallmodifikation unterscheiden. Die nicht calcinierten gelben Filme sind amorph, die bläulichen Filme Anatas (siehe Abschnitt 2.2). Alle Proben werden an Luft in einem Exsikkator oder in Präparategläschen aufbewahrt.

### 2.1.3 Aufdampfen der Metallschicht

Die katalytisch aktive Metallkomponente Rhodium wird in einer UHV-Apparatur durch Verdampfen auf die Oxidfilme aufgebracht. Das hochreine Metall (MARZ grade, 99.99 %) wird durch Elektronenbeschuß erhitzt und verdampft. Die Proben sind hinter einer beweglichen Blende, etwa 20 cm von der Quelle entfernt, angebracht. In gleichem Abstand befindet sich ein Schwingquarz, mit dem die Aufdampfrate während der Verdampfung gemessen werden kann. Die Blende vor den Proben wird geöffnet, wenn sich in der Anlage ein stationärer Zustand eingestellt hat und eine konstante Aufdampfrate gemessen wird. Für verschiedene nominelle Rhodiumdicken sind die Parameter in Tab. 1 angegeben. Eine Monolage Rhodium entspricht  $2.7 \text{ \AA}$  ( $r_{Rh} = 1.35 \text{ \AA}$ ). Alle Bedeckungsangaben in Monolagen beziehen sich auf die geometrische Oberfläche der Proben und berücksichtigen nicht die tatsächliche Rauigkeit der Oxidfilme.

## 2.2 Charakterisierung

### 2.2.1 Morphologie

Die Charakterisierung der Morphologie der Probenoberfläche erfolgt mit mikroskopischen Methoden. Die Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Modellkatalysatoren werden mit Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie (REM und TEM) untersucht [Teschke]. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Filme können mit Hilfe

Tabelle 1: Aufdampfraten und Drücke bei der Herstellung der Metallfilme

Trägermetall	nominelle Dicke [ML]	Rate [Å/s]	Basisdruck [hPa]	Druck während Aufdampfen [hPa]
Al	1.0	0.1	$4 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-7}$
Ti	0.2	0.025	$1.5 \cdot 10^{-8}$	$8 \cdot 10^{-8}$
Ti	0.5	0.01	$2.2 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-7}$
Ti	1.0	0.08	$2.5 \cdot 10^{-8}$	$8 \cdot 10^{-8}$
Ti	4.0	0.3	$7 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-6}$

von Quecksilber(II)chloridlösung leicht vom metallischen Träger abgelöst werden. Damit lassen sich TEM-Aufnahmen an diesen Proben durchführen. Die beste Auflösung bei den an abgelösten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Filmen aufgenommenen TEM-Bildern beträgt etwa 30 Å. Dabei zeigt sich, daß außer kleinen Löchern im Oxidfilm keine Strukturen erkennbar sind. Insbesondere sind auf dem mit nominell einer Monolage Rhodium bedampften Proben keine Metallpartikel sichtbar. Daraus kann geschlossen werden, daß das Rhodiummetall im Fall des Aluminiumoxidträgers hochdispers vorliegt. Bei der Aufnahme der REM-Bilder ergeben sich keine Aufladungseffekte durch den dünnen Oxidfilm. Ein Bedampfen der Proben mit einer dünnen Goldschicht, wie sonst bei Rastermikroskopie an nichtleitenden Proben üblich, ist nicht erforderlich. Die REM-Bilder zeigen eine raue Oberfläche, die auf das anodisch gebildete Oxid zurückzuführen ist. Positionen auf der Probe, an denen durch Ionenbeschuß das Aluminiumoxid abgetragen ist, weisen eine glatte Oberfläche auf, auf der die Spuren des Polierprozesses sichtbar sind [Linsmeier:1990]. Teilweise sind auf den untersuchten Proben ab einer 10000-fachen Vergrößerung kugelförmige Aggregate sichtbar. Mit energiedispersiver Röntgenmikroanalyse (EDX) kann nachgewiesen werden, daß diese Strukturen kein Rhodium enthalten. Da sie sowohl auf den rhodiumbedampften als auch auf den unbedampften Proben vorkommen, sind diese Strukturen möglicherweise auf eine Verunreinigung an der Oberfläche zurückzuführen.

Die Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysatoren werden mit Rasterkraft- und Rastertunnelmikroskopie (AFM und STM, atomic force und scanning tunneling microscopy) untersucht [Beitel]. Da-

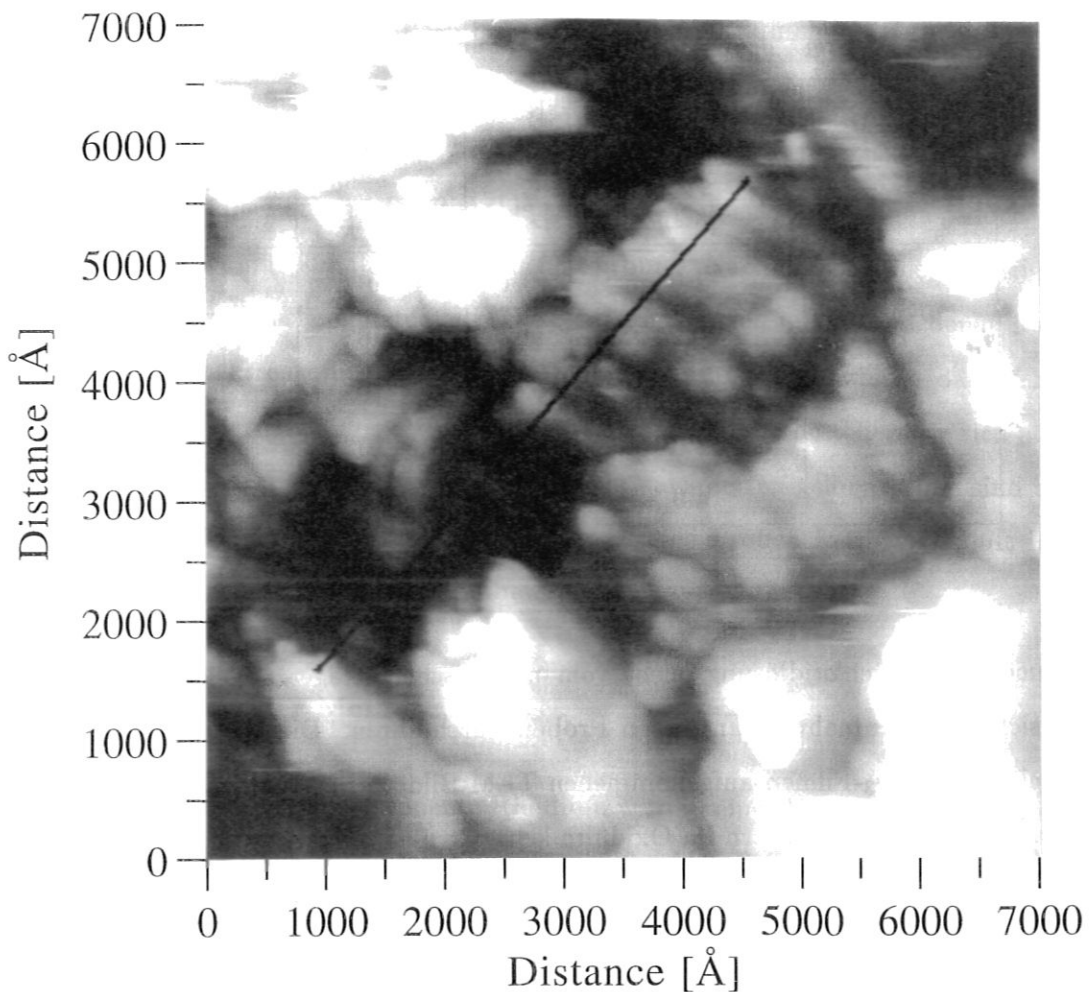


Abbildung 1: AFM-Aufnahme eines Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysators, bedampft mit einer halben Monolage Rhodium. Das entlang der eingezeichneten Linie aufgenommene Höhenprofil ist in Abb. 2a dargestellt.

bei ist kein Ablösen der Oxidfilme vom Metall erforderlich. Beide Experimente werden im Vakuum durchgeführt. Die Proben werden ohne Behandlung im Vakuum so gemessen, wie sie sich nach dem Einschleusen darstellen. Bei der Kraftmikroskopie wird ein Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Lever bei Abtastkräften zwischen 1 und 10 nN verwendet. Die STM-Aufnahmen werden mit einer Tunnelspannung von 10 V und einem Tunnelstrom von 0.5 nA aufgenommen. Bei beiden Methoden ist wegen der Rauigkeit der Oxidfilme keine atomare Auflösung möglich. Die Grenze der lateralen Auflösung in den AFM-Bildern liegt bei etwa 100 Å, vertikal lassen sich Höhendifferenzen ab etwa 15 Å unterscheiden. In Bild 1 ist ein 7000×7000 Å<sup>2</sup>-Ausschnitt einer AFM-Aufnahme eines 0.5 ML Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysators dargestellt. Die Oberfläche ist dominiert durch abgerundete Strukturen, die auf einem insgesamt variierenden Niveau liegen. In Abb. 2a ist das Höhenprofil entlang der eingezeichneten schwarzen Linie dargestellt.

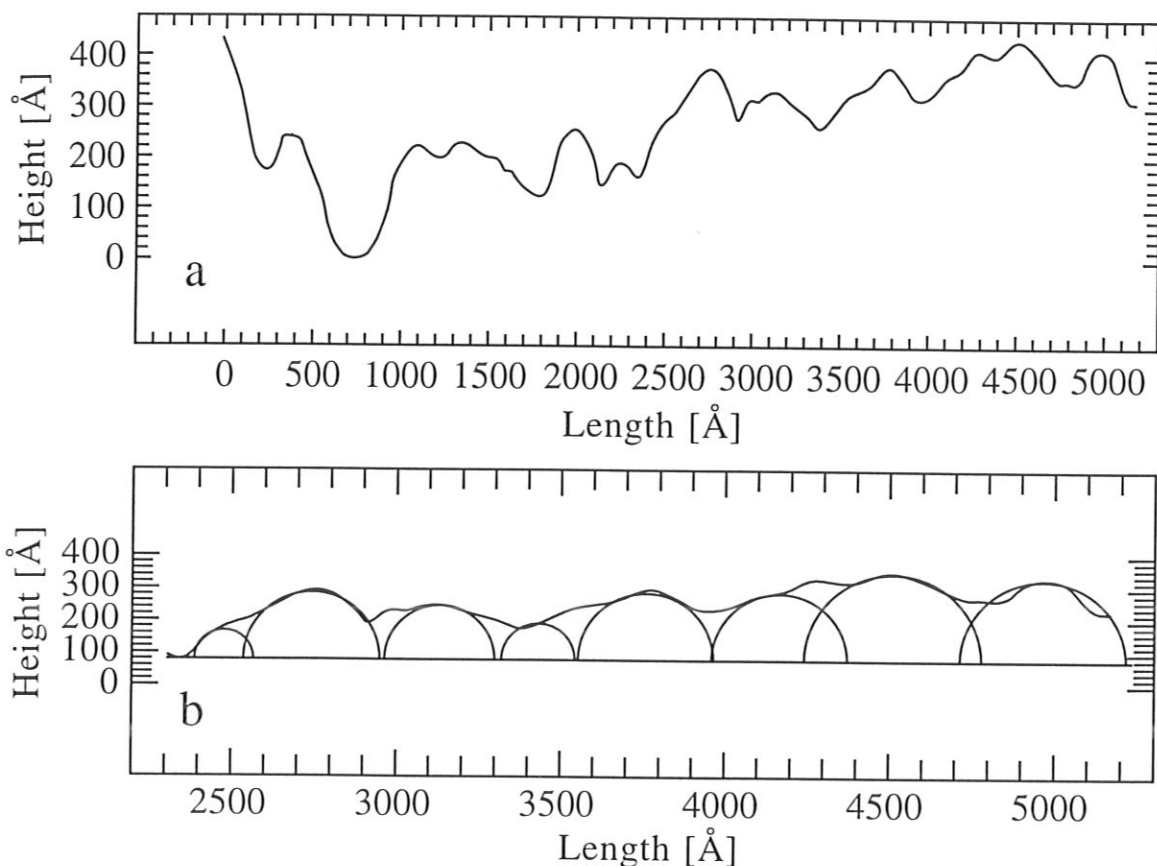


Abbildung 2: Linienprofil über die mittlere Struktur in Bild 1. Teil a zeigt den Höhenverlauf über die gesamte in Bild 1 eingezeichnete Linie. In Teil b ist ein Ausschnitt mit gleicher Skalierung für Länge und Höhe abgebildet. An die Erhebungen sind Halbkreise zur Abschätzung des Volumens der Struktur eingezeichnet. Erläuterungen siehe Text.

Zwischen der schwarzen Vertiefung am linken Ende der Linie und dem höchsten Punkt der Struktur rechts oben beträgt die Höhendifferenz etwa 400 Å, auf dieser Struktur jedoch nur noch etwa 100 Å. Die hellsten Stellen im Bild (links oben) liegen gegenüber dieser Struktur nochmals etwa 300–400 Å höher, wie einem Linienprofil über diesen Bereich entnommen werden kann. Insgesamt beträgt der Höhenunterschied in Bild 1 etwa 800 Å. Die meisten Strukturen weisen einen Durchmesser von etwa 200 Å auf und lassen keine feinere Struktur erkennen. Da ein AFM-Bild rein topographische Informationen liefert, lassen sich keine Aussagen über die Zusammensetzung der beobachteten Oberfläche treffen. Über das Volumen der beobachteten Strukturen soll bestimmt werden, ob die erkennbaren runden Strukturen mit einem Durchmesser von etwa 200 Å auf Oxid oder auf aufgedampftes Rhodium zurückzuführen sind. Dazu wird das Linienprofil mit gleicher Horizontal- und Vertikalskalierung dargestellt. An die nun deutlich flacher verlaufende Höhenlinie (Abb. 2b) werden unter die

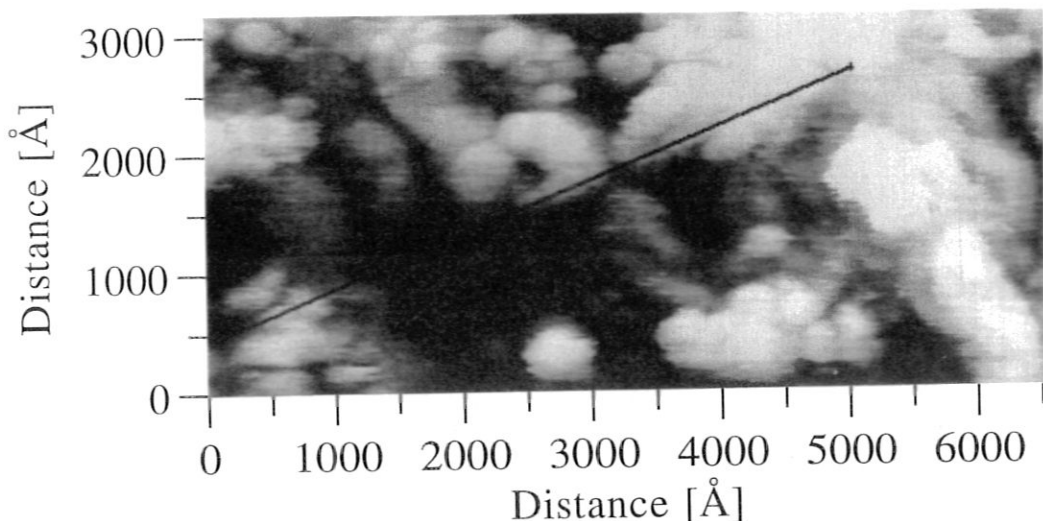


Abbildung 3: STM-Aufnahme eines Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysators, bedampft mit einer halben Monolage Rhodium. Das entlang der eingezeichneten Linie aufgenommene Höhenprofil ist in Abb. 4 dargestellt.  $U_T = 10$  V,  $I_T = 0.5$  nA.

Erhöhungen so gut wie möglich halbkugelförmige Strukturen angepaßt. Zur Abschätzung wird angenommen, daß die im Bild rechts oben erkennbare Struktur, für die dieses Verfahren angewendet wird, auf einem planaren Untergrund sitzt. Diese Basis ist in Bild 2b durch die horizontale Linie dargestellt, auf der die halbkugelförmigen Erhebungen liegen. Nimmt man nun an, daß die betrachtete Struktur aus Rhodiummetall besteht, läßt sich aus dem Volumen der Halbkugeln und der Dichte von Rhodium die Menge an Metall berechnen und auf das Volumen der Halbkugelgrundflächen normieren. Führt man dies für die Struktur in Abb. 1 durch, erhält man eine Flächenbelegung von  $1.1 \cdot 10^{17}$  Rh-Atomen/cm<sup>2</sup>. Für die bei dieser Probe aufgebrauchte Rhodiummenge von nominell einer halben Monolage ist jedoch nur etwa eine Beladung in der Größenordnung von  $10^{15}$  Rh-Atomen/cm<sup>2</sup> (siehe Tabelle 3) zu erwarten. Es kann damit ausgeschlossen werden, daß die abgebildeten Strukturen Rhodiumteilchen sind. Vielmehr wird die Struktur des Oxidfilms abgebildet. Die Rhodiumcluster auf der Oberfläche müssen, wie schon bei den Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Modellkatalysatoren, sehr klein sein, und das Metall weist eine hohe Dispersion auf.

Die STM-Aufnahmen liefern ein ähnliches Bild der Oberfläche. Man erkennt in Abb. 3 bei einer Ausschnittgröße von etwa  $6500 \times 3000$  Å<sup>2</sup> ebenfalls runde Strukturen, die aus dem gleichen Grund wie bei den AFM-Aufnahmen diskutiert, der Oxidstruktur zugeordnet werden können. Die Höhe der Strukturen beträgt etwa 200 Å, einzelne Details weisen eine Höhe von etwa 100 Å auf. Die Ausdehnung ist ebenfalls vergleichbar mit den Strukturen im

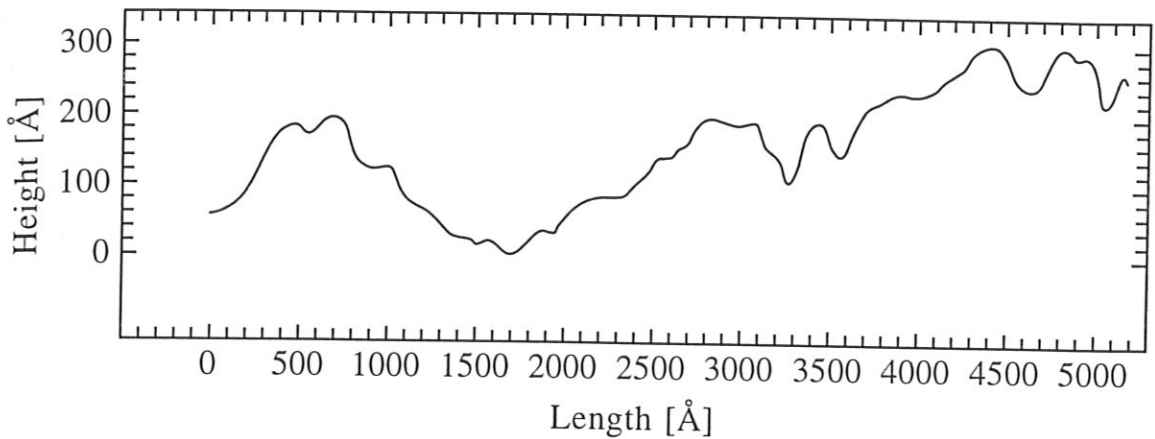


Abbildung 4: Linienprofil entlang der schwarzen Linie in Bild 3. Die Linie ist geglättet, um die Stufen durch das Rauschen im Bild zu entfernen.

AFM-Bild. Die große Tunnelspannung von 10 V und der dabei sehr niedrige Tunnelstrom von 0.5 nA weisen darauf hin, daß die Aufnahme mit einem großen Abstand zwischen Spitze und Probe aufgenommen ist. Dies ist möglicherweise durch die raue Oberflächenstruktur des Oxidfilms bedingt. Die Leitfähigkeit der Oxidschicht ist ausreichend für die Anwendung der Tunnelmikroskopie.

### 2.2.2 Oxidfilm

Die anodisch hergestellten Oxidfilme werden hinsichtlich ihrer Dicke und ihrer Struktur untersucht. Als quantitative Methode zur Bestimmung der Dicke eignet sich die Analyse mit Hilfe von Kernreaktionen (NRA, nuclear reaction analysis). Die Untersuchungen zur kristallographischen Struktur werden mit Röntgenbeugung unter flachem Einfallswinkel (XRD, X-ray diffraction) sowie mit Hilfe der Laser-Raman-Spektroskopie (LRS) durchgeführt. Im folgenden werden diese Methoden kurz beschrieben.

**Kernreaktionsanalyse (NRA)** Die Kernreaktionsanalyse ist eine Beschleunigermethode. Zur Analyse werden die Reaktionsprodukte einer Kernreaktion zwischen Projektil und Probenatom benutzt. Der Vorteil der Methode liegt darin, daß die nachgewiesenen Reaktionsprodukte eine höhere Energie als die Primärteilchen besitzen und somit in einem Teil des Spektrums erscheinen, in dem keine rückgestreuten Teilchen zum Signal beitragen. Allerdings ist es notwendig, daß in dem zur Verfügung stehenden Energiebereich für die Primärteilchen (beschränkt durch den Beschleuniger) eine Kernreaktion mit ausreichend hohem Wirkungs-

querschnitt für die nachzuweisende Atomsorte zugänglich ist. Eine weitere Beschränkung besteht darin, daß insbesondere bei Protonen als Reaktionsprodukt die Tiefenauflösung nur sehr gering ist. Der Grund dafür ist der geringe Streuquerschnitt von hochenergetischen Protonen und der damit verbundene geringe Energieverlust der austretenden Teilchen in der Probe. Die damit nur geringen Energieunterschiede für Protonen aus unterschiedlichen Nachweistiefen lassen sich aus dem gleichen Grund im Oberflächensperrschichtzähler praktisch nicht auflösen.

Die NRA-Messungen werden am Rückstretupf des 2.5 MeV van de Graaff-Beschleunigers durchgeführt. Die Projektile werden senkrecht zur Probenoberfläche eingeschossen und die Reaktionsprodukte mit einem Protonenzähler in einem Streuwinkel von  $135^\circ$  nachgewiesen. Vor dem Detektor befindet sich eine dünne Mylarfolie, die alle rückgestreuten Teilchen niedrigerer Energien auffängt. Die Signale des Oberflächensperrschichtzählers werden in einem Vielkanalanalysator gesammelt und über einen PC ausgelesen. Die Datenauswertung erfolgt mit einem selbst geschriebenen Pascal-Programm.

Zum Nachweis von  $^{16}\text{O}$  sind im zugänglichen Energiebereich die beiden Kernreaktionen  $^{16}\text{O}(\text{d}, \text{p}_0)^{17}\text{O}$  und  $^{16}\text{O}(\text{d}, \text{p}_1)^{17}\text{O}$  möglich. Sie unterscheiden sich im Produkt: ein Proton im Grundzustand ( $\text{p}_0$ ) und ein angeregtes Proton ( $\text{p}_1$ ) [Mayer:1977]. Als Primärteilchen werden Deuteriumionen mit einer Energie von 850 keV verwendet. Da der Reaktionsquerschnitt für die  $^{16}\text{O}(\text{d}, \text{p}_1)^{17}\text{O}$  Reaktion in diesem Energiebereich wesentlich größer ist als für die  $\text{p}_0$ -Reaktion, wird diese für die quantitative Auswertung verwendet [Amsel:1967]. Wirkungsquerschnitte für die Reaktion bei einem Streuwinkel von  $135^\circ$  finden sich bei [Debras:1977] und [Kim:1964]. Eine Umrechnung von den angegebenen Werten im Schwerpunktsystem in das Laborsystem ist mit den Q-Werten von [Amsel:1967] möglich. Damit ergeben sich für die  $^{16}\text{O}(\text{d}, \text{p}_1)^{17}\text{O}$ -Reaktion folgende Werte:

$$\begin{aligned} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{Kim}} &= 5.50 \cdot 10^{-27} \text{ mb/sr} \\ \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{Debras}} &= 5.70 \cdot 10^{-27} \text{ mb/sr} \end{aligned}$$

Bei der Auswertung muß darüber hinaus noch berücksichtigt werden, daß im Ionenstrahl neben  $\text{D}^+$  auch noch  $\text{H}_2^+$  als Restgas aus dem sonst üblichen Betrieb des Beschleunigers mit Protonen vorhanden ist. Die aufgebrachte Gesamtladung muß deshalb um diesen Anteil korrigiert werden.



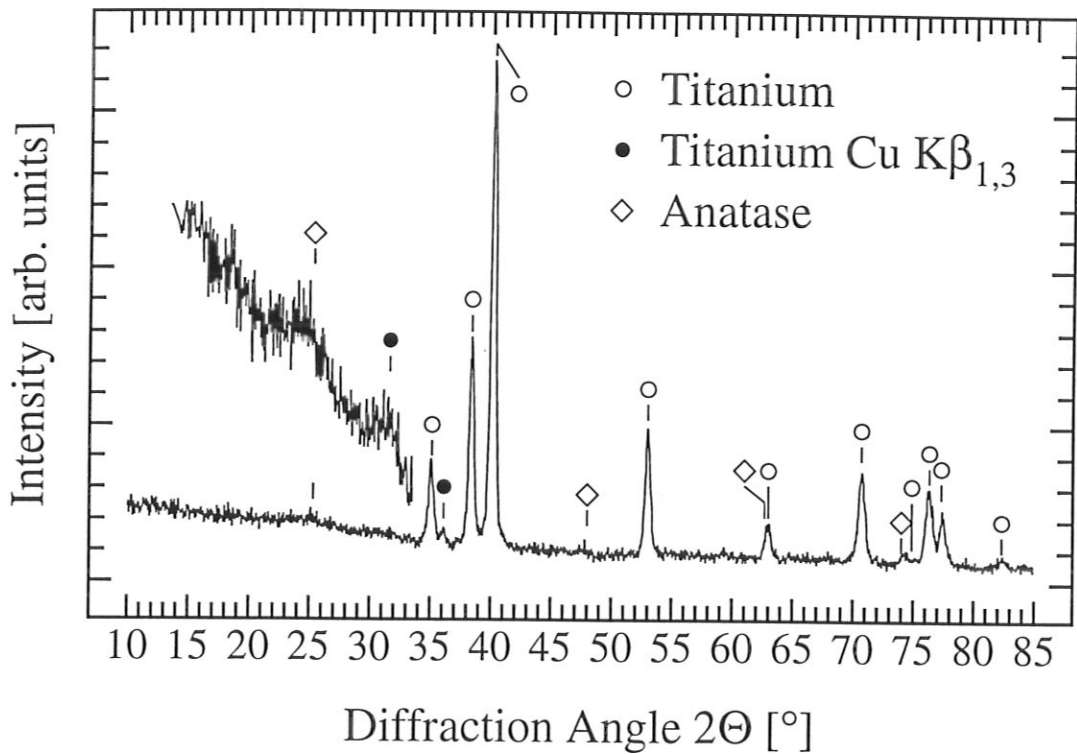


Abbildung 5: Beugungsdiagramm eines durch anodische Oxidation und anschließende Luft-trocknung bei Raumtemperatur hergestellten  $\text{TiO}_2$ -Films von etwas  $300 \text{ \AA}$  Dicke. Der Film zeigt fast keine Signale von oxidischen Modifikationen, lediglich bei  $25^\circ$  ist eine Andeutung von Anatas sichtbar.

Für die Berechnung der Oxiddicke aus der Zahl der gefundenen Sauerstoffatome werden die Dichten für  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ :  $\rho = 3.4 \text{ gcm}^{-3}$  und für Anatas:  $\rho = 3.84 \text{ gcm}^{-3}$  verwendet. In Tab. 2 sind die Ergebnisse für repräsentative Proben mit verschiedenen Vorbehandlungen zusammengefaßt. Der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Film ist dicker als nach der anodischen Oxidation erwartet. Die gemessene Dicke bei den nicht calcinierten Titanoxidproben bleibt etwas unter dem Wert, der durch die anodische Oxidation erreicht sein sollte. Die Schichtdicken für die nicht oxidierten Titanbleche, die lediglich das Luftoxid tragen, stimmen gut mit den aus der Literatur bekannten Werten Wert von etwa  $70 \text{ \AA}$  überein [Aladjem:1972]. Bei den calcinierten Titanoxidfilmen ist eine deutliche Erhöhung der Schichtdicke gegenüber dem nominellen Wert nach der anodischen Oxidation zu erkennen. Im unteren Teil der Tabelle sind mehrere Messungen an verschiedenen Stellen der gleichen Probe angegeben. Man erkennt, daß die relative Schwankung zwischen dem größten und kleinsten Meßwert bei beiden Auswertungen bei etwa 5 % liegt.



Tabelle 2: Dicke der Oxidfilme, gemessen mit NRA (unter Berücksichtigung der Wirkungsquerschnitte von Debras bzw. Kim). Aufgeführt sind im oberen Teil Messungen an typischen Proben für verschiedene Vorbehandlungen. Im unteren Teil sind mehrere Messungen an einer Probe dargestellt.

Oxid	Behandlung	Rh-Dicke (nominell) [ML]	Oxiddicke nach Oxidation (nominell) [Å]	Oxiddicke gemessen	
				(Debras) [Å]	(Kim) [Å]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	getrocknet	1.0	140	213.1	220.9
Ti Luftoxid		0.2	0	83.3	86.4
Ti Luftoxid		1.0	0	70.0	72.6
Ti Luftoxid		3.0	0	76.5	79.3
TiO <sub>2</sub>	getrocknet	1.0	3000	2209.5	2289.8
TiO <sub>2</sub>	getrocknet	0	300	260.2	269.6
TiO <sub>2</sub>	calciniert	0.2	300	538.7	558.3
TiO <sub>2</sub>	calciniert	0.5	300	569.0	589.7
TiO <sub>2</sub>	calciniert	3.0	300	819.4	849.2
TiO <sub>2</sub>	getrocknet	0	300	234.2	242.7
				231.6	240.1
				243.8	252.6

**Röntgenbeugung (XRD)** Mit Hilfe der Röntgenbeugung soll die kristallographische Modifikation der TiO<sub>2</sub>-Filme untersucht werden. Dazu werden verschieden vorbehandelte oxidierte Bleche analysiert [Göbel]. Die Messungen werden bei Raumtemperatur unter einem Einfallswinkel von 1° zur Oberfläche mit monochromatischer Cu K $\alpha$ -Strahlung (Wellenlänge Cu K $\alpha_1$  = 1.54056 Å, Cu K $\alpha_2$  = 1.54439 Å) durchgeführt. Die Strahlung ist mit Hilfe eines Ge(111)-Einkristalls monochromatisiert [Göbel:1983]. Die Zuordnung der Beugungssignale erfolgt mit Hilfe der JCPDS-Kartei [JCPDS].

Die Untersuchung der Titanoxidfilme erfolgt bei vier verschiedenen Präparationsschritten für nominell 300 Å dicke Proben sowie an einem nominell 3000 Å dicken Film. Dominierend im Beugungsdiagramm bei allen Proben sind die Signale vom metallischen Titanträger. Auch bei

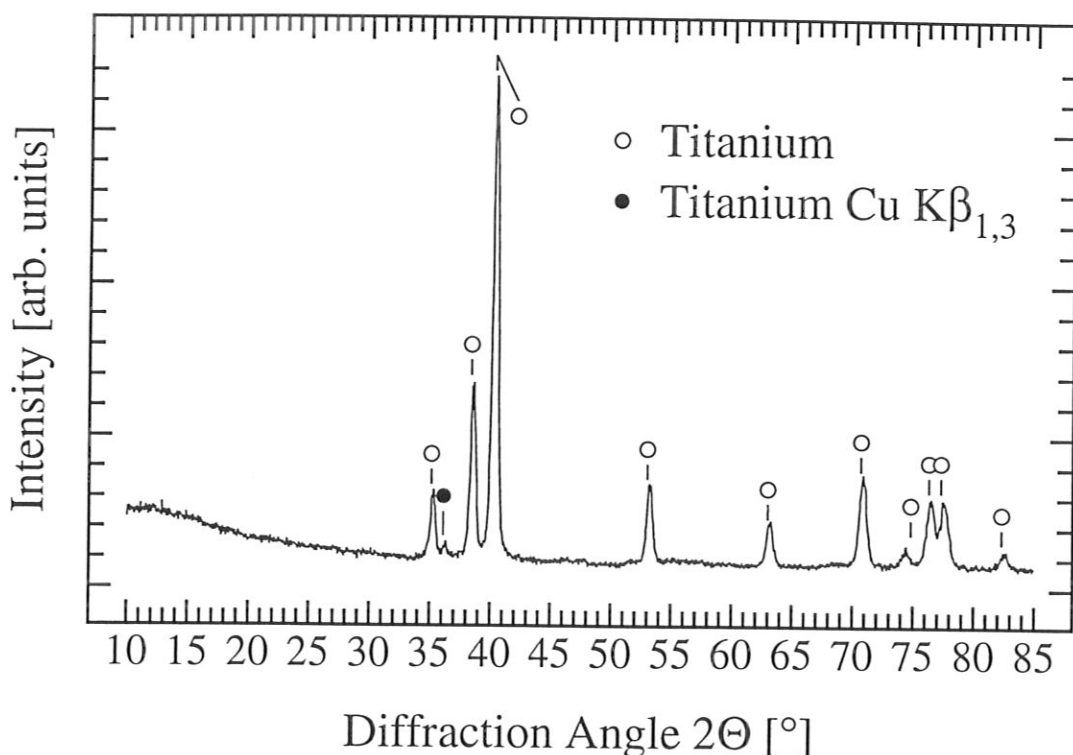


Abbildung 6: Beugungsdiagramm eines durch anodische Oxidation und anschließende Trocknung bei 413 K hergestellten  $\text{TiO}_2$ -Films. Es sind keine Signale von oxidischen Modifikationen erkennbar.

dem sehr flachen Einfallswinkel von  $1^\circ$  tritt noch keine Totalreflexion auf. Diese beginnt erst bei einem Winkel von wenigen Zehntel Grad und erfordert eine noch besser polierte Probenoberfläche. In der angewandten Geometrie ist die Methode nicht streng oberflächenempfindlich, da die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung immer noch einige  $1000 \text{ \AA}$  beträgt. Allerdings ist durch den flachen Einfallswinkel der zum Signal beitragende Anteil der oberflächennahen durchstrahlten Schicht gegenüber der gesamten untersuchten Schicht wesentlich erhöht. Deshalb ist ein verstärktes Signal aus dem Oxidfilm im Vergleich zu senkrecht bestrahlten Proben zu erwarten.

In Bild 5 ist das Beugungsdiagramm eines anodisch oxidierten, etwa  $300 \text{ \AA}$  dicken Films dargestellt. Die Probe wurde an Luft getrocknet und keiner erhöhten Temperatur ausgesetzt. Alle erkennbaren Signale lassen sich eindeutig metallischem Titan zuordnen. Der erste Ausschnitt des Spektrums, in dem das intensivste Signal von Anatas zu erwarten wäre, ist nochmals vergrößert dargestellt. Man erkennt eine leichte, wenig signifikante und stark verbreiterte Linie bei einem Beugungswinkel von  $25^\circ$ . Sie läßt auf ein sehr feinkristallines Gefüge von Anatas mit einem maximalen Korndurchmesser von  $50 \text{ \AA}$  schließen. Die Signale

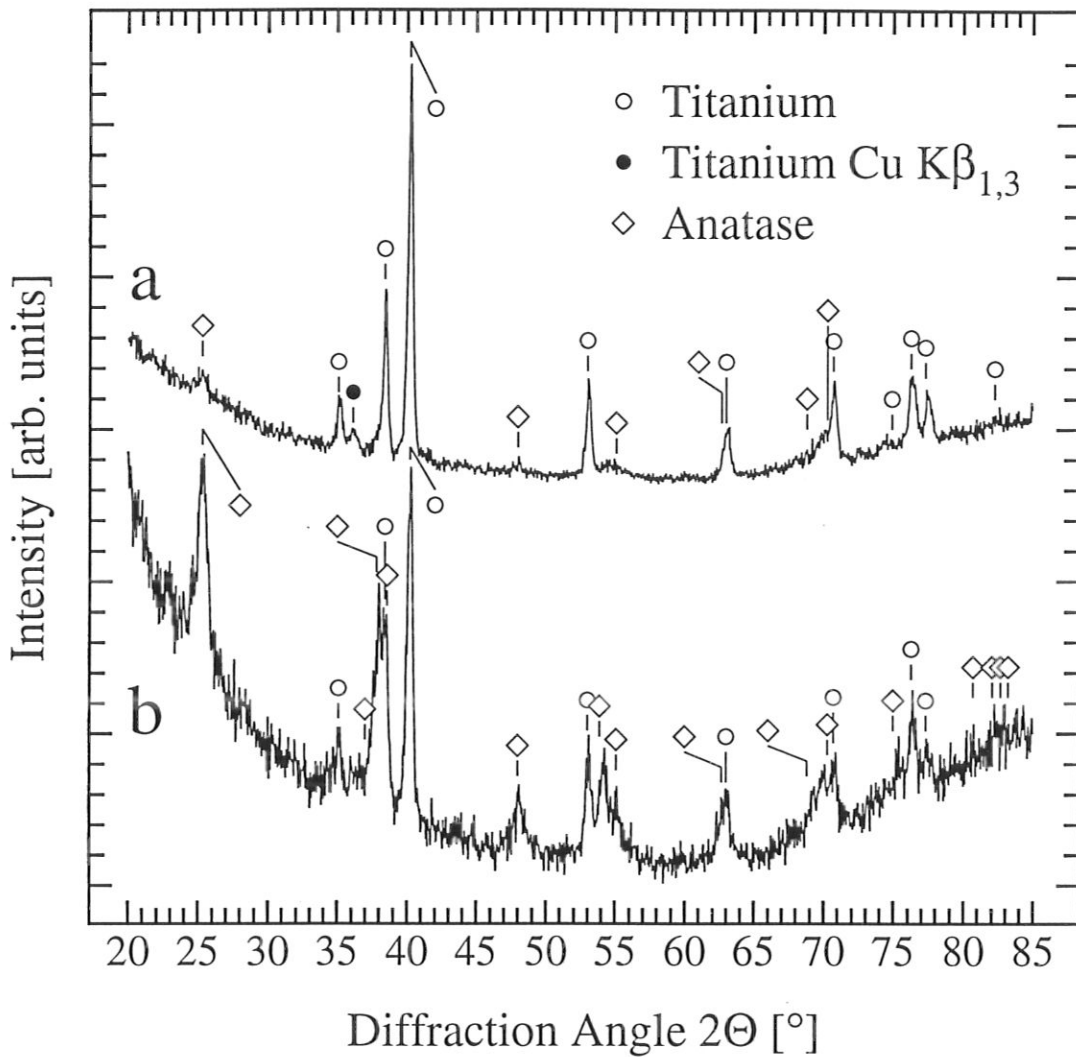


Abbildung 7: Beugungsdiagramme von bei 623 K calcinierten  $\text{TiO}_2$ -Filmen. Diagramm a ist an einem 300 Å dicken Film aufgenommen, Diagramm b an einem 3000 Å dicken Film. Beide Spektren zeigen deutlich die Signale von Anatase. Bei dem dünnen Film dominieren die Ti-Metallsignale, wogegen beim dicken Film die Anatassignale bereits mit dem gleichen Gewicht wie die Signale des Trägers vorkommen.

bei  $2\Theta = 31.6^\circ$  und  $36.1^\circ$  stammen von der Beugung der  $\text{Cu K}\beta_{1,3}$ -Line ( $\lambda = 1.39222 \text{ \AA}$ ) am Titangitter des Trägermetalls. Diese Kupferlinie wird durch den Monochromator bei der verwendeten Anordnung nicht vollständig abgetrennt.

Nach Trocknung bei 413 K an Luft zeigt das Beugungsbild (Bild 6) keine Veränderungen. Alle Signale stammen vom metallischen Trägermaterial. Auch die verbreiterte Linie bei  $25^\circ$  ist in dieser Messung nicht erkennbar. Nach der Trocknung der Oxidfilme ist keine Bildung einer kristallinen Phase nachweisbar. Das durch die anodische Oxidation entstandene Titandioxid ist amorph, bzw. die Kristallite weisen einen Durchmesser von deutlich unter  $50 \text{ \AA}$  auf. Das

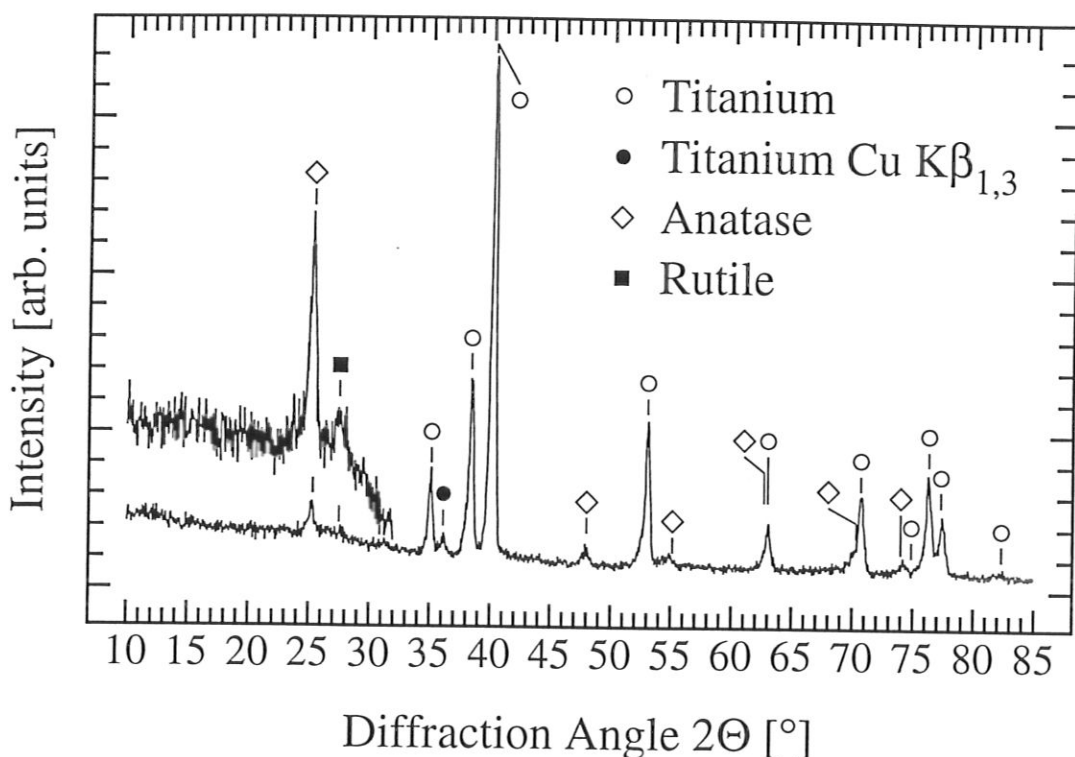


Abbildung 8: Beugungsdiagramm von einem bei 770 K calcinierten  $TiO_2$ -Film. Es sind deutlich erkennbar die Signale für Anatas vorhanden. Ein schwaches Signal bei  $27.5^\circ$  läßt sich der Modifikation Rutil zuordnen. Daneben treten die Signale des metallischen Titanträgers auf.

Signal bei  $36.1^\circ$  wird durch die Beugung der  $Cu\ K\beta_{1,3}$ -Linie verursacht.

Wird das gebildete Oxid bei 623 K calciniert, setzt eine deutlich feststellbare Kristallisation ein. In Bild 7 sind die Beugungsdiagramme für zwei Filme mit nominellen Schichtdicken von 300 Å (Bild 7a) und 3000 Å (Bild 7b) dargestellt. Besonders beim dünneren Film dominieren wieder die Signale von metallischem Titan. Eindeutig kann jedoch Anatas als oxidische Komponente identifiziert werden. Beim 3000 Å dicken Titanoxidfilm sind die Anatasignale bereits etwa gleich stark wie die Signale des Trägermaterials. Beim dünnen Film mit dem starken Signalanteil von Titanmetall ist wieder das Beugungssignal der  $Cu\ K\beta_{1,3}$ -Linie erkennbar. Dieses schwache Signal ist im Fall des dicken Oxidfilms nicht mehr meßbar.

Wird der Oxidfilm bei noch höheren Temperaturen calciniert, werden die Signale von Anatas stärker. Bild 8 zeigt das Beugungsdiagramm eines 300 Å-Films, der bei 770 K behandelt wurde. Gegenüber der 623 K-Probe nehmen die Anatasignale an Intensität deutlich zu, was besonders an den Peaks bei  $2\theta = 25.0^\circ$  und  $48.0^\circ$  zu sehen ist. Im vergrößerten Bereich erkennt man bei  $2\theta = 27.5^\circ$  ein schwaches Signal, das der  $TiO_2$ -Modifikation Rutil zugeord-

net werden kann. Durch den dünnen Oxidfilm bedingt erscheint wieder das Beugungssignal der Cu  $K\beta_{1,3}$ -Linie des Metallträgers.

Aus den geschilderten Experimenten folgt, daß die Bildung einer kristallinen Titandioxidphase erst nach Calcinieren bei Temperaturen oberhalb von 413 K einsetzt. Weder die bei Raumtemperatur noch die bei 413 K getrockneten Filme zeigen Beugungssignale. Daraus läßt sich schließen, daß die entstandenen Filme entweder amorph sind oder Körner deutlich unter 50 Å aufweisen. Bei höheren Calcinierungstemperaturen entstehen kristalline Modifikationen von  $TiO_2$ . Bei 623 K läßt sich ausschließlich Anatas nachweisen. Bei 770 K entsteht neben der Hauptkomponente Anatas bereits etwas Rutil. Der Einfallswinkel von  $1^\circ$  zur Oberfläche ist flach genug, um Aussagen über sehr dünne Oxidfilme auf einem Metallträger zu ermöglichen.

**Laser-Raman-Spektroskopie (LRS)** Weitere Informationen über die Struktur der anodisch oxidierten Filme lassen sich mit Laser-Raman-Spektroskopie gewinnen. Dabei werden die Proben mit einem Argonionenlaser beleuchtet und die Streustrahlung mit einem Diodenarray nachgewiesen [Zeilinger:1991].

Mit LRS werden verschieden vorbehandelte  $TiO_2$ -Filme untersucht. Die gemessenen Spektren werden mit den aus der Literatur bekannten Banden für Rutil, Anatas [Balachandran:1982] und  $Ti_2O_3$  [Nemanich:1980] verglichen:

Rutil [ $cm^{-1}$ ]: 144, 235, 326–360, 448, 612, 827

Anatas [ $cm^{-1}$ ]: 147, 198, 398, 515, 640, 796

$Ti_2O_3$  [ $cm^{-1}$ ]: 234, 275, 305, 344, 455, 505, 560

In Bild 9a ist das Ramanspektrum eines nominell 300 Å dicken Films, der an Luft bei Raumtemperatur getrocknet ist, im Wellenzahlbereich von 50 bis 1000  $cm^{-1}$  dargestellt. Auch im 10fach vergrößerten Ausschnitt, in dem drei charakteristische Banden für Anatas, Rutil und  $Ti_2O_3$  liegen, ist keine signifikante Struktur zu erkennen. Als einziges Signal ist im Spektrum bei 1057  $cm^{-1}$  die Plasmalinie der Wellenlänge 514.53 nm zu sehen, die zur Normierung der Skala verwendet wird.

Einander sehr ähnliche Spektren, die eindeutig auf die  $TiO_2$ -Modifikation Anatas hinweisen, erhält man von Proben, die einer Temperaturbehandlung ausgesetzt waren. In Bild 9b ist das Ramanspektrum eines 300 Å dicken Oxidfilms gezeigt, der nach Trocknung bei Raumtemperatur auf 750 K in Stickstoffatmosphäre gebracht wurde. Das Spektrum zeigt die vier

stärksten Peaks für Anatas. Die gleichen Banden findet man bei einer Probe, die bei 770 K an Luft calciniert wurde. Auch hier sind deutlich die Signale von Anatas nachweisbar. Das Spektrum ist in Bild 9d dargestellt. Alle aus der Literatur [Balachandran:1982] bekannten Anatasbanden findet man bei einem 3000 Å dicken Film, der bei 580 K an Luft calciniert ist. Hier sind auch die schwachen Signale bei 198 und 796 Wellenzahlen sichtbar. Ein Vergleich der Ergebnisse in Bild 9 verdeutlicht, daß in den Filmen nach einer Erwärmung an Luft oder auch unter Stickstoff eine Umwandlung der amorphen Phase in Anatas stattfindet.

Die Ergebnisse der Untersuchungen mit Röntgenbeugung und Laser-Raman-Spektroskopie stimmen überein. Sowohl hinsichtlich der Kristallmodifikationen der hergestellten Filme, als auch über die Veränderungen bei unterschiedliche Probenbehandlungen, lassen sich die Oxidfilme mit beiden Methoden charakterisieren. Die Proben weisen die Eigenschaften auf, die für das Trägermaterial der Modellkatalysatoren erwünscht sind.

### 2.2.3 Metallfilm

Die auf den Oxidfilmen aufgetragenen dünnen Rhodiumfilme werden hinsichtlich ihrer Dicke sowie der Teilchengröße charakterisiert. Für die quantitative Bestimmung der Schichtdicke eignet sich die Methode der Rutherford-Rückstreuung (Rutherford backscattering spectroscopy, RBS). Eine untere Teilchengröße kann mit mikroskopischen Methoden (Elektronenmikroskopie, Rastertunnel- und Kraftmikroskopie, siehe Abschnitt 2.2.1) sowie über andere Methoden gewonnen werden.

**Schichtdicke** Bei der Rutherford-Rückstreuung (RBS) werden leichte Ionen im Energiebereich von MeV auf die Oberfläche eines Festkörpers geschossen. Da bei diesen Energien der Streuquerschnitt sehr klein ist, können die Projektile einige Tausend Å tief in den Festkörper eindringen. Trifft das Projektil auf ein Atom, wird es elastisch reflektiert. Die Energie des rückgestreuten Teilchens wird unter Energie- und Impulserhaltung durch die Massen der Stoßpartner und die Streugeometrie bestimmt (Gleichung 1, Seite 33). Für die Wechselwirkung zwischen Projektil und Target gilt ein nicht abgeschirmtes Coulomb-Potential, sodaß der Rutherford-Streuquerschnitt für die Reaktion sehr genau berechnet werden kann. Der Streuquerschnitt ist proportional zum Quadrat der Ordnungszahl des Targetatoms. Dies bedeutet, daß die Methode für leichte Elemente relativ unempfindlich ist. Aus diesem Grund

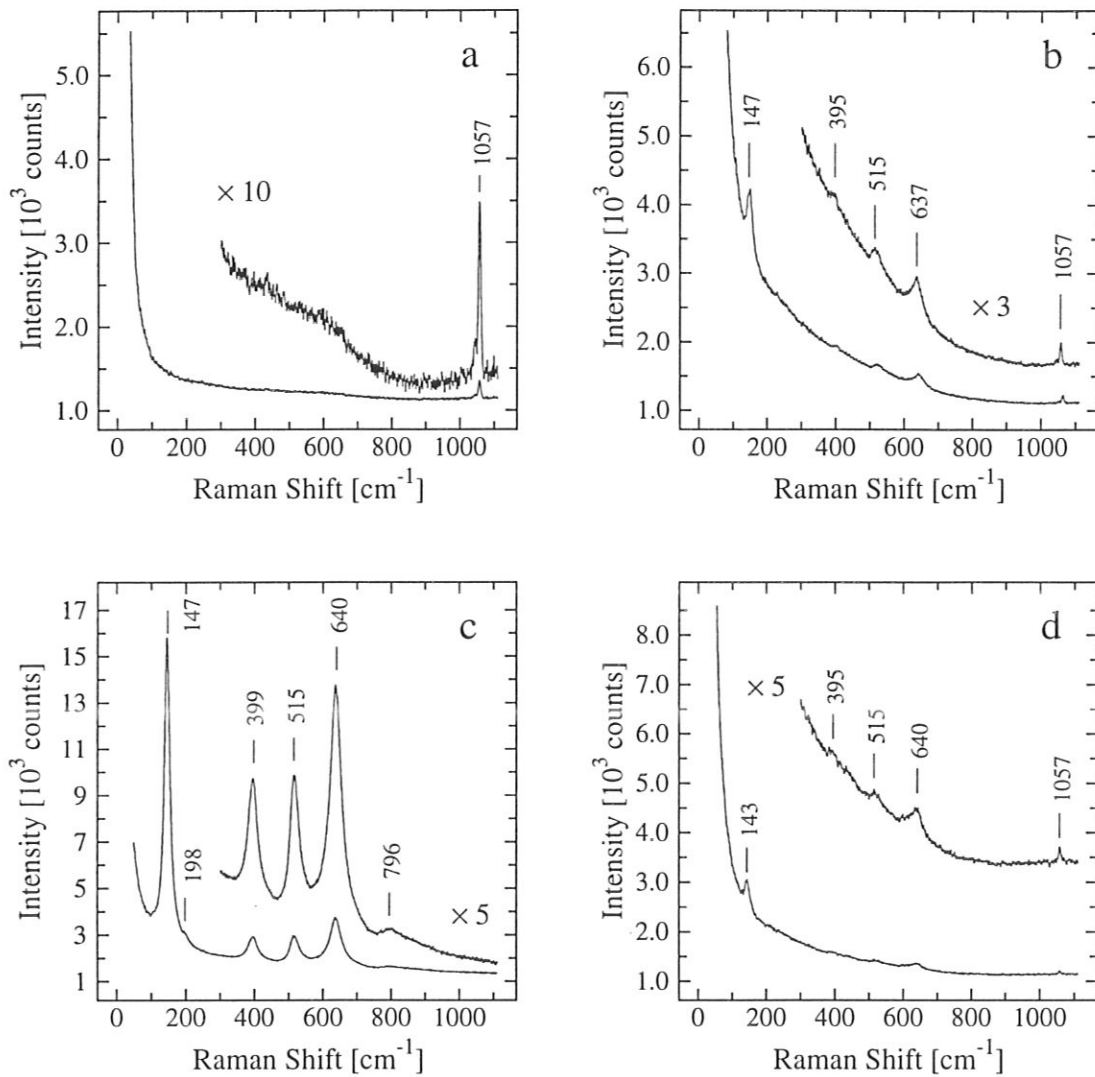


Abbildung 9: Ramanspektren von verschiedenen vorbehandelten TiO<sub>2</sub>-Filmen. Bild a, b und d zeigen die Spektren von 300 Å dicken Filmen, die bei Raumtemperatur an Luft (a), bei 750 K in Stickstoff (b) und bei 770 K an Luft (d) getrocknet und calciniert wurden. Bild c zeigt das Spektrum eines 3000 Å dicken Films, bei 580 K an Luft calciniert.

wirken sich adsorbierte Oberflächenverunreinigungen nicht störend aus, und die Anforderungen an das Vakuum sind relativ gering. Die rückgestreuten Teilchen werden mit Hilfe eines Oberflächensperrschichtzählers energiedispersiv nachgewiesen, der für Ionen und Neutrale in diesem Energiebereich gleichermaßen empfindlich ist. Bei bekannter Geometrie des Streuexperiments lassen sich so quantitative Analysen ohne Vergleich mit Standards durchführen.

Da sowohl Projektil als auch gestreutes Teilchen auf ihrem Weg durch den Festkörper aufgrund von Kleinwinkelstößen mit Gitteratomen und durch elektronische Anregungen Energie verlieren, läßt sich aus den Spektren eine Tiefeninformation gewinnen. Allerdings ist die



Tabelle 3: Mit RBS bestimmte Rhodiumschichtdicken von verschieden behandelten TiO<sub>2</sub>-Filmen mit unterschiedlicher Rhodiummenge

Probe	nominelle Schichtdicke [ML]	$n_{Rh}$ [10 <sup>15</sup> Atome cm <sup>-2</sup> ]	$d_{Rh}$ [Å]	$d_{Rh}$ [ML]
TiO <sub>2</sub> calciniert	0.0	0.032	0.04	0.02
		0.015	0.02	0.01
		0.057	0.08	0.03
Rh/TiO <sub>2</sub> calciniert	0.2	0.331	0.46	0.17
		0.260	0.36	0.13
Rh/TiO <sub>2</sub> calciniert	0.5	1.394	1.92	0.71
		1.313	1.81	0.67
		1.323	1.82	0.68
Rh/TiO <sub>2</sub> getrocknet	1.0	0.934	1.29	0.48
		0.866	1.19	0.44
		0.893	1.23	0.46
		0.838	1.16	0.43
Rh/TiO <sub>2</sub> calciniert	3.0	6.807	9.38	3.47
		8.246	11.36	4.21
Rh/Ti unbehandelt	3.0	8.708	12.00	4.44
		8.596	11.85	4.39

Tiefenauflösung bei Verwendung von Oberflächensperrschichtzählern auf wenige hundert Å beschränkt. Bei dünnen Schichten im Bereich einiger Monolagen ist der Energieverlust sehr gering und kann vom Detektor nicht aufgelöst werden. Die Signaltbreite entspricht in diesem Fall der Auflösung des Detektors.

Der Nachweis leichter Elemente auf oder in einer Matrix aus schwereren Elementen wird durch den Energieverlust erschwert, die die Primärteilchen auf ihrem Weg in die Probe sowie die in tieferen Lagen rückgestreuten Teilchen auf dem Weg aus der Probe heraus erleiden. Das Signal der leichten Elemente liegt auf einem Untergrund, der durch die Rückstreusignale des

Tabelle 4: Mit RBS bestimmte Rhodiumschichtdicken von verschiedenen im Vakuum behandelten Proben. (HTR=Hochtemperaturreduktion, HTO=Hochtemperaturoxidation, LTR=Niedertemperaturreduktion).

Probe	nominelle Schichtdicke [ML]	$n_{Rh}$ [ $10^{15}$ Atome $cm^{-2}$ ]	$d_{Rh}$ [Å]	$d_{Rh}$ [ML]
Rh/TiO <sub>2</sub> (calciniert) hoch geheizt, He/Ar-Profil	3.0	4.527	6.24	2.31
		3.998	5.51	2.04
		4.109	5.66	2.10
		5.812	8.01	2.97
Rh/TiO <sub>2</sub> (calciniert) nach HTR	1.0	2.540	3.50	1.29
		2.682	3.70	1.37
Rh/TiO <sub>2</sub> (getrocknet) nach HTR	1.0	1.051	1.45	0.54
		1.495	2.06	0.76
Rh/TiO <sub>2</sub> (getrocknet) nach HTR/HTO/LTR	1.0	2.738	3.77	1.40
		2.597	3.58	1.33
		2.753	3.79	1.40
		2.830	3.90	1.44

Tabelle 5: Mit RBS bestimmte Rhodiumschichtdicken von verschieden vorbehandelten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Filmen

Probe	nominelle Schichtdicke [ML]	$n_{Rh}$ [ $10^{15}$ Atome $cm^{-2}$ ]	$d_{Rh}$ [Å]	$d_{Rh}$ [ML]
Rh/Al, Luftoxid	1.0	1.66	2.3	0.84
Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> calciniert	1.0	1.72	2.4	0.88
		1.56	2.1	0.79
Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> getrocknet	1.0	1.57	2.2	0.80
		1.52	2.1	0.77

Substrats verursacht wird. Für schwere Elemente auf einer leichten Unterlage jedoch ist die Methode sehr gut geeignet, da im Energiebereich der von schweren Elementen rückgestreuten Projektile kein Untergrund im Spektrum vorhanden ist [Chu:1978, Davies:1991].

Die RBS-Messungen werden am Rückstreuopf des 2.5 MeV van de Graaff-Beschleunigers durchgeführt. Als Projektile werden 1.0 MeV  $^4\text{He}^+$ -Ionen verwendet, die senkrecht zur Probenoberfläche eingeschossen werden. Die Größe des Beschußflecks beträgt etwa  $0.5 \times 0.5$  mm. In einem Streuwinkel von  $165^\circ$  befindet sich ein Si(Li)-Oberflächensperrschichtzähler. Die energieanalytisierten Impulse werden in einem Vielkanalanalysator gezählt und das fertige Spektrum über einen PC ausgelesen. Die Datenanalyse erfolgt mit einem selbst geschriebenen Pascal-Programm. Das Signal der Rhodiumschicht liegt in einem Bereich des Spektrums, in dem keine gestreuten Teilchen zum Untergrund beitragen. Im Fall des Aluminiumoxidträgers kann das Rhodiumsignal ohne Untergrundabzug integriert werden. Im Fall des Titanoxids ist unter dem Rhodiumsignal wenig Intensität durch pile-ups des Titansignals vorhanden. Zur Quantifizierung wird deshalb der Untergrund als Gerade unter dem Rhodiumsignal abgezogen. Die aus den Daten berechneten Rhodiummengen sind unter der Annahme einer glatten Rhodiumschicht mit einer Dichte von  $\rho = 12.40 \text{ gcm}^{-3}$  in Schichtdicken umgerechnet. Tabelle 3 zeigt die gemessenen Dicken für verschiedene Proben mit unterschiedlichen Rhodiumbedeckungen und Vorbehandlungen des Oxidfilms. Auf jeder Probe sind Messungen an verschiedenen Stellen angegeben. Die Werte für die unbedampfte Probe geben ein Maß für den Einfluß des Untergrunds, der im Bereich von 0.03 Monolagen liegt. Mit Ausnahme der Probe mit 3.0 ML Rhodium stimmen die Schichtdicken bei allen Positionen jeweils auf einer Probe im Rahmen dieser Genauigkeit gut überein. Die Abweichungen zwischen der nominalen und der tatsächlich gemessenen Schichtdicke sind auf eine unterschiedliche Positionierung der Proben in der Aufdampfanlage zurückzuführen. Dies läßt sich daraus schließen, daß auf dem Trägerblech, auf dem die Proben in der UHV-Aufdampfanlage montiert sind, unterschiedliche Färbungen durch aufgedampftes Material entstanden sind. Da das Trägerblech mehrfach verwendet und jeweils in der gleichen Lage eingebaut war, läßt sich die durch viele Aufdampfprozesse akkumulierte Schichtdicke hier mit dem Auge beurteilen. Ein deutlicher Hinweis auf eine nicht gleichmäßige Bedampfung in der Aufdampfanlage über die gesamte Trägerblechfläche läßt sich auch aus einem Aufdampfprozeß mit Silicium entnehmen. Die dünnen Siliciumschichten sind gelblich gefärbt und weisen ebenfalls eine von der Position abhängige Sättigung auf.

Ein Vergleich der Rhodiumschichtdicken von verschiedenen Proben, die im UHV Behandlungen wie Hochtemperaturreduktion oder Oxidation unterworfen wurden, zeigt Tabelle 4. Auch hier zeigt sich eine gute Übereinstimmung der Werte für verschiedene Positionen auf den Proben. Die hier etwas größeren Abweichungen zwischen den einzelnen Meßpunkten kommen möglicherweise dadurch zustande, daß im Meßfleck des RBS-Strahls ein Beschußfleck aus den ISS-Messungen liegt. Diese Beschußflecken sind, insbesondere nach Heizzyklen, nicht mehr mit dem Auge zu erkennen.

Die Ergebnisse für drei verschiedene Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Proben sind in Tabelle 5 zusammengefaßt.

### 3 Meßmethoden

#### 3.1 Ionenstreuung (ISS) und Zerstäubung

Werden Ionen mit kinetischen Energien von wenigen Hundert bis zu einigen Tausend eV an der Oberfläche von Festkörpern gestreut, führen sie mit den Atomen in der ersten Lage einen elastischen Zweierstoß aus. Wie sich aus Energie- und Impulserhaltung ergibt, wird dabei, in Abhängigkeit vom Streuwinkel, entsprechend dem Massenverhältnis von Projektil und Oberflächenatom, ein bestimmter Energiebetrag auf dieses Atom übertragen. Die Energie des rückgestreuten Projektils wird durch die kinematische Formel (Gleichung 1) angegeben.

$$E_1 = E_0 \left\{ \frac{M_1}{M_1 + M_2} \left[ \cos \theta \pm \left( \frac{M_2^2}{M_1^2} - \sin^2 \theta \right)^{\frac{1}{2}} \right] \right\}^2 \quad (1)$$

Dabei bedeuten  $M_1$  und  $M_2$  die Massen des Projektils und des Oberflächenatoms,  $\theta$  ist der Winkel zwischen einfallendem und gestreutem Strahl und  $E_0$  und  $E_1$  bezeichnen die Energie der Projektils bzw. der rückgestreuten Teilchen. Das positive Vorzeichen gilt, wenn das Oberflächenatom schwerer als das Projektil ist. Im anderen Fall gelten beide Vorzeichen.

In guter Näherung können für die Bestimmung der Energie des Teilchens nach dem Stoßprozeß Einflüsse von elektronischen Anregungen und Ionisation vernachlässigt werden. Das Atom an der Oberfläche kann als frei betrachtet werden, da die Wechselwirkungszeit beim Stoß mit etwa  $10^{-15}$ – $10^{-16}$  s bei den verwendeten Energien kurz gegenüber der Schwingungsperiode eines Gitteratoms von etwa  $10^{-13}$  s ist.

Für Energien im betrachteten Energiebereich ist der Wirkungsquerschnitt für den Stoß zwischen Projektil und Target sehr groß. Insbesondere Edelgasatome mit Energien von einigen hundert bis etwa 1000 eV werden deshalb fast ausschließlich bereits an der ersten Lage des Festkörpers gestreut. Da die Neutralisationswahrscheinlichkeit für diese Teilchen bei jedem Stoß größer als 90 % ist, werden durch Detektion der rückgestreuten Ionen durch einen elektrostatischen Energieanalysator praktisch nur Projektils nachgewiesen, die lediglich einen Stoß mit einem Oberflächenatom durchgeführt haben. Diese beiden Gründe führen dazu, daß mit ISS die Bestimmung der Elementzusammensetzung der äußersten Atomlage

eines Festkörpers möglich ist. Da die Neutralisationswahrscheinlichkeit für eine bestimmte Projektil-Targetkombination im allgemeinen nicht bekannt ist, kann ISS nicht als quantitative Meßmethode für die Oberflächenzusammensetzung beliebiger Systeme benutzt werden. Lediglich im Fall von Legierungen, bei deren Komponenten von einer sehr ähnlichen Neutralisationswahrscheinlichkeit ausgegangen werden kann, ist eine Quantifizierung möglich. Da die Energie des gestreuten Teilchens nur von der Masse des Stoßpartners abhängt, ist zwar eine Elementanalyse, aber keine chemische Analyse z.B. des Oxidationszustandes oder des Einflusses der umgebenden Atome auf den Stoßpartner möglich. Eine ausführliche Beschreibung der Methode wird z.B. in [Taglauer:1991] und [Niehus:1993] gegeben.

Der Beschuß eines Festkörpers mit Ionen führt neben der Streuung der Teilchen auch zu einem Herausschlagen von einzelnen Atomen oder Clustern aus der Oberfläche. Bei diesem Prozeß der Zerstäubung werden langsam Schichten des Festkörpers abgetragen und tiefere Schichten exponiert [Taglauer:1990]. Führt man gleichzeitig eine Analyse der freigelegten Schichten durch, kann ein Tiefenprofil über die Verteilung der einzelnen Elemente über die verschiedenen Schichten ermittelt werden. In dieser Arbeit wird der gleiche Ionenstrahl verwendet, um die Oberfläche zu analysieren und um die Schichten durch Zerstäubung abzutragen.

Wie schnell die Atome des Festkörpers abgetragen werden, wird durch die Zerstäubungsausbeute bestimmt. Sie gibt an, wieviele Teilchen der Oberfläche im Mittel durch ein einfallendes Projektil entfernt werden. Die Zerstäubungsausbeute zeigt eine deutliche Energieabhängigkeit. Sie steigt oberhalb einer Schwellenenergie, die im wesentlichen durch die Bindungsenergie eines Oberflächenatoms bestimmt wird, steil an und geht bei Energien zwischen 1000 und 2000 eV durch ein Maximum. Danach fällt sie wieder ab, da der Wirkungsquerschnitt für den Stoß mit höheren Energien abnimmt [Roth:1979]. Durch den unterschiedlichen Energieübertrag vom Projektil auf das Targetatom für verschiedene Massenverhältnisse sowie durch unterschiedliche Bindungsenergien der Atome in der Oberfläche ergibt sich eine präferentielle Zerstäubung einer Komponente in einem heterogenen System [Kelly:1980]. Dominiert der Effekt des Massenverhältnisses, wirkt sich die Masse der Targetatome bei leichten Projektilen (Helium) besonders deutlich aus [Taglauer:1980]. Für die in dieser Arbeit vorkommenden Materialien sind die Zerstäubungsausbeuten in Tabelle 6 zusammengefaßt. Die Daten für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sind experimentelle Werte aus [Eckstein:1993]. Die Werte für Rhodium

Tabelle 6: Abtragung von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  und Rhodium bei der Zerstäubung.  $\rho$  ist die Dichte des Materials,  $M$  das Molekulargewicht und  $a_O$  die durchschnittliche Atomdichte an der Oberfläche. Die Größe  $F$  ist diejenige Fluenz, die für die Abtragung einer Monolage Materials notwendig ist.  $T$  gibt die Dicke der Abtragung in Monolagen an, die von einer Fluenz von  $1 \cdot 10^{16}$  Ionen/cm<sup>2</sup> hervorgerufen wird ( $T = 1/F$ ).

Probe		$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$ (Anatas)		Rhodium
Projektil		He <sup>+</sup>	He <sup>+</sup>	Ar <sup>+</sup>	He <sup>+</sup>
Primärenergie		500 eV	500 eV	1000 eV	500 eV
$\rho$	[g/cm <sup>3</sup> ]	3.4	3.84		12.4
$M$	[g/Mol]	102	80		103
$a_O$	[10 <sup>14</sup> At./cm <sup>2</sup> ]	21.6	19.6		17.4
$Y$	[10 <sup>-2</sup> At./Ion.]	9.4	3.0	27.5	2.8
$F$	[10 <sup>16</sup> Ion./cm <sup>2</sup> ]	2.3	6.5	0.713	3.6
$T$	[ML]	0.44	0.15	1.4	0.28

sind [Matsunami:1980] entnommen. Für  $\text{TiO}_2$  sind in der Literatur keine Werte verfügbar. Die Daten werden mit Hilfe des Computerprogramms TRIDYN [Möller:1984, Möller:1988a, Möller:1988b] berechnet (siehe Abschnitt 5.5.1, Seite 145). Die Fluenz  $F$  zur Abtragung einer Monolage sowie die Dicke  $T$  der durch eine Fluenz von  $1 \cdot 10^{16}$  Ionen/cm<sup>2</sup> abgetragenen Schicht werden aus der Röntgengichte der Materialien und der sich daraus ergebenden durchschnittlichen Atomdichte an der Oberfläche  $a_O$  berechnet. Mit Hilfe dieser Daten ist es möglich, die Abtragsrate während der Zerstäubung der Proben abzuschätzen.

Bei der Beurteilung der Tiefenprofile müssen verschiedene, durch den Ionenstrahl induzierte Effekte berücksichtigt werden. Da für die Analyse und die Zerstäubung der gleiche Strahl verwendet wird, verursacht das gaußförmige Strahlprofil (siehe Abschnitt 4.1) eine Unschärfe in der Tiefenaufösung. Durch den Ionenstrahl wird bei der Zerstäubung ein Krater in der Probe gebildet, der an seinem Rand stets noch Atome exponiert, die aus höheren Lagen als der im Mittelpunkt des Kraters stammen. Dadurch erhält man im Signal einen kleinen Anteil aus höheren Lagen. Dieser Kratereffekt spielt jedoch bei oxidischen Katalysatorsystemen mit ihrer (verglichen mit Einkristallen) rauhen Oberfläche praktisch keine Rolle [Jezirowski:1983, Knözinger:1981, Rodrigo:1981]. Mit der Einschränkung, daß es sich bei den in dieser Arbeit untersuchten Proben um dünne Metallfilme auf einem oxidischen



Träger handelt, lassen sich diese Ergebnisse auch auf diese Systeme übertragen. Ein weiterer Effekt ist die bereits erwähnte präferentielle Zerstäubung. Dieser Effekt ist insbesondere bei der Zerstäubung von Oxiden zu beachten. Bedingt durch das Massenverhältnis wird Sauerstoff bevorzugt abgetragen und man erhält durch die Zerstäubung ein höheres Metall/Sauerstoffverhältnis, als es der wahren Stöchiometrie entspricht.

Durch den Beschuß mit Ionen kann eine Durchmischung der oberflächennahen Schichten eintreten. Dadurch kann es vorkommen, daß ein in einer dünnen Lage an der Oberfläche deponiertes Metall in tiefere Lagen transportiert und dort nachgewiesen wird. Man erhält so, ähnlich wie durch den Kratereffekt, eine unscharfe Tiefenverteilung. Eine letzte Möglichkeit der Verfälschung des Ergebnisses ist die Redeposition von bereits abgetragenen Material, was jedoch bei den angewandten niedrigen Gesamtfluenzen vernachlässigbar ist.

Bei den Untersuchungen in dieser Arbeit sind von den Ionenstrahlinduzierten Effekten nur der Kratereffekt sowie bei längeren Beschußzeiten die präferentielle Zerstäubung von Bedeutung. Im folgenden soll der Tiefenverlauf der Elementverhältnisse für verschiedene Probenmodelle ohne Berücksichtigung der Ionenstrahleffekte diskutiert werden. Für die untersuchten Modellkatalysatoren lassen sich vier typische Verteilungen der aktiven Komponente Rhodium auf bzw. im Trägeroxid annehmen. Die Modelle sind zusammen mit dem erwarteten Verlauf des Intensitätsverhältnisses von Adsorbat (=Rhodium) zu Substrat (=Oxid) in Bild 10 dargestellt.

Den einfachsten Fall stellt eine Rhodiumschicht von bis zu einer Monolage Dicke auf einem reinen Oxidfilm dar. Bild 10a zeigt dieses Beispiel. Das Adsorbatsignal nimmt in diesem Fall mit zunehmender Fluenz und damit Zerstäubung (oder, bei konstantem Ionenfluß, mit der Zeit) exponentiell ab. Gleichzeitig nimmt das Signal des Trägers, der durch die Adsorbatschicht abgeschattet wird, exponentiell zu [Taglauer:1980a]. Für das Verhältnis von Adsorbat- zu Substratsignal bedeutet dies eine sehr steile, mehr als exponentielle Abnahme mit der Fluenz. Für den Grenzfall der vollständigen Abtragung der Adsorbatschicht geht das Verhältnis gegen Null.

Die exponentielle Abnahme des Adsorbatsignals mit zunehmender Beschußfluenz kennzeichnet eine Schicht von einer Monolage oder weniger (Inseln mit einer maximalen Dicke einer Monolage) im ISS-Tiefenprofil (Gleichung 2). Bei einer halblogarithmischen Auftra-

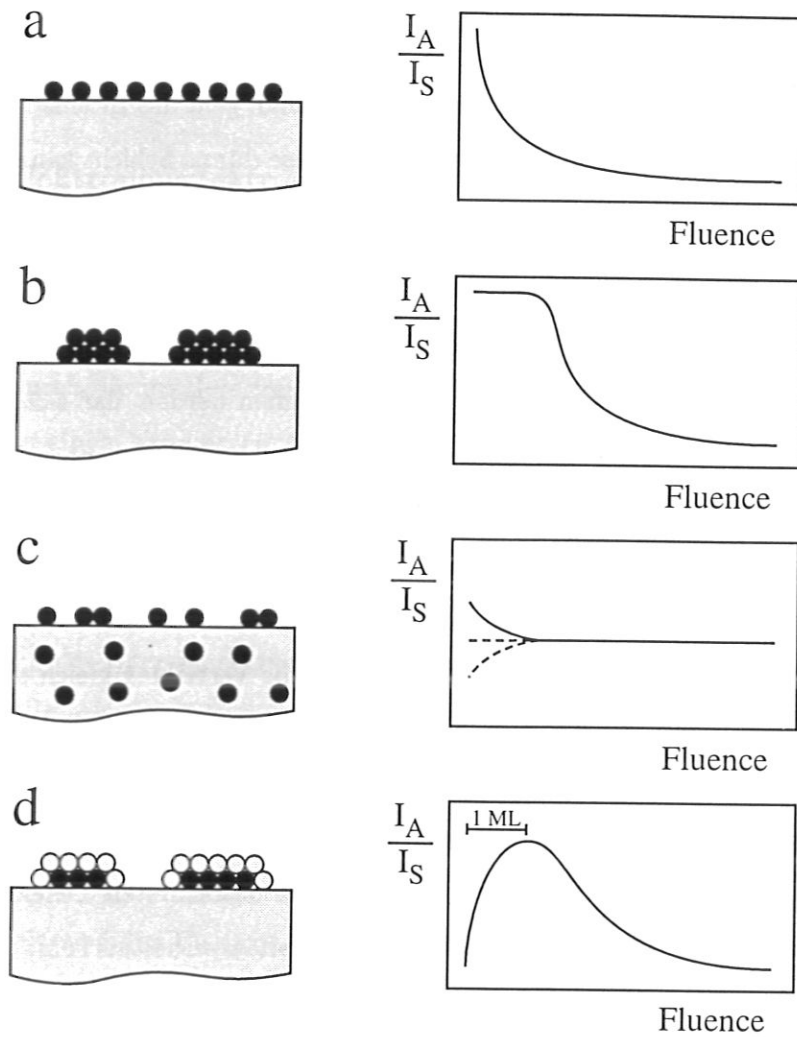


Abbildung 10: Verteilungen von Adsorbat (Rhodiummetall) auf einem Substrat (Oxidfilm) und dafür erwartete Verläufe der ISS-Tiefenprofile (Erläuterung siehe Text).

gung des Adsorbatsignals  $I_A$  gegenüber der Fluenz  $F$  ergibt sich für diesen Fall eine Gerade, deren Steigung den Desorptionsquerschnitt wiedergibt. Damit läßt sich bei dünnen Schichten die Dicke der Adsorbatschicht mit Hilfe der ISS-Tiefenprofile beurteilen.

$$I_A = I_A^0 e^{-\sigma_D F} \quad (2)$$

Mit Hilfe des Desorptionsquerschnitts  $\sigma_D$  kann über die Monolagenbedeckung  $N_{ML}$  die Zerstäubungsausbeute  $Y$  für diese Monoschicht berechnet werden (Gleichung 3).

$$Y = \sigma_D N_{ML} \quad (3)$$

Liegt das Adsorbat in einer mehrlagigen Schicht oder in Form von mehrlagigen Inseln (Bild 10b) vor, zeigt das Intensitätsverhältnis zu Beginn der Abtragung ein Plateau. Sowohl das

Adsorbat- als auch das Substratsignal bleiben konstant. Durch die Inseln wird ein fester Teil des Trägermaterials abgeschattet. Ab der Fluenz, bei der nur noch eine monoatomare Schicht oder monoatomare Inseln des Adsorbats vorhanden sind, geht das Intensitätsverhältnis in das von Bild 10a über. Die Zerstäubungsausbeute für diese dünne Schicht kann dann wieder über den Desorptionsquerschnitt  $\sigma_D$  berechnet werden.

Hat sich das anfänglich an der Oberfläche liegende Adsorbatmaterial, z.B. durch Diffusion nach Temperaturerhöhung, im Trägermaterial verteilt, erhält man das in Bild 10c dargestellte Modell. Zur Vereinfachung soll angenommen werden, daß sich das in den Träger diffundierte Adsorbatmaterial homogen über den betrachteten Tiefenbereich verteilt hat. In diesem Fall erhält man ab einer Fluenz, die der Abtragung einer Monolage entspricht, für diesen Tiefenbereich ein konstantes Intensitätsverhältnis. Der Verlauf im Bereich bis zu einer Monolage hängt davon ab, ob das Adsorbatmaterial noch leicht im Überschuß an der Oberfläche vorkommt (Abfall des Verhältnisses), ob die Verteilung gleich der im darunterliegenden Bereich ist (gleiches Verhältnis wie im folgenden Tiefenbereich), oder ob das Adsorbat an der Oberfläche abgereichert ist (Anstieg des Verhältnisses). Charakteristisch für diesen Fall ist jedoch ein mehr oder weniger konstantes Verhältnis über den betrachteten Tiefenbereich. Nimmt man statt der homogenen Verteilung im betrachteten Tiefenbereich zusätzlich einen Gradienten in der Verteilung an, sollte das Intensitätsverhältnis keinen konstanten Wert erreichen, sondern einen diesem Gradienten entsprechenden Verlauf aufweisen.

Schließlich soll noch der Fall der Einkapselung des Adsorbats durch Trägermaterial betrachtet werden (Bild 10d). Diese Möglichkeit entspricht dem in der Literatur diskutierten SMSI-Zustand eines Katalysators, bei dem die Metallkomponente von Trägermaterial in Folge einer Hochtemperaturreduktion bedeckt ist. Liegt die Dicke der Trägermaterialsicht auf dem Adsorbat im Bereich einer Monolage, erwartet man in diesem Fluenzbereich einen starken Anstieg des Intensitätsverhältnisses. Nach der Abtragung dieser Deckschicht wird das Adsorbatsignal maximal und damit auch das Intensitätsverhältnis. Für eine Adsorbatschicht mit der Dicke bis zu einer Monolage nimmt danach das Intensitätsverhältnis im gleichen Maß ab, wie es für den Fall einer dünnen Adsorbatschicht diskutiert wurde (Bild 10a).

Durch Zerstäubung und gleichzeitige ISS-Analyse der jeweils äußersten Atomlage ist eine Unterscheidung der unterschiedlichen Verteilungsmöglichkeiten der aktiven Metallkomponente bei getragenen Metallkatalysatoren möglich. Da die Analysemethode streng spezifisch

nur die äußerste Atomlage detektiert, können auch Metallschichten im Bereich einer Monolage und darunter untersucht werden.

### 3.2 Auger-Elektronenspektroskopie (AES)

Mit Hilfe der Auger-Elektronenspektroskopie läßt sich ebenfalls eine Information über die Elementverteilung an der Oberfläche gewinnen. Die Oberflächenempfindlichkeit der Methode wird bestimmt durch die mittlere freie Weglänge für Elektronen in der Probe, die bei dem Auger-Prozeß von einem angeregten Atom emittiert werden. Bild 11 zeigt schematisch, wie das angeregte Atom mit einem Loch in einem Rumpfniveau durch Emission eines Elektrons in einen doppelt ionisierten Endzustand übergeht. Die kinetische Energie dieses Augerelektrons wird durch die drei am Übergang beteiligten elektronischen Niveaus sowie durch die Austrittsarbeit  $\Phi_A$  des Energieanalysators bestimmt.

$$E_{KL_1L_{2,3}} = E_K - E_{L_1} - E'_{L_{2,3}} - \Phi_A. \quad (4)$$

Gleichung 4 gibt die Energie für den in Bild 11 dargestellten  $KL_1L_{2,3}$ -Übergang wieder. Für die Augerenergien im Bereich von wenigen 10 bis etwa 2000 eV beträgt die Austrittstiefe der zum Signal beitragenden Elektronen einige Å bis etwa 30 Å. Für Augerelektronen niedriger Energien kann eine Information aus den ersten Lagen des Festkörpers gewonnen werden, wogegen höherenergetische Elektronen Informationen aus einigen Lagen Tiefe zugänglich machen. Kennt man die Abschwächung der Augerelektronen in einem Material, kann aus einem geeichten oder mit Standards verglichenen Experiment bei bekannter Elementverteilung die Menge der zum Signal beitragenden Atomsorte bestimmt werden. AES ist also eine qualitative und quantitative Methode mit einer Informationstiefe von einigen Atomlagen.

Da die Energie der Augerelektronen nur durch die beteiligten Niveaus des angeregten Atoms bestimmt wird und sich diese Niveaus für alle Elemente unterscheiden, ist eine Elementanalyse der Oberfläche möglich. Zusätzlich wird die Lage der Energieniveaus durch den chemischen Zustand des Elements bestimmt. Neben der Elementinformation können also auch Aussagen über den chemischen Bindungszustand des am Übergang beteiligten Atoms getroffen werden. Anders als etwa bei der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS, s. Abschnitt 3.3), erschwert die Teilnahme von drei Atomniveaus am Augerprozeß die Vorhersage der chemischen Verschiebung.

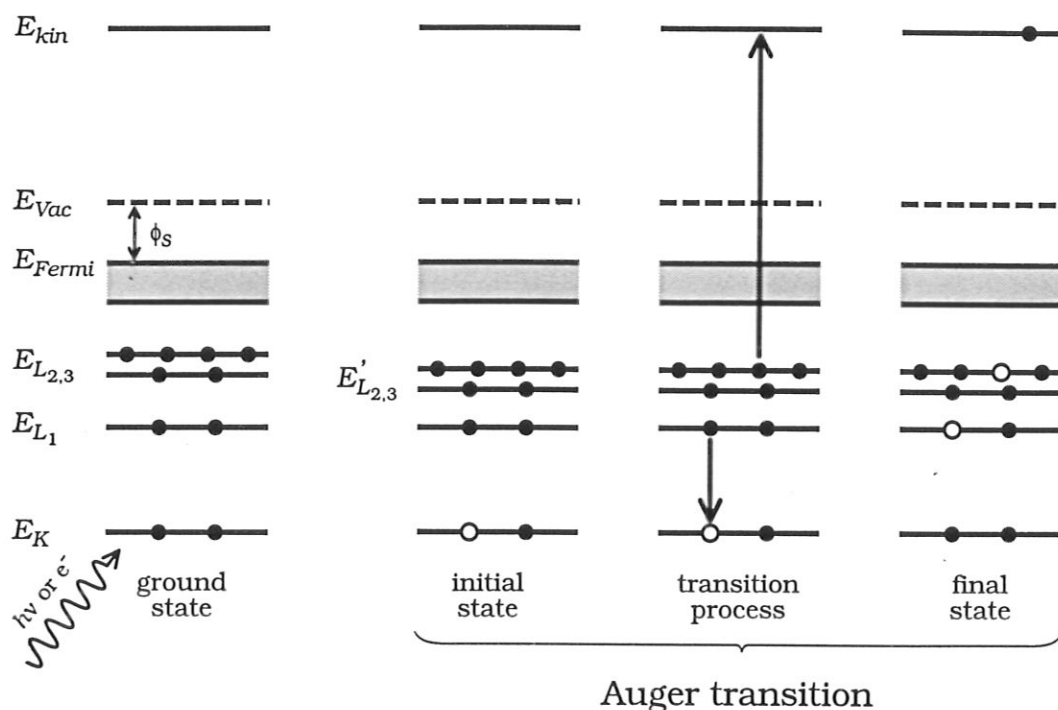


Abbildung 11: Schematische Darstellung des Augerprozesses in einem Festkörper.

Die Augerelektronen sind nur eine Komponente der von einem Festkörper nach Anregung emittierten Elektronen. Insbesondere bei der Anregung des Augerprozesses durch Elektronenbeschuss tragen sie nur als ein sehr kleines Signal auf einem sehr intensiven Untergrund von Sekundärelektronen und inelastisch oder elastisch gestreuten Elektronen bei. Besonders bei der Elementanalyse ist es deshalb günstig, Anregung oder Analyse zu modulieren und die Augerelektronen phasenempfindlich mit Hilfe der Lock-in-Technik nachzuweisen. Im Spektrum erhält man dann die erste Ableitung des Augerelektronensignals. In diesen Spektren ist es in der Literatur üblich, die Energie des hochenergetischen Wendepunktes als die Energie eines Signals anzugeben. Als Intensität für quantitative Auswertungen wird die Amplitude von Maximum zu Minimum des abgeleiteten Signals verwendet. Bei den Untersuchungen mit elektronenangeregter AES muß beachtet werden, daß der Elektronenstrahl zu Veränderungen in der Probe führen kann. Insbesondere haben Knotek und Feibelman gezeigt, daß voll oxidierte d-Band-Metalle (Ti, V, W) unter Elektronenbeschuss Desorption von Sauerstoff ( $O^+$ ) zeigen [Knotek:1978, Feibelman:1978, Knotek:1979]. Eine ausführliche Beschreibung der Methode findet sich in [Briggs:1990, Ertl:1985, Linsmeier:1994].

In dieser Arbeit wird AES dazu benutzt, die Modellkatalysatoren mit einer weiteren, in der gleichen Vakuumapparatur zur Verfügung stehenden Methode zu charakterisieren.

Da aus der Literatur bekannt ist, daß sich die Titansignale für verschiedene Titanoxide ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}$ ) in ihrer Energie unterscheiden [Madden:1981], sollen die Modellkatalysatoren vor und nach Überführung in einen SMSI-Zustand bezüglich ihres chemischen Zustands untersucht werden. Allerdings kann eine Linienformanalyse, wie sie für solche Untersuchungen wünschenswert ist (z.B. [Göpel:1984]), aufgrund der zu geringen Energieauflösung des verwendeten Zylinderspiegelanalysators nicht durchgeführt werden. Versuche zur Entfaltung der experimentellen Spektren mit der Spektrometerfunktion, die durch Messung des elastischen Rückstreusignals bei der Energie der Titanlinien gewonnen wurde, haben kein befriedigendes Ergebnis gebracht.

### 3.3 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie wertet die Information aus, die das durch Photonenbeschuß aus einem Rumpfniveau freigesetzte Photoelektron über das System liefert. Seine Energie  $E_{kin}$  ist bestimmt durch die Differenz zwischen der Energie der Primärphotonen  $h\nu$  und der Bindungsenergie  $E_b$  des Elektrons im Rumpfniveau sowie durch die Austrittsarbeit  $\Phi_A$  des Spektrometers.

$$E_{kin} = h\nu - E_b - \Phi_A \quad (5)$$

Da die Bindungsenergien für verschiedene Elemente unterschiedlich sind, erhält man wie bei AES eine elementspezifische Information. Diese Eigenschaft begründet auch den zweiten Namen der Methode: ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis) [Siegbahn:1967]. Durch die Anregung mit Photonen ist der Signaluntergrund sehr niedrig und eine Detektion des Elektronensignals ist direkt möglich. Da als Relaxationsprozeß für das angeregte Atom neben dem Fluoreszenzprozeß auch der Augerprozeß stattfindet, werden in einem Photoelektronenspektrum immer auch die Augersignale detektiert. Da ihre Energie unabhängig von der Anregungsenergie ist, können sie durch Verwendung einer anderen Primärenergie von den XPS-Signalen unterschieden werden.

Die Energien der Photoelektronen liegen in den durchgeführten Experimenten im Bereich einiger Hundert eV und somit gilt für XPS die gleiche Oberflächenempfindlichkeit wie für AES. Die Eindringtiefe der Primärstrahlung ist wesentlich größer. In tieferen Schichten erzeugte Photoelektronen können aber aufgrund der geringen freien Weglängen in Festkörpern die Probe nicht verlassen und tragen somit zum Signal nicht bei.

Wie AES liefert auch XPS nicht nur Informationen über die elementare Zusammensetzung der oberflächennahen Schichten, sondern auch über den chemischen Bindungszustand und damit über die chemische Umgebung des angeregten Atoms. Da, im Gegensatz zu AES, nur ein Atomniveau am Ionisationsprozeß beteiligt ist, ist der Zusammenhang zwischen Veränderung des chemischen Zustands und der Änderung der Photoelektronenenergie direkter. So gilt als Faustregel, daß sich die Änderung der Oxidationsstufe eines Elements um 1 in einer Änderung der Bindungsenergie um 1 eV ausdrückt. Um solche Energieverschiebungen der Signale detektieren zu können, ist ein genügend gut auflösender Energieanalysator notwendig. In dieser Arbeit wird ein elektrostatischer Halbkugelanalysator verwendet. Über die Integrale der Signale ist in gleicher Weise wie bei AES eine Quantifizierung möglich.

Die Photoelektronensignale spalten bei Übergängen aus Schalen mit Nebenquantenzahlen größer als Null in Dubletts mit charakteristischem Intensitätsverhältnis auf. Weitere Signale kommen durch den Einfluß des Endzustands bei einem Übergang zustande. Diese shake up- und shake off-Signale entstehen durch zusätzliche elektronische Anregungen und liefern Intensitäten bei höheren Bindungsenergien. Beim shake off-Prozeß werden schwach gebundene Elektronen aus dem Valenzband freigesetzt. Da diese freien Elektronen jeden beliebigen Energiebetrag in Form von kinetischer Energie besitzen können, führt der shake off-Prozeß nicht zu diskreten Peaks im Spektrum. Vielmehr tritt zusätzliche Intensität in Form einer Schulter an der Seite höherer Bindungsenergie des Photoelektronensignals auf. Der shake up-Prozeß hingegen ist Ursache für zusätzliche Peaks im Spektrum, die gegenüber dem Hauptsignal um einen bestimmten Energiebetrag zu höheren Bindungsenergien (und damit niedrigeren kinetischen Energien) verschoben sind. Bei diesem Vorgang wird neben dem Photoelektron ein weiteres Elektron im Atom angeregt, das jedoch nicht emittiert wird, sondern ein höheres Niveau besetzt. Der dafür notwendige diskrete Energiebetrag ist die Differenz zwischen Photoelektronen- und shake up-Signal im Spektrum. Dieser Anregungsprozeß tritt insbesondere bei Verbindungen mit leeren oder einfach besetzten 3d-Orbitalen auf. Aus diesem Grund sind sie bei den untersuchten  $\text{TiO}_2$ -Proben zu erwarten [Sen:1976].

Durch die hohe Empfindlichkeit der Methode zum Nachweis verschiedener Oxidationsstufen eines Elements soll XPS in dieser Arbeit dazu benutzt werden, um die in der Literatur erwähnte Reduktion von Trägermaterial beim Eintreten des SMSI-Zustands zu untersuchen. Eine Abschätzung der Empfindlichkeit der Analyse für reduziertes  $\text{Ti}^{4+}$  (also  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{2+}$ ,



usw.) soll durch den Beschuß von  $\text{TiO}_2$ -Filmen mit  $\text{Ar}^+$ -Ionen erfolgen. Bei diesem Beschuß entstehen Punktdefekte, die zur Bildung von  $\text{Ti}^{3+}$ -Ionen führen [Göpel:1984]. Durch den Vergleich des Ti/Rh-Verhältnisses vor und nach der Hochtemperaturreduktion sollte eine Aussage über eine Einkapselung und damit über die Abschwächung des Rhodiumsignals durch eine darüberliegende Oxidschicht möglich sein. Aufgrund der experimentellen Anordnung ist eine quantitative Aussage über die Stöchiometrie des Oxids nicht möglich, da die detektierte Fläche größer als die Probenfläche ist und somit stets Sauerstoff von der Oberfläche des Probenhalters zum Signal beiträgt.

### 3.4 Thermische Desorptionsspektroskopie (TDS)

Bei der thermischen Desorptionsspektroskopie (TDS) wird ein auf einer Oberfläche physisorbiertes oder chemisorbiertes Adsorbat durch Zuführung von Wärme desorbiert. Die freigesetzten Adsorbatmoleküle werden üblicherweise entweder über die Druckerhöhung im System oder massenspezifisch nachgewiesen. Beschreibt man die Kinetik für diese Desorptionsreaktion in Form einer Arrheniusgleichung, entspricht die darin enthaltene Aktivierungsenergie der Desorptionsenergie plus der Aktivierungsenergie für die Adsorption. Für die nichtaktivierte Adsorption entspricht diese Energie der Bindungsenergie des Adsorbats an das Substrat. Experimentell sind die erforderlichen Größen zur Bestimmung der Bindungsenergie entweder über isotherme Desorption bei verschiedenen Temperaturen oder durch Desorption bei steigender Substrattemperatur (temperaturprogrammierte Desorption, TPD) zugänglich. Eine ausführliche Behandlung der Methode findet sich z.B. in [King:1975, Menzel:1975, Redhead:1962].

Die Fragestellung, die in dieser Arbeit mit TDS bearbeitet werden soll, beschränkt sich auf die Charakterisierung des SMSI-Zustandes durch CO-Desorption von den Modellkatalysatoren. Eine Einkapselung der Rhodiumschicht durch Trägermaterial sollte zu einer reduzierten CO-Chemisorptionsfähigkeit der Systeme führen. Möglicherweise wird durch Veränderungen an der Oberfläche der Modellkatalysatoren der Charakter der CO-Adsorptionsplätze verändert, was wiederum zu einer veränderten Bindungsenergie für CO führen kann. Neben den oberflächenphysikalischen Methoden ISS und AES wird mit TDS eine Methode in der gleichen Apparatur aufgebaut, mit der die für das katalytische Verhalten verantwortlichen Veränderungen der Adsorptionseigenschaften für CO beobachtet werden können.

## 4 Apparatives und Experimentelles

### 4.1 ISS-, AES- und TDS-Messungen

Die Messungen mit Hilfe der Ionenstreuung, der elektronenangeregten Augerelektronenspektroskopie sowie die Thermodesorptionsmessungen werden in der UHV-Kammer Desperado durchgeführt, die schematisch in Bild 12 dargestellt ist. Die Kammer besteht aus vier Teilsystemen, die voneinander durch Schieber und Ventile abgetrennt werden können. Jeder Teil verfügt über ein eigenes Pumpsystem.

Die Hauptkammer mit einem Volumen von etwa 200 l sowie die Schleusenkammer (etwa 40 l) werden jeweils über eine Drehschieberpumpe, eine Turbomolekularpumpe und eine Titansublimationspumpe versorgt. Zum partiellen Ausheizen der Hauptkammer steht ein IR-Strahler zur Verfügung. Nach vollständigem Ausheizen der kompletten Apparatur und unter Kühlung der Titanpumpe mit flüssigem Stickstoff ist in der Hauptkammer ein Basisdruck von  $1-2 \cdot 10^{-11}$  hPa routinemäßig zu erreichen. Die Druckmessung erfolgt mit einem Bayard-Alpert-Ionisationsmanometer mit digitaler Anzeige und automatischer Bereichsumschaltung. Die Röntngengrenze der Meßröhre liegt ohne Modulator bei  $1 \cdot 10^{-12}$  hPa. Der Probenhalter hängt im Rezipienten an einem in der Geräteachse angebrachten Manipulator, der eine Verschiebung in x-, y- und z-Richtung erlaubt. Darüber hinaus ist eine Drehung um den Winkel  $\psi$  möglich, der über einen Winkeldekodierer digital angezeigt wird. Ebenfalls am Manipulator drehbar angebracht ist ein Faraday-Becher. Seine Öffnung weist einen Durchmesser von 0.5 mm auf und dient zur Messung der Ströme der Ionen- und Elektronenstrahlen. Darüber hinaus dient er als Bezugspunkt für die Probenpositionen.

Die Schleusenkammer wird mit einem metallgedichteten Schieber vom Rezipienten abgeteilt. Die Probenhalter, die fünf Proben aufnehmen können, werden über einen Außenflansch auf den Transportschieber gesetzt. Dieser Schieber wird über einen Zahnradantrieb von Hand in den Rezipienten gebracht, wo der Probenteller in den Manipulator einrastet. Dabei werden die elektrischen Masse- und die Blendenkontakte sowie die Kontakte für die an einzelnen Positionen angebrachten Thermoelemente (NiCr/Ni) geschlossen. In der Schleusenkammer befinden sich zwei Parkpositionen für Probenhalter, sodaß maximal zehn Proben in der Apparatur ohne Belüften und Öffnen der Schleusenkammer zur Verfügung stehen. Der Druck

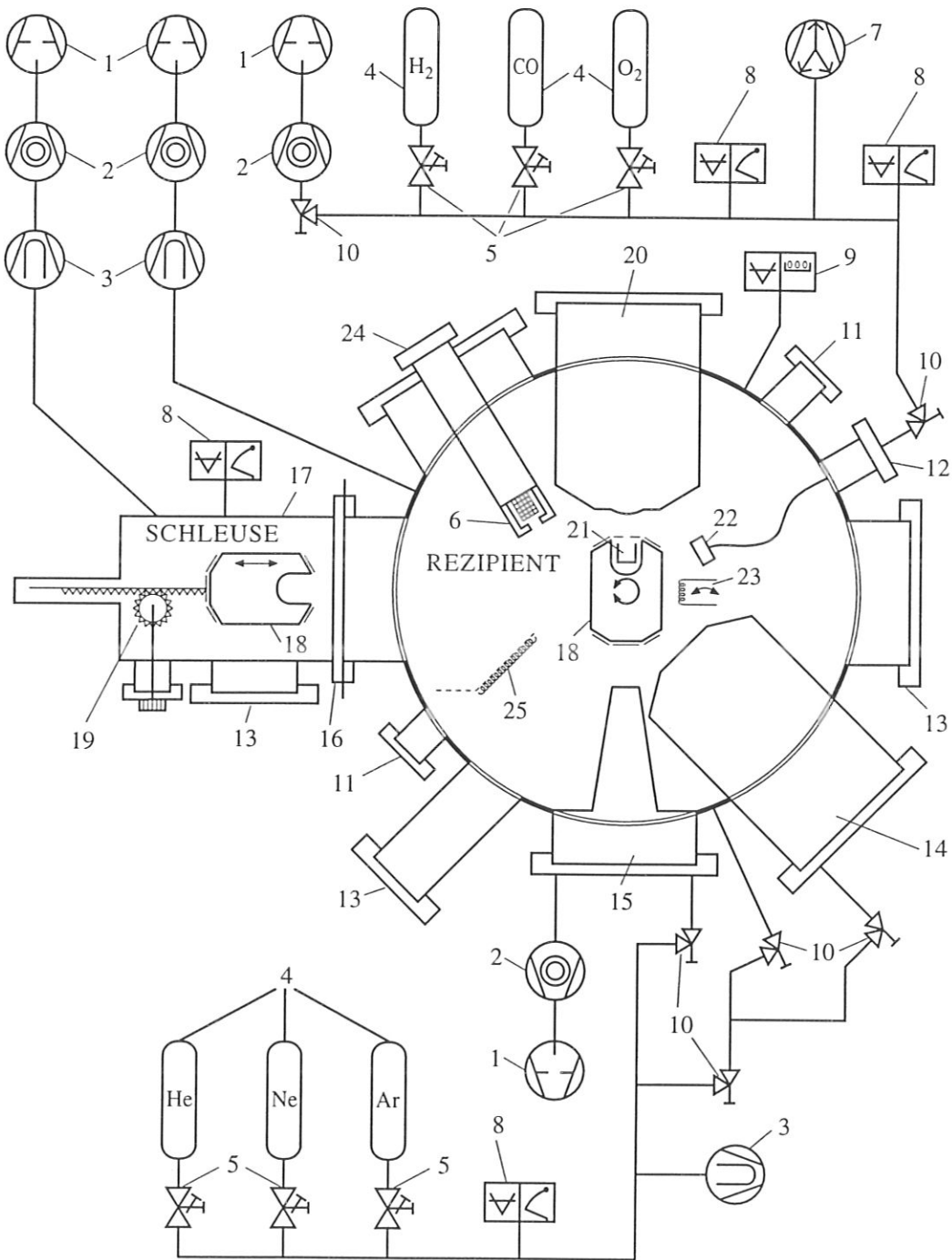


Abbildung 12: Aufbau des Vakuumsystems der Apparatur DESPERADO.

- |  |  |
|--|--|
| 1 Drehschiebervakuumpumpe                    | 14 Ionenquelle 3M mit Analysator                           |
| 2 Turbomolekularpumpe                        | 15 Ionenquelle JUSO  |
| 3 Titansublimationspumpe                     | 16 Flansch mit Absperrschieber                             |
| 4 Gasflasche                                 | 17 Transfersystem für Probenhalter mit zwei Parkpositionen |
| 5 Dosierventil für Gaseinlaß                 | 18 Probenhalter für fünf Proben                            |
| 6 Quarzglaskappe                             | 19 Zahnradantrieb für Probentransfer                       |
| 7 Ionenzerstäuberpumpe                       | 20 Elektronenquelle mit Analysator für AES                 |
| 8 Ionisationsmanometer mit analoger Anzeige  | 21 Faraday-Becher zur Strommessung                         |
| 9 Ionisationsmanometer mit digitaler Anzeige | 22 Gaseinlaß über Kapillarsystem                           |
| 10 Eckventil mit manuellem Antrieb           | 23 Probenheizung, hochfahrbar                              |
| 11 Blindflansch                              | 24 Quadrupol-Massenspektrometer                            |
| 12 Flansch mit Gaseinlaß                     | 25 IR-Heizung für Hauptkammer                              |
| 13 Fensterflansch                            |  |

in der Schleusenkammer beträgt (ohne Kühlen der Titanpumpe) etwa  $1 \cdot 10^{-7}$  hPa.

Die beiden anderen Teilsysteme der Apparatur dienen zur Gasversorgung der Ionenquellen sowie der Gasdusche. Die Ionenquellen 3M (bei den Experimenten für diese Arbeit verwendet) sowie JUSO können über das Zuleitungssystem mit Helium, Neon und Argon (Reinheit jeweils 99.999 %) versorgt werden. Über Feindosierventile wird das Gasangebot geregelt. Zwischen Gasflaschen und Ionenquellen liegt eine gekühlte Titansublimationspumpe, die selektiv Verunreinigungen abpumpt und die Edelgase passieren läßt. Das Zuleitungssystem ist über verschiedene Ventile mit den Ionenquellen und der Hauptkammer verbunden. Die Ionenquelle JUSO weist einen hohen Leitungsquerschnitt auf und wird über eine Drehschieber- und eine Turbomolekularpumpe differentiell gepumpt. Der Druck in der Gaszuleitung wird über ein Ionisationsmanometer gemessen und beträgt leer etwa  $10^{-8}$  hPa, bei Gaseinlaß etwa  $1 \cdot 10^{-5}$  hPa. Dabei liegt der Druck im Rezipienten bei  $7 \cdot 10^{-7}$  hPa.

Über das zweite Gaszuleitungssystem können die Proben über eine Gasdusche (Glaskapillarenbündel) mit Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Sauerstoff behandelt werden. Die Reinheit der Gase beträgt ebenfalls 99.999 %, die Menge wird über Feindosierventile geregelt. Dieses System wird über eine Turbomolekularpumpe sowie eine Ionenzerstäuberpumpe gepumpt, die während der Gasbehandlung abgeschaltet werden. Der Druck in der Zuleitung kann über eine Bayard-Alpert- sowie eine Hochdruckmeßröhre gemessen werden und beträgt ohne Gaszufuhr  $5 \cdot 10^{-8}$  hPa, bei Gaszuleitung bis  $1 \cdot 10^{-2}$  hPa. Bei den Behandlungen der Proben vor der Gasdusche wird in der Zuleitung ein Druck von  $9 \cdot 10^{-3}$  hPa, gemessen mit der Hochdruckröhre, eingestellt. Der Druck im Rezipienten steigt dabei, abhängig von der Gasart, bei Wasserstoff auf  $1 \cdot 10^{-6}$  hPa, bei Sauerstoff auf  $3.5 \cdot 10^{-8}$  hPa an. Zur Gasdosierung werden die Proben mit Hilfe des XYZ-Manipulators optimal vor die Gasdusche positioniert. Direkt an der Probe wird der Druck größenordnungsmäßig zu  $10^{-4}$  hPa abgeschätzt [Mehl:1988].

Die Heizung der Proben erfolgt durch Elektronenstoß. Dazu können von der Probenrückseite fest installierte Heizfilamente nahe an die Proben gefahren werden. Heizfilamente befinden sich an den Positionen der Gasdusche, des AES- und ISS-Spektrometers (3M) sowie vor dem Quadrupolmassenspektrometer. Die von den glühenden Wolframfilamenten emittierten Elektronen werden durch eine Hochspannung von  $-0.8$ – $-2$  keV zwischen Filament und Probe beschleunigt. Die Probe liegt auf Masse, um die Temperaturmessung mit Hilfe eines an der Probenoberseite angepunkteten Thermoelements (NiCr/Ni) zu ermöglichen. Die

Heizfilamente sind mit einer, ebenfalls auf Filamentspannung liegenden, Abschirmung versehen, um möglichst wenig Elektronen an die geerdeten Apparaturteile zu emittieren. Zwischen Filament und Probe befindet sich an der Unterseite des Probenhalters eine Lochblende mit einem Durchmesser von 6 mm, die während der Heizung auf  $-1$  kV gegenüber Masse gelegt wird. Zusammen mit der Feinjustierung des Heizstromes für das Filament (2.5–3.5 A) lassen sich die emittierten Elektronen gut auf die Probe fokussieren und damit eine zu große Aufheizung des Probenhalters vermeiden.

Die Probertemperatur kann an verschiedenen Positionen auf dem Probenhalter mit Thermoelementen gemessen werden. Verwendet werden NiCr/Ni-Thermopaare mit einem Drahtdurchmesser von 0.2 mm. Das Thermoelement wird durch Punktschweißen hergestellt und auf der Probenoberfläche, etwas unterhalb der Mitte, angepunktet. Nach Vorversuchen und Vergleichen mit einem optischen Pyrometer hat sich herausgestellt, daß eine andere Kontaktmöglichkeit (anklemmen, andrücken etc.) aufgrund des zu schlechten thermischen Kontakts nicht möglich ist. Die Probenbleche werden auf dem Halter so befestigt, daß sie nur mit dem von der anodischen Oxidation stammenden Anklemmstück an der unteren Seite durch Molybdänklammern gehalten werden. Dieses Anklemmstück ist durch eine Nut vom Rest der Probe abgetrennt. Der obere Probenteil liegt nicht an dem Probenhalter an. Durch die eingefräste Nut ist der Wärmeausgleich zwischen Probenfläche und angeklebtem Halte teil schlecht, wodurch der Wärmeverlust begrenzt wird. Die elektrischen Verbindungen der Thermoelemente mit dem Meß- und Steuergerät werden über Kontakte zwischen Probenhalter und Manipulator, über Thermoelementdurchführungen und Spezialstecker an Thermoelementkabel hergestellt. Der gesamte Kontaktweg zwischen Probe und Regelgerät wird mit NiCr/Ni-Thermoelementlegierungen hergestellt. Auf diese Weise werden zusätzliche Thermospannungen an Kontakten aus anderen Metallen, die zur Verfälschung des Meßergebnisses führen, vermieden.

Die Messung und Regelung der Temperatur erfolgen mit einem selbstgebauten Gerät, dessen Kernstück ein kommerzielles Regelgerät (Eurotherm 815S) mit Thyristorleistungsstufe (Eurotherm 425) bilden. Der Regler kann durch eingebaute Algorithmen die Charakteristik des Regelkreises ermitteln und die Regelparameter optimieren. Die Steuerung wird dazu verwendet, um die für TDS erforderlichen linearen Aufheizrampen zu fahren sowie die für die Probenbehandlungen notwendigen Temperaturen einzustellen. Über eine serielle Schnittstelle

ist eine Steuerung des Reglers sowie eine Erfassung der Temperaturwerte über den Meßrechner möglich.

Die TDS-Spektren werden mit einem Quadrupolmassenspektrometer (UTI 100 C) aufgenommen, das auch zur Restgasanalyse dient. Um bei der Thermodesorption bevorzugt die von der Probe desorbierenden Teilchen zu messen, wird das Gittersystem des Massenspektrometers mit einer Quarzglaskappe abgedeckt. Die Vorderseite ist der Neigung der Proben auf dem Halter angepaßt und trägt in der Mitte eine runde Öffnung mit 10 mm Durchmesser. Quarz eignet sich als Material besonders, da es Moleküle aus dem Restgas nur sehr gering adsorbiert. Das Quadrupolmassenspektrometer (QMS) ist so eingebaut, daß die Vorderseite des Quarzzyinders bis auf wenige Millimeter an die Probe heranreicht. Zur Steuerung des QMS und zur Datenaufnahme mittels des Meßrechners wurde eine Schnittstelle gebaut. Die TDS-Messungen wurden von S. Labich im Rahmen seiner Diplomarbeit durchgeführt [Labich:1993].

Das ISS-Spektrometer (3M, Modell 515) besteht aus einer Ionenkanone, die in der Zylinderachse eines  $137^\circ$  Zylinderspiegelanalysators (CMA) montiert ist. Eine schematische Zeichnung findet sich in Bild 13. Die Edelgasatome werden durch Elektronenstoß ionisiert, aus der Ionisationskammer abgesaugt und durch ein elektrostatisches Linsensystem zu einem Strahl fokussiert. Die Möglichkeit zur Rasterung des Ionenstrahls und zur Detektion eines Fensters aus dem Rasterbereich werden im Rahmen dieser Arbeit nicht benutzt. Die Primärenergie kann zwischen wenigen 10 eV und 5 keV variiert werden. Die Ionenkanone arbeitet bis zu einem Druck von  $10^{-4}$  hPa. Es stehen drei verschiedene Strahlquerschnitte zur Verfügung, in dieser Arbeit wurde nur der kleinste Querschnitt verwendet. In Abb. 14 sind zwei typische Strahlprofile angegeben, die mit Helium bei einer Primärenergie von 500 eV und Argon bei einer Energie von 1000 eV aufgenommen wurden. Der Druck im Rezipienten betrug  $7 \cdot 10^{-7}$  hPa. Die gestreuten Ionen werden mit einem Channeltron (Spannung 3.6 kV) nachgewiesen und die Pulse nach elektronischer Aufbereitung gezählt.

Die Steuerung der Messung und die Datenaufnahme erfolgen mit einem selbstgeschriebenen Pascal-Programm. Als Schnittstelle zwischen dem PC und den Instrumenten dienen ein kommerzielles (PCI, Burr-Brown) sowie ein in der Abteilung gebautes System (erweitertes DAC-System von IBM). Typische Parameter für eine ISS-Messung sind: 0.3 s Integrationszeit pro Datenpunkt, 100–200 Punkte pro Spektrum, Probenstrom um 3 nA ( $\text{He}^+$  bei 500 eV),

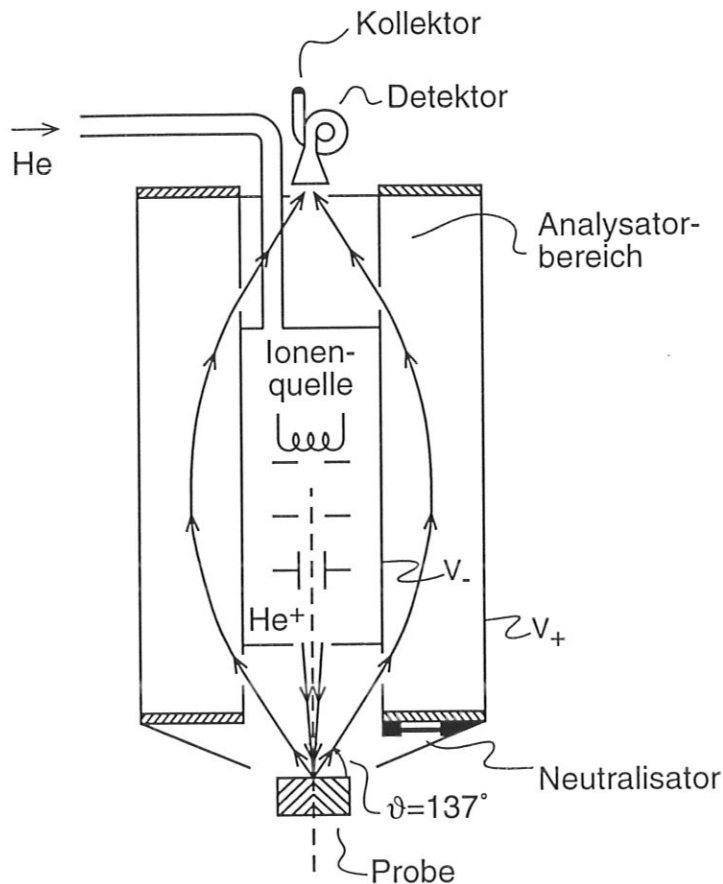


Abbildung 13: Schematische Darstellung der ISS-Ionenquelle 3M Modell 515 und des 137° CMA. Der Neutralisator dient zum Fluten von isolierenden Proben mit Elektronen und wird in dieser Arbeit nicht verwendet.

Basisdruck im Bereich  $10^{-11}$  hPa, Heliumhintergrunddruck  $7 \cdot 10^{-7}$  hPa. Die Auswertung der Spektren erfolgt durch Anfitzen von gaußförmigen Funktionen an die Signale. Dabei wird eine Gerade als Untergrund berücksichtigt. Freie Fitparameter sind die Parameter der Untergrundgeraden sowie Lage, Breite und Höhe der Gaußfunktion. Zur Auswertung werden die Intensitäten auf den Probenstrom während der Messung normiert. Der Strom wird jeweils vor und nach der Aufnahme eines Spektrums gemessen und gemittelt.

Das Spektrometer für die Augerelektronenspektroskopie (Varian, Modell 981) ist analog dem ISS-Spektrometer aufgebaut. Die Elektronenquelle (0-10 keV) sitzt koaxial in einem CMA. Bei der verwendeten Primärenergie von 3 keV beträgt der Strahldurchmesser  $< 0.5$  mm. Der Elektronenstrahl kann über einen größeren Bereich gerastert werden. Durch ortsaufgelöste Verstärkung des Probenstroms kann auf einem Videobildschirm ein Bild der Probe angezeigt werden. Damit ist eine genaue Positionierung des Beschußflecks für AES



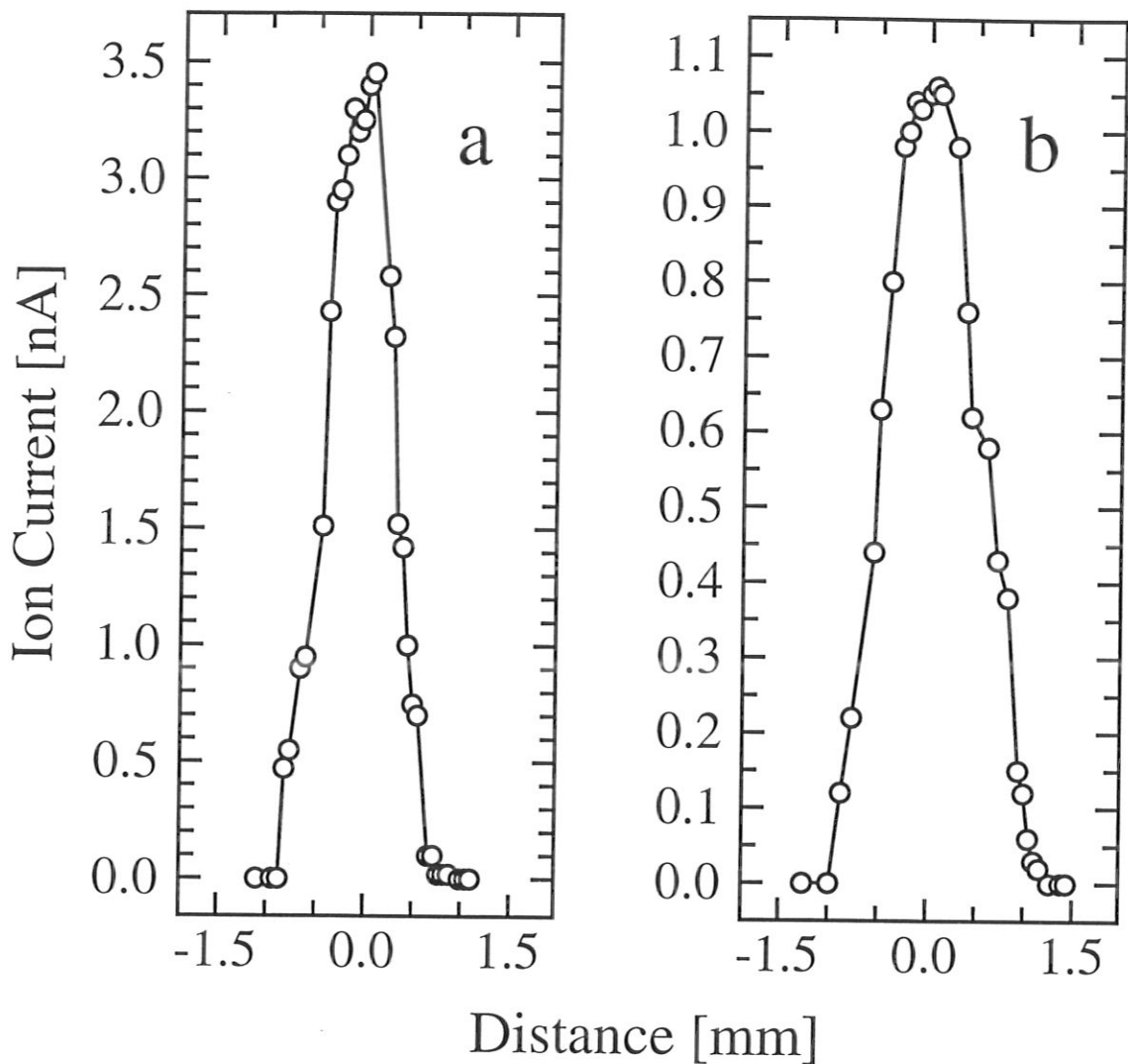


Abbildung 14: Strahlprofile der Ionenstrahlen der 3M-Ionenquelle (small) für He<sup>+</sup> bei 500 eV (a) und Ar<sup>+</sup> bei 1000 eV (b).

möglich. Die im Analysator vor dem Detektor angebrachte Blende wird in Mittelstellung verwendet. Eine Optimierung der Elektronenquelle erfolgt anhand des elastischen Rückstreuungssignals der Elektronen an einer metallischen Probe. Mit diesem Signal wird auch die Phase des Lock-in-Verstärkers optimiert und für alle Messungen beibehalten. Der Nachweis der Augerelektronen erfolgt mit einem Channeltron, das bei einer Spannung von 2.4 kV betrieben wird. Die Spektren werden in der ersten Ableitung mit einem Lock-in-Verstärker (PAR 5209) aufgenommen. Die Analysatorspannung wird mit variabler Amplitude moduliert und das Signal phasenempfindlich verstärkt.

Zur Steuerung des Spektrometers mit Hilfe des Meßrechners wurden einige kleinere Um-

bauten an einzelnen Geräten vorgenommen. Steuerung und Datenaufnahme sowie die Datenauswertung erfolgen mit einem selbstgeschriebenen Pascal-Programm.

Die AES-Messungen werden, wenn nicht anders angegeben, mit folgenden Parametern aufgenommen: Primärenergie 3 keV, Phasenwinkel  $30^\circ$ , Modulationsfrequenz 17 kHz, Bandpaßfilter bei der Modulationsfrequenz, Netzfilter bei 50 und 100 Hz, Emissionsstrom der Elektronenquelle  $50 \mu\text{A}$ , Probenstrom um  $1.5 \mu\text{A}$ , Integrationszeit pro Datenpunkt 0.3 bzw. 1 s, Schrittweite 0.5 eV pro Datenpunkt.

## 4.2 XPS-Messungen

Die XPS-Untersuchungen nach Probenbehandlungen bei Normaldruck werden in einer UHV-Anlage (VSW) durchgeführt, die die Möglichkeit zum Probentransfer in einen Präparationssofen bietet. Das XPS-Spektrometer besteht aus einem 285 mm-Halbkugelanalysator mit einem Einkanal-Channeltron-Detektor. Der Analysator wird mit konstanter Transmissionsenergie betrieben (22 eV, bei Übersichtsspektren 44 eV). Als Röntgenquelle dient eine Zwillingsanode (Mg, Al) ohne Monochromator. In dieser Arbeit wird die Mg-Quelle (Mg  $K\alpha$ : 1253.6 eV) verwendet und mit einer Leistung von 180 W (12 kV, 15 mA) betrieben. Die Schrittweite pro Datenpunkt beträgt 0.06 eV, in den Übersichtsspektren 0.5 eV. Pro Datenpunkt wird 0.2 s lang gemessen (Übersichtsspektren: 0.5 s). Die Spektren werden unterschiedlich oft (3–50 $\times$ ) akkumuliert, um das Signal/Rausch-Verhältnis zu verbessern. Zur Energieeichung wird das C 1s-Signals herangezogen, das jeweils zu Beginn und am Ende einer Meßreihe aufgenommen wird. Der Kohlenstoff findet sich als Verunreinigung auf allen Proben und stammt aus Kohlenwasserstoffkomponenten, adsorbiertem CO oder (besonders auf  $\text{TiO}_2$ )  $\text{CO}_2$ . Die Korrektur der gemessenen Bindungsenergien erfolgt bezüglich des in verschiedenen Experimenten erhaltenen Werts von 285.0 eV für dieses Signal [Johansson:1973, Lindberg:1970, Malmsten:1971].

Die XPS-Spektren werden mit einem kommerziellen Programm (VSW) ausgewertet. Die durch die nicht monochromatische Anregungsstrahlung entstehenden Satelliten werden aus den Signalen berechnet und abgezogen. Der Untergrund wird, je nach Bereich im Spektrum, linear, integral oder unter Berücksichtigung von inelastischen Streuteilen nach Shirley [Shirley:1972] abgezogen. Zur Bestimmung von reduzierten Titanspezies werden die Ti  $2p_{3/2}$ -

und  $2p_{1/2}$ -Signale mit Gauß/Lorentzfunktionen gefittet. Kriterium für die Güte des Fits ist die Reproduktion der experimentellen Datenpunkte durch die Fitfunktion. Das theoretische Flächenverhältnis der durch Spin-Bahn-Kopplung aufgespaltenen Dubletts wird nicht streng berücksichtigt, da hier einerseits die Art des Untergrundabzugs sowie andererseits Endzustandseffekte wie die shake up-Satelliten [Sen:1976] eine Rolle spielen. Auf diese Effekte wird jedoch in dieser Arbeit nicht eingegangen.

Die Behandlung der Proben erfolgt in einem Präparationsofen, der über einen Schieber verschlossen und an die Schleusenkammer der XPS-Apparatur angeflanscht werden kann [Polz:1992]. Dadurch ist gewährleistet, daß die Proben beim Transport von der Analyse- kammer in den Ofen nicht mit Luft in Kontakt kommen. Im Ofen können Temperaturen bis 830 K bei Normaldruck erreicht werden. Die Regelung der Temperatur erfolgt mit einem Eurotherm-Regler, der auf die Charakteristik des Ofens eingestellt wird. Das Thermo- element ist in der Nähe der Probe angebracht. Bei dem in der Kammer herrschenden Normaldruck ist gewährleistet, daß Probe und Thermo- element über das Füllgas gleichmäßig geheizt werden. Zum Transport der Präparationszelle mit der Probe wird sie mit Stickstoff (Linde 5.0, gerei- nigt über Oxysorb-Patrone) gefüllt. Der Gasfluß durch die Zelle während der Behandlung wird mit Durchflußreglern konstant bei etwa 50 sccm gehalten und das jeweilige Mischungs- verhältnis  $H_2/N_2$  eingestellt (Wasserstoff: Linde 5.0, gereinigt über Oxysorb-Patrone). Vor Beginn der Temperaturbehandlung und danach wird die Zelle mit etwa dem zehnfachen Ofen- volumen an Gas durchströmt, um einen vollständigen Austausch des Transportgases durch das Reaktionsgas und umgekehrt zu gewährleisten (nicht bei einigen ersten Experimenten, siehe dort). Die Behandlungsdauer bei den jeweiligen Temperaturen beträgt bei den ersten Experimenten 15 min, später 30 min. Danach wird bis zur Abkühlung auf etwas oberhalb Raumtemperatur mit  $N_2$  gespült. Anschließend wird die Probe in die Schleusenkammer der UHV-Anlage transportiert.

## 5 Ergebnisse

### 5.1 Unbehandelte Modellkatalysatoren

In diesem Abschnitt wird die Charakterisierung der Rh/TiO<sub>2</sub>- und Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Modellkatalysatoren vor einer Temperatur- oder chemischen Behandlung beschrieben.

#### 5.1.1 Trägeroxid

Die Untersuchung der unbedampften Trägeroxidfilme mit ISS zeigt keine Verunreinigungen. In den Spektren sind nur die Signale der erwarteten Elemente Titan bzw. Aluminium und Sauerstoff zu sehen. In den AES-Spektren zeigt sich zusätzlich ein Kohlenstoffsignal, verursacht durch adsorbierte Verunreinigungen aus der Luft. In Abb. 15 ist das ISS-Tiefenprofil für einen 300 Å dicken TiO<sub>2</sub>-Film dargestellt. Wie auch bei den mit Rhodium bedampften Proben sind die Intensitäten zu Beginn des Beschusses sehr klein, da der Film mit adsorbierten Verunreinigungen aus der Luft bedeckt ist. Diese sind bei einer Fluenz von  $3-4 \cdot 10^{16}$  He<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> praktisch vollständig abgetragen. Bei dieser Fluenz ändert sich die Steigung der Kurven und ein annähernd linearer Anstieg beginnt. Im Gegensatz zu Untersuchungen an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit höheren Primärenergien [Linsmeier:1992], in denen mit zunehmender Beschußzeit eine Erniedrigung des Rückstreusignals zu beobachten ist, zeigt sich an TiO<sub>2</sub> bei einem Beschuß mit He<sup>+</sup> bei 500 eV auch nach der Abtragung der Verunreinigungsschicht eine langsame Zunahme der Signalintensität. Veränderungen aufgrund der Ionenquelle sind ausgeschlossen, da Gasdruck, Emissionsstrom und Probenstrom über den Verlauf des gesamten Profils konstant gehalten werden. Eine mögliche Interpretation dieses Verhaltens eröffnen die um einen Faktor 3 unterschiedlichen Zerstäubungsausbeuten für Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und TiO<sub>2</sub>. Aluminiumoxid wird schneller zerstäubt und die damit verbundene zunehmende Aufrauung der Oberfläche gewinnt schneller an Bedeutung. Beim Titanoxid hingegen erfolgt die Zerstäubung langsamer und die beobachtete Zunahme der Rückstreuintensität deutet auf eine Glättung der Oberfläche im analysierten Fluenzbereich hin.

Betrachtet man den Verlauf des Intensitätsverhältnisses von Titan- zu Sauerstoffsignal, so ist ein leichter Anstieg über den gemessenen Fluenzbereich von  $9 \cdot 10^{16}$  He<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> festzustellen (Bild 16). Beim Verhältnis der beiden Signalintensitäten werden unter anderem die Einflüsse

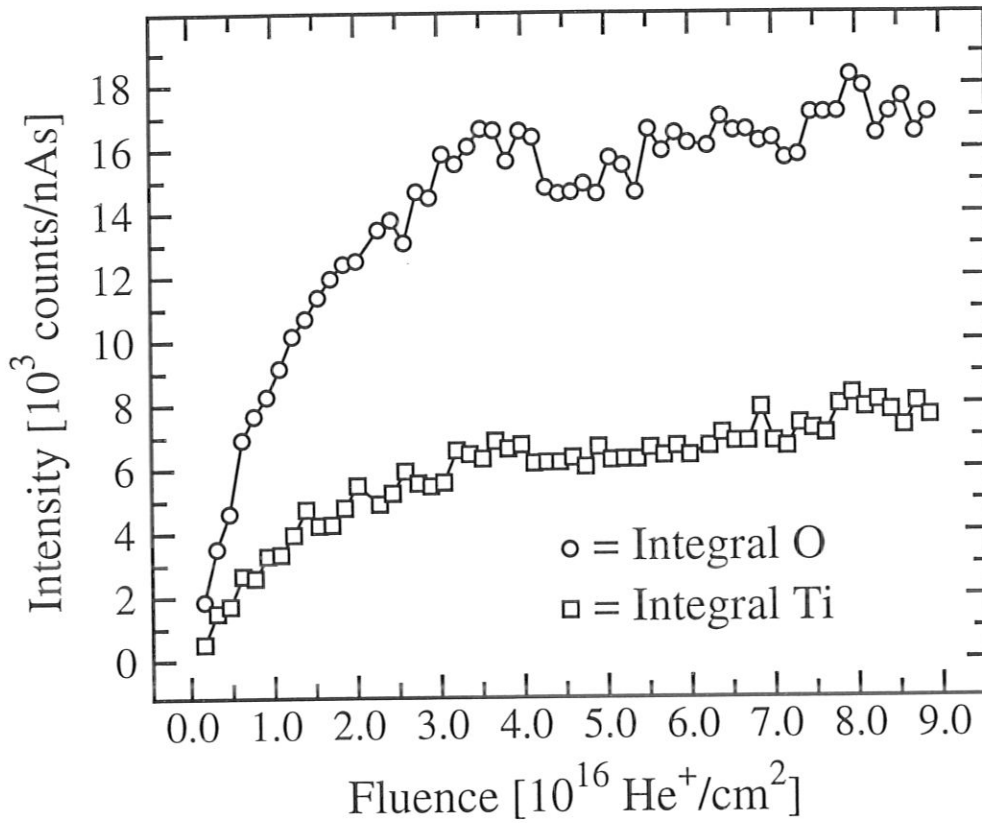


Abbildung 15: Tiefenprofil eines 300 Å dicken  $\text{TiO}_2$ -Films, gemessen mit  $\text{He}^+$  bei 500 eV Primärenergie.

durch die Oberflächenrauigkeit eliminiert, da alle Signale im Spektrum davon gleichermaßen betroffen sind. Dieser Anstieg deutet auf eine leichte präferentielle Zerstäubung von Sauerstoff gegenüber Titan hin. Aufgrund des günstigeren Massenverhältnisses von Helium zu Sauerstoff gegenüber Helium zu Titan ist der Impulsübertrag auf Sauerstoffatome größer. Für eine massenbestimmte präferentielle Zerstäubung ist eine Anreicherung der oberflächennahen Schicht mit Titanatomen zu erwarten.

### 5.1.2 Rhodiumverteilung

Die Verteilung der katalytisch aktiven Rhodiumkomponente wird mit Ionenstreuung untersucht. Dabei können anhand der Tiefenprofile sowohl über die laterale Verteilung an der Oberfläche als auch die Verteilung mit der Tiefe Aussagen getroffen werden. Da ISS streng oberflächenempfindlich ist, kann mit Hilfe der Spektren ebenfalls die Oberflächenreinheit der Proben beurteilt werden. Bei allen Proben werden die Signale für die Elemente Sauerstoff, Titan bzw. Aluminium und Rhodium beobachtet. Bei einigen der unbehandelten Alumi-

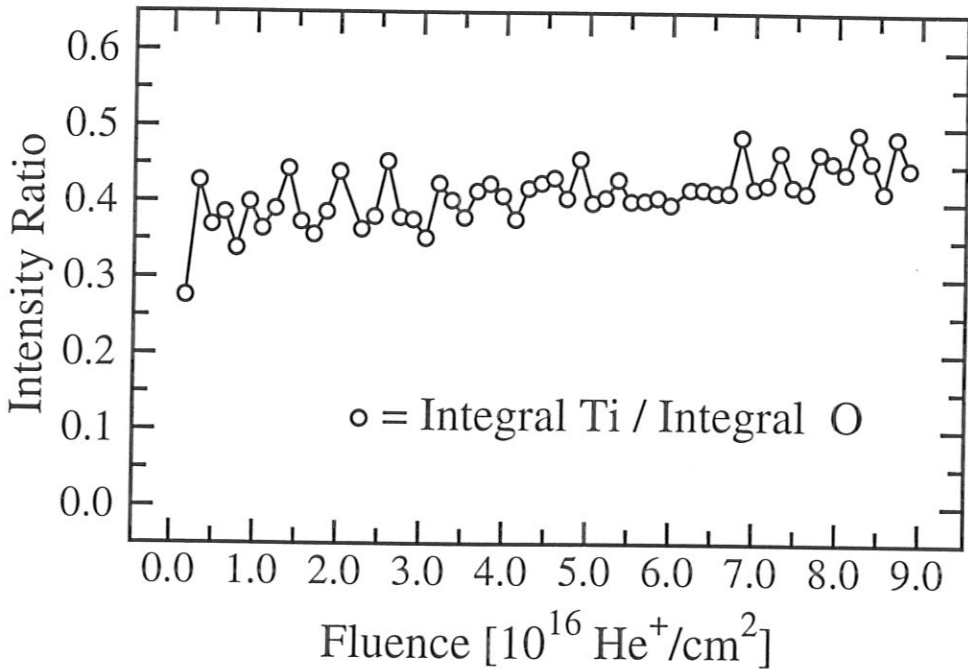


Abbildung 16: Verhältnis der Peakintegrale bei einem unbedampften  $\text{TiO}_2$ -Film, gemessen mit 500 eV  $\text{He}^+$ .

niumoxidproben zeigen sich in den Spektren Signale von Fluor. Die Vermutung, daß das Fluor als Artefakt aus der Ionenquelle stammt, ist auszuschließen, da es auch mit AES an verschiedenen Stellen der Proben als sehr schwaches Signal meßbar ist. Der Unterschied im Intensitätsverhältnis zwischen Sauerstoff und Fluor in den ISS- und AES-Messungen (ISS:  $\sim 0.8$ , AES:  $\sim 14$ ) deutet darauf hin, daß das Fluor nur in der äußersten Atomlage der Probe vorkommt. Die Erfassungstiefe bei AES beträgt im Gegensatz zu ISS mehrere Atomlagen. Fluor kann lediglich einen geringen Teil der erfaßten Atome ausmachen, da das Signal im Spektrum nur sehr schwach ist.

Im Gegensatz zu den AES-Spektren, die stets einen starken Kohlenstoffpeak aufweisen, ist dieser in keinem der Helium-ISS-Spektren bei einer Primärenergie von 500 eV sichtbar. Dies läßt sich nicht mit dem kleineren Wirkungsquerschnitt von Kohlenstoff für den Beschuß mit  $\text{He}^+$  bei 500 eV und dem experimentellen Streuwinkel von  $137^\circ$  von  $1.8 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^2 \text{ sr}^{-1}$  gegenüber dem für Sauerstoff ( $2.8 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^2 \text{ sr}^{-1}$ ) erklären. Die C- und O-Signale treten in den AES-Spektren mit annähernd der gleichen Intensität auf. Ein wegen des AES-Empfindlichkeitsverhältnisses [Davis:1978] und des ISS-Streuquerschnitts um den Faktor 0.3 kleineres Signal wäre also in den ISS-Spektren ohne weiteres nachzuweisen. Eine vollständige Abschirmung des Kohlenstoffs ist bei den untersuchten Proben, die eine relativ große Rauhig-

keit aufweisen, ebenfalls unwahrscheinlich. Auch die Annahme, daß Kohlenstoff überwiegend in der Form von CO oder von Kohlenwasserstoffen (bei denen er durch Wasserstoffatome abgeschirmt würde) vorliegt, genügt nicht als Erklärung. Auch im Verlauf eines Tiefenprofils, während dessen mehrere Atomlagen zerstäubt werden, läßt sich mit ISS kein C nachweisen. Die Augerspektren zeigen hingegen nach dem Beschuß mit Ionen eine deutliche Carbidsierung des Kohlenstoffs, was sich an der charakteristischen Form des Signals ablesen läßt. Die schlechte Nachweisbarkeit von Kohlenstoff mit ISS wird in vielen Untersuchungen beobachtet. Möglicherweise ist eine wesentlich höhere Neutralisationswahrscheinlichkeit für Edelgase bei niedrigen Energien an Kohlenstoff, verglichen mit anderen Elementen, für dieses Verhalten verantwortlich.

Zu Beginn der Tiefenprofile sind an der Probenoberfläche CO aus dem Restgas und Kohlenwasserstoffe vom Transport durch die Luft adsorbiert. Da die Proben ohne Beeinflussung der Morphologie an der Oberfläche nicht mit den üblichen Methoden (Heizen, Zerstäuben) gereinigt werden können, tragen diese Verunreinigungen zum Verlauf der Tiefenprofile bei. In Abb. 17 sind die Spektren eines Tiefenprofils für einen Modellkatalysator mit einer nominell 1.0 ML dicken Rhodiumschicht auf einer 300 Å dicken Oxidschicht abgebildet. Die Spektren sind jeweils auf gleiche Maximalhöhe normiert. Untersuchungen mit RBS an dieser Probe haben eine Rhodiummenge ergeben, die einer tatsächlichen Metallschichtdicke von etwa 0.6 ML entspricht. Der bei niedrigen Energien auftretende Zerstäubungspeak, der von den durch den Beschuß erzeugten Ionen verursacht wird, ist abgeschnitten. Bei den ersten Spektren des Tiefenprofils, bei denen besonders die Verunreinigungen abgetragen werden, reicht der Zerstäubungspeak noch bis in den dargestellten Energiebereich.

Auffällig ist, daß im ersten Spektrum der Probe fast keine Rückstreuintensität zu beobachten ist. Lediglich an der Sauerstoffposition erscheint ein schwaches Signal. Fast die gesamte Rückstreuintensität des Spektrums konzentriert sich im Zerstäubungspeak, der deshalb bis zu einer Energie von etwa 200 eV reicht. Das Sauerstoffsignal bei 190 eV liegt noch auf diesem Untergrund. Bereits im zweiten Spektrum bildet sich ein deutlicher Rhodiumpeak heraus. Auch im Energiebereich von Titan ist bereits Intensität meßbar. Gleichzeitig mit der Zunahme der Intensität der elastisch reflektierten Ionen nimmt die Intensität des Zerstäubungspeaks ab. An der Stärke des Rauschens in den dargestellten Spektren ist die anfänglich insgesamt sehr niedrige Intensität erkennbar. Der Grund dafür liegt an den adsor-



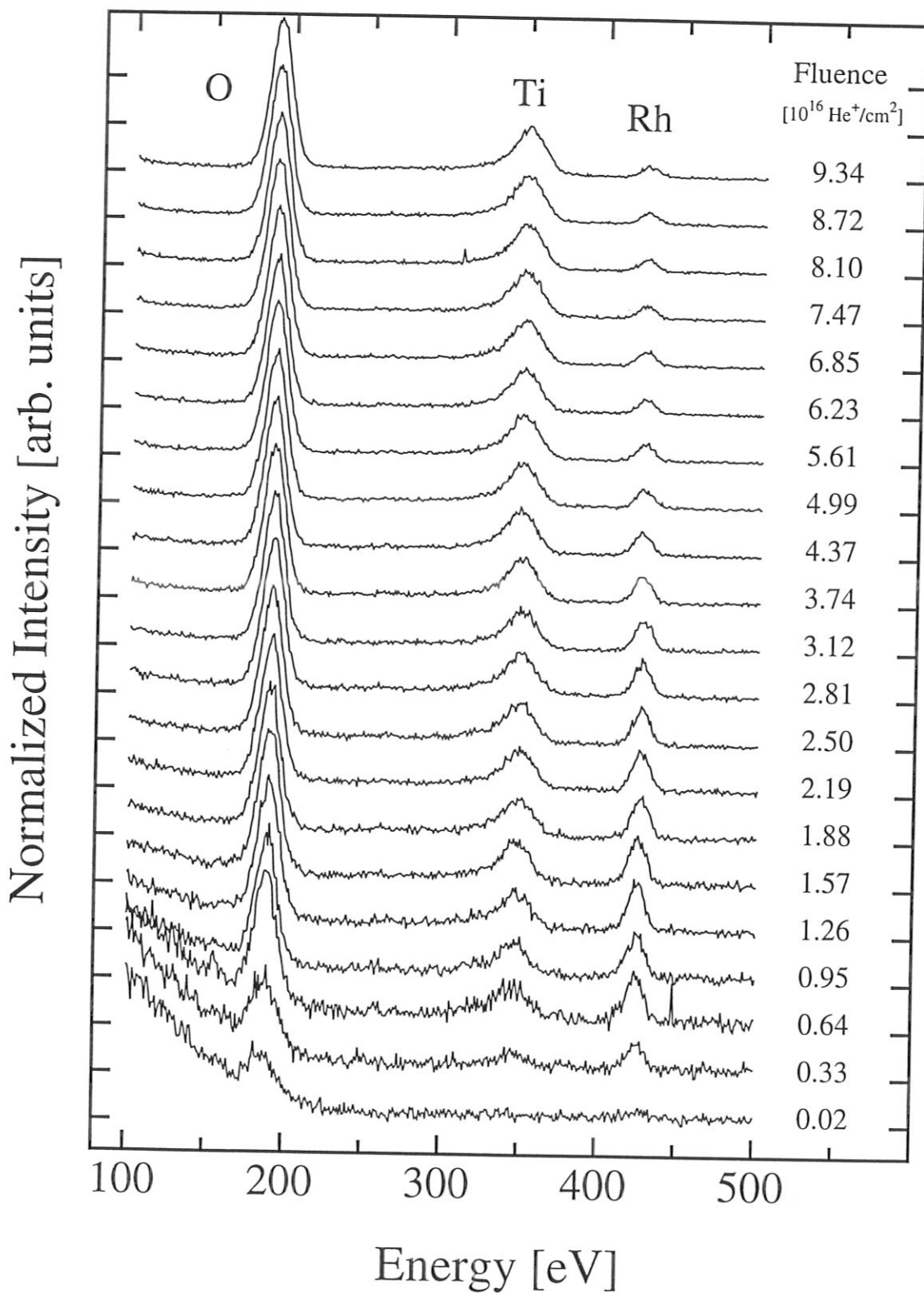


Abbildung 17: ISS-Spektren des Tiefenprofils eines Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysators mit einer nominellen Rhodiumbeladung von 1 ML. Die Spektren sind mit He<sup>+</sup>-Ionen einer Energie von 500 eV unter einem Streuwinkel von 137° aufgenommen. Rechts neben den Spektren ist die He<sup>+</sup>-Beschlußfluenz jeweils zu Beginn des Einzelspektrums angegeben. Die Normierung erfolgt auf gleiche Maximalhöhe.

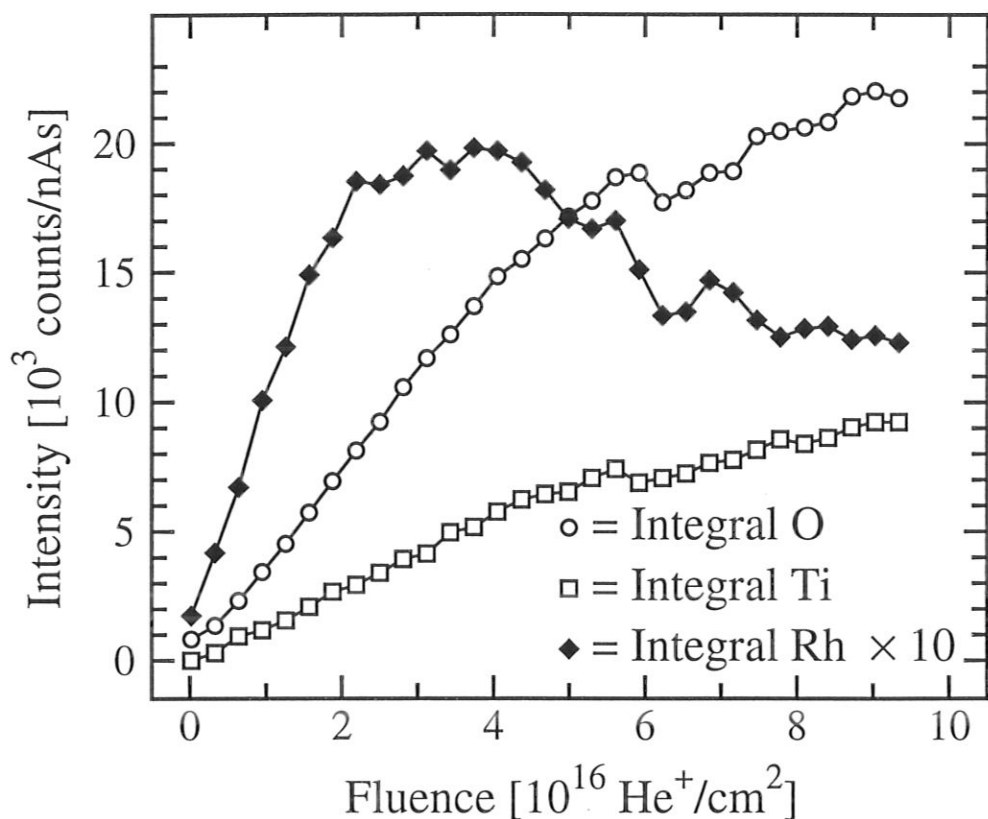


Abbildung 18: Tiefenprofil zu den Spektren von Abb. 17 des Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysators mit nominell 1 ML Rhodium. Aufgetragen sind die über den Probenstrom normierten Integrale über der Fluenz.

bierten Verunreinigungen. Insbesondere Wasserstoff der Kohlenwasserstoffe kann in der experimentellen Rückstreugeometrie nicht zu einem ausgezeichneten Peak im Spektrum beitragen, da direkt rückgestreute Heliumionen aufgrund des Massenverhältnisses nicht zu beobachten sind.

Relativ zu den anderen Peaks geht das Rhodiumsignal durch ein deutliches Maximum. Die Titanrückstreuintensität nimmt im Gegensatz dazu stetig zu. Die absoluten Intensitäten dieses Tiefenprofils sind in Abb. 18 dargestellt. Wie bei allen Tiefenprofilen sind die Intensitäten über den gemessenen Probenstrom normiert. Die Wirkungsquerschnitte für die verschiedenen Elemente sowie die unterschiedlichen Analysatorempfindlichkeiten bei den verschiedenen Energien bleiben unberücksichtigt, da sie lediglich als konstante Faktoren beitragen. Die Signale aller Elemente nehmen zu Beginn des Tiefenprofils aufgrund der Abtragung der adsorbierten Verunreinigungen zu. Dies ist auch bereits in den Einzelspektren zu erkennen. Wie aus dem abnehmenden Rauschen mit zunehmender Fluenz zu schließen ist, nehmen die

absoluten Zählraten nach der Abtragung der Verunreinigungsschicht zu. Im Tiefenprofil von Sauerstoff und Titan ergibt sich ein mehr oder weniger linearer Anstieg der Signale bis zu einer Fluenz von  $6 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$ . Ab da setzt sich der Anstieg beider Intensitäten mit einer etwas flacheren Steigung fort. Bei  $6 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  ist bereits das Maximum der Rhodiumintensität bei einer Fluenz von etwa  $3 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  durchschritten. Das von der Titanoxidoberfläche zerstäubte Rhodium trägt nicht mehr zur Abschattung bei und mit zunehmender Abtragung des Metalls wird immer weniger neue Oxidoberfläche exponiert. Deshalb erfolgt die Zunahme der Oxidsignale langsamer. Sowohl das Titan- als auch das Sauerstoffsignal erreichen während des Tiefenprofils keinen stationären Wert. Das bedeutet, daß innerhalb der Fluenz von etwa  $10 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  das Rhodiummetall noch nicht so weit abgetragen ist, daß es keinen Einfluß mehr auf die Substratsignale hat.

Wie stark die aufgedampfte Schicht an Rhodium das darunterliegende Oxid abschattet, zeigt sich in den Spektren eines Tiefenprofils eines Oxidfilms, auf den nominell 3.0 ML Metall aufgedampft wurden (RBS-Messungen ergeben eine tatsächliche Bedeckung von 2.4 ML). In den ISS-Spektren dieser Probe in Abb. 19 ist das Rhodiumsignal bei weitem das intensivste. Bereits im ersten Spektrum, das bei der 1.0 ML-Probe lediglich ein Sauerstoffsignal zeigt, ist bei dieser Probe zusätzlich ein Rhodiumpeak erkennbar. Dieser entwickelt sich ab dem zweiten Spektrum zum stärksten Signal und bleibt dies über den gesamten vermessenen Tiefenbereich bis zu einer Fluenz von etwa  $24 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$ . Der im ersten Spektrum noch bis zu einer Energie von etwa 200 eV reichende Zerstäubungspeak nimmt sehr schnell an Intensität ab. Im gleichen Maß steigen die Intensitäten der Titan- und Sauerstoffsignale an. Mit zunehmender Zerstäubung der adsorbierten Verunreinigungen nehmen alle elastischen Rückstreusignale im Spektrum absolut an Intensität zu.

Dieses Verhalten ist deutlich im zu diesen Spektren gehörenden Tiefenprofil in Abb. 20 zu sehen. Insbesondere das Rhodiumsignal zeigt zu Beginn des Beschusses einen steilen Anstieg und erreicht ein Maximum bei  $6 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$ . Die zunehmende Freilegung des Modellkatalysators von adsorbierten Verunreinigungen konkurriert in diesem Bereich mit der Abtragung der obersten Lagen, die überwiegend aus Rhodiummetall bestehen. Aus diesem Grund ist im Rhodiumsignal kein Plateau erkennbar, sondern der Verlauf entspricht im wesentlichen dem des dünneren Films. Die größere vorhandene Rhodiummenge drückt sich jedoch in einer Verschiebung dieses Maximums von  $3 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  bei der 1 ML-Probe nach  $6 \cdot 10^{16}$

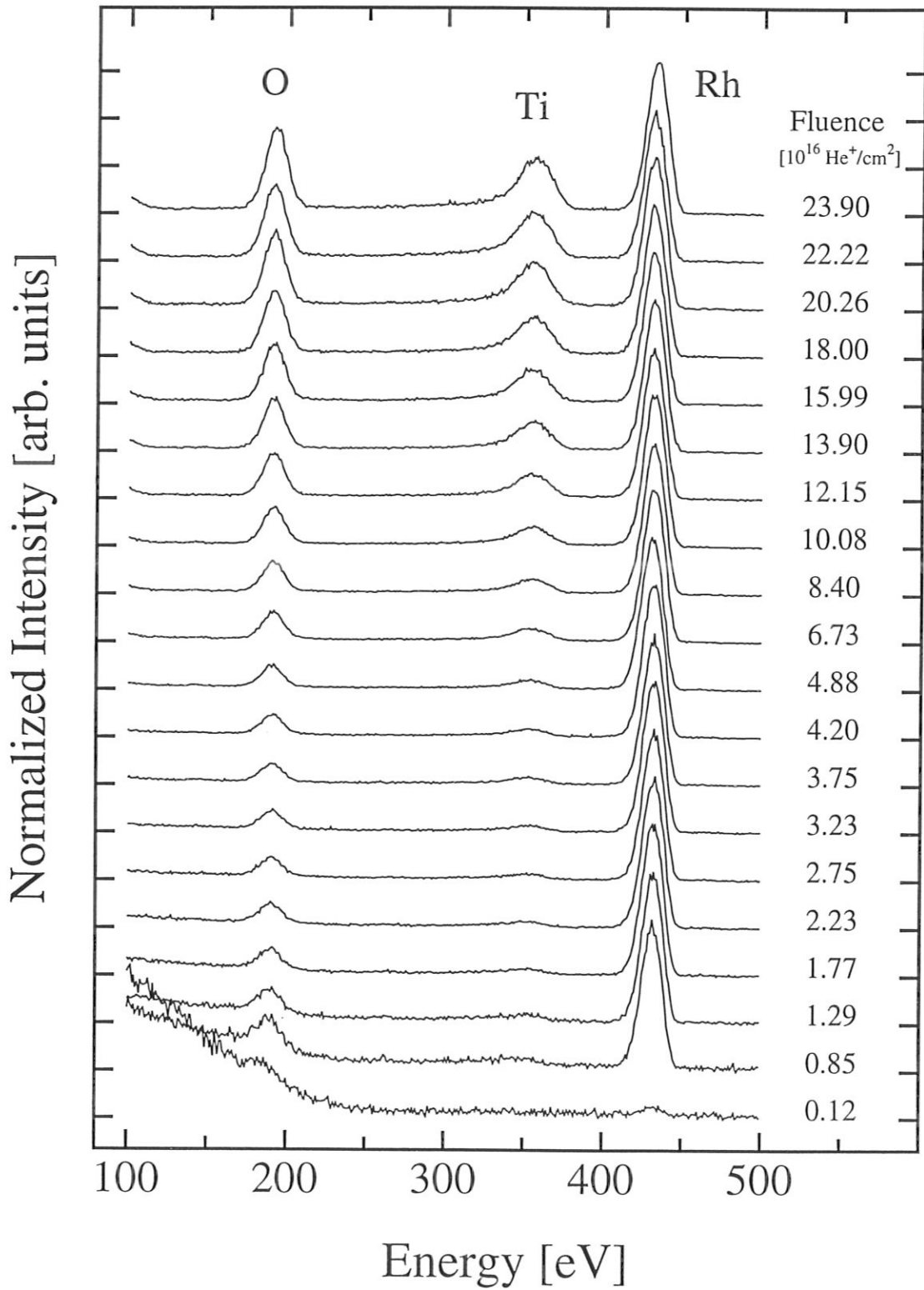


Abbildung 19: ISS-Spektren des Tiefenprofils eines Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysators mit einer nominellen Rhodiumbeladung von 3 ML. Rechts neben den Spektren ist die He<sup>+</sup>-Beschlußfluenz jeweils zu Beginn des Einzelspektrums angegeben. Die Normierung erfolgt auf gleiche Maximalhöhe.

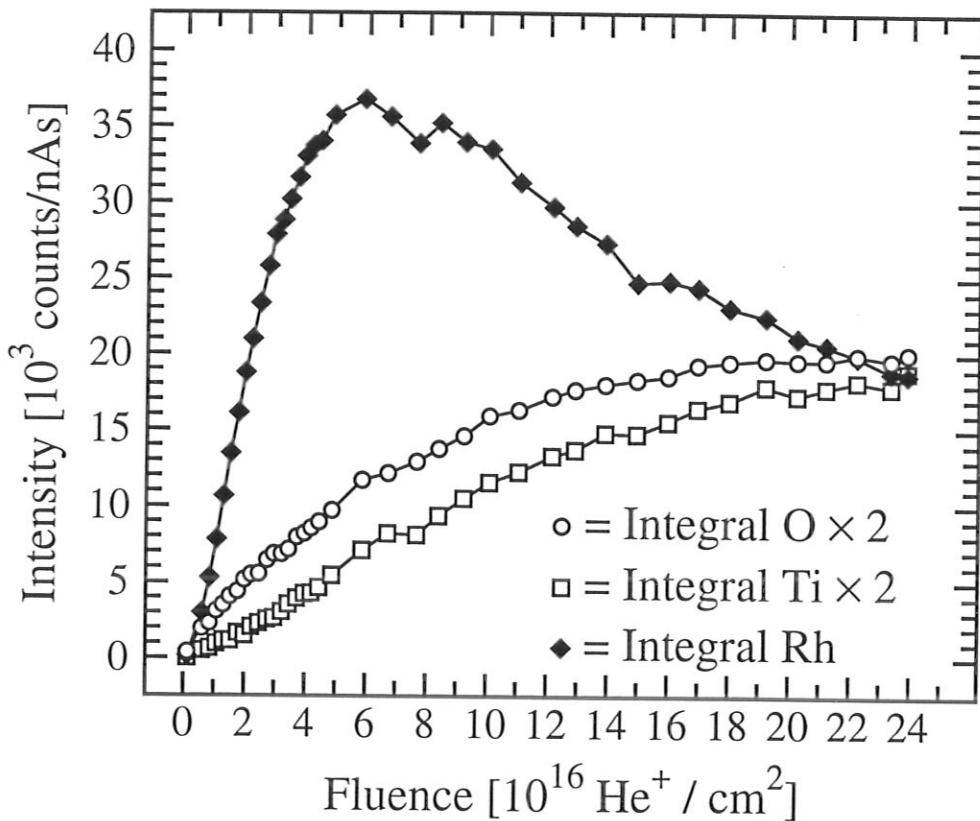


Abbildung 20: Tiefenprofil zu den Spektren von Abb. 19 des Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysators mit nominell 3 ML Rhodium. Aufgetragen sind die über den Probenstrom normierten Integrale über der Fluenz.

$\text{He}^+$ /cm<sup>2</sup> bei der 3 ML-Probe aus. Wie bereits bei der 1 ML-Probe beobachtet, ändert sich die Steigung der Substratsignale von O und Ti nach Überschreiten des Rhodiummaximums. Die Zunahme der Freilegung von Substratmaterial erfolgt langsamer. Bis gegen Ende des Tiefenprofils bei  $24 \cdot 10^{16}$   $\text{He}^+$ /cm<sup>2</sup> nähern sich die Substratsignale einem Grenzwert an. Das Rhodiumsignal ist jedoch immer noch der intensivste Peak in den Spektren.

Ab einer Fluenz von  $6 \cdot 10^{16}$   $\text{He}^+$ /cm<sup>2</sup> sind nur noch Rhodiumcluster von der Dicke einer Monolage auf der Oberfläche vorhanden. Dies zeigt Abb. 21, in der der Verlauf des Rhodiumsignals logarithmisch gegenüber der Beschussfluenz aufgetragen ist. Wie für einen Film mit der Dicke einer Monolage und darunter zu erwarten ist, folgt das Signal in dieser Darstellung dem Verlauf einer Geraden. Die eingezeichnete Linie ist als Ausgleichsgerade für die rautenförmigen Punkte berechnet. Aus dieser Geraden ergibt sich für den Rhodiumfilm auf TiO<sub>2</sub> ein Desorptionsquerschnitt von  $\sigma_D = 1.71 \cdot 10^{-18}$  cm<sup>2</sup>. Die Zerstäubungsausbeute für diesen Fall beträgt  $Y_{Rh} = 3.0 \cdot 10^{-3}$ . Im Vergleich mit dem Literaturwert von

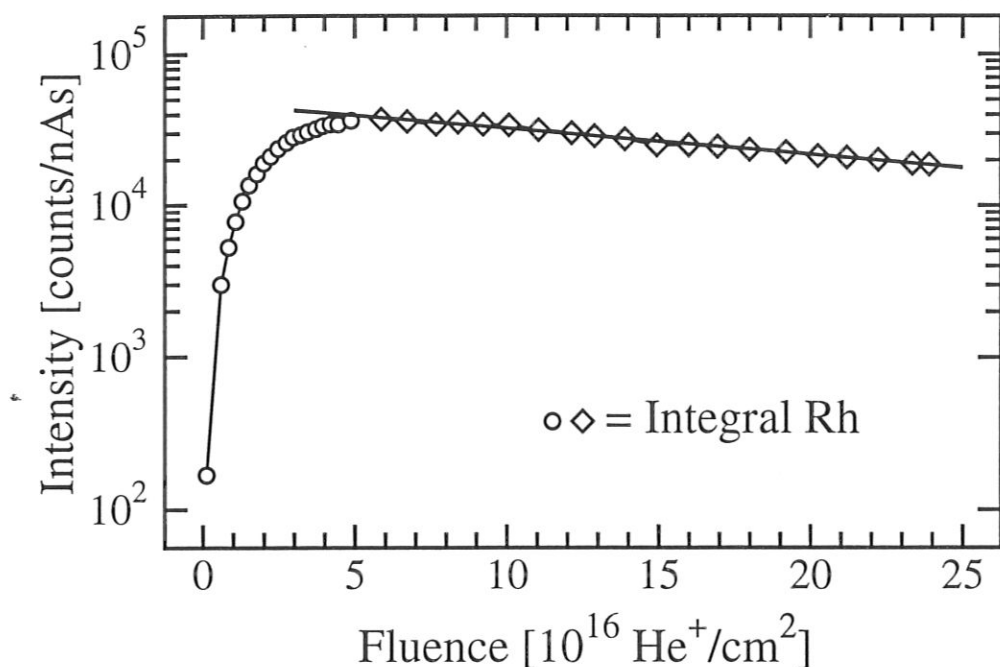


Abbildung 21: Logarithmische Darstellung des Rhodiumsignals bei einer 3 ML Rh/TiO<sub>2</sub>-Probe. Die durch Rauten markierten Meßpunkte sind bei der Berechnung der eingezeichneten Ausgleichsgeraden berücksichtigt.

$4.8 \cdot 10^{-2}$  für die Zerstäubung von Rhodiummetall durch 500 eV He<sup>+</sup> [Matsunami:1980] liegt der Unterschied bei einem Faktor von 16. Dieser Unterschied ist gerechtfertigt, da der Wert aus [Matsunami:1980] für eine ideal glatte, reine Rhodiumprobe berechnet ist. Bei den real rauhen Modellkatalysatoren ist eine deutlich verminderte Zerstäubungsausbeute durch Abschattungs- und Blockierungseffekte zu erwarten. Zusätzlich zur Rauigkeit vermindert die geringere Masse des oxidischen Substrats gegenüber der des Metalls die Rückstreuungsausbeute an Primärteilchen und damit die Zerstäubungsausbeute für Rhodium.

Bereits in früheren Arbeiten [Linsmeier:1990, Linsmeier:1992] wurden Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Modellkatalysatoren mit oberflächenphysikalischen Methoden untersucht. Als Ausgangspunkt für den Vergleich mit unter reduzierenden Bedingungen behandelten Proben werden die unbehandelten Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Proben ebenfalls mit ISS bezüglich der Rhodiumverteilung charakterisiert. Einige der neu präparierten Proben zeigen neben den Signalen von O, Al und Rh noch ein starkes Signal von Fluor. Für die Auswertung werden die nahe beieinanderliegenden Peaks von Sauerstoff und Fluor durch zwei Gaußfunktionen angefitet. Für die weiteren Betrachtungen werden nur die Signale von O, Al und Rh berücksichtigt. Bild 22 zeigt die Tiefenprofile dieser Elemente an einer Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Probe mit einer Rhodiumbeladung von nominell 1 ML.

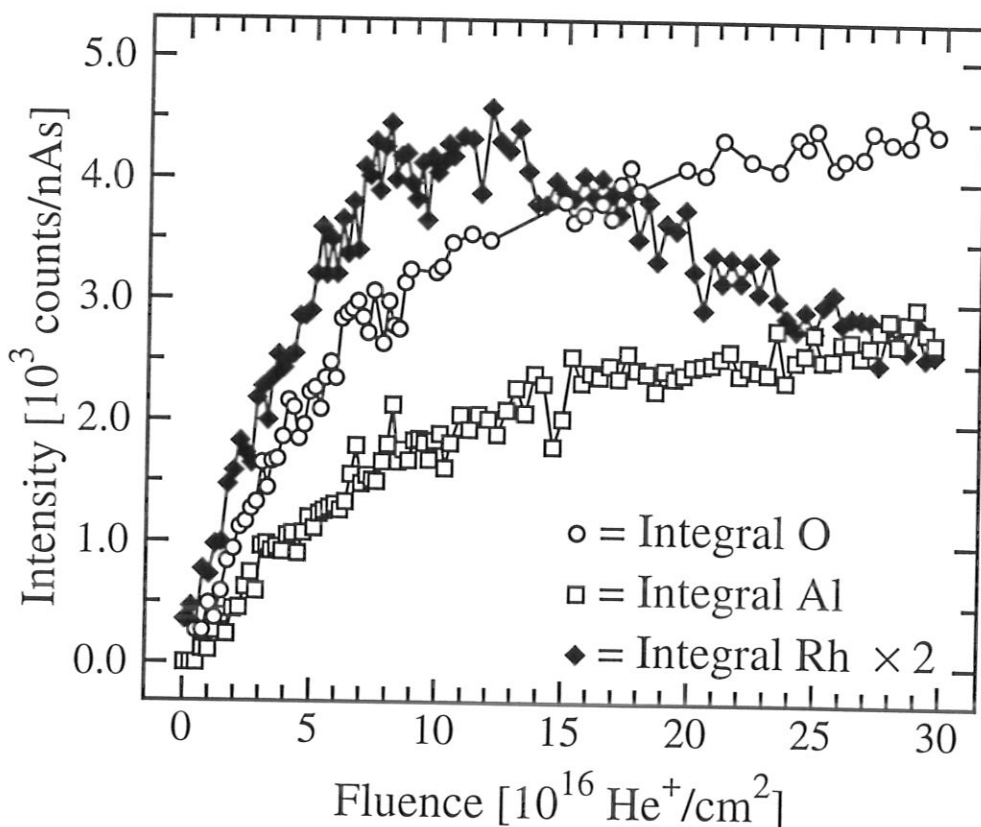


Abbildung 22: Tiefenprofil eines Rh/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Modellkatalysators mit nominell 1 ML Rhodium. Aufgetragen sind die über den Probenstrom normierten Integrale über der Fluenz.

Der Verlauf der Elementsignale ist identisch mit früheren Messungen [Linsmeier:1992] und unterscheidet sich in Einzelheiten von dem bei den Rh/ $\text{TiO}_2$ -Proben. Alle Signale wachsen anfänglich gleichmäßig mit der zunehmenden Abtragung von adsorbierten Verunreinigungen an. Das Rhodiumsignal erreicht sein Maximum bei einer Fluenz von etwa  $10 \cdot 10^{16}$   $\text{He}^+/\text{cm}^2$  und fällt danach wieder ab. Die Trägersignale von Sauerstoff und Aluminium nähern sich im betrachteten Fluenzbereich einem Grenzwert an, erreichen diesen jedoch noch nicht. Wie bei den Titanoxidmessungen ist eine Abflachung der Steigung dieser Signale ab einer Fluenz erkennbar, nach der das Rhodiumsignal sein Maximum durchschritten hat. Diese Änderung der Substratsignalsteigungen läßt sich durch die höhere Zahl von Meßpunkten gegenüber den früheren Messungen [Linsmeier:1990, Linsmeier:1992] deutlicher beobachten. Die Signalintensität vom Substrat ist also nicht völlig unabhängig von der Menge an Rhodium in der obersten Schicht. Allerdings wirkt sich die Abtragung der Metallage nur wenig aus. Die reale Probenoberfläche des Oxids muß die geometrische, für die die Rhodiumbeladung berechnet ist, deutlich überschreiten.



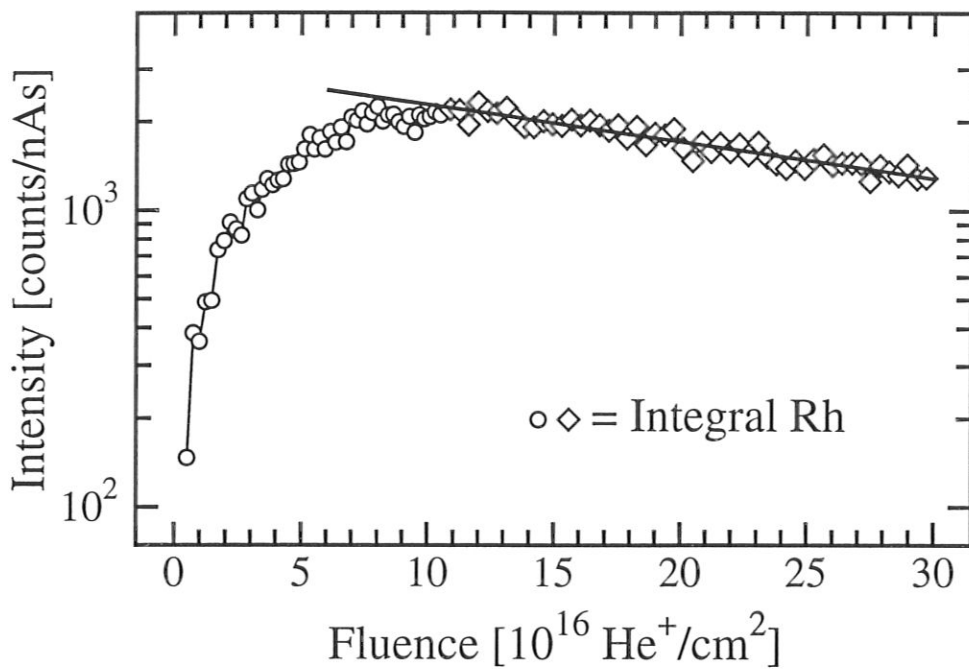


Abbildung 23: Logarithmische Darstellung des Rhodiumsignals bei einer 1 ML Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Probe. Die rautenförmigen Punkte sind bei der Berechnung der eingezeichneten Ausgleichsgeraden berücksichtigt.

Gegenüber den Titanoxidprofilen fällt auf, daß das Maximum in der Rhodiumintensität auf dem Aluminiumoxid (bei gleicher Metallschichtdicke) erst bei einer größeren Fluenz erreicht wird. Für die Titanoxidprobe in Abb. 18 durchläuft das Signal das Maximum bei  $3\text{--}4 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$ , wogegen bei der Aluminiumoxidprobe in Abb. 22 das Maximum erst bei etwa  $10 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  erreicht wird. Trägt man die Rhodiumintensität logarithmisch gegen die Beschußfluenz auf (Abb. 23), ergibt sich für den abfallenden Teil der Kurve wieder eine Gerade. Bei der Berechnung sind nur die rautenförmigen Punkte berücksichtigt. Der daraus berechnete Desorptionsquerschnitt für Rhodium von einer Aluminiumoxidprobe beträgt  $\sigma_D = 1.24 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$  und die entsprechende Zerstäubungsausbeute  $Y_{Rh} = 2.2 \cdot 10^{-3}$ . Die Abtragung des Rhodiums von Titanoxid ist demnach effektiver als von Aluminiumoxid. Entsprechend dem Mechanismus, der der Zerstäubung zugrunde liegt, ist dies verständlich, da die Masse von Aluminium kleiner als die von Titan ist. Somit stehen weniger Teilchen mit ausreichenden Energien über die Stoßkaskaden zur Abtragung der Rhodiumteilchen zur Verfügung.

### 5.1.3 Chemischer Zustand

Der chemische Zustand, d.h. die Oxidationsstufen der an der Katalysatoroberfläche vorhandenen Elemente, wird mit Hilfe von XPS und AES charakterisiert. Insbesondere XPS ist hier die Methode der Wahl, steht aber nicht in situ mit ISS zur Verfügung. Aus diesem Grund werden die Proben in situ zusätzlich mit AES analysiert.

In Bild 24 sind die AES-Spektren für einen unbedampften und einen mit Rhodium (1 ML) bedampften Titandioxidfilm dargestellt. Beim unbedampften Film in Spektrum a lassen sich alle Signale den Elementen C, Ti und O zuordnen. Die Signalform des Kohlenstoffpeaks ist charakteristisch für graphitischen Kohlenstoff und ist den adsorbierten Kohlenwasserstoffen aus der Umgebung zuzuschreiben. Das intensivste Signal im Spektrum ist der Sauerstoffpeak, das Verhältnis des O *KLL*-Signals zum C *KLL*-Signal beträgt 3.35. Bei dem rhodiumbedampften Film in Spektrum b sind die Intensitäten der C- und O-Signale fast gleich ( $O/C = 1.01$ ). Nimmt man vernünftigerweise an, daß der Hauptteil der C-Verunreinigungen an der Oberfläche konzentriert ist, zeigt das im Verhältnis kleinere Sauerstoffsignal bei der bedampften Probe, daß ein wesentlicher Teil der Sauerstoffatome durch eine zusätzliche Schicht abgeschirmt wird. Neben der Kohlenwasserstoffschicht, die bei beiden Proben vorhanden ist, führt die Rhodiumschicht zu einer Verkleinerung der Intensität im Sauerstoffsignal. Die gleiche Überlegung gilt auch für das Titansignal. Der Vergleich der Intensitätsverhältnisse der Ti *LMM*- und C *KLL*-Signale der unbedampften (1.67) und bedampften Probe (0.43) zeigt auch hier, daß ein großer Teil des Substrats durch die Rhodiumauflage abgeschirmt wird. Im Gegensatz zu den Verhältnissen zwischen Substrat und Kohlenstoff sollte das Verhältnis der beiden Substratsignale von Titan und Sauerstoff durch die Rhodiumschicht nicht wesentlich beeinflusst werden. Die entsprechenden Verhältnisse (Ti *LMM* / O *KLL*) ergeben 0.50 für die unbedampfte und 0.42 für die bedampfte Probe. Die Verhältnisse sind sehr ähnlich, der kleinere Wert für die bedampfte Probe deutet darauf hin, daß nicht nur O aus dem Substrat, sondern zusätzlicher Sauerstoff am Rhodium zum Signal beiträgt. Wie die XPS-Ergebnisse (siehe dort) zeigen, ist die Rhodiumschicht oxidiert und enthält somit gegenüber der reinen  $TiO_2$ -Probe weiteren Sauerstoff in der Rhodiumoxidschicht.

Die bedampfte Probe zeigt zusätzlich zu den O-, Ti-, Rh- und C-Signalen sehr schwache Peaks bei Elektronenenergien von 151 und 180 eV. Diese Signale sind Schwefel und Chlor zuzuordnen, die als Verunreinigungen an der Oberfläche vorhanden sind. Beide Elemente sind

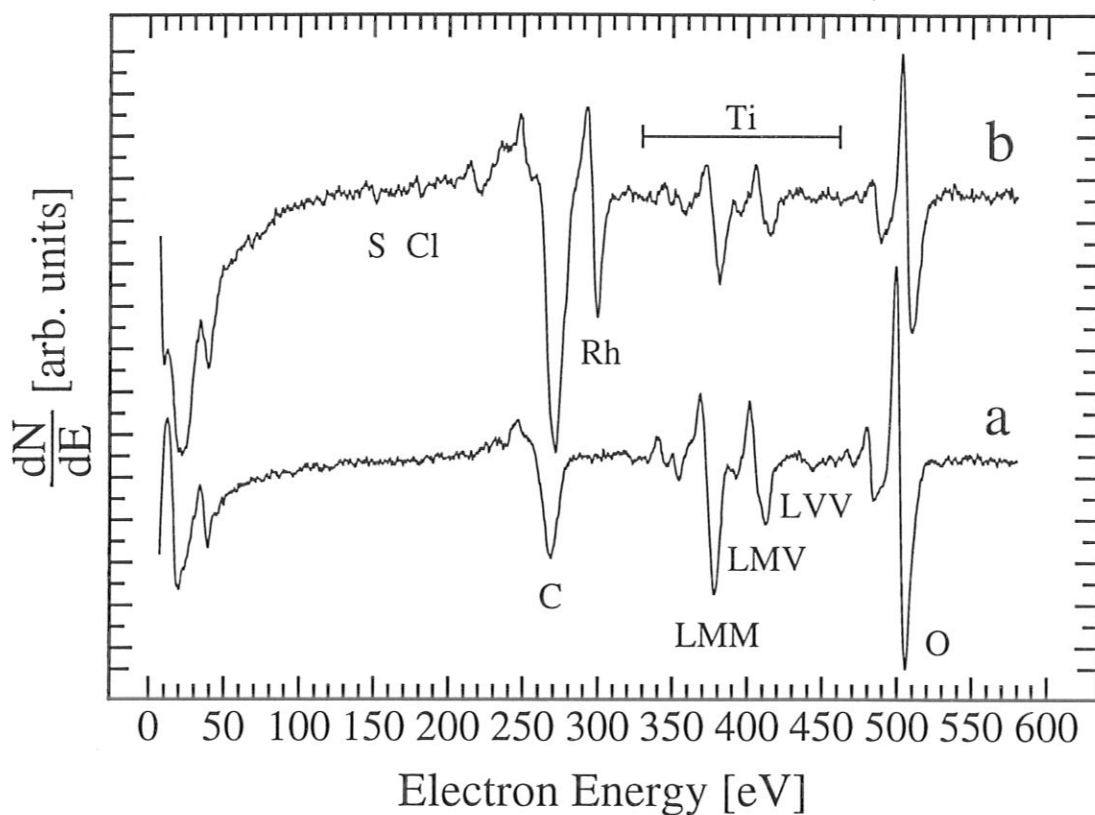


Abbildung 24: AES-Spektren eines unbedampften  $\text{TiO}_2$ -Films (a) und einer mit 1 ML Rhodium bedampften Probe (b). Meßparameter:  $E_0 = 3 \text{ keV}$ ,  $V_{pp} = 2 \text{ eV}$ ,  $t_i = 1 \text{ s}$ .

teilweise auch in den ISS-Spektren sichtbar, insbesondere nach Temperaturbehandlungen der Proben. In den ISS-Spektren ist eine eindeutige Zuordnung schwierig, da die Peaks beider Elemente im inelastischen Niederenergiebereich des Titansignals liegen und deshalb schlecht aufgelöst werden.

Die Niederenergiesignale Rh *NVV* und Ti *MVV* bei 20–40 eV liefern bei den Rh/ $\text{TiO}_2$ -Proben keine Informationen bezüglich der Rhodiumschicht, da das 40 eV-Rhodiumsignal mit einem Titansignal bei 42 eV überlappt. Wie in Bild 24 zu sehen ist, unterscheiden sich die beiden Spektren im Niederenergiebereich praktisch nicht. Das 42 eV-Signal entsteht nicht durch einen Augerübergang, sondern resultiert aus einem direkten Rekombinationsprozeß. Dabei fällt ein angeregtes 3p-Elektron aus einem lokalisierten Zustand etwa 10 eV oberhalb  $E_F$  zurück. Die überschüssige Energie wird durch Emission eines 3d-Elektrons mit einer kinetischen Energie von etwa 42 eV frei [Bertel:1984]. Im Gegensatz zum  $\text{TiO}_2$ -Träger lassen sich bei den Rh/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Proben die Trägermetall- und Rhodiumsignale deutlich trennen. Der Unterschied zwischen den Al-Signalen für Metall und Aluminiumoxid läßt sogar Aussagen

über den Oxidationszustand der Al-Atome im oberflächennahen Bereich zu, da die Augerelektronen bei diesen Energien etwa eine Austrittstiefe von 6 Å haben. Im Gegensatz dazu kann aus den Al-Signalen um 1400 eV, bei denen die Elektronen eine etwa dreifach größere Austrittstiefe aufweisen, über den Oxidationszustand in einer Tiefe von 20 Å geschlossen werden [Linsmeier:1990].

Vergleicht man die Titansignale im Bereich 330–450 eV für die oxidierten Proben mit einem Titanspektrum einer nicht oxidierten Probe, lassen sich hier charakteristische Linienformen erkennen. In Abb. 25 ist ein Ausschnitt aus einem Spektrum einer gereinigten (Heizen, Zerstäuben mit 1 keV Ne<sup>+</sup>) polykristallinen Titanprobe zu sehen. Die Signale von Kohlenstoff und Sauerstoff sind sehr schwach. Eine weitere Reinigung ist aufgrund der hohen Reaktivität von Titan mit diesen Elementen praktisch nicht möglich. Das Restgas in der Apparatur bei Drücken im 10<sup>-11</sup> hPa-Bereich besteht überwiegend aus Wasserstoff und CO, welches an der Probe adsorbiert und zu den nachgewiesenen C- und O-Signalen Anlaß gibt. Durch den Elektronenbeschuß wird adsorbiertes CO dissoziiert und Kohlenstoff wird auch bei sehr niedrigen Hintergründrücken durch Akkumulation im Augerspektrum sichtbar. Auch nach den Reinigungsoxidationen vor Aufnahme der TDS-Spektren (Seite 95) ist aus diesem Grund stets ein Kohlenstoffsignal meßbar, das auch durch eine verlängerte Behandlung nicht unter eine Mindestintensität gebracht werden kann.

Charakteristisch für Spektren von Titanoxid (Bild 24) ist die fast gleiche Intensität der oberen Peakhälfte bei den Ti *LMM*- und *LMV*-Linien. Im Gegensatz dazu zeigen diese Linien am gereinigten Metall gleiche Intensität in der unteren Peakhälfte (Bild 25). Das Intensitätsverhältnis der beiden Linien verhält sich zwischen Oxid und Metall fast reziprok: 1.62 beim Oxid, 0.68 beim Metall. Der Niederenergiepeak am *LMM*-Signal ist bei den oxidierten Spektren nicht auflösbar. Die Oxidspektren sind mit einer kleineren Modulationsspannung von 2 eV, das Metallspektrum hingegen mit 5 eV aufgenommen. Sehr deutlich unterscheiden sich Metall und Oxid auch in der Ti *LVV*-Linie bei 440 eV. Dieses Signal ist bei den Oxidspektren nur sehr schwach ausgeprägt, wogegen es im Metallspektrum deutlich zu sehen ist.

Mit Hilfe von XPS werden die Änderungen in der Oxidationsstufe der oberflächennahen Elemente nachweisbar. Veränderungen sind bei den Behandlungen an den Elementen Titan und Rhodium, sowie möglicherweise am Sauerstoff sowie am Valenzbandsignal zu erwarten.

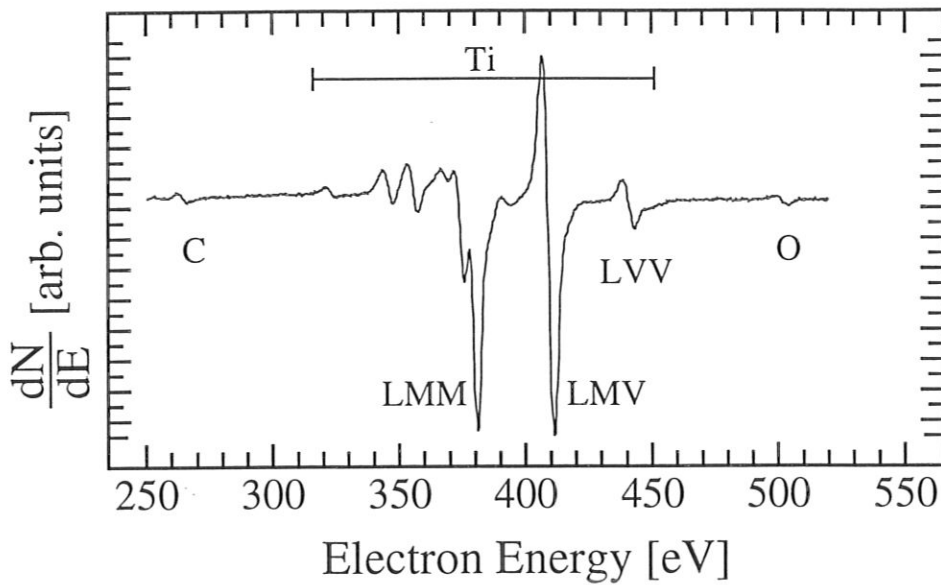


Abbildung 25: AES-Spektrum von polykristallinem Titanmetall, gereinigt durch Heizen und Zerstäuben mit 1 keV  $\text{Ne}^+$ . Meßparameter:  $E_0 = 3$  keV,  $V_{pp} = 5$  eV,  $t_i = 0.3$  s.

Diese Bereiche in den Spektren werden im folgenden für einen mit 1 ML Rhodium bedampften, 300 Å dicken Oxidfilm sowie für eine gleichartige, unbedampfte Probe verglichen. Als Referenz wird ein poliertes Rhodiumblech untersucht. Da der Analysator stets auch einen Teil des Probenhalters vermißt, werden das Sauerstoffsignal sowie der Valenzbandausschnitt des nackten Probenhalters in den Vergleich mit einbezogen. Im Energiebereich der Rhodium- und Titansignale sind vom Halter keine Peaks meßbar.

Bild 26 zeigt den Energieausschnitt des O 1s-Signals für die drei Proben und den leeren Probenhalter. Die mit Rhodium bedampfte Probe in Spektrum a zeigt ein stark verbreitertes Signal, unter dem mindestens zwei Peaks liegen. Das Signal des Gittersauerstoffs von Anatas liegt bei einer Bindungsenergie von 530.4 eV, daneben kann ein weiterer Peak bei 531.8 eV angefüttet werden. Vergleicht man dieses Spektrum mit dem von der Rhodium-Vergleichsprobe (c), finden sich dort ebenfalls diese beiden Signale wieder. Im Unterschied dazu zeigt das XPS-Spektrum des unbedampften  $\text{TiO}_2$ -Films (Spektrum b) ein scharfes Signal bei 530.1 eV sowie einen breiten Peak bei 533.4 eV. Der schmale Peak wird dem Gittersauerstoff der Ti-O-Bindung zugeordnet. Das breite, schwächere Signal wird von Ti-OH-Bindungen an der Oberfläche des Oxids hervorgerufen [Wandelt:1982]. Der Vergleich zwischen dem unbedampften und dem bedampften  $\text{TiO}_2$ -Film zeigt, daß auf dem Modellkatalysator mit der Rhodiumauflage praktisch keine Ti-OH-Bindungen mehr vorhanden sind.

Das Sauerstoffsignal vom Probenhalter liegt bei einer etwas höheren Bindungsenergie als das des Anatas-Gittersauerstoffs und weist zu höheren Bindungsenergien eine Verbreiterung auf. Dies deutet darauf hin, daß auf dem Probenhalter eine Vielzahl unterschiedlich koordinierter Sauerstoffatome vorliegen. Wie am Verhältnis des Signals zum Rauschen zu sehen ist, weist die Rhodiumprobe im Energiebereich der O 1s-Elektronen niedrige Intensität auf. Das Rhodium ist oberflächlich nur schwach oxidiert. Trotz der geringen Sauerstoffintensität ist der scharfe Peak des Trägermaterials im Spektrum c nicht deutlich hervorgehoben. Die Fläche an Probenhalter, die vom Analysator neben den eigentlichen Proben gesehen wird, macht also nur einen sehr kleinen Teil der gesamten erfaßten Fläche aus.

Der Valenzbandbereich, der für die gleichen Proben in Abb. 27 dargestellt ist, ermöglicht Aussagen über den metallischen oder oxidischen Charakter der Proben, da die besetzte Zustandsdichte an der Fermikante ( $E_b = 0$ ) vermessen wird. Beim metallischen Rhodiumblech existieren besetzte Zustände an der Fermikante. Deshalb weist Spektrum c in Bild 27 bis zur Bindungsenergie  $E_b = 0$  Intensität auf. Der Probenhalter (Spektrum d) hingegen ist an der Oberfläche oxidiert und eine deutliche Bandlücke ist erkennbar. Dies ist typisch für Edelstahl, bei dem an der Oberfläche vor allem gut haftendes Chromoxid vorhanden ist. Bei den anodisch oxidierten Titanproben ohne aufgedampfte Rhodiumschicht (Spektrum b) beginnt die Photoelektronenintensität erst etwas mehr als 3 eV unterhalb der Fermikante, was die Bandlücke in  $\text{TiO}_2$  charakterisiert ( $E_g = 3.3$  eV, [Strehlow:1973]). Da sich in diesem Spektrum die bei niedrigeren Bindungsenergien vorhandene Intensität des Probenhalters nicht auswirkt, ist auch hieraus zu schließen, daß der Analysator praktisch nur Intensität von der eigentlichen Probe nachweist. Die Lücke zwischen  $E_F$  und dem Intensitätsbeginn beim  $\text{TiO}_2$ -Film zeigt, daß das Oxid Defekte aufweist. Wären keine Defekte im Titanoxid vorhanden, müßte die Fermikante in der Mitte zwischen Valenz- und Leitungsband liegen. Im Photoelektronenspektrum muß die Intensität dann bei der Energie der halben Bandlücke von  $\text{TiO}_2$ , also bei etwa 1.7 eV einsetzen. Durch Defekte werden jedoch innerhalb der Bandlücke lokalisierte, besetzte elektronische Zustände erzeugt, die die Fermienergie nach oben zum Leitungsband hin verschieben. Der im ideal geordneten Zustand vorliegende Nichtleiter  $\text{TiO}_2$  wird zum n-leitenden Halbleiter. Da bei der Photoelektronenspektroskopie die Energiedifferenz zwischen dem besetzten Zustand und der Fermikante vermessen wird und im Valenzbandspektrum des untersuchten Films eine Bandlücke von über 3 eV gemessen wird, weist dies lokalisierte Defektzustände am oberen Ende der Bandlücke nach.

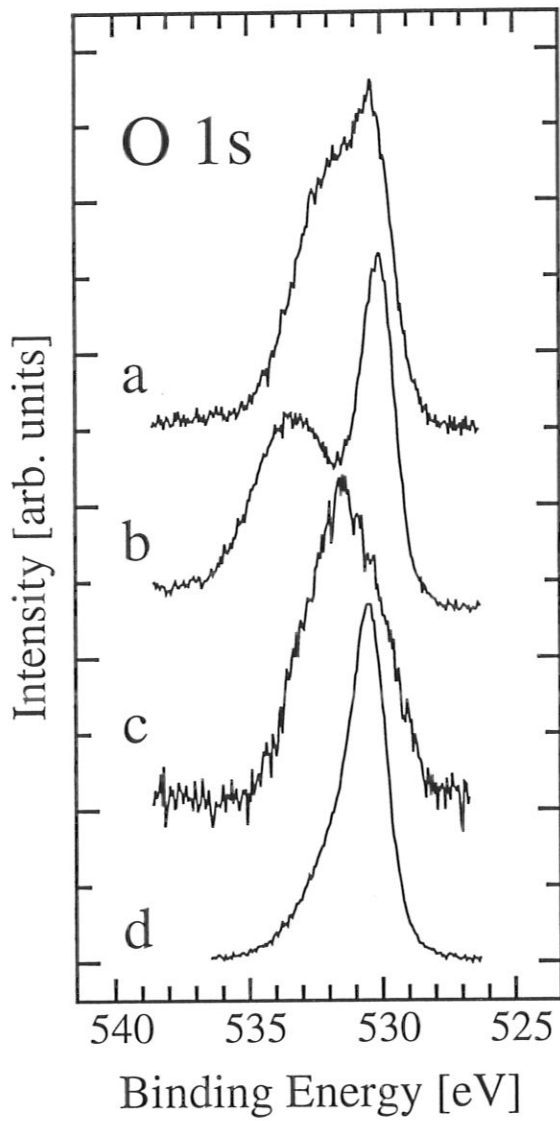


Abbildung 26: O 1s-Bereich der XPS-Spektren von einem Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysator (a), einem unbedampften Oxidfilm (b), einer Rhodiumprobe (c) sowie vom leeren Probenhalter (d).

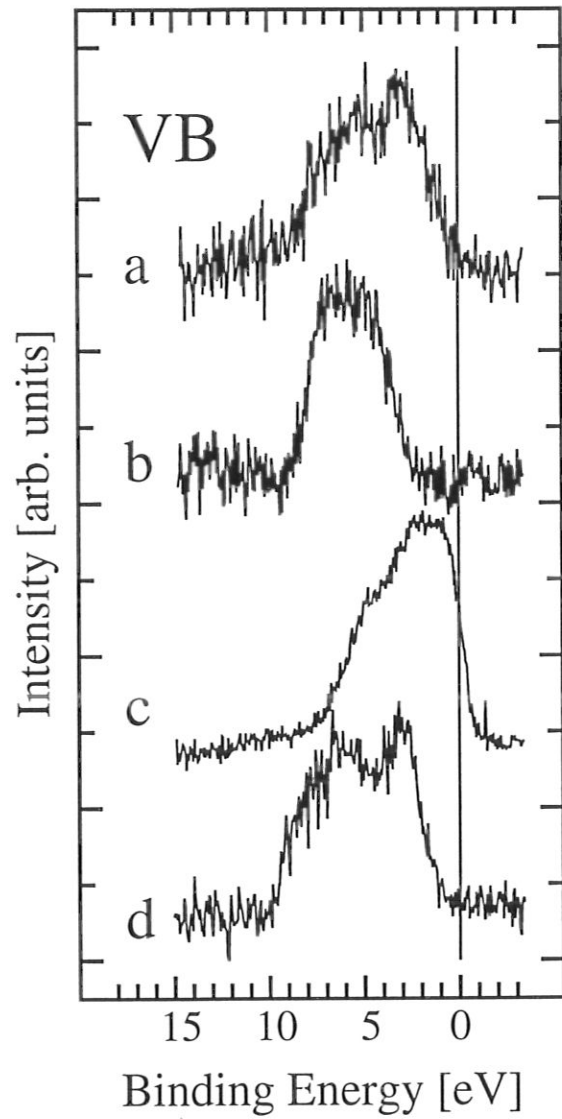


Abbildung 27: Valenzbandbereich der XPS-Spektren der gleichen Proben wie in Abb. 26.

Bei der rhodiumbedampften Titandioxidschicht ist eine sehr schmale Bandlücke erkennbar. Direkt an der Fermikante sind jedoch keine Photoelektronen nachweisbar. Dies deutet an, daß zwar durch die aufgebrauchte Rhodiumschicht zusätzliche Ladungsdichte oberhalb des Valenzbandes von TiO<sub>2</sub> entsteht, jedoch nicht die Verhältnisse wie bei der metallischen Rhodiumprobe erreicht werden. Die sehr geringe Menge von Rhodium (1 ML) genügt jedoch, um das Valenzbandsignal der Probe gegenüber dem reinen Titandioxidfilm stark zu verbreitern.

Die an der Oberfläche der unbehandelten Titandioxidfilme vorhandenen Titanatome lie-



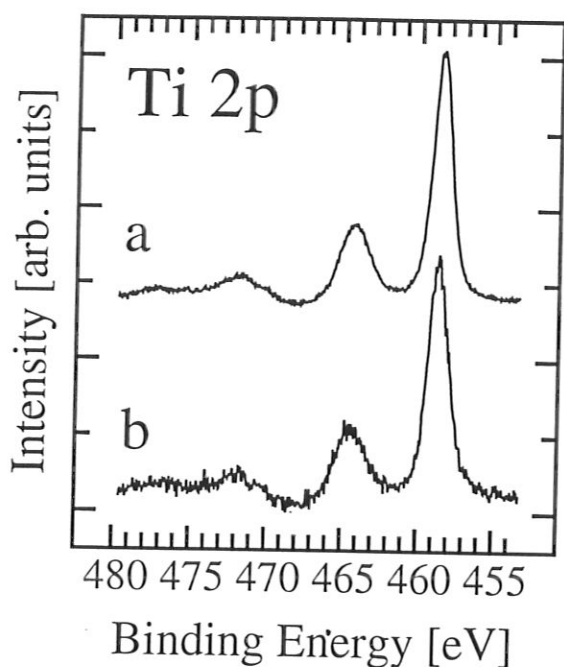


Abbildung 28: Ti 2p-Signale eines 300 Å dicken TiO<sub>2</sub>-Films (a) und eines gleichen Films, mit 1 ML Rhodium bedampft (b). Beide Proben sind unbehandelt.

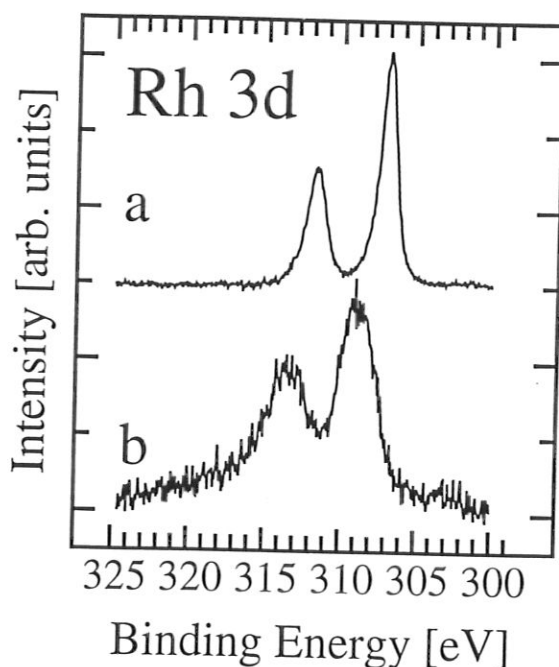


Abbildung 29: Vergleich der Rh 3d-Spektren eines 1 ML Rh / 300 Å TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysators (b) mit einem polierten Rhodiumblech (a).

gen ausschließlich als Ti<sup>4+</sup> vor (Bild 28). Dies gilt sowohl für die unbedampfte Probe (Spektrum a in Bild 28) als auch für die Probe mit einer aufgedampften Rhodiumschicht von 1 ML Dicke (Spektrum b). Im dargestellten Energiebereich sind die Ti 2p<sub>3/2</sub> und Ti 2p<sub>1/2</sub>-Signale sowie verschiedene shake up-Satelliten dieser beiden Linien zu erkennen. Beide Hauptsignale bei 458.5 bzw. 464.3 eV lassen sich eindeutig mit jeweils einer Gauß-Lorentzfunktion fitten und zeigen keine Intensität bei niedrigeren Bindungsenergien, die reduzierten Spezies zugeordnet werden könnte. In Verbindung mit der Beobachtung in den Valenzbandspektren, die Defekte im TiO<sub>2</sub> nachweisen, bedeutet das ausschließliche Vorliegen von Ti<sup>4+</sup>, daß diese Defekte entweder keine reduzierte Titanspezies darstellen, oder in zu geringer Konzentration vorliegen, um in den Ti 2p-Spektren nachgewiesen werden zu können.

Deutlich zu erkennen ist in den Spektren der bedampften und unbedampften Proben der zweite Satellit des Ti 2p<sub>3/2</sub>-Signals bei 471.7 eV. Beim unbedampften Film ist auch der zweite Satellit des Ti 2p<sub>1/2</sub>-Signals bei 477.2 eV sichtbar. Durch die Rhodiumauflage in Spektrum (b) werden alle Titansignale abgeschwächt, der zweite Satellit des Ti 2p<sub>1/2</sub>-Signals ist durch das Rauschen praktisch vollständig überdeckt. Die intensitätsschwachen jeweils

ersten Satelliten der Ti 2p<sub>3/2</sub>- und Ti 2p<sub>1/2</sub>-Signale liegen unter dem Ti 2p<sub>1/2</sub>- bzw. unter dem zweiten Satelliten des Ti 2p<sub>3/2</sub>-Signals und sind ebenfalls nicht erkennbar.

Vergleicht man die Rh 3d-Signale des bedampften Films mit dem Spektrum der Rhodiummetallprobe (Bild 29), ist eine Verschiebung der Signale um etwa 2 eV zu höheren Bindungsenergien feststellbar. Zusätzlich sind die Signale des 1 ML-Metallfilms deutlich gegenüber den Metallsignalen verbreitert. Die Verschiebung zu höheren Bindungsenergien ist auf eine oberflächliche Oxidation der Metallteilchen auf dem Modellkatalysator zurückzuführen. Die Verbreiterung der Signale gegenüber dem reinen Metall deutet an, daß nicht eine einzige, definierte Oxidspezies gebildet wird, sondern verschiedene Rh-O-Bindungen vorliegen.

Die unbehandelten Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysatoren weisen praktisch keine Fähigkeit zur CO-Chemisorption auf. Durch die aus der Luft adsorbierten Verunreinigungen, insbesondere kohlenstoffhaltige Adsorbate, werden alle Bindungsplätze für CO auf der Rhodiumoberfläche belegt. Durch sanfte Oxidation der Proben mit Sauerstoff bei 573 K bei einem Partialdruck von etwa 10<sup>-4</sup> hPa an der Probe kann das AES-Signal des Kohlenstoffs auf einem Bruchteil reduziert werden [Labich:1993]. Die so behandelten Proben zeigen die Fähigkeit zur CO-Chemisorption und ein reproduzierbares TDS-Spektrum. Die TDS-Spektren der unbehandelten und durch Oxidation gereinigten Proben sind in Abb. 46 und 47 in Abschnitt 5.2.2 ab Seite 95 dargestellt. Weitere reduzierende Behandlungen werden mit den so gereinigten Proben durchgeführt.

## 5.2 Reduzierende, thermische Behandlung im UHV

Die Behandlung der Modellkatalysatoren erfolgt in situ in der UHV-Kammer Desperado. Vor dem Erwärmen der Proben wird Wasserstoff dosiert und die Einstellung des Druckgleichgewichts abgewartet. Die Proben werden innerhalb 30–60 s auf die Behandlungstemperatur gebracht und dort jeweils 15 min. gehalten. Das Abkühlen erfolgt bis zu einer Probertemperatur von 330–470 K, ebenfalls unter Wasserstoffdosierung. Danach wird die Gaszufuhr unterbrochen und bis zum Basisdruck abgepumpt, bevor mit den Messungen begonnen wird. Die einzelnen Behandlungsschritte werden jeweils an derselben Probe durchgeführt. Durch die Kontrolle der Beschußpositionen auf dem Videobildschirm sind viele unabhängige Messungen auf einer Probe möglich.

Die getragenen Modellsysteme werden mit ISS bezüglich der Elementverteilung an der Oberfläche bzw. im oberflächennahen Tiefenbereich untersucht. Dazu werden nach den jeweiligen Behandlungsschritten ISS-Tiefenprofile mit  $\text{He}^+$ -Ionen aufgenommen. Die Elementsignale in den einzelnen Spektren werden mit Gaußfunktionen gefittet und deren Integrale zur Auswertung herangezogen. Durch die Zerstäubung der Oberfläche mit den  $\text{He}^+$ -Ionen und die gleichzeitige elementspezifische Analyse der jeweils äußersten Atomlage erhält man Informationen über die Elementverteilung im zerstäubten Tiefenbereich. Zum Vergleich mit den Rh/ $\text{TiO}_2$ -Modellkatalysatoren wird ein unbedampfter  $\text{TiO}_2$ -Film bei den gleichen Temperaturen reduziert (weniger Temperaturschritte).

### 5.2.1 Unbedampfter Titandioxidfilm

Tiefenprofile mit Helium bei 500 eV werden an einem 300 Å dicken  $\text{TiO}_2$ -Film ohne aufgedampfte Rhodiumschicht nach dem Einschleusen sowie nach Reduktionen bei 673 und 773 K aufgenommen.

**ISS-Tiefenprofile** Die Titantiefenprofile in Abb. 30 unterscheiden sich nach den verschiedenen Behandlungen nur wenig. Sowohl im unbehandelten, frisch eingeschleusten Zustand als auch nach Reduktionen bei 673 und 773 K in  $10^{-4}$  hPa Wasserstoff zeigt die Probe in den ersten Spektren ein niedriges Titanrückstreusignal, das mit zunehmendem Beschuß ansteigt. Ab einer Fluenz von  $2-3 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  liegen die Kurven aufeinander, die Unterschiede erscheinen im Rahmen der Meßstatistik nicht signifikant. Im Bereich sehr kleiner Fluenzen unterscheiden sich die Profile. Die Titanintensität nimmt mit jeder Behandlung zu. Bei der unbehandelten Probe ist im ersten Spektrum des Tiefenprofils kein Titansignal meßbar, erst im zweiten Spektrum nach einer Fluenz von  $0.16 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  werden Heliumionen am Titan rückgestreut. Nach den Reduktionen ist in beiden Fällen bereits im ersten Spektrum Titanintensität vorhanden. Bis zum Ende des Tiefenprofils bei  $9 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  erreicht das Titansignal der unbehandelten Probe keinen konstanten Wert, während nach der 673 K-Reduktion die Titanintensität ab einer Fluenz von  $7 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  um einen Wert von etwa 7400 Pulsen/nAs schwankt. Nach der 773 K-Reduktion ist ebenfalls ab  $7 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  ein Abflachen der Zunahme erkennbar, danach schwankt die Intensität jedoch wieder relativ stark.

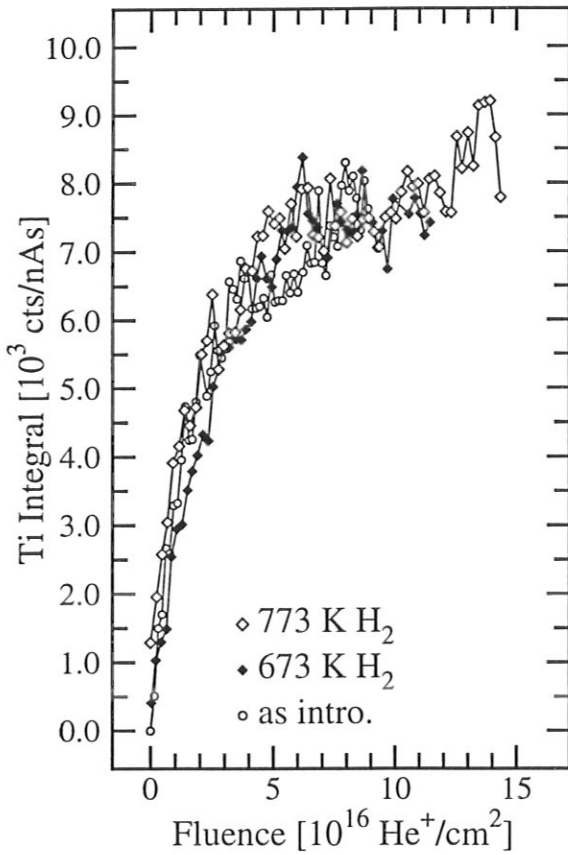


Abbildung 30: Tiefenprofile des Titansignals eines  $\text{TiO}_2$ -Films mit  $\text{He}^+$  bei 500 eV nach dem Einschleusen sowie nach Reduktionen bei 673 und 773 K.

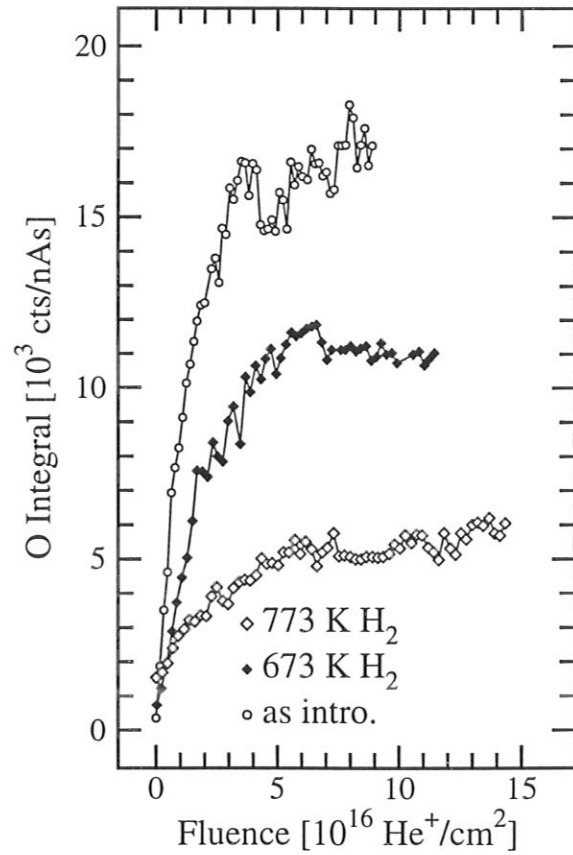


Abbildung 31: Tiefenprofile des Sauerstoffsignals eines  $\text{TiO}_2$ -Films mit  $\text{He}^+$  bei 500 eV nach dem Einschleusen sowie nach Reduktionen bei 673 und 773 K.

Eine deutliche Abhängigkeit von der Vorbehandlung zeigt sich in den Sauerstofftiefenprofilen (Bild 31). Die höchste Sauerstoffintensität wird an der unbehandelten Probe gemessen, wogegen die Intensitäten bei jeder Reduktion jeweils drastisch abnehmen. Lediglich im untersten Fluenzbereich beobachtet man das gleiche Verhalten wie im Titansignal: die Intensität ist bei der unbehandelten Probe am niedrigsten und nimmt in den ersten Spektren nach jeder Reduktion zu. Der schnelle Anstieg am Beginn des Profils endet bei der unbehandelten Probe bei  $3\text{--}4 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$ , danach schwankt die Sauerstoffintensität stark und nimmt im Mittel noch weiter leicht zu. Der schnelle Anfangsanstieg ist nach den Reduktionen bei etwa  $6 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  beendet. Nach der 673 K-Behandlung ist ab dieser Fluenz ein geringer Abfall im Sauerstoffsignal erkennbar. Hingegen bleibt das Signal ab dieser Fluenz nach der 773 K-Reduktion mehr oder weniger konstant und steigt gegen Ende des Profils nochmals leicht an.

**Elementverhältnisse** In Bild 32 und 33 sind die ISS-Intensitätsanteile von Titan und Sauerstoff an der Gesamtrückstreuintensität aufgetragen. Wie aus den Tiefenprofilen der Elemente erkennbar ist, verändert sich nur das Sauerstoffsignal in der Absoluthöhe. Durch die Auftragung des Intensitätsquotienten wird die Interpretation vereinfacht, da Einflüsse von Adsorbaten an der Probenoberfläche, die zum Anstieg aller Elementintensitäten bei den kleinen Fluenzen führen, eliminiert werden.

Die unbehandelte Probe zeigt nach dem Einschleusen im ersten Spektrum des Tiefenprofils kein und im zweiten Spektrum nur eine geringe Titanintensität. Entsprechend ist der Sauerstoffanteil in diesen Messungen hoch. Danach ergibt sich bis etwa  $5 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  ein praktisch konstantes Ti/O-Verhältnis, wobei der Titananteil im Signal bei knapp 30 % liegt. Im weiteren Tiefenverlauf nimmt der Sauerstoffanteil leicht ab, was möglicherweise auf die präferentielle Zerstäubung von Sauerstoff gegenüber Titan zurückzuführen ist. Nach der ersten Reduktion bei 673 K hat der Sauerstoffgehalt der Probe abgenommen. Über den gesamten untersuchten Tiefenbereich ist jedoch nur ein leichter Gradient erkennbar. Der Sauerstoffanteil ist im oberflächennahen Bereich etwas höher und nimmt linear mit der Tiefe ab. Die Meßpunkte bei kleinen Fluenzen streuen stärker als am Ende des Profils, was auf die kleinen absoluten Intensitäten und die damit verbundene Unsicherheit zurückzuführen ist. Gegenüber der unbehandelten Probe hat der Sauerstoffanteil in den Spektren von etwa 70 auf etwa 60 % abgenommen. Nach der nächsten Reduktion bei 773 K geht der O-Anteil nochmals auf etwa 40 % zurück. Nach dieser Behandlung zeigt sich in der ersten Atomlage ein gegenüber den darunterliegenden Schichten leicht erhöhter Sauerstoff- bzw. erniedrigter Titananteil. Diese Abweichung ist jedoch nach etwa  $2 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  ausgeglichen. Ab dieser Fluenz bleiben sowohl Titan- als auch Sauerstoffanteil bis zum Ende des Tiefenprofils konstant. In diesen Messungen ist kein Hinweis auf eine präferentielle Sauerstoffzerstäubung erkennbar. Wie an der Konstanz der Verhältnisse nach beiden Reduktionen erkennbar ist, erfolgt der Sauerstoffverlust durch die reduzierende Behandlung gleichmäßig über den gesamten untersuchten Tiefenbereich bis in eine Tiefe in der Größenordnung von 6–10 Monolagen.

In Abb. 34 und 35 sind die ISS- und AES-Intensitätsverhältnisse als Funktion der Behandlungstemperatur aufgetragen. Bei den ISS-Intensitäten werden jeweils die Werte nach Beschuß der Probe mit einer Fluenz von  $3 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  bei 500 eV verwendet. Bei dieser Fluenz kann davon ausgegangen werden, daß der Einfluß von Adsorbaten aus der Luft oder

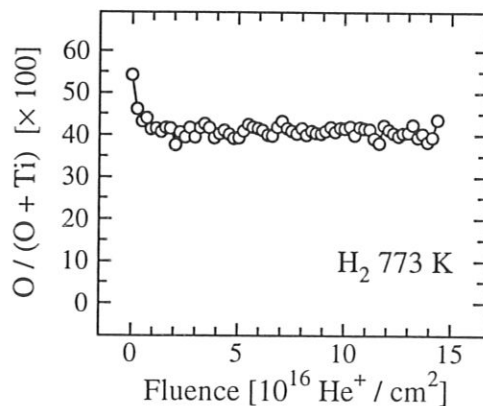
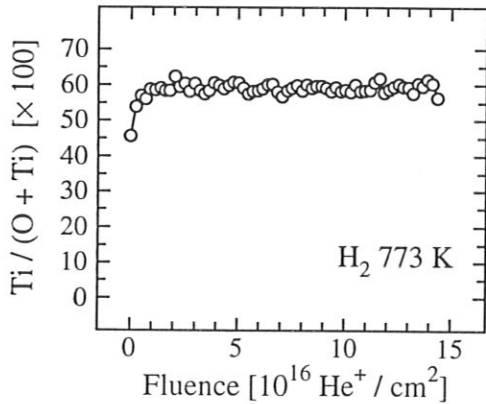
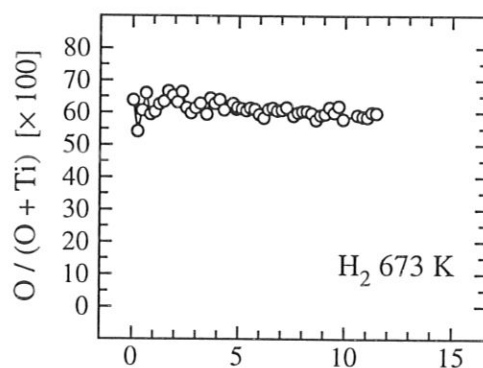
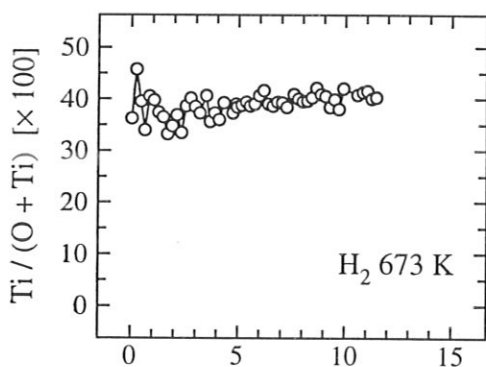
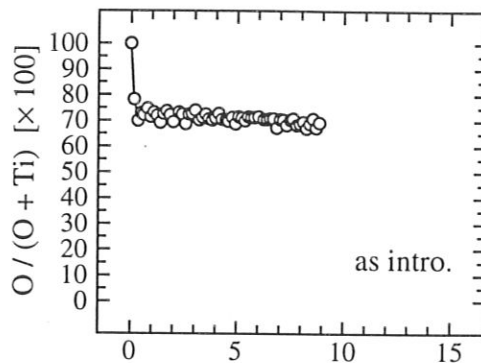
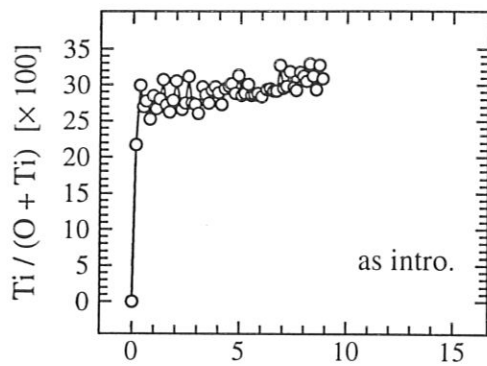


Abbildung 32: Titanintensitätsanteil an den ISS-Signalen eines  $TiO_2$ -Films nach dem Einschleusen sowie nach Reduktionen bei 673 K und 773 K im UHV. Die Tiefenprofile sind nach den jeweiligen Behandlungen mit 500 eV  $He^+$  aufgenommen.

Abbildung 33: Sauerstoffintensitätsanteil an den ISS-Signalen eines  $TiO_2$ -Films nach dem Einschleusen sowie nach Reduktionen bei 673 K und 773 K im UHV. Die Tiefenprofile sind nach den jeweiligen Behandlungen mit 500 eV  $He^+$  aufgenommen.

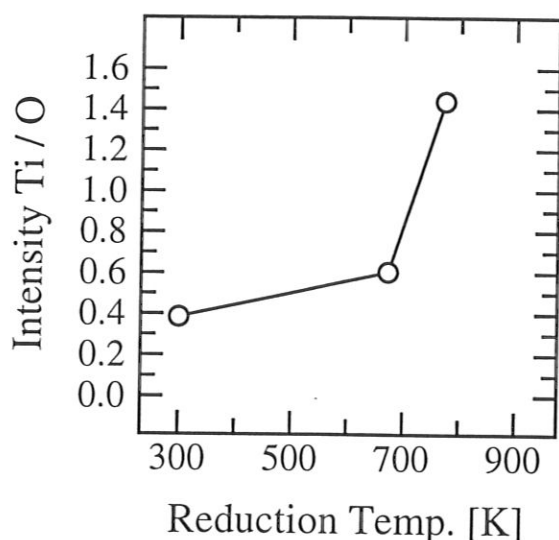


Abbildung 34: Verhältnis der ISS Titan- und Sauerstoffintensitäten eines unbehandelten  $\text{TiO}_2$ -Films sowie nach Reduktionen bei 673 und 773 K im UHV, gemessen nach Beschuß mit  $3 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2 \text{ He}^+$  bei 500 eV.

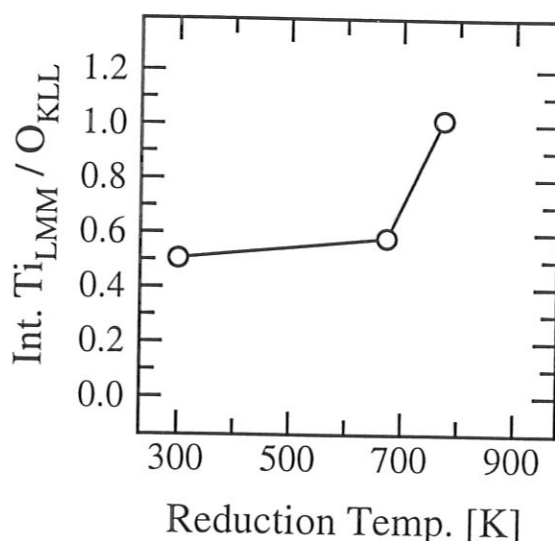


Abbildung 35: Verhältnis der Ti *LMM*- und O *KLL* Augerintensitäten eines unbehandelten  $\text{TiO}_2$ -Films (300 K) sowie nach Reduktionen bei 673 und 773 K im UHV.

durch adsorbierte Behandlungsgase durch Zerstäubung von etwa einer Monolage weitgehend ausgeschlossen ist. Für die AES-Verhältnisse werden die Intensitäten der Ti *LMM*- und O *KLL*-Signale aus mehreren Messungen gemittelt.

Sowohl die ISS- als auch die AES-Intensitätsverhältnisse zeigen, daß nach den Temperaturbehandlungen die Menge an Sauerstoff im beobachteten Tiefenbereich abnimmt. Die ISS-Messungen detektieren ausschließlich die Atomlage in der Tiefe nach  $3 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$ , also die Konzentration in oder etwas unter der ersten Atomlage der  $\text{TiO}_2$ -Filme. Die AES-Intensitäten hingegen mitteln über einen Bereich, der der Austrittstiefe der Augerelektroden mit einer Energie von 377 bzw. 505 eV, also etwa 10 Å nach Tanuma, Powell und Penn [Tanuma:1988, Tanuma:1991, Tanuma:1991a] bzw. etwa 20 Å nach Seah und Dench [Seah:1979, Seah:1986] entspricht (siehe auch Seite 140). Das Ti/O-Verhältnis nimmt nach der ersten Reduktion bei 663 K in beiden Fällen nur leicht zu und steigt erst nach der 773 K-Reduktion stark an. Der schwächere Anstieg in den AES-Messungen, verglichen mit dem oberflächenempfindlicheren ISS-Ergebnis läßt darauf schließen, daß unterhalb des mit ISS und Zerstäubung erfaßten Tiefenbereichs wieder eine Zone höherer Sauerstoffkonzentration folgt.



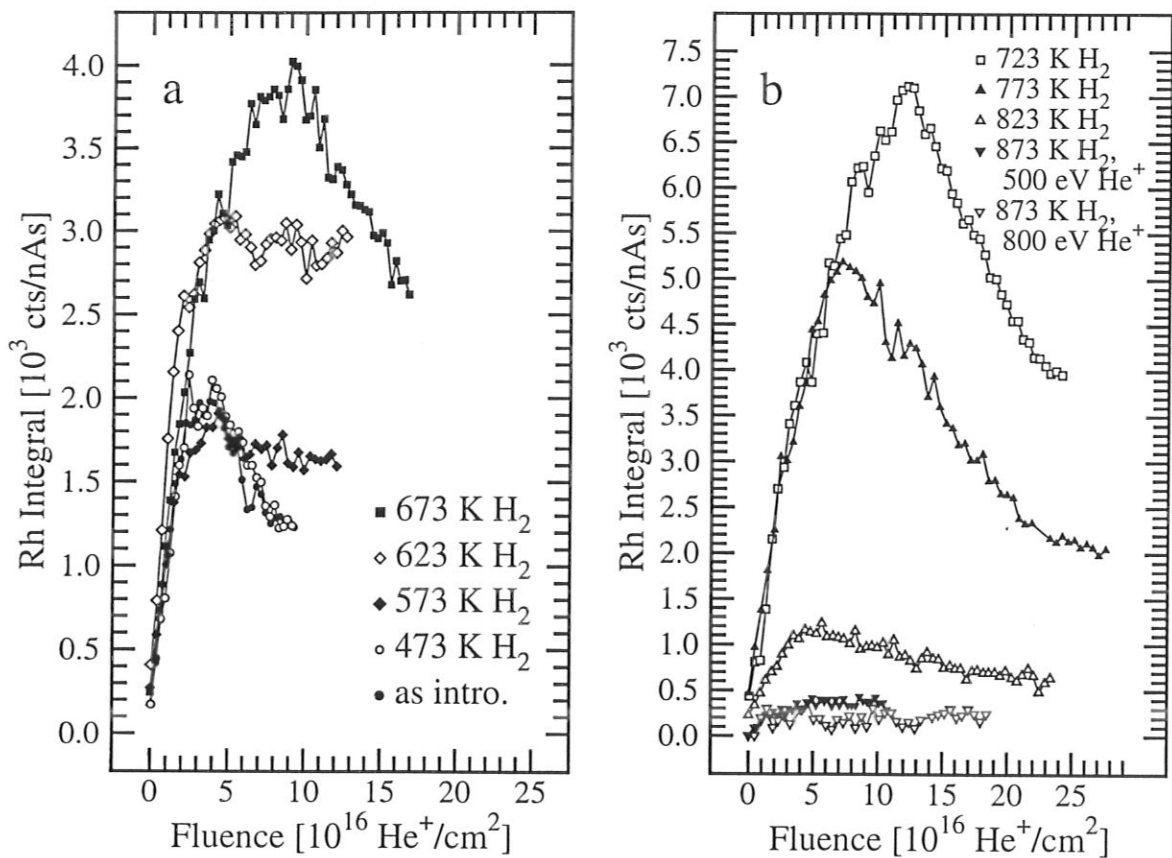


Abbildung 36: Tiefenprofile des Rhodiumsignals an Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysatoren nach reduzierender Behandlung bei verschiedenen Temperaturen. Bild a zeigt die Profile für die frisch eingeschleuste Probe sowie nach Behandlungen bei 473 K, 573 K, 623 K und 673 K mit He<sup>+</sup> bei 500 eV. In Bild b sind die Profile nach Reduktion bei 723 K, 773 K mit He<sup>+</sup> bei 500 eV sowie 823 K mit He<sup>+</sup> bei 500 eV und 800 eV dargestellt.

### 5.2.2 Titandioxidgetragene Modellkatalysatoren

Neben dem frisch eingeschleusten Zustand (siehe Abschnitt 5.1) werden folgende Reduktionsschritte an Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysatoren mit ISS und AES charakterisiert: 473 K, 573 K, 623 K, 673 K, 723 K, 773 K, 823 K und 873 K. TDS-Untersuchungen erfolgen bei Reduktionstemperaturen von 603 K und 830 K.

**Rhodiumtiefenprofile** In Abb. 36a und b sind die Tiefenverläufe der Rhodiumsignale für verschiedene Reduktionstemperaturen dargestellt. Allen Verläufen gemeinsam ist der Anstieg des Rhodiumsignals von sehr kleinen Werten zu Beginn, das Durchlaufen eines mehr oder weniger ausgeprägten Maximums mit anschließendem Abfall der Intensität. Bild 36a zeigt die Rhodiumprofile für die unbehandelte Probe sowie nach Reduktion bei den Tempe-

raturen 473 K, 573 K, 623 K und 673 K. Die Verläufe der Signale bei der unbehandelten Probe und der Messung nach 473 K sind praktisch identisch. Nach einem steilen Anstieg der Intensität, bedingt durch die Abtragung von adsorbierten Verunreinigungen, durchläuft die Rhodiumintensität ein ausgeprägtes Maximum bei einer Fluenz von  $3.5 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$ . Der nachfolgende Abfall läßt sich in einer logarithmischen Auftragung durch eine Gerade beschreiben und zeigt, daß die verbleibende Schichtdicke unter einer Monolage liegt. Das Maximum in der Rhodiumkurve markiert also die Fluenz, bei der der größte Teil der Rhodiumschicht abgetragen ist.

Nach der nächsten Temperaturbehandlung bei 573 K ist eine Veränderung im Tiefenverlauf des Rhodiumsignals feststellbar. Die maximale Intensität ist geringfügig niedriger als bei der 473 K-Messung, das Maximum ist breiter. Nach Durchlaufen der größten Intensität bei etwa  $4 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  nimmt das Rhodiumsignal wesentlich langsamer ab als bei den ersten beiden Messungen. Das gleiche Verhalten zeigt das Tiefenprofil nach der Reduktion bei 623 K. Der Gesamtverlauf ähnelt der 473 K-Messung sehr stark, die Signalintensität liegt jedoch etwa um ein Drittel über dieser Messung. Die maximale Intensität erreicht dieses Profil wiederum bei einer etwas höheren Fluenz als nach der vorangehenden Behandlung, das Maximum liegt bei etwa  $5 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$ . Nach dem nächsten Reduktionsschritt bei 673 K weist das Rhodiumprofil wieder ein ausgeprägtes Maximum, vergleichbar mit den Messungen an der unbehandelten und der bei 473 K behandelten Probe, auf. Wie bei den letzten Temperaturbehandlungen beobachtet, verschiebt es sich weiter zu höheren Fluenzen und damit größeren Tiefen. Es liegt nach der 673 K-Reduktion bei einer Fluenz von  $8-9 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$ . Zu größeren Tiefen fällt das Signal nun wieder schneller ab als zuvor und erreicht fast die gleiche absolute Zählrate wie nach der 623 K-Behandlung bei einer Fluenz von etwa  $13 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$ .

Den gleichen Verlauf zeigen die Tiefenprofile nach den nächsten beiden Temperaturbehandlungen. In Abb. 36b sind die Rhodiumprofile ab einer Reduktionstemperatur von 723 K dargestellt. Die größte Rhodiumintensität wird nach der 723 K-Behandlung erreicht. Das Maximum im Rhodiumsignal ist gegenüber der vorhergehenden Messung wiederum zu höheren Fluenzen verschoben und liegt bei etwa  $12 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$ . Der nachfolgende steile Signalabfall folgt in der logarithmischen Darstellung einer Geraden und markiert damit einen Bereich, in dem nur noch weniger als eine Monolage Rhodiummetall vorhanden ist. Nach der nächst

höheren Reduktionsbehandlung bei 773 K zeigt das Rhodiumprofil ebenfalls noch einen exponentiellen Abfall des Signals nach Durchlaufen des Maximums. Allerdings liegt dieses wieder bei einer niedrigeren Fluenz von etwa  $7 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$ . Die gesamte Kurve zeigt eine um etwa ein Drittel niedrigere Intensität als die 723 K-Messung. Der exponentielle Abfall der Rhodiumintensität auch nach der 773 K-Reduktion zeigt, daß das Metall bis zu dieser Temperatur keine größeren Agglomerate bildet. Dies steht in Übereinstimmung mit elektronenmikroskopischen Untersuchungen von Mériadeau et al. [Mériadeau:1982]. Für 3.2 % Rh/TiO<sub>2</sub> wird dort nach einer 793 K-Reduktion das Anwachsen der mittleren Teilchengröße von 23 Å auf lediglich 25 Å beobachtet.

Nach der Reduktion bei 823 K zeigen die Rhodiumprofile einen deutlich veränderten Verlauf. Bei der 823 K-Kurve ist noch ein Maximum in der Rhodiumintensität bei etwa  $4\text{--}5 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  zu erkennen. Der nachfolgende Abfall der Intensität erfolgt jedoch im Vergleich zu den vorhergehenden Kurven wesentlich langsamer. Die Intensität hat über den gesamten Profilverlauf stark abgenommen. Bereits das erste Spektrum des Tiefenprofils zeigt gegenüber den vorangehenden Messungen eine wesentlich geringere Rhodiumintensität. Bei den Profilen bis zu einer Reduktionstemperatur von 823 K hat das Integral unter dem Rhodiumpeak stets eine Intensität von 300–500 Pulsen/nAs. Bei der 823 K-Kurve liegt die Intensität nur noch knapp über 200 Pulsen/nAs. Noch deutlicher ist die Abnahme im Profil nach einer Reduktionstemperatur von 873 K. Hier ist im ersten Spektrum überhaupt kein Signal bei der Rhodiumenergie im Spektrum erkennbar. Dieses Profil weist auch kein ausgeprägtes Maximum im untersuchten Tiefenbereich mehr auf. Die Gesamtintensität steigt nicht mehr über 430 Pulse/nAs an. Ein an der gleichen Probe mit einer höheren Primärenergie (800 eV) und damit mit einer höheren Zerstäubungsausbeute durchgeführtes Tiefenprofil bis zu einer Fluenz von etwa  $19 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  zeigt, daß auch bis in diesen Tiefenbereich kein Maximum in der Rhodiumintensität mehr erreicht wird. Auch hier ist in den ersten beiden Spektren des Profils kein Rhodiumpeak erkennbar.

**Titantiefenprofile** Die Tiefenprofile von Titan zeigen bis zu einer Reduktionstemperatur von 723 K einen sehr ähnlichen Verlauf. In Bild 37 sind die Verläufe dargestellt. Bild 37a zeigt die Profile für die unbehandelte Probe sowie nach Reduktion bei 473 K, 573 K, 623 K und 673 K. In Bild 37b sind die Titanprofile nach Reduktion bei 723 K, 773 K, 823 K und 873 K dargestellt. Bei allen Verläufen ist in den ersten Spektren keine oder nur sehr geringe

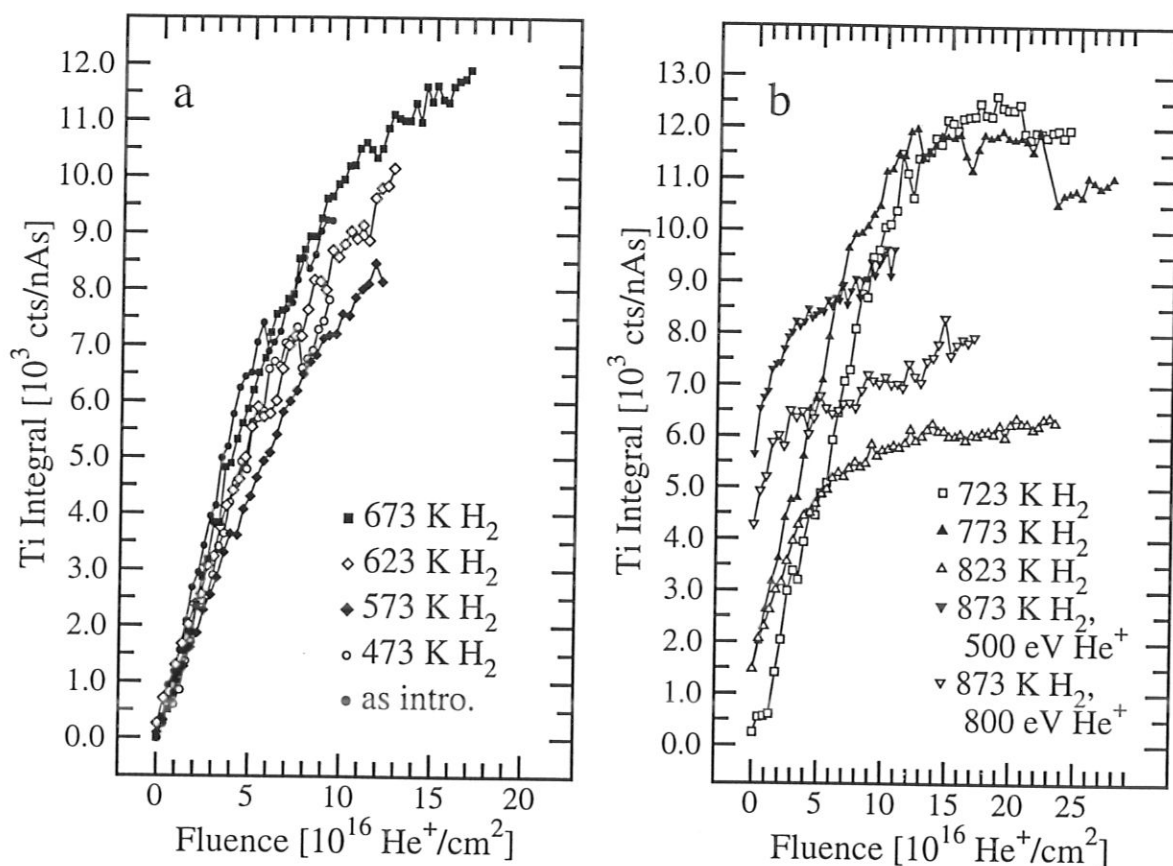


Abbildung 37: Tiefenprofile des Titansignals an Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysatoren nach reduzierender Behandlung bei verschiedenen Temperaturen. Bild a zeigt die Profile für die eingeschleuste Probe sowie nach Behandlungen bei 473 K, 573 K, 623 K und 673 K mit He<sup>+</sup> bei 500 eV. In Bild b sind die Profile nach Reduktion bei 723 K, 773 K mit He<sup>+</sup> bei 500 eV sowie 823 K mit He<sup>+</sup> bei 500 eV und 800 eV dargestellt.

Titanintensität meßbar. Alle Profile, einschließlich der Messung nach der Reduktion bei 723 K in Abb. 37b, beginnen bei einer Intensität von null bis wenigen hundert Pulsen/nAs. Das Integral unter dem Titansignal steigt dann jeweils sehr stark an und erreicht bei den Maximalfluenzen in Bild 37a von etwa  $15 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  noch kein Plateau. Erst nach der Reduktion bei 723 K in Bild 37b ist eine deutliche Abflachung des Titanprofils erkennbar. Die abrupten Sprünge in diesem Bild bei den Profilen nach 723 K und 773 K bei Fluenzen von  $21 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  und  $23 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  sind Artefakte, die auf den Einfluß der Ionenquelle zurückzuführen sind.

Nach der Reduktion bei 773 K weist das erste Spektrum des Tiefenprofils bereits eine erhöhte Titanintensität von etwa 1500 Pulsen/nAs auf. Der gesamte Signalanstieg ist zu niedrigeren Fluenzen und damit geringeren Tiefen verschoben. Im betrachteten Fluenzbereich

ist eine deutliche Abflachung des Verlaufs bis zu einer Sättigung ab etwa  $10 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  zu beobachten. Bei dieser Fluenz zeigen die Profile in Abb. 37a noch einen starken Anstieg der Intensität, allenfalls eine Abflachung der Steigung ist erkennbar.

Nach dem nächsten Reduktionsschritt bei 823 K nimmt die maximal gemessene Titanintensität um mehr als einen Faktor zwei ab. Die Anfangsintensität in den ersten Spektren des Tiefenprofils bleibt dabei vergleichbar mit der vorhergehenden Messung. Über den gesamten untersuchten Tiefenbereich steigt das Titansignal an, wenngleich ab einer Fluenz von etwa  $10 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  eine starke Abflachung des Profils erkennbar ist. Nach einer weiteren Erhöhung der Reduktionstemperatur auf 873 K steigt die Gesamtintensität des Titanprofils nochmals stark an. Bereits im ersten Spektrum des Profils erreicht der Titanpeak eine Intensität, die mit dem Endwert der vorhergehenden Behandlungsstufe vergleichbar ist. Bis zum Ende dieses Profils bei etwa  $11 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  ist noch keine Sättigung des Titansignals zu sehen. Eine Messung mit 800 eV  $\text{He}^+$  an der gleichen Probe (ebenfalls in Abb. 37b), die bis zu einer Fluenz von etwa  $17 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  reicht, zeigt ebenfalls keine Sättigung. Der untersuchte Tiefenbereich ist hier aufgrund der höheren Zerstäubungsausbeute größer als bei den Messungen mit 500 eV  $\text{He}^+$ . Allerdings sind die absoluten Intensitäten aufgrund der veränderten Wirkungsquerschnitte und Neutralisationswahrscheinlichkeiten zwischen den 500 eV-Messungen und der 800 eV-Messung nicht vergleichbar.

**Sauerstofftiefenprofile** Die Tiefenprofile der Sauerstoffintegrale zeigen bereits nach den ersten Behandlungen deutliche Änderungen. In Bild 38a sind die Profile für die unbehandelte Rh/TiO<sub>2</sub>-Probe sowie die Profile nach Reduktionen bei 473 K, 573 K, 623 K und 673 K dargestellt. Das Sauerstoffsignal der unbehandelten Probe weist gegenüber den anderen Behandlungsschritten bei fast allen Fluenzen (außer unter  $0.5 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$ ) die höchste Intensität auf. Im vermessenen Tiefenbereich bis zu einer Fluenz von etwa  $10 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  wird keine Sättigung erreicht. Im Vergleich mit den Profilen in Bild 38a sowie dem Profil nach 723 K in Bild 38b ist der Sauerstoffpeak im ersten Spektrum des Profils bei der unbehandelten Probe am stärksten. Bereits nach der Reduktion bei 473 K liegt die Sauerstoffintensität deutlich unter 500 Pulsen/nAs. Wie im Ausschnitt in Bild 38a zu sehen ist, bleibt die Anfangsintensität des Sauerstoffsignals während aller weiterer Behandlungen sehr niedrig und steigt erst nach der Reduktion bei 773 K bzw. 823 K wieder etwas an. Nach der Reduktion bei 873 K allerdings erreicht die Anfangsintensität mit etwa 2700 Pulsen/nAs einen Wert, der deutlich

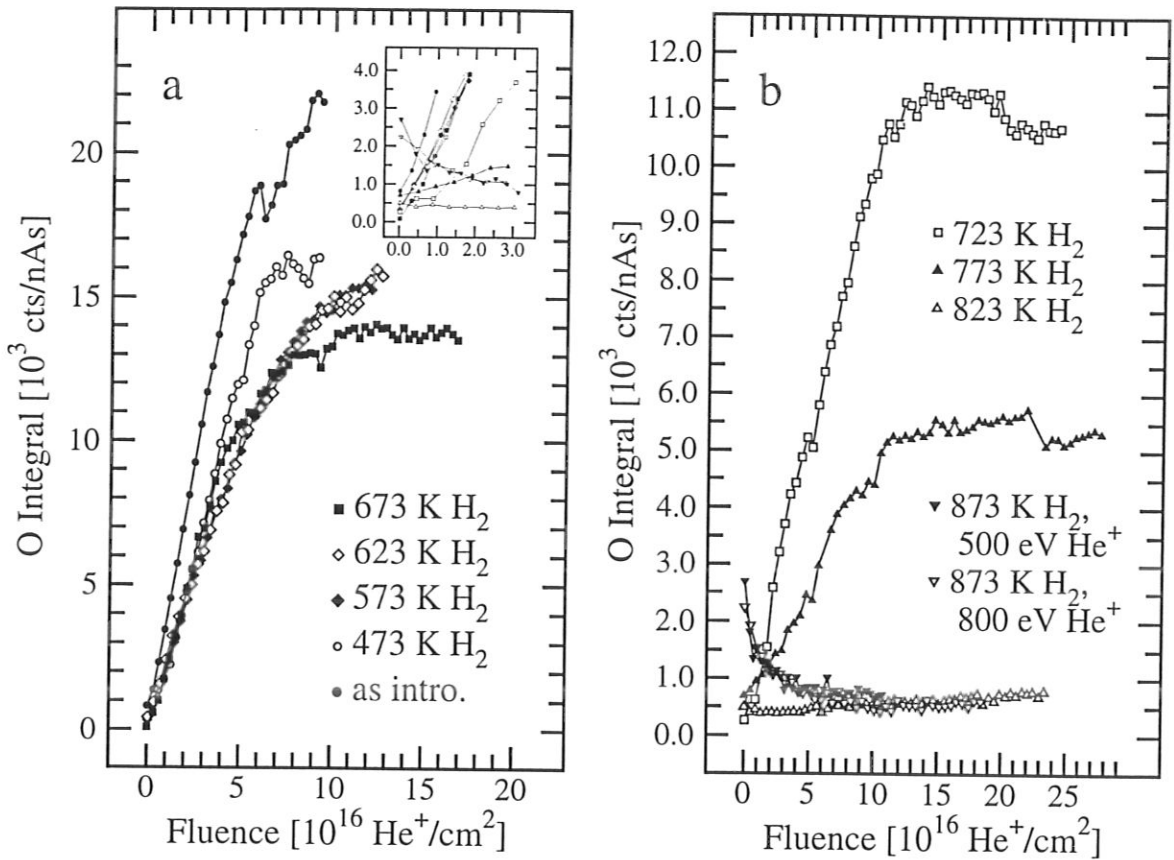


Abbildung 38: Tiefenprofile des Sauerstoffsignals an Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysatoren nach reduzierender Behandlung bei verschiedenen Temperaturen. Bild a zeigt die Profile für die frisch eingeschleuste Probe sowie nach Behandlungen bei 473 K, 573 K, 623 K und 673 K mit He<sup>+</sup> bei 500 eV. Der Ausschnitt in a zeigt die Intensitäten für sehr kleine Fluenzen zu Beginn des Tiefenprofils. Die Symbole stimmen mit denen in Bild a und b überein. In Bild b sind die Profile nach Reduktion bei 723 K, 773 K mit He<sup>+</sup> bei 500 eV sowie 823 K mit He<sup>+</sup> bei 500 eV und 800 eV dargestellt.

über dem der unbehandelten Probe liegt. Bis zum Behandlungsschritt bei 623 K zeigt die Sauerstoffintensität im untersuchten Fluenzbereich keine Sättigung. Bei der unbehandelten Probe wird diese auch bei einer Fluenz von  $10 \cdot 10^{16}$   $\text{He}^+/\text{cm}^2$  nur annähernd erreicht, wie in Bild 18 auf Seite 60 zu sehen ist. Nach den Behandlungsschritten bei 673 K, 723 K und 773 K ist allerdings ab einer Fluenz von etwa  $10 \cdot 10^{16}$   $\text{He}^+/\text{cm}^2$  der Übergang in einen Bereich mit annähernd konstanter Sauerstoffintensität meßbar.

Die absolute Intensität des Integrals unter dem Sauerstoffpeak nimmt bis nach der Behandlung bei 723 K einigermaßen kontinuierlich ab. Nach der 773 K-Behandlung wird der Maximalwert mehr als halbiert, wobei der Tiefenverlauf oberhalb  $3-4 \cdot 10^{16}$   $\text{He}^+/\text{cm}^2$  noch ähnlich dem der vorhergehenden Behandlungsschritte bleibt. Das Signal geht ebenfalls bei



etwa  $10 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  in einen Bereich mit sehr geringer Steigung über. Die Stufen in den Profilen nach 723 K und 773 K bei  $21 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  und  $23 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  sind, wie bereits beim Titan erwähnt, Artefakte aus dem Betrieb der Ionenquelle und sind nicht als Veränderung der Elementprofile zu interpretieren. Im Bereich niedriger Fluenzen ist beim 773 K-Profil bereits wieder eine Zunahme der Sauerstoffintensität gegenüber den vorhergehenden Behandlungsschritten erkennbar. Insbesondere fällt der flachere Verlauf gegenüber allen bisherigen Profilen auf (siehe Ausschnitt in Bild 38a).

Eine weitere drastische Veränderung des Sauerstofftiefenprofils ergibt sich nach der Behandlung bei 823 K. Das Sauerstoffsignal nimmt nochmals deutlich in der absoluten Intensität ab und bleibt im gesamten vermessenen Tiefenbereich bis zu einer Fluenz von  $24 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  unter 1000 Pulsen/nAs. Die Anfangsintensität im ersten Spektrum liegt auch hier über der nach niedrigeren Temperaturschritten in Abb. 38a. Absolut verdoppelt sich das Sauerstoffsignal zwischen dem Beginn und dem Ende des Tiefenprofils.

Nach der nächsten Hochtemperaturreduktion bei 873 K zeigt die Sauerstoffintensität einen von den bisherigen Profilen völlig unterschiedlichen Verlauf. Das Sauerstoffsignal beginnt im ersten Spektrum des Profils bei etwa 2700 Pulsen/nAs und fällt innerhalb der nächsten etwa  $5 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  bis auf annähernd die Intensität der Messung nach der 823 K-Behandlung ab. Da zwischen der 873 K-Behandlung und der Messung des Tiefenprofils etwa 30 Stunden liegen und zudem die Probe nach der 873 K-Behandlung nur noch einen sehr geringen Sauerstoffgehalt aufweist, ist eine Reoxidation der oberflächennahen Schicht bzw. die Adsorption von Restgas nicht auszuschließen. Der Druck in der Apparatur betrug in dieser Zeit zwischen  $2.2 \cdot 10^{-11} \text{ hPa}$  und  $8.0 \cdot 10^{-11} \text{ hPa}$ . Sauerstoff ist im Massenspektrum nicht nachweisbar. Da CO eine der Hauptkomponenten des Restgases bei diesem Druck ist und das Sauerstoffsignal nur im Tiefenbereich einer Monolage über dem der letzten Messung liegt, ist eine Adsorption von CO am wahrscheinlichsten. Das hohe Sauerstoffsignal nach der letzten Temperaturbehandlung ist somit möglicherweise auf die hohe Reaktivität des reinen Titanmetalls zurückzuführen.

**Elementverhältnisse** Die Verhältnisse der ISS-Intensitäten der drei Hauptkomponenten Rhodium, Titan und Sauerstoff der Modellkatalysatoren zeigen eine unterschiedliche Tiefenverteilung nach den einzelnen reduzierenden Behandlungsschritten. Die Beurteilung der



Verteilung von Rhodium auf und in der Titandioxidmatrix anhand der Elementtiefenprofile wird durch den Einfluß von Adsorbaten auf alle Signale erschwert. Bei der Auftragung der Verhältnisse werden nur die Elemente Sauerstoff, Titan und Rhodium betrachtet sowie die jeweiligen Intensitäten auf die Summe der Intensitäten dieser drei Elemente normiert. Dadurch werden die abschirmenden Eigenschaften von zusätzlichen Adsorbaten eliminiert.

Die Verläufe der Elementanteile von Rhodium, Titan und Sauerstoff nach den verschiedenen Behandlungen sind in Abb. 39 bis 41 dargestellt. Die Profile der unbehandelten Probe sowie nach Reduktion bei 473 K ähneln sich. Die Rhodiumanteile nehmen innerhalb der ersten Monolagen stark ab und erreichen bereits bei etwa  $8 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  einen fast konstanten Wert. Im Verlauf des Titananteils erkennt man bei den ersten Messungen kein Signal, danach steigt der Titananteil bis zum Ende der Messungen praktisch linear an. Aus dem Sauerstoffanteil ist zu sehen, daß an der Oberfläche jeweils ein höherer Anteil gegenüber den darunterliegenden Lagen vorliegt. Dieser Oberflächensauerstoff ist jedoch sehr schnell abgetragen. Nach Durchlaufen eines Minimums steigt der O-Anteil bis zum Ende des jeweiligen Profils leicht an. Der Anteil nach dem Minimum beträgt bei der unbehandelten Probe etwa 0.68, bei der Probe nach der ersten Reduktion etwa 0.65, hat also nur wenig abgenommen. Der Rhodiumanteil ist nach der ersten Reduktion gegenüber der unbehandelten Probe etwas angestiegen, wogegen im Titananteil praktisch keine Veränderung erkennbar ist.

Nach dem nächsten Reduktionsschritt bei 573 K erfolgt die Abnahme des Rhodiumanteils mit der Fluenz mit etwa der gleichen Rate wie bei den vorhergehenden Behandlungen. Die absoluten Werte sind nochmals angestiegen. Im Titananteil ist im Verlauf gegenüber der 473 K-Behandlung kein Unterschied festzustellen. Lediglich in der ersten Messung zeigt sich jetzt bereits ein Titansignal. Der absolute Titananteil beträgt bei den ersten beiden Experimenten bei einer Fluenz von  $10 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  noch knapp 0.3, nach der 573 K-Reduktion liegt er leicht darüber. In diesem ersten Meßpunkt unterscheiden sich ebenfalls die Sauerstoffwerte der 573 und 473 K-Messungen. Im Gegensatz zu den ersten Messungen ist jetzt kein erhöhtes Sauerstoffsignal in den ersten Spektren zu beobachten. Zusätzlich adsorbierte oder durch Oxidation von Rhodium vorhandene Sauerstoffspezies sind durch die höheren Reduktionstemperaturen desorbiert oder reduziert. Der absolute Sauerstoffanteil nach dem anfänglichen Intensitätsanstieg ist gegenüber der letzten Behandlung nochmals gefallen und liegt knapp über 0.6.

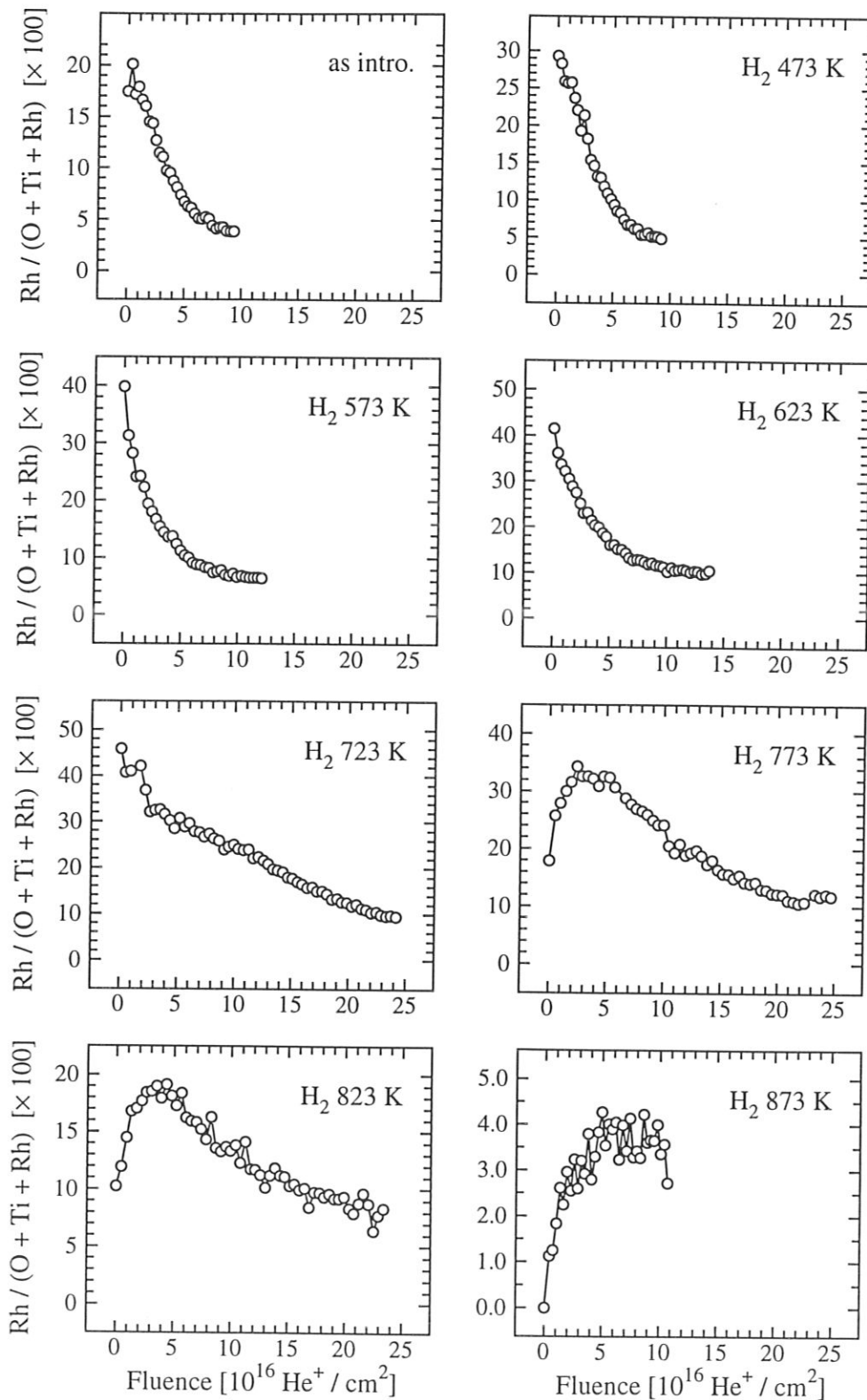


Abbildung 39: Rhodiumintensitätsanteil an den ISS-Signalen eines Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysators nach reduzierender Behandlung im UHV bei verschiedenen Temperaturen. Die Tiefenprofile sind jeweils nach den angegebenen Reduktionen mit 500 eV He<sup>+</sup> aufgenommen.

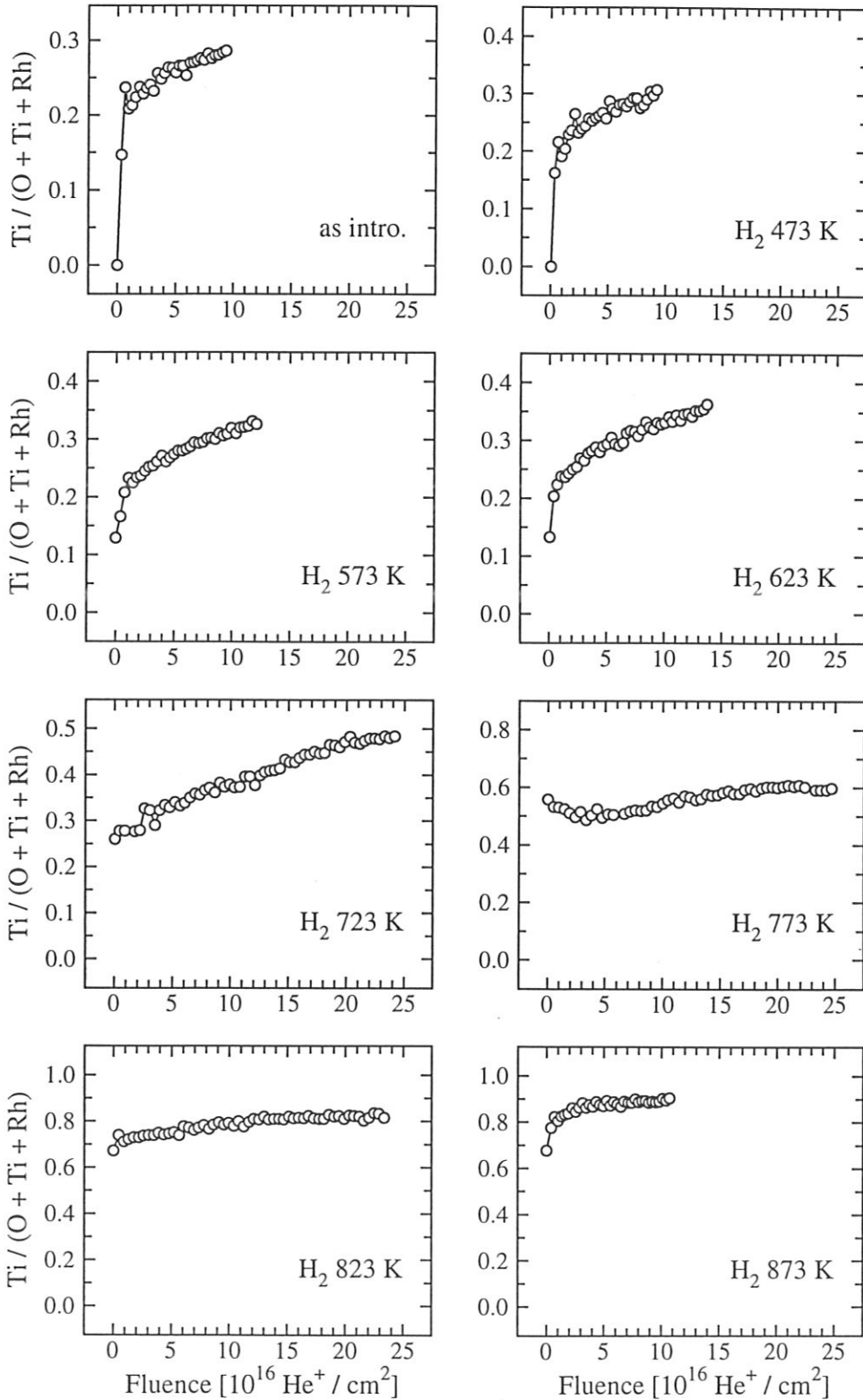


Abbildung 40: Titanintensitätsanteil an den ISS-Signalen eines Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysators nach reduzierender Behandlung im UHV bei verschiedenen Temperaturen. Die Tiefenprofile sind jeweils nach den angegebenen Reduktionen mit 500 eV He<sup>+</sup> aufgenommen.

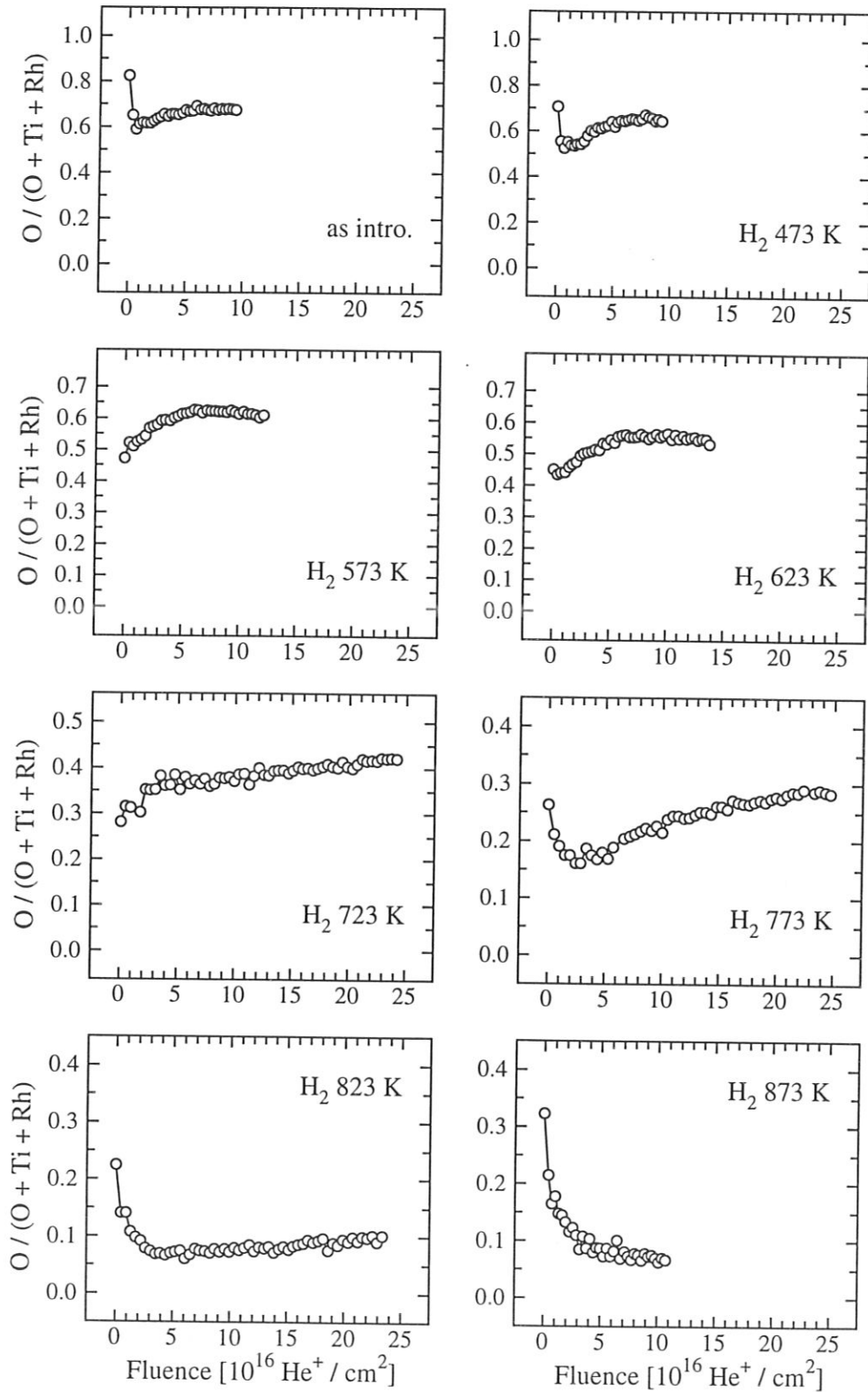


Abbildung 41: Sauerstoffintensitätsanteil an den ISS-Signalen eines Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysators nach reduzierender Behandlung im UHV bei verschiedenen Temperaturen. Die Tiefenprofile sind jeweils nach den angegebenen Reduktionen mit 500 eV He<sup>+</sup> aufgenommen.

Eine erste Veränderung im Verlauf des Rhodiumanteils ist nach der nächsten Reduzierung bei 623 K festzustellen. Gegenüber den ersten drei Profilen nimmt der Rhodiumanteil etwas langsamer ab, die absoluten Anteile sind nochmals etwas angestiegen. Die Veränderung in der Abnahme deutet bereits eine geänderte Verteilung des aufgedampften Metalls an. Im Titanprofil ist keine Veränderung des Verlaufs festzustellen. Lediglich der gemessene absolute Titananteil ist weiter leicht angestiegen. Im Sauerstoffanteil setzt sich hingegen die Intensitätsabnahme fort und der Anteil liegt jetzt im Endwert bei etwa 0.55. Eine geringe Änderung im Verlauf bis etwa  $5 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  ist wahrnehmbar, erscheint aber nicht signifikant.

Nach der 723 K-Reduktion hat sich die Veränderung im Rhodiumanteil deutlich verstärkt. Der Rhodiumanteil an der Oberfläche hat gegenüber den letzten Profilen nochmals einen leicht erhöhten Wert, die Abnahme mit der Fluenz erfolgt aber wesentlich langsamer. Außer bis zu etwa  $3 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  nimmt der Rhodiumanteil fast linear ab. Während nach der 623 K-Behandlung der Endanteil von etwa 10 % bereits nach  $10 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  erreicht war, ist dies nach der 723 K-Reduktion erst nach mehr als der doppelten Fluenz ( $25 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$ ) der Fall. Aus diesem Verlauf läßt sich eindeutig eine Verteilung des Rhodiums in nun größere Tiefen schließen. Im Vergleich mit den vorangegangenen Messungen erfolgt die Abnahme des Rhodiumanteils wesentlich kontinuierlicher. Die gleiche Beobachtung trifft auf die Zunahme des Titananteils zu, der nach der 723 K-Behandlung keinen raschen Anstieg bei niedrigen Fluenzen mehr aufweist. Der Anstieg des Ti-Anteils ist über den gesamten beobachteten Tiefenbereich fast linear. Der absolute Wert hat wiederum gegenüber der vorhergehenden Behandlung zugenommen. Im Verlauf des Sauerstoffanteils, dessen absolute Höhe gegenüber der 623 K-Reduktion abgenommen hat, spiegelt sich das Bild des Rhodiumprofils wieder. Außer im Anfangsbereich bis  $3 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$ , wo eine stärkere Zunahme des Anteils zu beobachten ist, steigt der O-Anteil praktisch linear an. Die Anteile bis  $3 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  sind der einzige Hinweis auf eine etwas stärkere Rhodiumkonzentration in der ersten Atomlage.

Die nächste Reduktion bei 773 K führt zu einer drastischen Änderung der Elementverläufe mit der Fluenz. Bereits im Verlauf des Rhodiumanteils zeigt sich eine Einkapselung der Metallschicht durch eine andere Spezies. Das Rhodiumsignal in den ersten Spektren ist im Vergleich zu den bisherigen Messungen deutlich erniedrigt und steigt während der ersten

$3 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  (was ungefähr einer Tiefe von einer Monolage entspricht) schnell an. Allerdings wird auch im Maximum der Kurve nicht mehr der Rh-Anteil der ersten Spektren nach den vorhergehenden Behandlungen erreicht. Nach Durchlaufen des Maximums nimmt der Rhodiumanteil mit etwa der gleichen Rate wie nach der 723 K-Behandlung ab. Der Anteil erreicht ebenfalls bei  $25 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  einen Wert von ca. 10 %. In Tiefen von mehr als 2 Monolagen hat sich die Rhodiumverteilung gegenüber der letzten Behandlung durch die 773 K-Reduktion nicht verändert. Während dieser Reduktion hat sich lediglich die Abfolge der Elemente in den obersten Atomlagen geändert. Diese Information wird durch den Verlauf der Titan- und Sauerstoffverteilungen bestätigt. Der Titananteil an der Oberfläche hat sich gegenüber der 723 K-Reduktion drastisch erhöht. Der Anstieg liegt deutlich über dem der jeweils letzten Reduktionsschritte. Im gleichen Fluenzbereich, in dem in der Rhodiumkurve ein Maximum auftritt, zeigt sich in der Ti-Verteilung ein Minimum. Ebenfalls in einem Minimum äußert sich die Rhodiumschicht unterhalb der ersten Atomlage in der Sauerstoffverteilung. An der Probenoberfläche ist ein Sauerstoffanteil meßbar, der erst wieder nach etwa  $20 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  erreicht wird. Danach zeigt sich ein tiefes Minimum bei  $3 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$ , was mit dem Maximum in der Rhodiumkurve und dem Minimum in der Titankurve übereinstimmt. Der nachfolgende langsame Anstieg im Sauerstoffanteil führt jedoch im untersuchten Tiefenbereich nicht mehr zu dem Wert, der nach der 723 K-Behandlung bereits zu Beginn des Tiefenprofils meßbar ist. Bei einer Fluenz von  $25 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  scheint der Sauerstoffanteil gegen einen konstanten Wert von knapp 30 % zu gehen. Sowohl Rhodium-, Titan-, als auch die Sauerstoffprofile mit der Fluenz zeigen die Ausbildung einer eingekapselten, jedoch nicht weit in die Tiefe verteilten Rhodiummetallschicht unter einer Titanoxidlage. Der abnehmende Anteil der Sauerstoffintensität bis hin zu einer Tiefe in der Größenordnung von 10 Atomlagen mit zunehmender Reduktion deutet auf eine Veränderung der Stöchiometrie in diesem Tiefenbereich hin. Da jedoch die ISS-Intensität wesentlich durch die Neutralisationswahrscheinlichkeit bestimmt wird, ist eine Änderung der Stöchiometrie nicht eindeutig nachweisbar.

Die Erhaltung einer Schicht, die wesentlich aus Rhodiummetall besteht, ist auch nach einer 823 K-Reduktion im Rhodiumsignal noch feststellbar. Allerdings hat der absolute Rhodiumanteil an der Signalintensität im Vergleich zur vorhergehenden Messung um etwa die Hälfte abgenommen. Der Verlauf der Kurve zeigt, mit Ausnahme der Abweichung in der absoluten Höhe, keinen Unterschied zum 773 K-Profil. Im Gegensatz dazu finden sich in den

Titan- und Rhodiumprofilen wesentliche Intensitätsänderungen. Darüber hinaus zeigt die Titankurve kein Minimum mehr bei der Fluenz, bei der in der Rhodiumkurve das Maximum beobachtet wird. Das Titansignal dominiert mit einem Anteil von anfangs 75 % und am Ende 80 % deutlich die einzelnen Spektren. Der Signalanstieg erfolgt bis  $5 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  etwas steiler als im folgenden Fluenzbereich, was mit dem starken Abfall des Sauerstoffsignals in diesem Bereich korreliert ist. Dieser Anteil hat gegenüber der 773 K-Reduktion nochmals deutlich abgenommen und erreicht im untersuchten Fluenzbereich lediglich noch einen Wert von 10 %. Ab  $5 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  ist eine leichte Zunahme des Sauerstoffanteils zu beobachten.

Die Rhodiumintensität nimmt nach einer weiteren Reduktion bei 873 K deutlich ab und erreicht im Maximum (bis zu einer Fluenz von  $10 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$ ) lediglich noch 4 %. Ebenfalls sehr klein ist der Sauerstoffanteil, der nach einer anfänglichen starken Abnahme, ähnlich wie nach der 823 K-Reduktion, wieder bei einem Anteil von etwa 10 % bleibt. Die Titanintensität steigt in diesem Anfangsbereich etwas an, um gegen einen Endwert (bei  $10 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$ ) von etwa 90 % zu streben. In der Rhodiumintensität ist im untersuchten Tiefenbereich kein Maximum mehr meßbar. Jedoch ist der Rhodiumanteil direkt an der Probenoberfläche sehr niedrig, wie der starke Anstieg des Rh-Anteils von 0 auf 4 % während der ersten  $5 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  zeigt.

Die Meßreihe mit verschiedenen Reduktionstemperaturen zeigt, daß sich die Rhodiumverteilung mit zunehmender Behandlungstemperatur verändert. Nach einer anfänglichen Verbreiterung der Rhodiumzone ab etwa 623 K erfolgt dann oberhalb von 723 K eine Abdeckung des Metalls durch eine Titanoxidschicht. Bis zu einer Reduktionstemperatur von 773 K bleibt die Rhodiummetallschicht mehr oder weniger erhalten. Ab 873 K kann nicht mehr von einer eingekapselten Metallschicht gesprochen werden. Ab dieser Temperatur ist das Rhodium von einer Tiefe von 1–2 Lagen an nur noch dispers vorhanden. Die Titan- und Sauerstoffsignale unterstützen die Beobachtung aus dem Rhodiumprofil. Zusätzlich wird eine Verarmung der oberflächennahen Schichten an Sauerstoff bis zu einer Tiefe in der Größenordnung von 10 Monolagen beobachtet. Allerdings bleibt bei den stark verarmten Proben in der äußersten Atomlage stets eine höhere Sauerstoffkonzentration erhalten. Dies kann entweder adsorbiertes Restgas (CO) oder aus den darunterliegenden Schichten und dem Volumen nachgelieferter Sauerstoff sein.

Betrachtet man die Temperaturabhängigkeit der Intensitätsverhältnisse, so zeigt sich so-



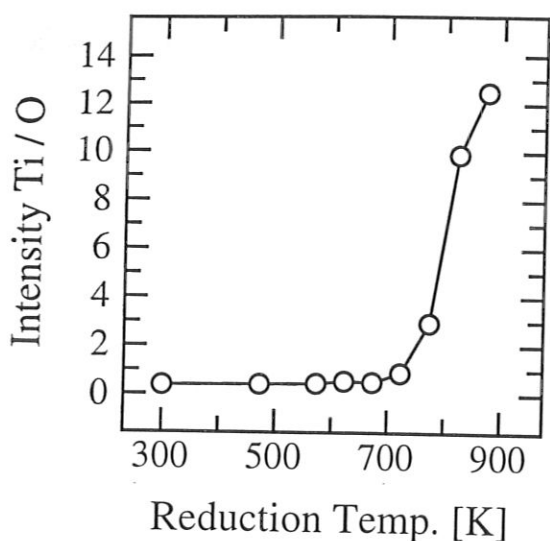


Abbildung 42: Verhältnis der ISS Titan- und Sauerstoffintensitäten eines unbehandelten Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysators sowie nach Reduktionen im UHV, gemessen nach Beschuß mit  $3 \cdot 10^{16}$  He<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> He<sup>+</sup> bei 500 eV.

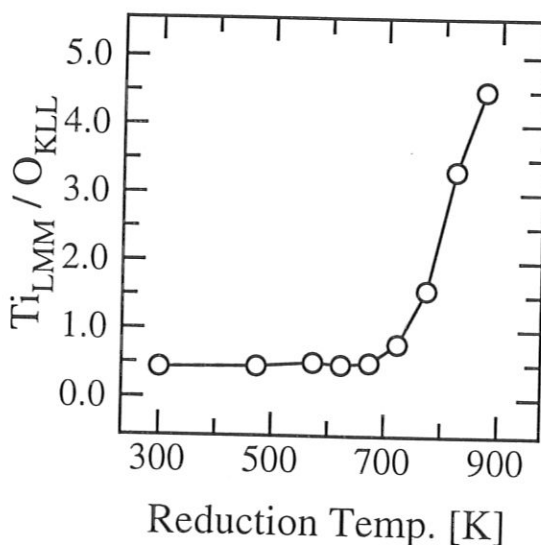


Abbildung 43: Verhältnis der Ti LMM- und O KLL Augerintensitäten eines unbehandelten Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysators sowie nach Reduktionen im UHV.

wohl in den ISS- als auch in den Augerintensitäten ab etwa 750 K ein starker Sauerstoffverlust in den oberflächennahen Lagen. Beim ISS-Verhältnis Ti/O (Bild 42) sind die Intensitäten nach einer Fluenz von  $3 \cdot 10^{16}$  He<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> und damit nach dem Abtrag etwa einer Atomlage (Adsorbate und Modellkatalysator) aufgetragen und geben die monolagenempfindliche Zusammensetzung der etwa ersten Lage der Probe wieder. An der Erhöhung des Intensitätsverhältnisses wird die starke Abreicherung dieser Lage an Sauerstoff ab etwa 750 K deutlich. Im Verhältnis der Augerintensitäten Ti LMM/O KLL in Bild 43 ist ebenfalls die Abnahme des Sauerstoffgehalts ab dieser Temperatur zu sehen. Allerdings zeigt der Wert des Verhältnisses im Vergleich zum entsprechenden Wert der ISS-Messungen, daß die Sauerstoffmenge in den ebenfalls zum Augersignal beitragenden Lagen bis in eine Tiefe von 10–20 Å deutlich höher als in der ersten Lage ist. Da die Augermessung über einige Monolagen mittelt, ist aus den unterschiedlichen Ti/O-Verhältnissen auf eine starke Abreicherung der ersten Lage gegenüber den darunterliegenden Schichten zu schließen. Das ISS-Verhältnis steigert sich während der durchgeführten Behandlungen um mehr als einen Faktor 20, wogegen die AES-Intensitäten im selben Temperaturbereich lediglich um etwa einen Faktor 10 ansteigen.

Die Veränderung der Ti/Rh-Verhältnisse in ISS- und AES-Messungen (Abb. 44 und 45) erfolgt ebenfalls nach Hochtemperaturreduktionen. Allerdings setzt der Anstieg des Verhält-

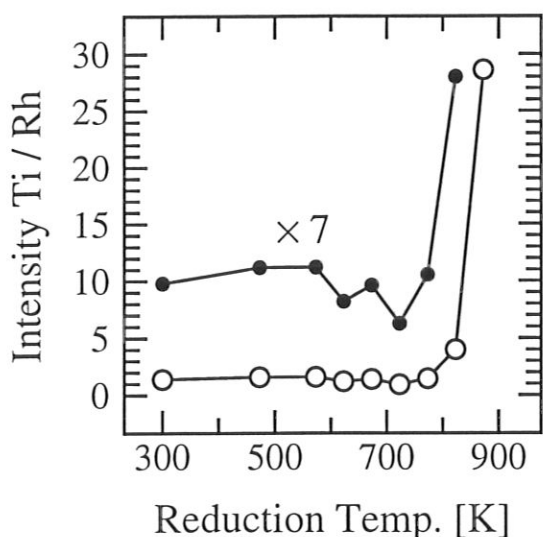


Abbildung 44: Verhältnis der ISS Titan- und Rhodiumintensitäten eines unbehandelten Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysators sowie nach Reduktionen im UHV, gemessen nach Beschuß mit  $3 \cdot 10^{16}$  He<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> bei 500 eV.

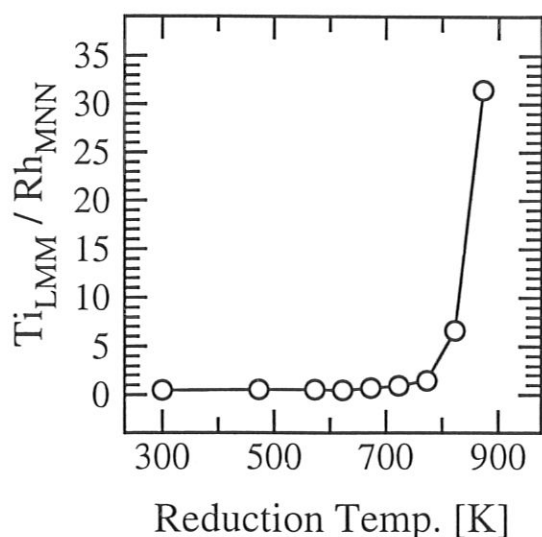


Abbildung 45: Verhältnis der Ti *LMM*- und Rh *MNN* Augerintensitäten eines unbehandelten Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysators sowie nach Reduktionen im UHV.

nisses bei etwas höheren Temperaturen als bei den Ti/O-Verhältnissen ein. Ab knapp 800 K, also etwa 50 K über dem Beginn der Erhöhung der Ti/O-Verhältnisse, setzt die Erhöhung der Ti/Rh-Werte ein. Aus dem Unterschied im Anstieg des Ti/Rh-Verhältnisses beider Methoden mit unterschiedlichen Informationstiefen läßt sich auf die Verteilung des Rhodiums mit der Tiefe schließen. Zwar steigt das oberflächenempfindliche ISS-Verhältnis mit dem Faktor 40 etwas weniger stark als das AES-Verhältnis mit etwa 60, dieser Unterschied ist jedoch nicht so ausgeprägt wie im Fall der Ti/O-Verhältnisse. Das Rhodium erscheint in der obersten Atomlage nur noch leicht gegenüber dem darunterliegenden Probenbereich angereichert. Da das über eine größere Tiefe mittelnde AES-Signal und das ISS-Signal aber ähnlich sind, müssen die Rhodiumverteilungen im AES-untersuchten Tiefenbereich und in der ISS-untersuchten Atomlage ähnlich sein.

**CO-Chemisorption** Unbehandelte Proben zeigen, wie bereits in Abschnitt 5.1.3 erwähnt, keine Fähigkeit zur CO-Adsorption. Ein TDS-Spektrum eines eingeschleusten, unbehandelten Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysators zeigt im untersuchten Temperaturbereich von 330 K bis 550 K bei der Masse 28 kein Signal. In Bild 46 ist das Desorptionsspektrum einer unbehandelten Probe nach einem Gasangebot von 40 L ( $1 \text{ L} = 10^{-6} \text{ Torr s} = 1.33 \cdot 10^{-6} \text{ hPa s}$ )

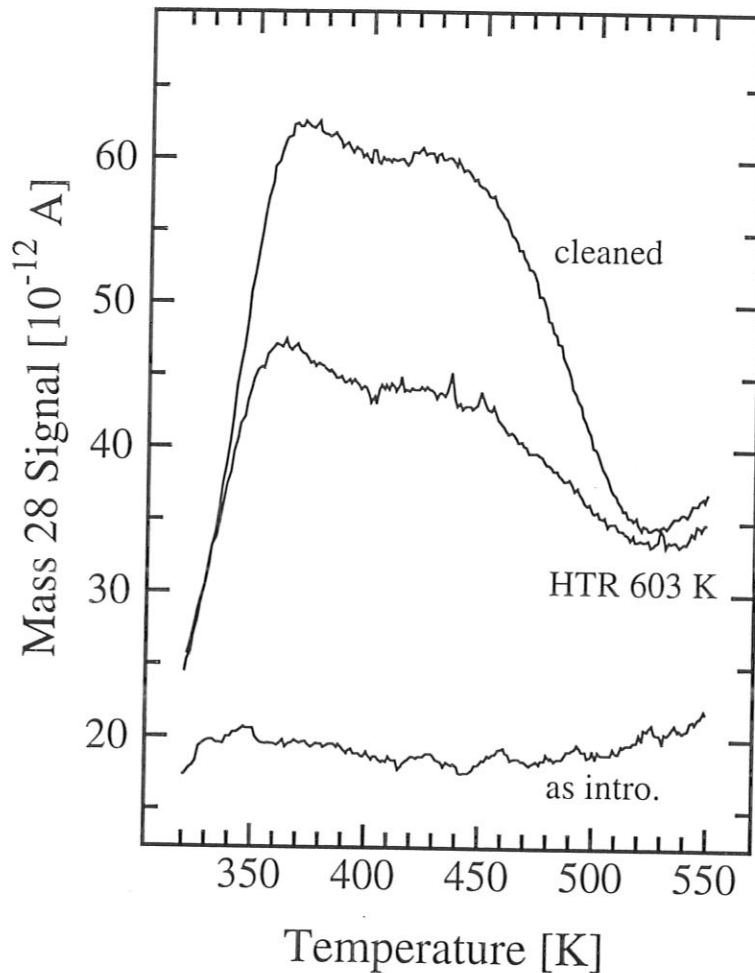


Abbildung 46: TDS-Spektren an einem Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysator nach dem Einschleusen, nach einer Reinigungsoxidation bei 573 K sowie nach einer Hochtemperaturreduktion bei 603 K. Die Spektren sind nach einer Dosierung von 40 L CO aufgenommen.

dargestellt. Die gemessene Intensität entspricht dem Untergrundrauschen des Massenspektrometers. Lediglich ab etwa 520 K ist ein leichtes Ansteigen des Signals zu erkennen, das auf Desorption vom miterwärmten Probenhalter zurückzuführen ist. Dieser Anstieg des Untergrunds ist bei allen aufgenommenen TDS-Spektren festzustellen.

Nach der Reinigung des Katalysators durch eine Oxidation bei einem O<sub>2</sub>-Partialdruck von etwa  $10^{-4}$  hPa und einer Proben temperatur von 573 K geht das Kohlenstoffsignal im Augerspektrum sehr stark zurück. Anschließende TDS-Spektren nach verschiedenen Gasangeboten zeigen deutlich eine Adsorption von CO. In Bild 46 ist das TDS-Spektrum nach einer Dosierung von 40 L CO bei Raumtemperatur von der gereinigten Probe, an der bereits TDS-Spektren mit niedrigeren Gasangeboten durchgeführt wurden, gezeigt. Das breite

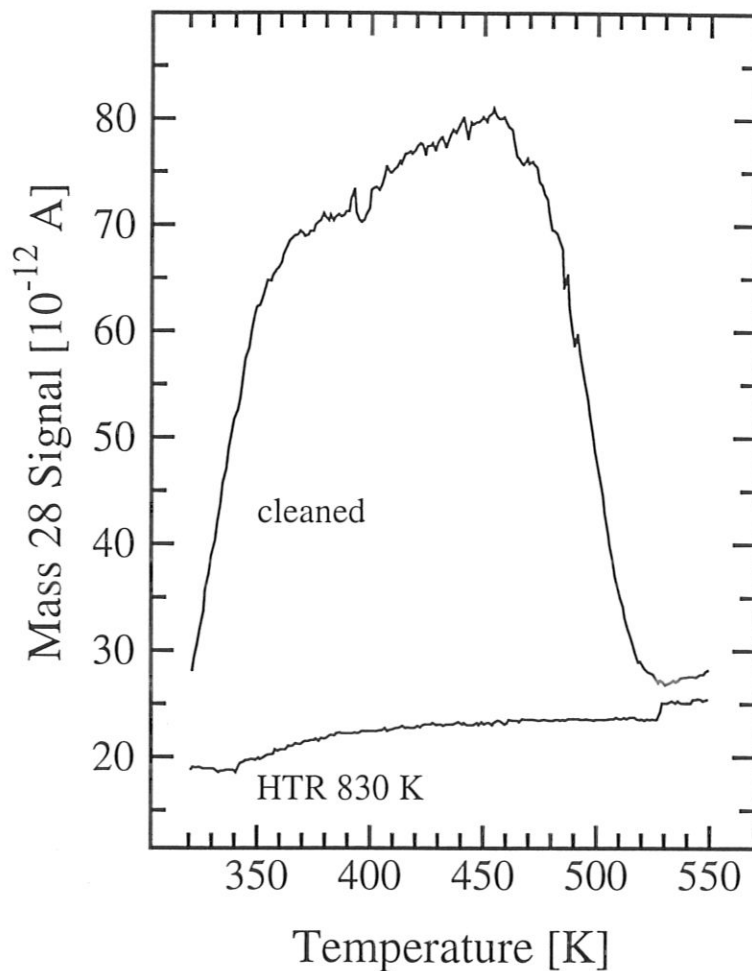


Abbildung 47: TDS-Spektren an einem Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysator nach einer Reinigungs-oxidation bei 573 K sowie nach einer Hochtemperaturreduktion bei 830 K. Die Spektren sind nach einer Dosierung von 20 L CO aufgenommen.

Signal mit den beiden Maxima kann in guter Näherung durch zwei Gaußkurven angefitet werden. Mit einer Auswertung z.B. nach Redhead [Redhead:1962], der die Annahme einer Reaktion erster Ordnung sowie ein Frequenzfaktor von  $\nu = 10^{13} \text{ s}^{-1}$  zugrunde liegen, ergeben sich für die beiden Peaks Desorptionsenergien von 0.98 bzw. 1.12 eV. Nach der Reduktion der Probe in  $10^{-4}$  hPa Wasserstoff bei einer Proben temperatur von 603 K erhält man ein Desorptionsspektrum, das nicht mehr ganz die Intensität des Spektrums der nicht reduzierten Probe erreicht, im Verlauf dem ersten Spektrum aber sehr ähnlich ist. Wie in der mittleren Kurve in Abb. 46 zu sehen ist, stimmen die Positionen der Maxima überein (0.97 eV und 1.13 eV). Dieses Spektrum ist ebenfalls nach einer Dosierung von 40 L CO aufgenommen und nach einer Reihe von Spektren mit verschiedenem CO-Angebot gemessen.

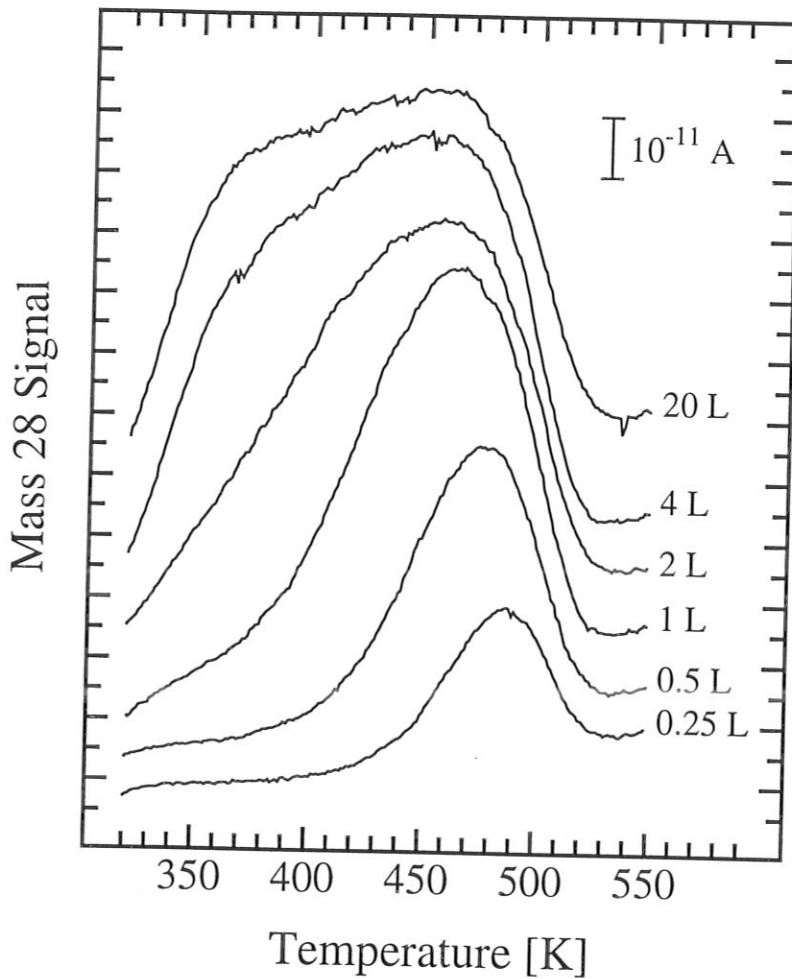


Abbildung 48: TDS-Spektren an einem Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysator nach einer Reinigungs-oxidation. Vor der Aufnahme der Spektren wird die im Bild angegebene CO-Menge angeboten. Je nach Bedeckung bilden sich unterschiedliche Adsorptionszustände aus. Die Spektren sind vertikal versetzt dargestellt.

Bei wiederholten Messungen der CO-Desorption beobachtet man eine Verschiebung des Intensitätsverhältnisses zwischen den Signalen mit unterschiedlicher Bindungsenergie zugunsten des Peaks bei der niedrigeren Temperatur. Eine erneute sanfte Oxidation mit Sauerstoff stellt das Verhältnis des ersten Spektrums fast wieder her, wobei eine leichte Verschiebung der Intensität zugunsten des Niedertemperatursignals erhalten bleibt. Im Unterschied zu den Messungen in Bild 46, die nach jeweils einer größeren Zahl von CO-Ad- und Desorptionsschritten aufgenommen sind, zeigt die obere Kurve in Bild 47 das CO-Desorptionsspektrum eines Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysators direkt nach der Reinigungsoxidation und der Adsorption von CO. Das Gasangebot beträgt ebenfalls 40 L. Deutlich zu sehen ist das unterschiedliche Verhältnis zwischen Nieder- und Hochtemperaturdesorptionssignal, verglichen mit dem 40 L-

Spektrum in Bild 46. Direkt nach der Reinigung mit Sauerstoff erweist sich das 450 K-Signal als das intensivere. Nach einigen Ad- und Desorptionszyklen werden die Peakverhältnisse wie in Bild 46 erreicht. Dieses Verhalten deutet darauf hin, daß der Adsorptionsplatz, der zur CO-Desorption bei etwa 450 K führt, bei der thermischen Desorption nicht vollständig freigemacht wird, sondern erst durch eine Reinigungsoxidation für CO wieder aufnahmefähig wird.

Nach einer Hochtemperaturreduktion bei 830 K zeigt der Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysator keine Fähigkeit zur CO-Adsorption mehr. Das im unteren Teil von Bild 47 dargestellte Thermodesorptionsspektrum zeigt praktisch nur noch das Rauschen des Massenspektrometers. Der stufenartige Anstieg bei etwa 580 K ist ein Artefakt, verursacht durch einen Defekt in der Meßbereichsumschaltung des Massenspektrometers. Nach der reduzierenden Behandlung sind auf der Probe keine Adsorptionsplätze für CO mehr vorhanden, deren Bindungsenergie zu einem Signal im betrachteten Temperaturbereich führen.

Variiert man die Menge an angebotenem CO für die Adsorption, erkennt man eine bevorzugte Adsorption von CO am 450 K-Bindungsplatz gegenüber dem Bindungsplatz, der für die Desorption bei etwa 380 K verantwortlich ist. In Bild 48 ist eine Serie von Desorptionsspektren gezeigt, die nach Dosierung einer unterschiedlich hohen CO-Menge aufgenommen sind. Die einzelnen Spektren in dieser Abbildung sind vertikal gegeneinander verschoben. Da der Beginn des Desorptionssignals nicht gemessen werden kann, ist eine quantitative Auswertung der desorbierten CO-Menge nicht möglich.

Der CO-Bindungsplatz mit der höheren Aktivierungsenergie für die Desorption wird bei Gasangeboten bis zu 1 L praktisch ausschließlich besetzt. Oberhalb dieser Bedeckung wird nach und nach auch der niederenergetische Bindungsplatz aufgefüllt. Die Spektren sind in der Reihenfolge: 4 L, 1 L, 0.5 L, 0.25 L, 2 L und 20 L aufgenommen. Die teilweise Blockierung des Hochenergieadsorptionsplatzes, wie oben diskutiert, ist für die unterschiedliche Besetzung nicht verantwortlich. Nach der Literatur [*Castner:1978, Dubois:1980*] kann der 450 K-Desorptionsplatz an top-gebundenem CO auf Rhodium zugeordnet werden. Erst nach der Besetzung dieser Adsorptionsplätze wird zusätzliches CO in einer Brückenposition mit einer etwas geringeren Bindungsenergie adsorbiert und desorbiert bereits bei niedrigeren Temperaturen.

### 5.2.3 Aluminiumoxidgetragene Modellkatalysatoren

Die Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Modellkatalysatoren werden nach Reduktion bei 603 K, einer nachfolgenden Reinigungsoxidations bei 573 K und weiteren Reduktionsschritten bei 603 K, 683 K und 753 K mit ISS und AES untersucht. Sie weisen nach dem Einschleusen sowie nach den ersten drei Behandlungsschritten neben den erwarteten Signalen von Aluminium, Sauerstoff und Rhodium zusätzlich ein Fluorsignal auf. Obwohl es im Vergleich mit dem danebenliegenden Sauerstoffsignal (O: 206 eV, F: 238 eV nach der Zweierstoßformel) nur schwach ist, muß es für die Auswertung berücksichtigt werden. Für den Fit der Spektren mit Gaußkurven werden im Energiebereich der Sauerstoff- und Fluorsignale zwei Gaußfunktionen angefitet. Der Ursprung für die Fluorverunreinigung läßt sich nicht feststellen. Eine Möglichkeit ist das Einschleppen während des Polierprozesses. Allerdings wurde bei keinen anderen Proben Fluor festgestellt. Da das Fluorsignal sowohl in den ISS-, als auch in den AES-Messungen sehr schwach ist, wird es bei der weiteren Betrachtung vernachlässigt.

Neben der frisch einschleusten Probe werden fünf Behandlungsschritte untersucht. Wie bei den Titanoxidproben werden Reduktionen mit Wasserstoff bei folgenden Temperaturen durchgeführt: 603 K, 683 K, 753 K und 823 K. Da das Fluorsignal nach der ersten 603 K-Reduktion noch vorhanden ist, wird eine Oxidation bei 573 K und eine nochmalige nachfolgende Reduktion bei 603 K durchgeführt. Diese Reinigungsoxidation führt jedoch nicht zu einer Abnahme der Fluorintensität. Die Auswirkungen auf die anderen Elementsignale werden unten beschrieben.

**ISS-Tiefenprofile** In Abb. 49 sind die Tiefenprofile für einen unbehandelten Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Modellkatalysator sowie nach den ersten beiden Behandlungsschritten dargestellt. Bei allen drei Elementen ist zu erkennen, daß die unbehandelte Probe stets die geringsten Intensitäten aufweist. Das Rhodiumsignal (Bild 49a) zeigt einen Anstieg der Intensität bis zu einem Maximum bei einer Fluenz von etwa  $9-10 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$ . Danach ist der Großteil des aufgebrachteten Rhodiums abgetragen. In den Verläufen des Aluminium- (Bild 49b) und Sauerstoffsignals (Bild 49c) ist ab dieser Fluenz eine Änderung der Steigung erkennbar. Die abschirmende Wirkung der Rhodiumschicht ist nicht mehr vorhanden, durch den kleiner werdenden Anteil an Rhodium wird mit zunehmender Fluenz weniger darunterliegendes Trägermaterial exponiert. Weder im Aluminium- noch im Sauerstoffsignal ist bis zur Maximalfluenz von  $30 \cdot 10^{16}$



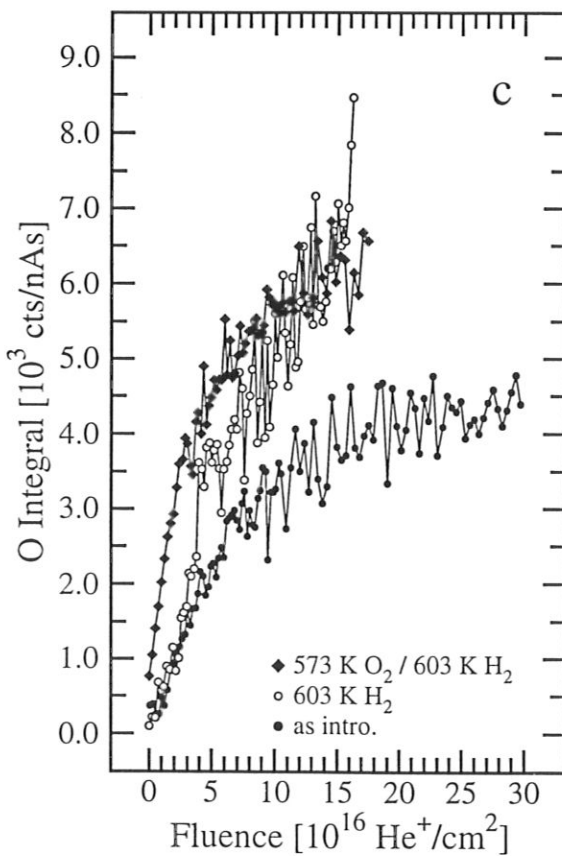
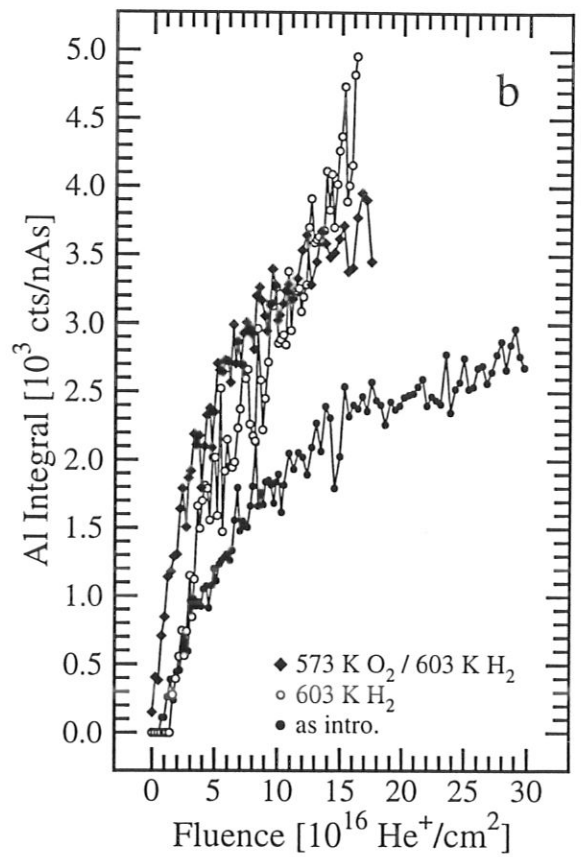
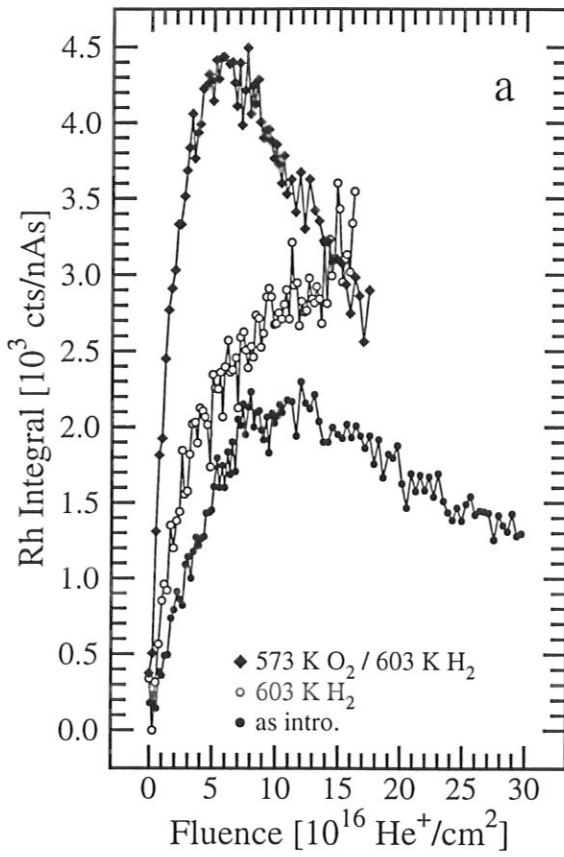


Abbildung 49: Tiefenprofile der Rhodium- (a), Aluminium- (b) und Sauerstoffsignale (c) an einem unbehandelten, einem bei 603 K reduzierten sowie einem bei 573 K oxidierten und anschließend bei 603 K reduzierten Rh/Al $_2$ O $_3$ -Modellkatalysator.

$\text{He}^+/\text{cm}^2$  bei der unbehandelten Probe eine Sättigung erkennbar. In den ersten Spektren des Tiefenprofils ist bei dieser Probe kein Aluminiumsignal nachweisbar, jedoch sowohl Intensität im Rhodium- als auch im Sauerstoffpeak. Das Trägeroxid wird durch die Rhodium- und die Verunreinigungsschicht vollständig abgeschirmt, nicht jedoch das aufgedampfte Rhodium.

Nach der ersten reduzierenden Behandlung bei 603 K steigt die Intensität aller drei Elemente an. Im Anfangsteil der Tiefenprofile ist der Anstieg besonders deutlich im Rhodiumsignal, wogegen die Intensität von Aluminium und Sauerstoff praktisch identisch mit der unbehandelten Probe ist. Erst bei einer Fluenz von  $3-4 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  erhöhen sich die Intensitäten dieser Elemente gegenüber der unbehandelten Probe. Im betrachteten Fluenzbereich bis  $15 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  ist im Rhodiumsignal kein Maximum erkennbar, allerdings verringert sich die Steigung des Profils ab etwa  $10 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$ . Bei den Signalen von O und Al ist keine Änderung der Steigung sichtbar.

Nach dem nächsten Behandlungsschritt, der aus einer sanften Oxidation bei 573 K sowie einer nachfolgenden Reduktion bei nochmals 603 K besteht, zeigt vor allem das Rhodiumsignal einen stark veränderten Verlauf. In den TDS-Messungen an Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysatoren und an polykristallinen Rhodiumfolien war feststellbar, daß das Rhodium durch adsorbierte Kohlenstoffverunreinigungen bedeckt wird, die sich durch eine sanfte Oxidation entfernen lassen. Dieser Effekt ist in den Tiefenprofilen von Bild 49 zu sehen. Die Verläufe von O und Al verändern sich praktisch nur im unteren Fluenzbereich bis  $3-4 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$ , wo im Unterschied zu den vorhergehenden Messungen deutlich mehr Intensität beobachtet wird. Ab dieser Fluenz liegen die Intensitäten nahe bei denen der nicht oxidierten, ebenfalls bei 603 K reduzierten Probe. Allerdings zeigen die Profile einen anderen Verlauf, der mehr der unbehandelten Probe gleicht. Das bedeutet, daß sich die Steigung der Kurven ab einer Fluenz von etwa  $5-7 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  abflacht und die Annäherung an einen Grenzwert erwarten läßt. Bis zur angewandten Fluenz von  $15 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  wird jedoch kein Sättigungswert erreicht. Der Verlauf ist typisch für das Verhalten einer Probe, die an der Oberfläche durch einen Film im Monolagenbereich bedeckt ist und der mit zunehmender Zerstäubung abgetragen wird. Dabei wird anfänglich, wenn viel Deckmaterial entfernt wird, viel neues Trägermaterial exponiert. Dies führt zu einem steilen Anstieg der Trägersignale. Nach Abtrag des größten Teils dieser Deckschicht wird mit zunehmender Zerstäubung immer weniger neues Trägermaterial freigelegt. Dessen Signale steigen deshalb zunehmend langsamer an.

Dieses Verhalten entspricht dem Verlauf des Rhodiumsignals in Bild 49a. Die Intensität steigt anfänglich sehr steil an. Bereits im ersten Spektrum des Tiefenprofils ist ein deutliches Rhodiumsignal meßbar. Der Anstieg erfolgt wesentlich schneller als bei der nicht oxidierten, bei 603 K reduzierten Probe. Dies läßt darauf schließen, daß Adsorbat durch die Oxidation von der Rhodiumoberfläche entfernt wurde. Nach dem anfänglichen Anstieg durchläuft das Rhodiumprofil bei  $6 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  ein deutliches Maximum und fällt danach steil ab. Diese Abtragung der Rhodiummonolage stimmt mit der Änderung in den Steigungen der Tiefenprofile von Al und O in Abb. 49b und c überein.

Die Elementprofile nach den nächsten Hochtemperaturreduktionen sind in Bild 50 dargestellt. Nach der 683 K-Behandlung zeigt die Rhodiumkurve (Bild 50a) nicht mehr das ausgeprägte Maximum wie nach der 603 K-Behandlung, läßt aber noch einen Abfall nach etwa  $15 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  im untersuchten Fluenzbereich erkennen. Die Elementsignale von Al und O (Bild 50b und c) verlaufen sehr ähnlich und zeigen nur eine leichte Abflachung der Steigung. Ein Einfluß der Veränderung des Rhodiumsignals auf diese beiden Profile ist nach der 683 K-Behandlung praktisch nicht feststellbar.

Nach der nächsten Reduktion bei 753 K zeigt die Rhodiumkurve wieder ein deutliches Maximum bei einer Fluenz von etwa  $6 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$ . Der Anstieg im unteren Fluenzbereich verläuft gleich wie nach der vorhergehenden Behandlung, die Veränderungen in der Elementverteilung machen sich erst in einer größeren Tiefe bemerkbar. Das Maximum spiegelt sich ebenfalls in den Profilen von Al und O wider, bei denen bei der Fluenz von  $6 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  eine Veränderung der Steigung auftritt. Das Aluminiumsignal liegt von Beginn an etwas unterhalb des vorhergehenden Profils, wogegen bis zu einer Fluenz von etwa  $7 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  die Sauerstoffprofile für diese beiden Messungen sehr ähnlich verlaufen.

Eine deutliche Veränderung im Rhodiumprofil gegenüber dieser Messung ist nach der Reduktion bei 823 K zu beobachten. Das Signal nimmt insgesamt stark an Intensität ab. Der Anstieg verläuft von Beginn des Profils an flacher. Bei etwa  $7 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  knickt die Kurve ab, durchläuft aber kein ausgeprägtes Maximum, sondern fällt nach dieser Fluenz nur langsam ab. Das Aluminiumprofil nach dieser Behandlung zeigt im unteren Fluenzbereich einen ähnlichen Verlauf wie nach der vorhergehenden Behandlung, bleibt aber schnell immer mehr hinter dessen Intensität zurück. Bei etwa  $7-8 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  ist eine leichte Abnahme der Steigung zu erkennen, das Signal steigt jedoch weiter an. Der gleiche Knick im Profil

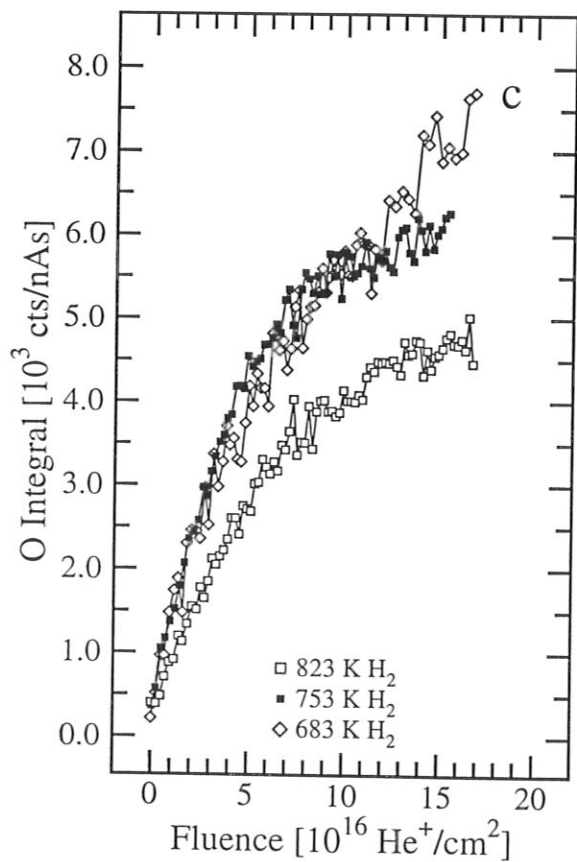
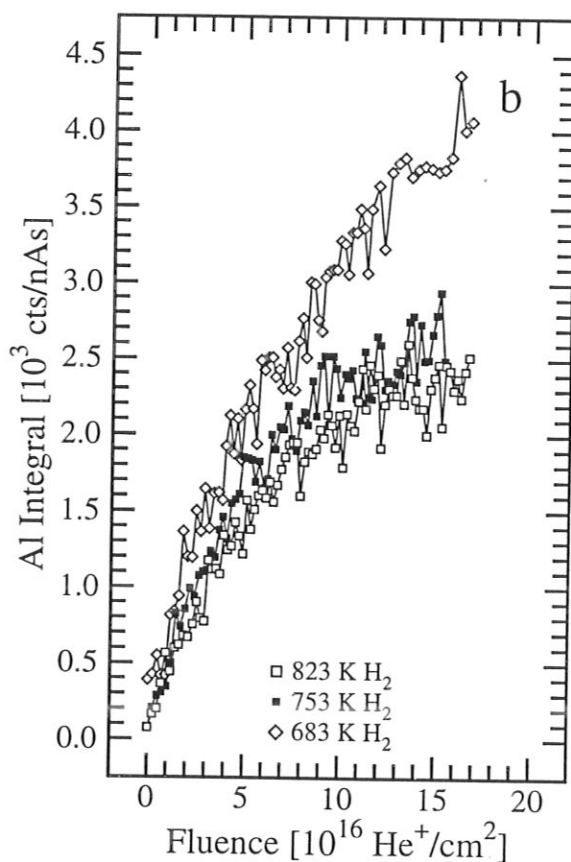
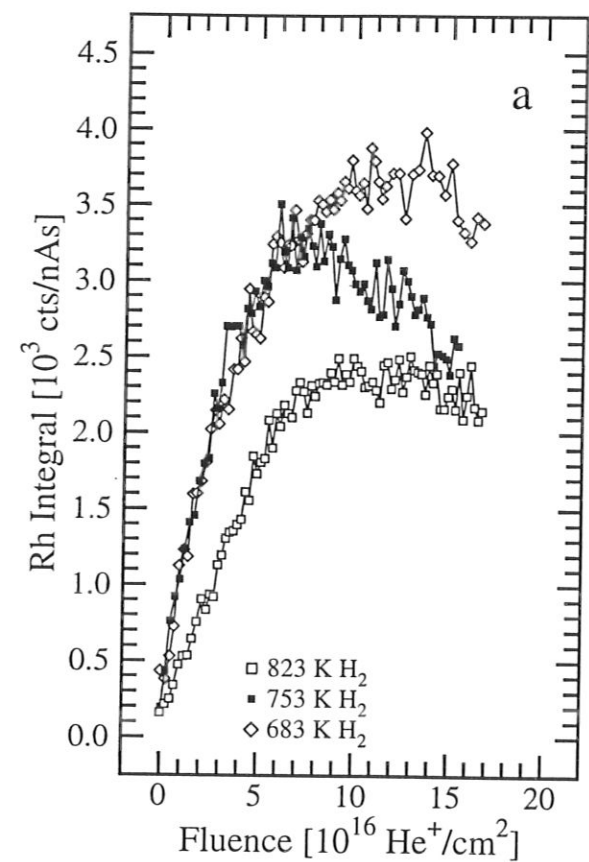


Abbildung 50: Tiefenprofile der Rhodium- (a), Aluminium- (b) und Sauerstoffsignale (c) an einem bei 683 K, 753 K und 823 K reduzierten Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Modellkatalysator.

ist im zugehörigen Sauerstoffsignal erkennbar. Dessen Intensität liegt aber bereits nach den ersten Spektren deutlich unter der vorherigen Messung und steigt langsamer an. Nach den letzten beiden Behandlungsschritten (753 K und 823 K) ist in den Spektren kein Fluorsignal mehr zu sehen. Gegenüber den ersten Messungen wirkt sich das in einer geringeren Streuung der Sauerstoffintegrale innerhalb der Profile aus. Diese Streuung, die insbesondere in den ersten Profilen in Bild 49 zu sehen ist, wird durch die Auswertungsmethode des Anfittens von zwei Gaußfunktionen an die Meßdaten verursacht. Durch die Streuung in den Spektren ergeben sich bei zwei Funktionen pro Fitbereich größere Unsicherheiten in der Abweichung zwischen Fitfunktion und Meßpunkten, die als Gütekriterium für die Fitprozedur verwendet wird. Bei nur einer Fitfunktion ist die Variation zwischen den einzelnen Spektren geringer, da weniger freie Fitparameter angepaßt werden können.

**Elementverhältnisse** Die Beurteilung der reinen ISS-Tiefenprofile ist durch die Signalanstiege aller Elementsignale mit zunehmender Fluenz sehr schwierig. Diese Anstiege sind durch Adsorbate an der Probenoberfläche, die aus dem Transport durch die Luft oder von Reaktionsprodukten der Behandlungsschritte stammen, verursacht. Das durch die anodische Oxidation gebildete  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  zeichnet sich durch OH-Gruppen und adsorbiertes Wasser an der Oxidoberfläche aus. Alle Adsorbate, die Wasserstoff tragen, führen zu einem verminderten Rückstreusignal, da einerseits aufgrund des Massenverhältnisses keine Heliumrückstreuung an Wasserstoff möglich ist und andererseits durch mehrfache Helium-Wasserstoffstöße die Wahrscheinlichkeit zur Neutralisation des Primärteilchens oder des gestreuten Projektils ansteigt.

In den Abbildungen 51 bis 53 sind die Elementanteile für Rhodium, Aluminium und Sauerstoff eines Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Modellkatalysators nach dem Einschleusen, nach einer Reinigungsoxidation und nach verschiedenen Hochtemperaturreduktionen dargestellt. Durch die Normierung der jeweiligen Intensitäten auf die Gesamtsignale dieser drei Elemente kann die Tiefenverteilung verfolgt werden. Das Profil des Rhodiumanteils der eingeschleusten, unbehandelten Probe weist über den gesamten untersuchten Tiefenbereich (etwa ein Drittel größer als bei allen anderen Tiefenprofilen) eine kontinuierliche Abnahme auf. Im Unterschied zu den oben behandelten Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysatoren ist der Rhodiumanteil bei sehr kleinen Fluenzen nicht durch besondere Höhe ausgezeichnet. Der Aluminiumanteil ist in den ersten Spektren nicht meßbar und steigt bis etwa  $3 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  auf etwas über 20 %. Ab dieser Flu-

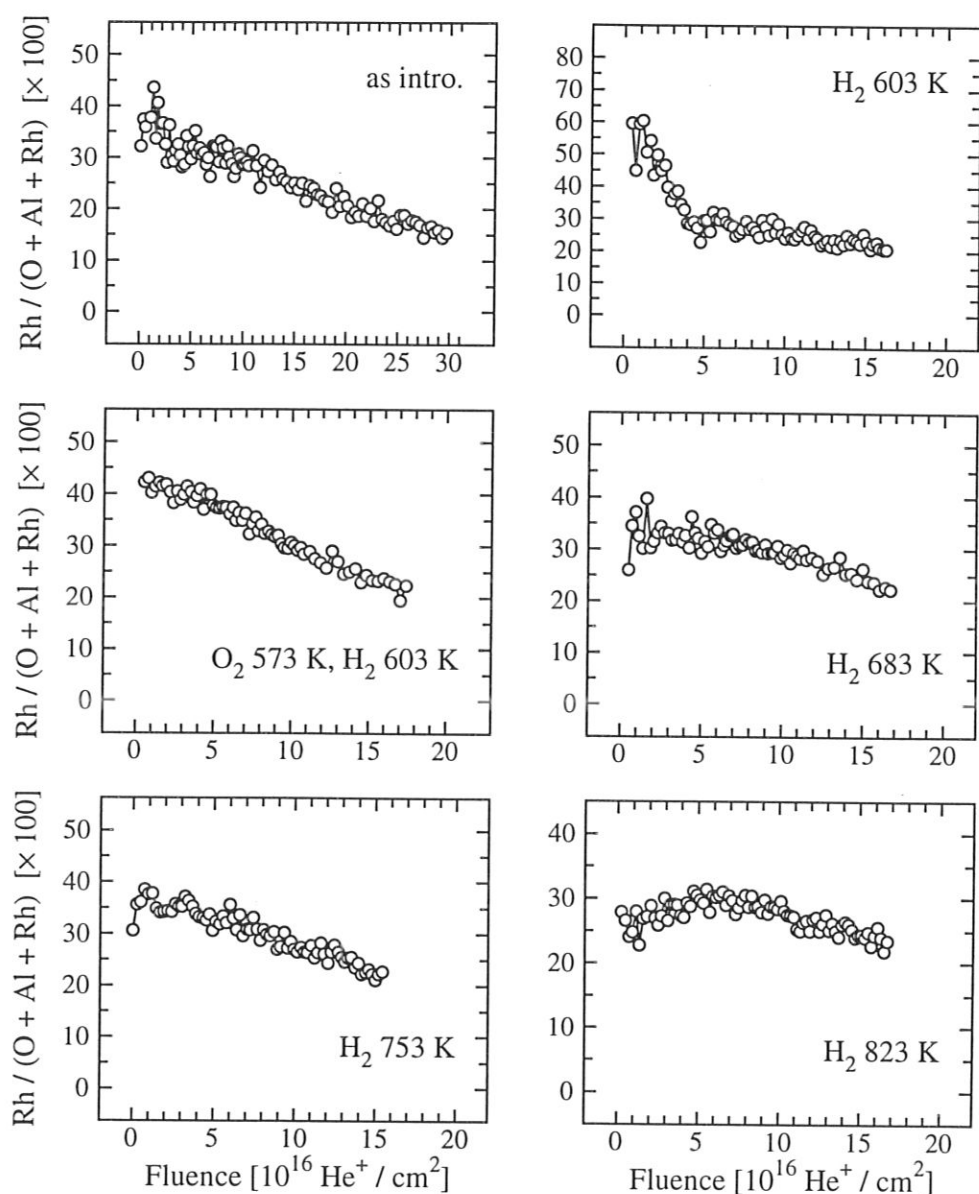


Abbildung 51: Rhodiumintensitätsanteil an den ISS-Signalen eines Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Modellkatalysators nach dem Einschleusen sowie nach verschiedenen H<sub>2</sub>- und O<sub>2</sub>-Behandlungen im UHV bei verschiedenen Temperaturen. Die Tiefenprofile sind mit 500 eV He<sup>+</sup> aufgenommen.

enz steigt der Aluminiumanteil linear bis zum Ende des Tiefenprofils an. Ebenfalls einen leichten Anstieg weist der Sauerstoffanteil auf. Der in den ersten Spektren des Profils bei über 60 % liegende O-Anteil deutet eine Oxidation des Rhodiums oder zusätzlich adsorbierte Sauerstoffspezies an, ist jedoch wegen des schlechten Signal/Rauschverhältnisses in diesen Spektren nicht signifikant.

Nach einer Reduktion mit Wasserstoff bei 603 K hat sich der Rhodiumanteil in den Spektren im niedrigen Fluenzbereich erhöht. Der Wert halbiert sich innerhalb der ersten  $5 \cdot 10^{16}$

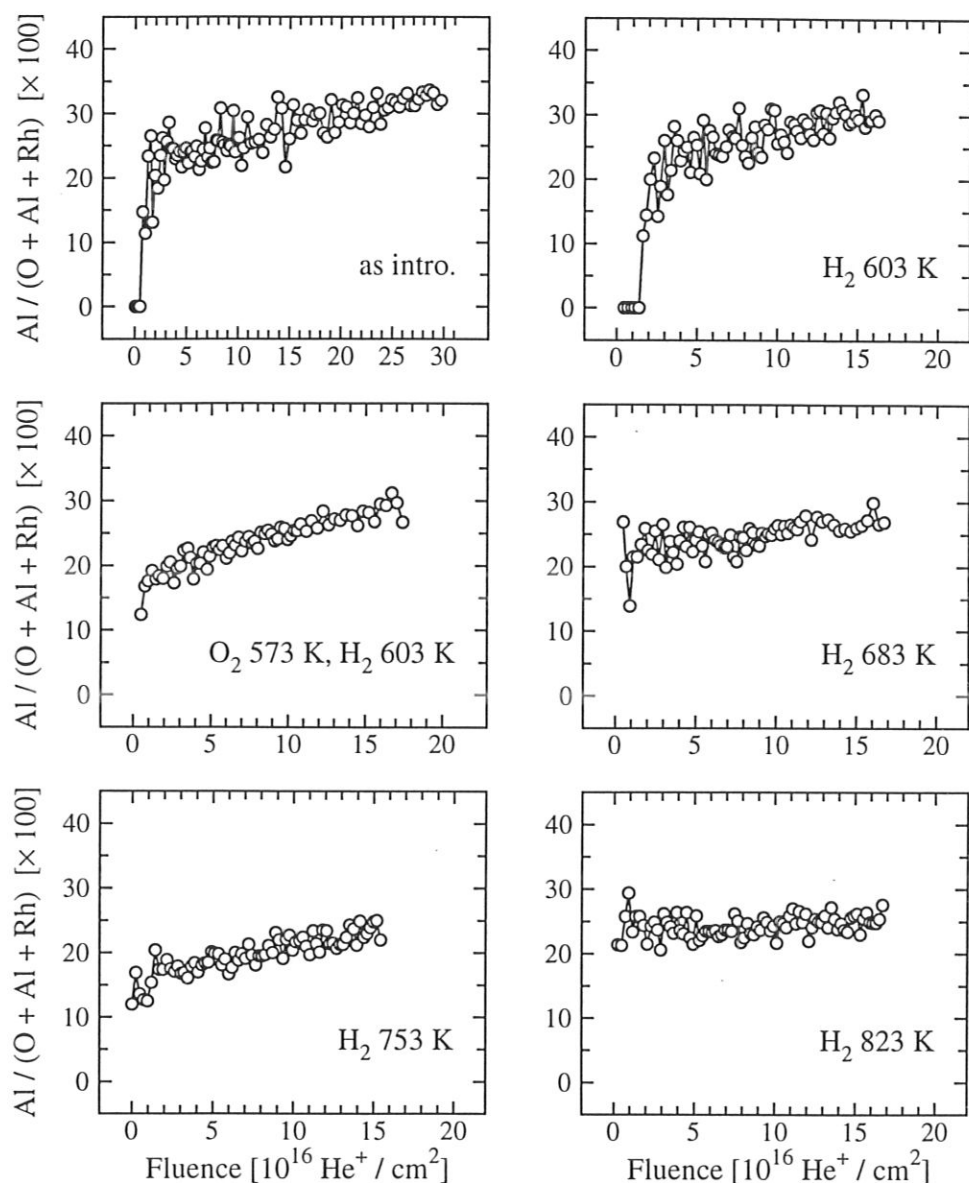


Abbildung 52: Aluminiumintensitätsanteil an den ISS-Signalen eines Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Modellkatalysators nach dem Einschleusen sowie nach verschiedenen H<sub>2</sub>- und O<sub>2</sub>-Behandlungen im UHV bei verschiedenen Temperaturen. Die Tiefenprofile sind mit 500 eV He<sup>+</sup> aufgenommen.

He<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> von 60 auf 30 %. Im gleichen Fluenzbereich steigt der Aluminiumanteil stark an, der bis  $1.5 \cdot 10^{16}$  He<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> nicht meßbar ist. Die Werte für den Sauerstoffanteil schwanken in diesen ersten Atomlagen der Probe aufgrund der niedrigen Signalintensitäten stark, es ist aber bis  $5 \cdot 10^{16}$  He<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> ein im Mittel niedrigerer O-Anteil erkennbar. Im anschließenden Tiefenbereich bleibt der Sauerstoffwert in etwa konstant bei 47 %. Die Profile lassen sich mit einer metallischen Rhodiumschicht in der ersten Atomlage erklären, die das darunterliegende Trägeroxid nicht vollständig abdeckt. Das Aluminiumsignal ist über einen relativ großen



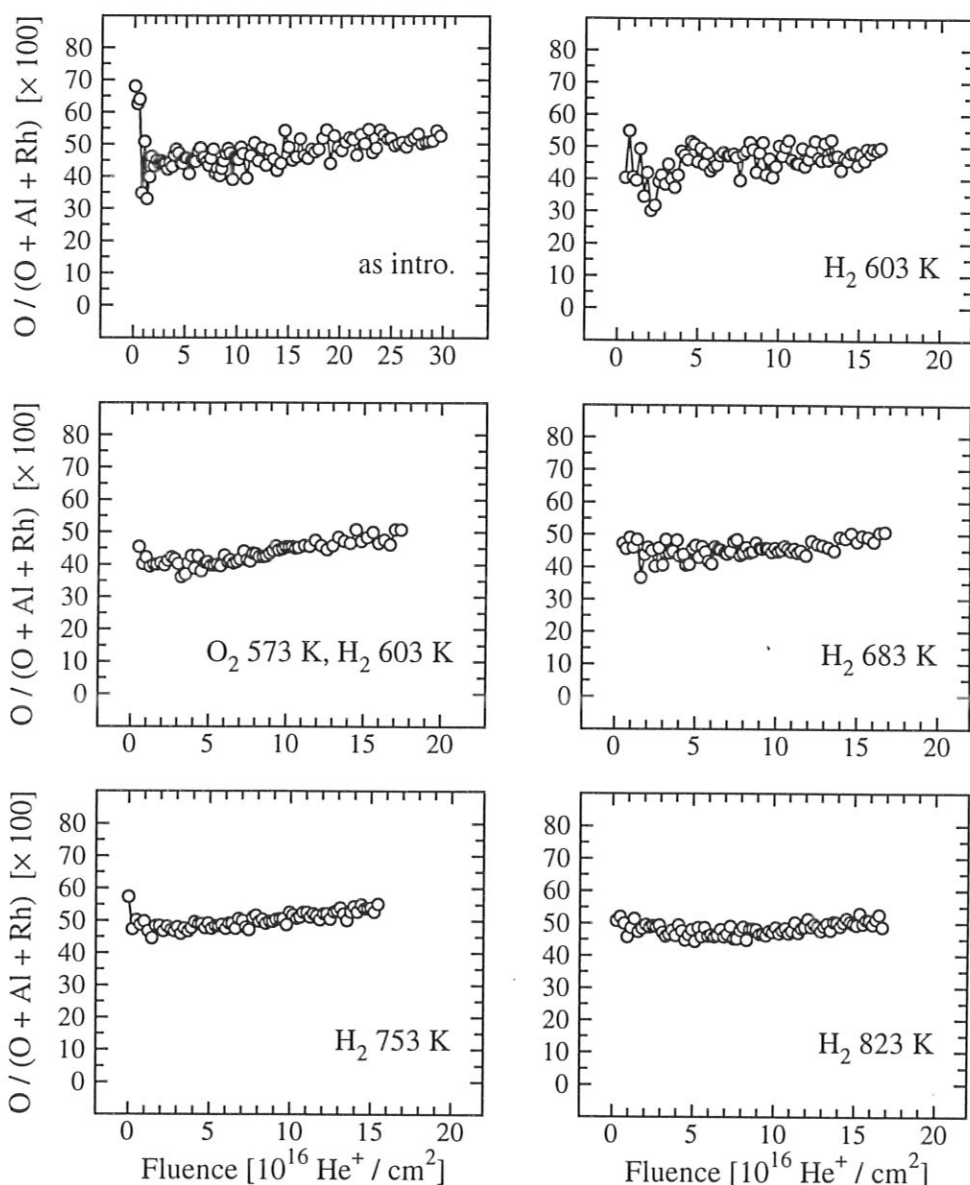


Abbildung 53: Sauerstoffintensitätsanteil an den ISS-Signalen eines Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Modellkatalysators nach dem Einschleusen sowie nach verschiedenen H<sub>2</sub>- und O<sub>2</sub>-Behandlungen im UHV bei verschiedenen Temperaturen. Die Tiefenprofile sind mit 500 eV He<sup>+</sup> aufgenommen.

Fluenzbereich nicht detektierbar, denn einerseits ist das Oxid teilweise abgedeckt und andererseits ist die Oxidstruktur durch eine Sauerstofflage terminiert. Dadurch entsteht ebenfalls das für die metallische Rhodiumschicht in der ersten Lage relativ hohe Sauerstoffsignal. Auf das Vorliegen von metallischem Rhodium nach der Reduktion bei 603 K kann aus den XPS-Messungen an Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysatoren (Abschnitt 5.5.2, Seite 148) geschlossen werden, wo bei der gleichen Temperatur und bereits sehr niedrigen Wasserstoffkonzentrationen eine vollständige Reduktion des Rhodiumoxids beobachtet wird.

Das nächste Tiefenprofil ist nach einer Reinigungsoxidation bei 573 K in O<sub>2</sub> und einer nachfolgenden Reduktion bei nochmals 603 K in H<sub>2</sub> aufgenommen. Nach dieser Behandlung weist der Rhodiumanteil einen wesentlich veränderten Verlauf gegenüber der letzten Messung auf. Der Anfangsanteil ist auf gut 40 % zurückgegangen und das gesamte Profil weist über den ganzen Tiefenbereich eine lineare Abnahme auf. Dies deutet darauf hin, daß die Dispersion des Rhodiumfilms abgenommen hat. Dies wird unterstützt durch das Aluminiumprofil, das bereits ab der ersten Messung Intensität aufweist und ebenfalls linear über den gesamten Tiefenbereich zunimmt. Der Sauerstoffanteil bleibt bis  $6-7 \cdot 10^{16}$  He<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> in etwa konstant und steigt dann langsam linear an. Bei dieser Fluenz durchläuft das Rhodiumtiefenprofil (Abb. 49a) sein Maximum und in der logarithmischen Auftragung beginnt die lineare Abnahme der Rhodiumintensität, die eine Schichtdicke von unter einer Monolage charakterisiert. Das bedeutet, daß zunehmend Trägeroxid exponiert wird, was den Anstieg des Sauerstoffanteils erklärt.

Nach der 683 K-Reduktion beobachtet man ebenfalls zu Beginn des Profils einen Rückgang des Rh-Anteils. Gleichzeitig sind die Al- und O-Anteile angestiegen. Bis  $7-8 \cdot 10^{16}$  He<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> halten diese einen etwa konstanten Wert, danach steigen beide bis zum Ende des Profils leicht an. Der Rhodiumanteil nimmt über den gesamten Fluenzbereich ab. Einen sehr ähnlichen Verlauf zeigen alle drei Profile im Anschluß an die 753 K-Reduktion. Das Rhodiumprofil ist sowohl in Charakteristik als auch in den absoluten Werten praktisch unverändert. Der Aluminiumanteil am Gesamtsignal hat zugunsten des Sauerstoffwertes etwas abgenommen.

Nach der 823 K-Reduktion zeigt das Rhodiumprofil nochmals eine wesentliche Änderung seines Verlaufs. Der Anteil beträgt am Anfang etwa 25 %, durchläuft bei  $6-7 \cdot 10^{16}$  He<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> ein flaches Maximum mit einem Rhodiumanteil von etwa 30 % und nimmt dann bis zum Ende des Tiefenprofils wieder auf etwa 23 % ab. Das flache Maximum läßt sich ebenfalls im Sauerstoffprofil erkennen, das bei der entsprechenden Fluenz eine leichte Senkung des im Mittel 50 % betragenden Anteils zeigt. Im Aluminiumprofil ist diese Abnahme praktisch nicht wahrnehmbar. Der Aluminiumanteil ist im Gegensatz zu allen anderen Verläufen über den gesamten Fluenzbereich praktisch konstant und beträgt 35 %.

Wie bereits aus den Tiefenprofilen ersichtlich, zeigen die Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Modellkatalysatoren keinen Sauerstoffverlust mit zunehmender Behandlungstemperatur. Die Al/O-Intensitätsverhältnisse, dargestellt in Abb. 54 für die ISS-Messungen und Abb. 55 für die AES-Experi-

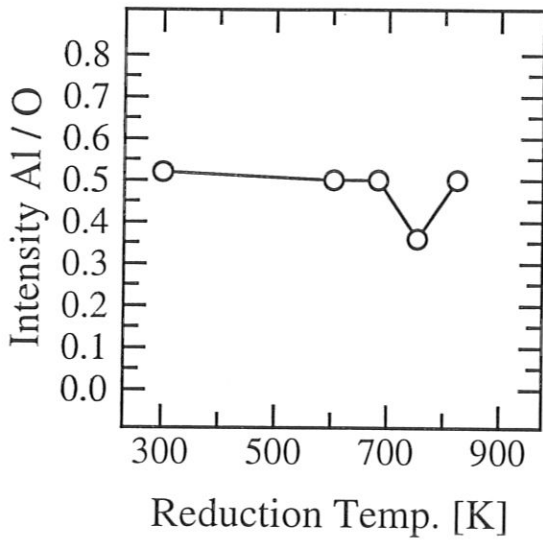


Abbildung 54: Verhältnis der ISS Aluminium- und Sauerstoffintensitäten eines unbehandelten Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Modellkatalysators sowie nach Reduktionen im UHV, gemessen nach Beschuß mit  $3 \cdot 10^{16}$  He<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> He<sup>+</sup> bei 500 eV.

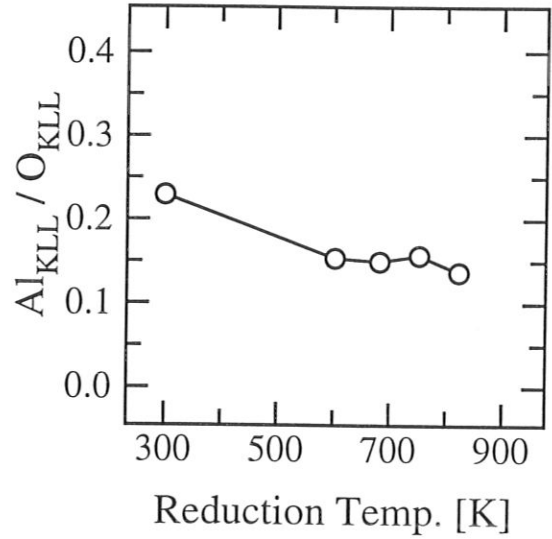


Abbildung 55: Verhältnis der Al *KLL*- und O *KLL* Augerintensitäten eines unbehandelten Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Modellkatalysators sowie nach Reduktionen im UHV.

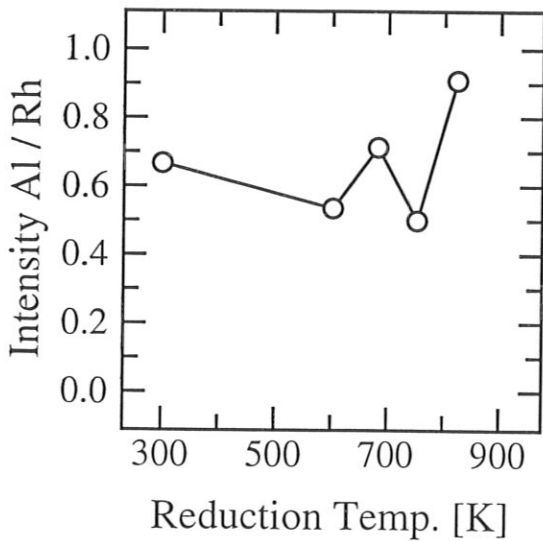


Abbildung 56: Verhältnis der ISS Aluminium- und Rhodiumintensitäten eines unbehandelten Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Modellkatalysators sowie nach Reduktionen im UHV, gemessen nach Beschuß mit  $3 \cdot 10^{16}$  He<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> He<sup>+</sup> bei 500 eV.

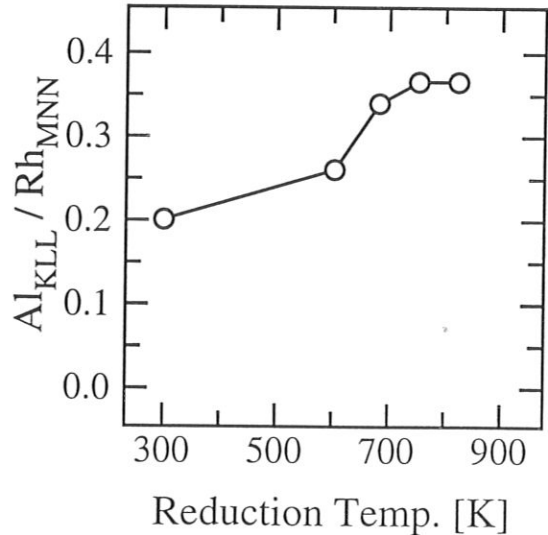


Abbildung 57: Verhältnis der Al *KLL*- und Rh *MNN* Augerintensitäten eines unbehandelten Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Modellkatalysators sowie nach Reduktionen im UHV.

mente, weisen trotzdem keinen konstanten Verlauf auf. Im ISS-Profil weicht das Verhältnis nur nach der 753 K-Reduktion vom ansonsten innerhalb der Meßgenauigkeit konstanten Wert ab. In Bild 52 ist zu sehen, daß der Anteil des Aluminiumsignals am Gesamtsignal nach dieser Reduktion niedriger als nach den anderen Behandlungen liegt. Ein experimenteller Grund (Beschlußposition, Ionenquelle) ist nicht erkennbar. Die niedrige Al-Intensität bei diesem Tiefenprofil ist auch die Ursache für den niedrigen Wert des Al/Rh-Verhältnisses in Abb. 56.

In den AES-Messungen des Al/O-Verhältnisses ergibt sich für die reduzierten Proben ein praktisch konstanter Wert. Für die unbehandelte Probe liegt das Verhältnis günstiger für Aluminium. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Al *KLL*-Linie eine wesentlich höhere Energie (1360 eV) als die O *KLL*-Linie (505 eV) aufweist und somit eine größere mittlere freie Weglänge der Augerelektronen vom Aluminium vorliegt. Aus diesem Grund wird das Aluminiumsignal durch die adsorbierte Verunreinigungsschicht weniger stark abgeschwächt, als dies für die vom Sauerstoff stammenden Elektronen der Fall ist. Nach der ersten Reduktion hat die Dicke der Verunreinigungsschicht abgenommen bzw. verändert sich in der Folge der weiteren Behandlungen nicht mehr. Deshalb bleibt das Al/O-Augerverhältnis im weiteren konstant.

Die Verhältnisse zwischen Aluminium und Rhodium (Abb. 56 und 57) zeigen mit zunehmender Reduktionstemperatur einen leichten Anstieg, wenn man von der 753 K-ISS-Messung absieht. Im Gegensatz zu den Intensitätsverhältnissen bei Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysatoren ist jedoch eine wesentlich geringere Erhöhung des Aluminiumanteils festzustellen. Genausowenig erfolgt ab einer bestimmten Temperatur eine starke Erhöhung des Al/Rh-Verhältnisses, wie es bei TiO<sub>2</sub> als Trägermaterial ab 750 K zu beobachten ist.

Die Entwicklung der einzelnen Elementprofile mit steigender Reduktionstemperatur läßt sich mit einem langsamen Eindiffundieren des Rhodiummetalls, verbunden mit einer zunehmenden Verbreiterung seiner Tiefenverteilung erklären. Eine starke Abnahme des Sauerstoffanteils des Trägermaterials, wie sie bei den Versuchen mit Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysatoren beobachtet wird, findet bei Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Trägeroxid nicht statt.

### 5.3 Thermische Behandlung im UHV

Um den Einfluß des Wasserstoffs auf das Verhalten der Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysatoren bei der Reduktion zu untersuchen, werden die gleichen thermischen Behandlungen wie in Abschnitt 5.2 durchgeführt, dabei jedoch kein Wasserstoff in die Anlage eingelassen. Untersuchungen mit ISS und AES werden nach folgenden Behandlungstemperaturen in der Apparatur Desperado durchgeführt: 473 K, 573 und 623 K, 673 K, 723 K, 773 K und 823 K. Die Probe wird jeweils bis auf die jeweilige Temperatur erwärmt, 15 min. auf dieser Temperatur gehalten und dann wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Messungen werden begonnen, wenn die Proben temperatur maximal 313 K beträgt. Der Basisdruck bei den Experimenten liegt bei etwa  $2-3 \cdot 10^{-11}$  hPa. Ein typisches Restgasspektrum bei  $3.2 \cdot 10^{-11}$  hPa ist in Abb. 58 dargestellt. Die Hauptbestandteile sind H<sub>2</sub>, Wasser sowie dessen Zerlegungsprodukte, CO und CO<sub>2</sub>. Daneben ist ein schwaches Signal von He erkennbar, das als Restgas aus dem Betrieb der ISS-Ionenquelle vorhanden ist. Kohlenstoff sowie einige Kohlenwasserstoffsignale im Bereich um 40 amu/e stammen aus dem Öl der verwendeten Pumpen. Im Ultrahochvakuum bei dem vorhandenen Druck ist im Restgas kein freier Sauerstoff (O<sub>2</sub> und O) mehr vorhanden.

**Rhodiumtiefenprofile** Die Rhodiumtiefenprofile zeigen nach allen Temperaturbehandlungen einen ähnlichen Verlauf. Zu Beginn des Beschusses steigt die Signalintensität stark an, durchläuft dann ein mehr oder weniger stark ausgeprägtes und unterschiedlich breites Maximum, um im weiteren Verlauf schließlich wieder abzufallen. Abb. 59 zeigt die Verläufe nach Aufheizen des Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysators im Vakuum nach 473 K, 573 und 623 sowie 673 K (Bild 59a) sowie 723 K, 773 K und 823 K (Bild 59b). Nach der 473 K-Behandlung durchläuft das Rhodiumsignal ein Maximum bei einer Fluenz von etwa  $5 \cdot 10^{16}$  He<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> und erreicht dabei eine Zählrate von etwa 800 Pulsen/nAs. Diese Intensität ist die schwächste, die im Verlauf der verschiedenen Temperaturbehandlungen erreicht wird. Das nächste Spektrum ist nach Aufheizen auf 573 K, Abkühlen auf Raumtemperatur und anschließendem Heizen auf 623 K aufgenommen. Die Gesamtintensität des Profils ist auf etwas 1200 Pulse/nAs gestiegen. Der Anstieg des Signals im unteren Fluenzbereich erfolgt mit etwa der gleichen Steigung wie bei der vorhergehenden Messung, das Maximum der Kurve ist jedoch zu einer höheren Fluenz (etwa  $8-10 \cdot 10^{16}$  He<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>) verschoben. Nach der nächsthöheren Temperaturbehand-

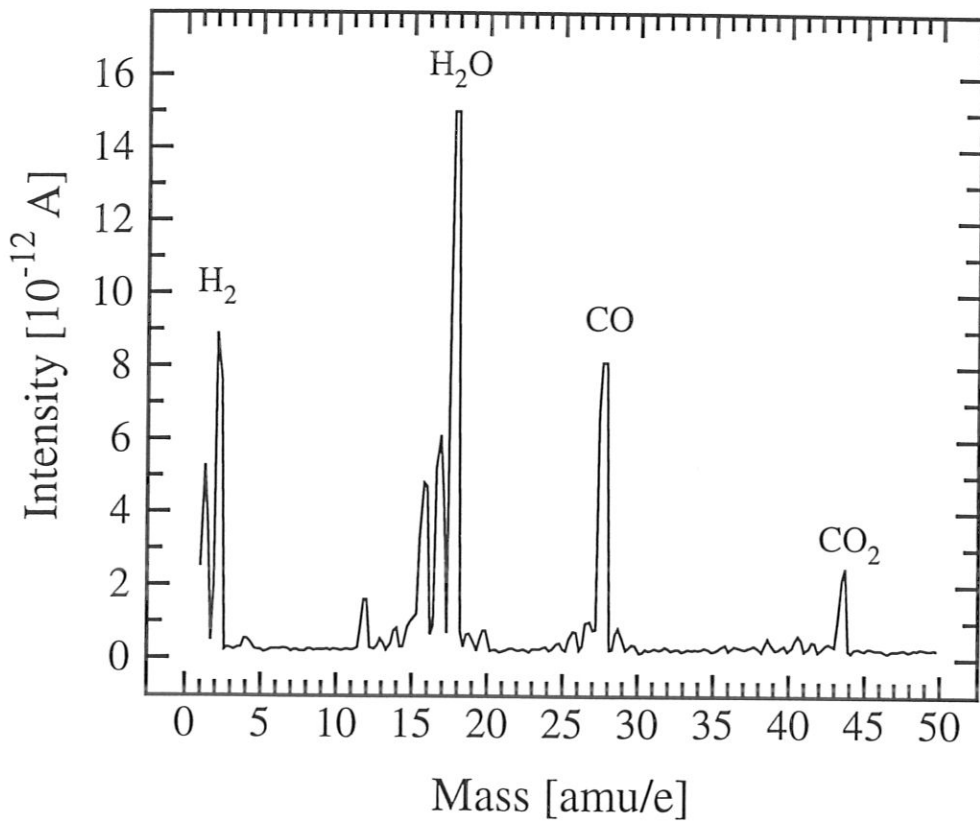


Abbildung 58: Massenspektrum des Restgases der Apparatur Desperado bei einem Druck von  $3.2 \cdot 10^{-11}$  hPa.

lung bei 673 K steigt die maximale Intensität nochmals bis auf etwa 2200 Pulse/nAs an. Das Maximum des Tiefenprofils ist wieder etwas deutlicher ausgeprägt als in der letzten Kurve und liegt ebenfalls etwa bei einer Fluenz von  $9 \cdot 10^{16}$  He<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>. Die Rhodiumprofile nach den weiteren Behandlungen sind in Bild 59b dargestellt. Nach dem 723 K-Schritt erreicht die Rhodiumintensität einen Maximalwert von etwa 2800 Pulsen/nAs und steigt nach Aufheizen auf 773 K nochmals bis auf 3200 Pulse/nAs. Das Maximum ist bei beiden Profilen klar erkennbar. Nach Erreichen des höchsten Werts zeigen beide Kurven einen exponentiellen Abfall, der in der logarithmischen Darstellung dem Verlauf einer Geraden entspricht. Damit ist nur noch eine Rhodiumbedeckung unter einer Monolage vorhanden. Die 723 K- und 773 K-Verläufe unterscheiden sich in ihrer Form praktisch nicht, jedoch sind die Intensitäten bei der Messung nach der Behandlung mit der höheren Temperatur stets etwas höher. Nach der 823 K-Behandlung ist ein drastischer Intensitätsrückgang festzustellen. Die Intensität im Maximum des Profils beträgt etwa nur noch die Hälfte wie nach der vorhergehenden Behandlung. Die Kurve verläuft nach dem Maximum etwas flacher als nach den letzten beiden Messungen.

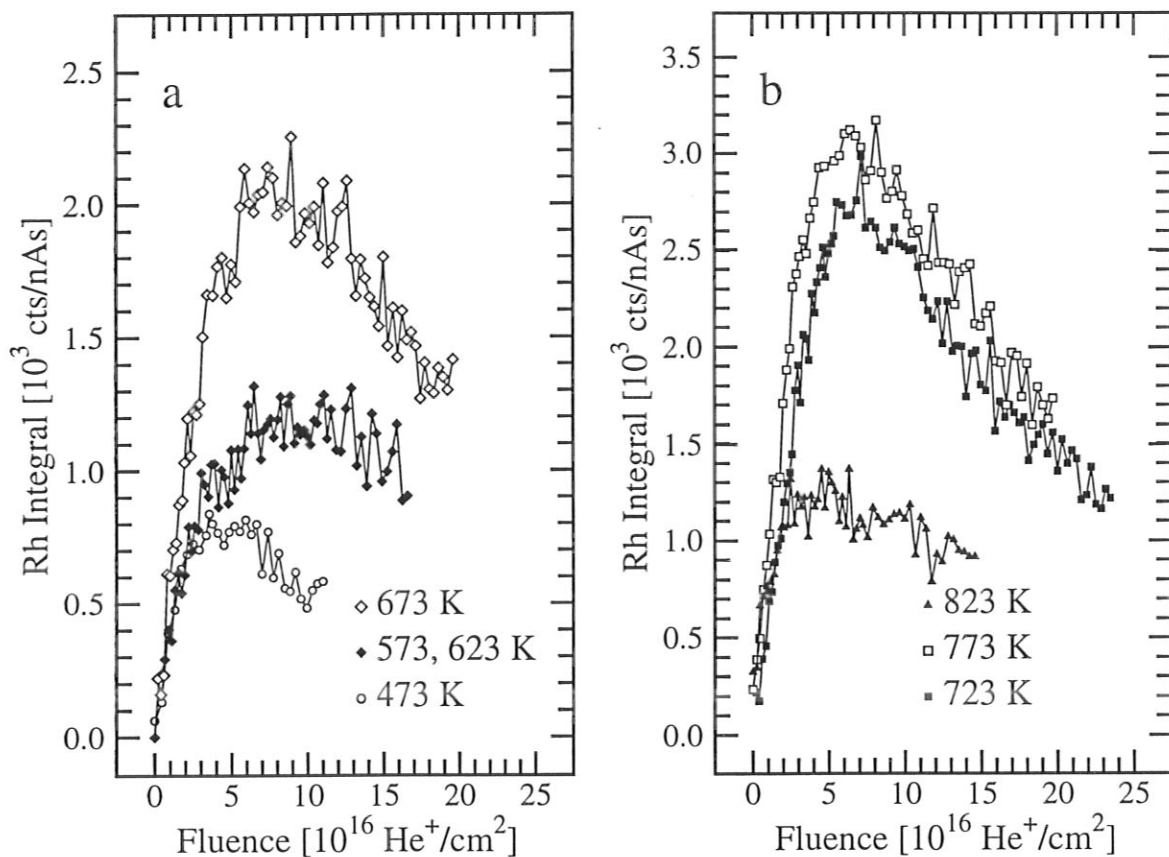


Abbildung 59: Tiefenprofile des Rhodiumsignals an Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysatoren nach thermischer Behandlung bei verschiedenen Temperaturen. Bild a zeigt die Profile nach Behandlungen bei 473 K, 573 K und 623 K sowie 673 K mit He<sup>+</sup> bei 500 eV. In Bild b sind die Profile nach Reduktion bei 723 K, 773 K sowie 823 K dargestellt.

Vergleicht man die Rhodiumintensitäten in den jeweils ersten Spektren der Tiefenprofile, so ist im Verlauf steigender Behandlungstemperaturen kein eindeutiger Trend zu erkennen. Die Integrale der Rhodiumpeaks in den ersten Spektren betragen zwischen 0 und etwas über 300 Pulse/nAs, wobei der größte Wert nach der Behandlung mit der höchsten Temperatur erreicht wird.

**Titantiefenprofile** Während die Rhodiumtiefenprofile mit zunehmender Behandlungstemperatur im Vakuum eine sehr ähnliche Form behalten, sind in den Titanprofilen wesentliche Änderungen festzustellen. Bild 60 zeigt alle Profile für einen im Vakuum bei verschiedenen Temperaturen behandelten Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysator. Alle Kurven haben einen ansteigenden Verlauf, dessen anfänglich große Steigung zu höheren Fluenzen hin abnimmt. Lediglich das Profil nach der ersten 473 K-Behandlung weist über den gesamten vermessenen Flu-



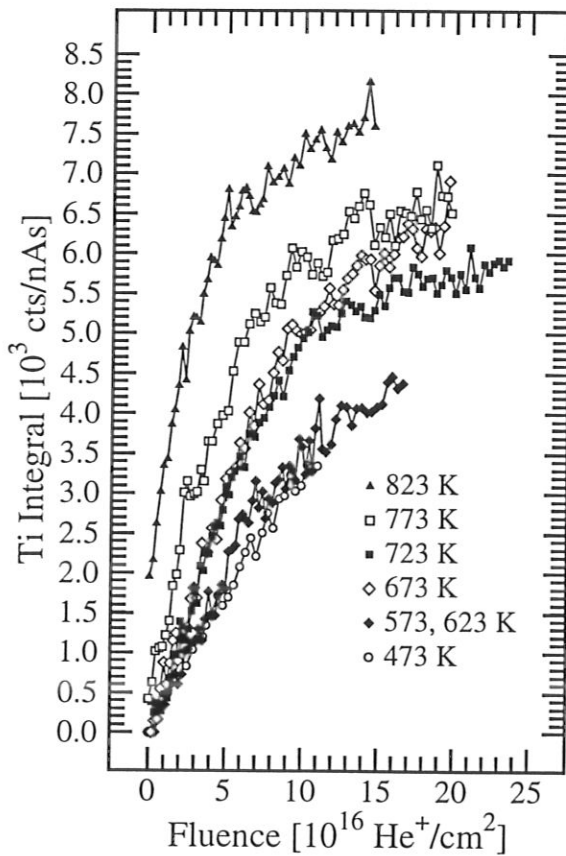


Abbildung 60: Tiefenprofile des Titansignals an Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysatoren mit He<sup>+</sup> bei 500 eV nach thermischer Behandlung bei verschiedenen Temperaturen: 473 K, 573 K und 623 K, 673 K, 723 K, 773 K sowie 823 K.

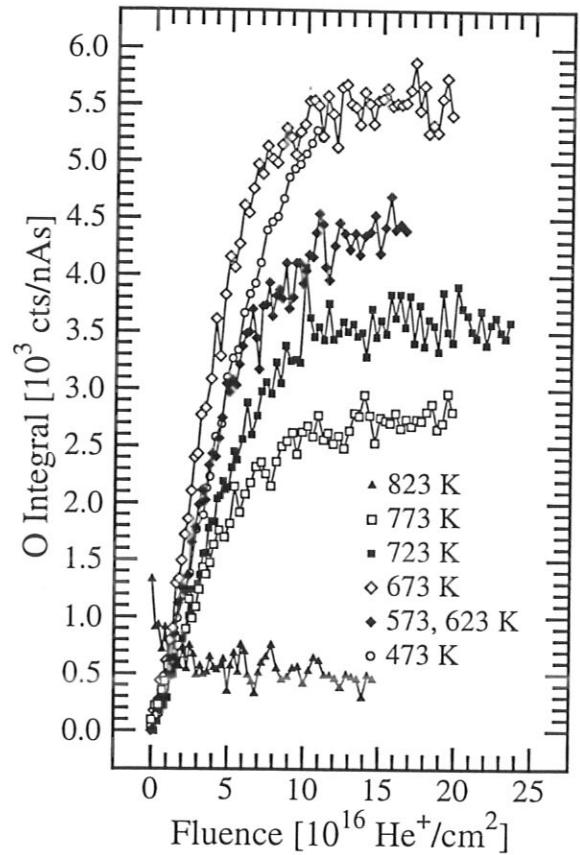


Abbildung 61: Tiefenprofile des Sauerstoffsignals an Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysatoren mit He<sup>+</sup> bei 500 eV nach thermischer Behandlung bei verschiedenen Temperaturen: 473 K, 573 K und 623 K, 673 K, 723 K, 773 K sowie 823 K.

enzbereich bis  $11 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  einen fast linearen Anstieg auf. Auch nach Durchlaufen des Maximums im Rhodiumprofil (Bild 59a) zeigt die Titankurve keine Abflachung. Anders verhält sich das Titanprofil nach den 573 K- und 623 K-Behandlungen, wo eine leichte Änderung der Steigung bei etwa  $8 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  in etwa mit dem Durchlaufen des Maximums in der entsprechenden Rhodiumkurve übereinstimmt. Beide Titankurven nach diesen ersten beiden Behandlungsschritten weisen praktisch die gleiche Intensität auf. Dagegen zeigt die mit 673 K behandelte Probe ein größeres Titansignal, welches nur bis etwa  $3 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  mit den ersten beiden Kurven übereinstimmt. Danach steigt die 673 K-Kurve weiter steil an und erreicht bei der Endfluenz eine um etwa 50 % höhere Intensität. Auch dieses Tiefenprofil ändert seine Steigung etwa bei der Fluenz, bei der das Rhodiumsignal durch das Maximum geht.

Das Profil nach der 723 K-Behandlung zeigt bis zu einer Fluenz von  $11 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  einen mit dieser Kurve praktisch identischen Verlauf. Wie das letzte Profil steigt es schneller als die ersten beiden Signalverläufe und erreicht eine höhere Gesamtintensität. Bei etwa  $11 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  knickt es merklich ab und steigt nur noch langsam an. Die maximale Intensität liegt etwas unter der der 673 K-Kurve. Im Rhodiumprofil weist der Verlauf nach der 723 K-Behandlung das schärfere Maximum auf, was sich im Titanprofil durch die deutlichere Steigungsänderung bemerkbar macht.

Alle bis zu dieser Temperatur aufgenommenen Tiefenprofile zeigen im ersten Spektrum jeweils praktisch keine Titanintensität. Im Gegensatz dazu ist im nachfolgenden 773 K-Schritt bereits im ersten Spektrum eindeutig Titan mit ISS nachweisbar. Das Integral des ersten Spektrums hat einen Wert von etwas über 400 Pulsen/nAs. Danach steigt die Intensität weiter steil an und liegt deutlich über den Signalen der bei tieferen Temperaturen durchgeführten Behandlungsschritte. Die Steigung des Titanprofils ändert sich bei etwas unter  $10 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$ , was ebenfalls mit dem Maximum des entsprechenden Rhodiumsignals übereinstimmt.

Eine nochmals drastische Signalerhöhung erhält man nach der nächsten Temperaturbehandlung bei 823 K. Bereits das erste Spektrum des Tiefenprofils hat ein Titanintegral von knapp 2000 Pulsen/nAs. Danach steigt die Titanintensität weiter steil an. Die Änderung der Steigung tritt bei diesem Profil sehr früh, bereits bei etwa  $5 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$ , ein. Danach erfolgt immer noch ein klarer Intensitätsanstieg. Insgesamt erreicht das Titansignal nach der 823 K-Behandlung seine höchsten Werte im gesamten Behandlungszyklus.

**Sauerstofftiefenprofile** Die Sauerstoffprofile zeichnen sich bei allen Behandlungsschritten bis 773 K durch einen sehr ähnlichen Verlauf aus. In Bild 61 ist zu erkennen, daß jeweils in den ersten Spektren der Tiefenprofile nur eine sehr geringe Intensität im Sauerstoffsignal meßbar ist. Die Spektren nach der 473 K-Behandlung zeigen die zweithöchste Intensität, allerdings reicht diese Messung nur bis zu einer Fluenz von  $11 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$ . Der Verlauf bis zu diesem Wert läßt vermuten, daß ein in etwa konstanter Endwert wie bei den anderen Kurven noch über dem der nächsten Temperaturstufe liegen sollte. Das 573 K/623 K-Profil nähert sich ab  $11 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  einem konstanten Wert. Die Sauerstoffintensität nimmt ab dieser Fluenz nur noch sehr langsam zu. Die Änderung der Intensitätszunahme setzt

bereits bei  $7-8 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  ein. Im Vergleich aller gemessenen Behandlungsstufen weist das Sauerstoffintegral nach diesen beiden Behandlungen über den gesamten Fluenzbereich die größten Werte auf. Nach der 673 K-Behandlung zeigt das Tiefenprofil den qualitativ gleichen Verlauf, erreicht aber nur noch etwa zwei Drittel der Intensität der letzten Kurve. Die Änderung der Steigung von der anfänglich sehr steilen Zunahme zum schwachen Anstieg erfolgt ebenfalls bei  $7-8 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$ . Die beiden nachfolgenden Behandlungsschritte bei 723 K und 773 K zeigen die gleiche Charakteristik. Ihre Maximalintensität beträgt ebenfalls jeweils etwa zwei Drittel der vorangehenden Kurve und die Änderung vom steilen zum flachen Anstieg liegt bei  $7-8 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$ .

Eine drastische Änderung im Tiefenprofil ist nach der 823 K-Behandlung festzustellen. Die Intensität des Sauerstoffsignals hat gegenüber der vorhergehenden Messung deutlich abgenommen und zeigt einen vollständig anderen Tiefenverlauf. Die Endintensität nach längerem Beschuß hat mit etwa 500 Pulsen/nAs nur noch ein Zehntel des maximalen Wertes nach der 573 K/623 K-Behandlung. Bereits in den ersten Spektren dieses Tiefenprofils ist ein Sauerstoffsignal in den Spektren meßbar. Die Intensität liegt hier im Vergleich zu den anderen Profilen dieser Behandlungsreihe sehr hoch und nimmt vom Anfangswert bei etwa 1300 Pulsen/nAs im Bereich von etwa  $3 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  bis auf die Endintensität ab. Hier unterscheidet sich der Verlauf deutlich von allen anderen Profilen, bei denen die Sauerstoffintensität in diesem Tiefenbereich von fast null ansteigt. Die Anfangsintensität dieses letzten Profils wird bei allen anderen erst bei einer Fluenz gemessen, bei der nach der 823 K-Behandlung bereits der Endwert von etwa 500 Pulsen/nAs erreicht ist.

**Elementverhältnisse** In den Abbildungen 62 bis 64 sind die Intensitätsanteile der drei Hauptkomponenten Rhodium, Titan und Sauerstoff, jeweils normiert auf die Summe dieser Komponenten, dargestellt. Dadurch ist eine Beurteilung der Veränderungen in den Tiefenprofilen während der Behandlungen ohne Beeinträchtigung von zusätzlichen Adsorbaten möglich.

Ähnlich wie bei den wasserstoffbehandelten Proben (Seite 86) steigt die Rhodiumintensität auch bei den thermischen Behandlungen ohne Wasserstoff während der ersten Behandlungsschritte an. Nach der 473 K-Behandlung liegt der Rh-Maximalanteil in den ersten Spektren bei knapp 35 %, nach 573 und 623 K-Behandlung dagegen bereits bei fast 70 %.

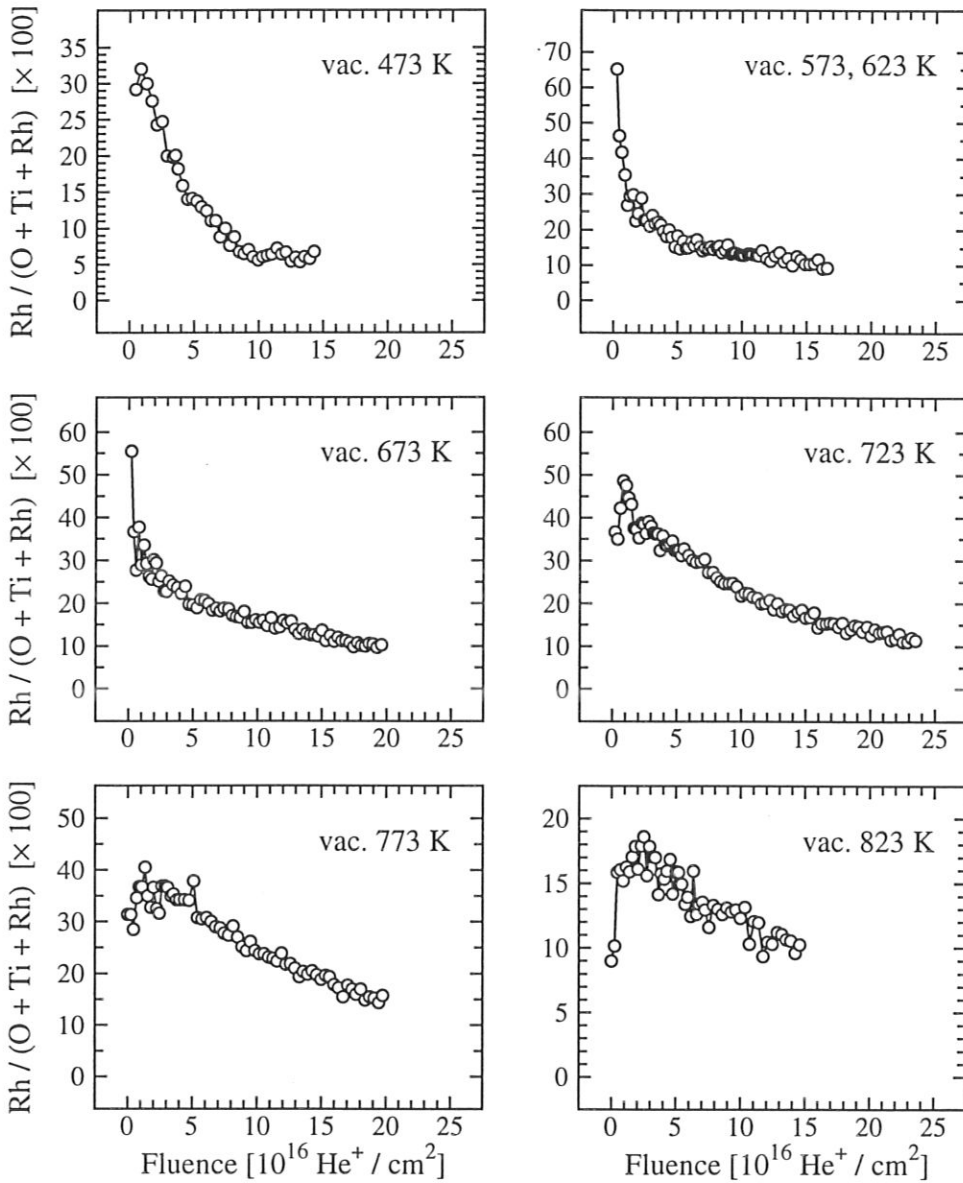


Abbildung 62: Rhodiumintensitätsanteil an den ISS-Signalen eines Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysators nach thermischer Behandlung im UHV bei verschiedenen Temperaturen. Die Tiefenprofile sind jeweils nach den angegebenen Reduktionen mit 500 eV He<sup>+</sup> aufgenommen.

Ab 30 % Rh-Anteil ist die Abnahmerate ähnlich, bei etwa 10–15 · 10<sup>16</sup> He<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> ist ein mehr oder weniger stationärer Rh-Anteil erreicht. Auch nach der nächsten Behandlung bei 673 K zeigt sich keine wesentliche Veränderung im Rh-Profil. Die Intensitätsabnahme zieht sich lediglich etwas zu höheren Fluenzen hin. Die Titanspektren nach diesen drei Behandlungsschritten weisen jeweils keine Intensität in den ersten Spektren der Profile auf. Bereits im zweiten Spektrum der Profile ist jeweils ein Titananteil von etwa 30 % meßbar, der bis 10 · 10<sup>16</sup>

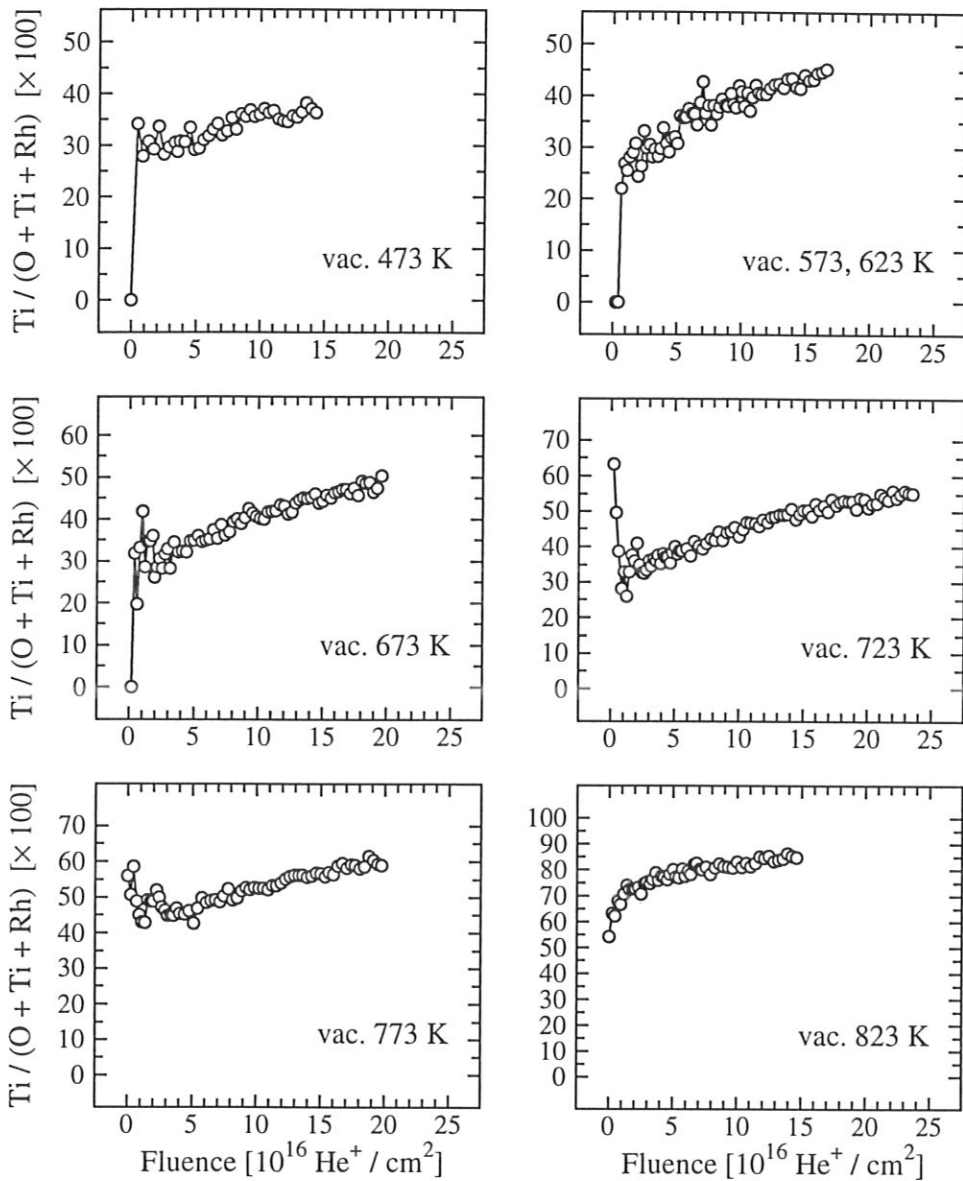


Abbildung 63: Titanintensitätsanteil an den ISS-Signalen eines Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysators nach thermischer Behandlung im UHV bei verschiedenen Temperaturen. Die Tiefenprofile sind jeweils nach den angegebenen Reduktionen mit 500 eV He<sup>+</sup> aufgenommen.

He<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> auf 35 % (nach 473 K) bzw. etwa 40 % (573/623 und 673 K) ansteigt. Die Titanprofile mit der Fluenz zeigen ansonsten einen sehr ähnlichen Verlauf und erreichen innerhalb der beobachteten Tiefen keinen Sättigungswert. Deutlicher als in den Titanprofilen zeigt sich in den Sauerstoffanteilen, daß metallisches Rhodium bis zur Behandlungstemperatur von 673 K vor allem in der ersten Atomlage des Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysators vorliegt. Nach der 473 K-Behandlung steigt der O-Anteil bis 5 · 10<sup>16</sup> He<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> an und bleibt dann bis zum Ende des Tiefenprofils praktisch konstant. Nach den 573/623 K und 673 K-Behandlungen steigt der

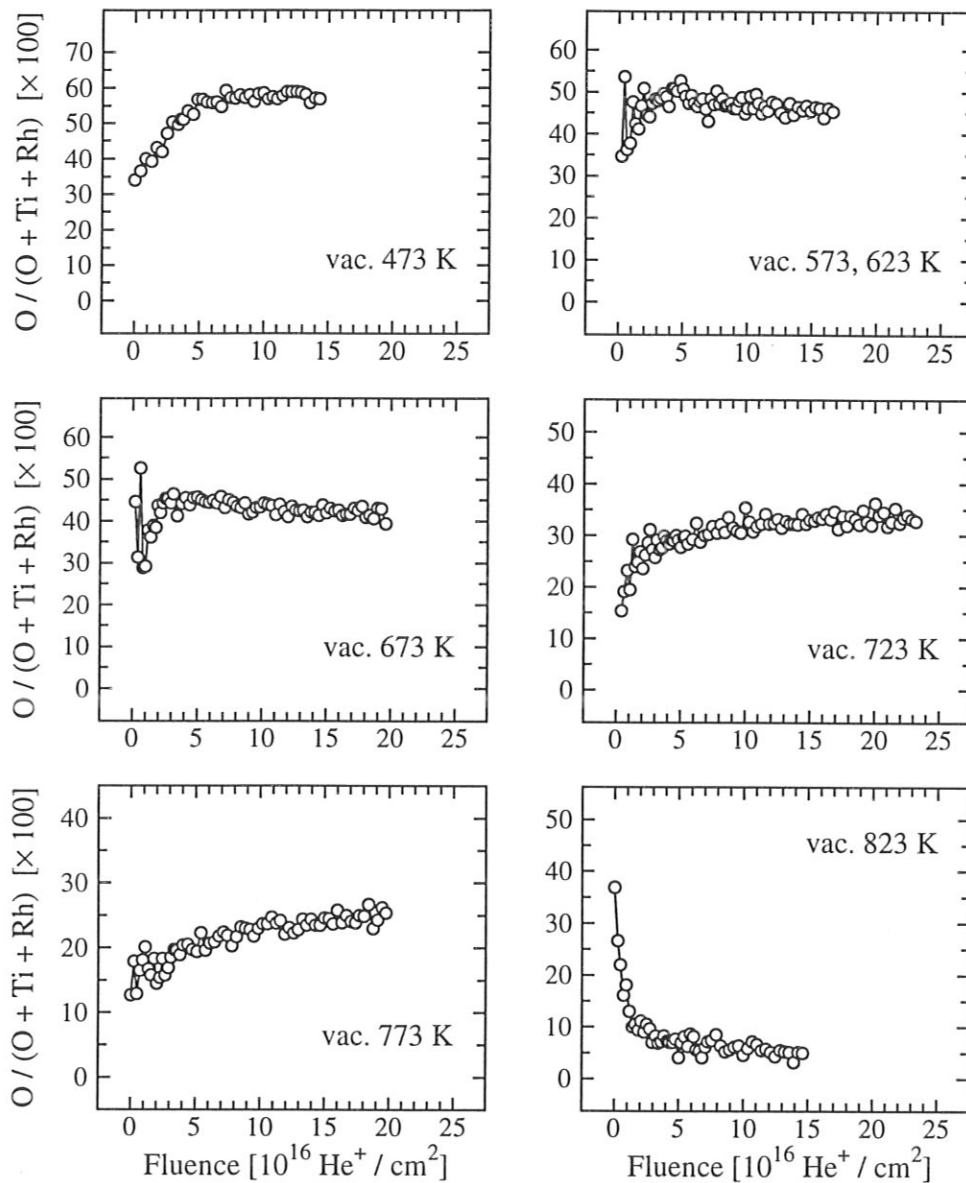


Abbildung 64: Sauerstoffintensitätsanteil an den ISS-Signalen eines Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysators nach thermischer Behandlung im UHV bei verschiedenen Temperaturen. Die Tiefenprofile sind jeweils nach den angegebenen Reduktionen mit 500 eV He<sup>+</sup> aufgenommen.

O-Anteil jeweils bis etwa  $3 \cdot 10^{16} \text{ He}^+ / \text{cm}^2$ , erreicht dann ein Maximum und beginnt bis zum Ende der Profile leicht abzufallen. Wie in den Tiefenprofilen der einzelnen Elemente (Abb. 59 bis 61) erkennbar ist, sind die Elementintensitäten insbesondere in den jeweils ersten Spektren sehr klein. Dadurch können sich im Verhältnis dieser kleinen Signale Unsicherheiten ergeben, wie sie in den ersten Punkten der 573/623 K und 673 K-Profile auftreten. Trotz dieser abweichenden Punkte ist klar zu erkennen, daß auch nach diesen Behandlungen bis  $3 \cdot 10^{16}$

$\text{He}^+/\text{cm}^2$  eine Zunahme der O-Anteile und ein Maximum vorhanden sind. Im anschließenden Fluenzbereich nehmen die O-Anteile bis zum Ende des beobachteten Tiefenbereichs ab. Bei allen drei Profilen ist eine kontinuierliche Abnahme des absoluten Sauerstoffanteils mit zunehmender Behandlungstemperatur zu erkennen. Diese setzt sich auch nach der 723 K-Behandlung fort. Hier ist jedoch nach einem anfänglichen schnellen Anstieg des O-Anteils bis etwa  $3 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  eine weitere, leichte Zunahme bis zum Ende des Tiefenprofils meßbar. Wie bei den vorhergehenden Behandlungsschritten ist die Oberflächenlage gegenüber der zweiten und den weiteren Lagen an Sauerstoff abgereichert. Aus den Rhodium- und Titanprofilen geht jedoch hervor, daß bereits nach der 723 K-Behandlung eine Veränderung in der Rhodiuumlage stattgefunden hat. Anders als bei den vorhergehenden Profilen zeigt die Rhodiumkurve in den ersten Spektren eine leicht geringere Intensität gegenüber den folgenden Messungen. Danach beobachtet man eine ähnliche Abnahme des Rh-Anteils wie zuvor, die allerdings mit zunehmender Fluenz etwas langsamer erfolgt. Dieses Verhalten wird auch vom Titanprofil wiedergegeben, das in den ersten Spektren eine Abnahme des Ti-Anteils anzeigt. Die Änderung erscheint gegenüber der vorangehenden 673 K-Behandlung signifikant, da dort im ersten Spektrum überhaupt kein Titansignal meßbar ist. Danach erfolgt wieder eine kontinuierliche Zunahme des Titananteils bis zum Ende des untersuchten Tiefenbereichs. Der absolute Titananteil ist gegenüber dem vorhergehenden Profil wiederum deutlich erhöht.

Nach Aufheizen der Probe auf 773 K im Vakuum zeichnet sich im Rhodiumprofil ein Maximum bei etwa  $3 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  ab. Anders als bei der wasserstoffbehandelten Probe (Abb. 36) erreicht das Maximum allerdings nur etwa die halbe Tiefenausdehnung und damit Fluenzbreite. Im übrigen unterscheiden sich die Rhodiumverläufe nach der  $\text{H}_2/773 \text{ K}$ - und der Vakuum/ $773 \text{ K}$ -Behandlung nur wenig. Das Rhodiummaximum unterhalb der äußersten Atomlage spiegelt sich im Titananteil wider. Die Kurve durchläuft bei der vergleichbaren Fluenz ein Minimum, um dann langsam bis zum Ende der Messung anzusteigen. Der Absolutanteil des Titansignals liegt etwas über dem der vorangegangenen Behandlung, was umgekehrt auch für die Abnahme des Sauerstoffanteils gilt. Im Sauerstoffprofil läßt sich, anders als bei der  $\text{H}_2/773 \text{ K}$ -Behandlung, kein Minimum im Bereich des Rhodiummaximums und Titanminimums feststellen. Der Verlauf der Vakuum/ $773 \text{ K}$ -Kurve des Sauerstoffanteils ähnelt vielmehr der  $\text{H}_2/723 \text{ K}$ -Kurve, wenn auch die absoluten Intensitäten eher bei den bei gleicher Temperatur durchgeführten Experimenten übereinstimmen.



Nach der Behandlung des Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysators bei 823 K nimmt der absolute Rhodiumanteil nochmals drastisch ab und liegt in einer vergleichbaren Höhe wie nach der H<sub>2</sub>/823 K-Behandlung. Das Maximum im Profil ist jedoch, wie bei der vorhergehenden Temperaturbehandlung, nicht so ausgeprägt wie nach der Wasserstoffbehandlung. Noch ausgeprägter als im vergleichbaren Wasserstoffexperiment ist der geringe Anteil von Titan in den ersten Spektren. Er nimmt bis zu der Fluenz, bei der das Maximum im Rhodiumprofil liegt, deutlich zu und steigt ab dieser Fluenz ( $3 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$ ) langsam fast linear bis zum Ende des Tiefenprofils weiter. Insgesamt liegt der Titananteil über dem nach der 773 K-Behandlung, was hauptsächlich auf die Abnahme des Sauerstoffanteils zurückzuführen ist. Dieser liegt im gesamten Tiefenbereich unterhalb der ersten Atomlage (ab etwa  $3 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$ ) deutlich unter 10 %. In den ersten Spektren hingegen dominiert das Sauerstoffsignal und nimmt im gleichen Bereich, in dem das Rhodiummaximum und der schnelle Titananstieg liegen, rasch ab.

Die Meßreihe mit reiner Temperaturbehandlung ohne zusätzliche Dosierung von Wasserstoff zeigt ein ähnliches Verhalten der oberflächennahen Schichten, wie es bei den Wasserstoffbehandlungen zu beobachten ist. Die Ausbildung der eingekapselten Metallschicht ist nicht ganz so deutlich, jedoch eindeutig am Verlauf des Rhodiumsignals und dem Vergleich mit dem Titanprofil erkennbar. Eine Auswirkung der Einkapselung auf den Sauerstoffanteil ist am Beginn des 773 K-Profiles bei den thermischen Behandlungen nicht feststellbar. Im gleichen Maß wie im Wasserstoffexperiment nimmt der Sauerstoffgehalt der untersuchten ersten etwa 10 Atomlagen drastisch ab. Nach sehr hohen Behandlungstemperaturen (823 K) ist in der ersten Atomlage ein gegenüber den darunterliegenden Schichten stark erhöhter Sauerstoffanteil meßbar. Dies kann, wie bereits beim Wasserstoffexperiment bemerkt, auf Adsorption von Sauerstoffspezies aus dem Restgas (CO, siehe Bild 58) oder durch Anreicherung aus dem Probenvolumen zurückzuführen sein.

Bei den thermischen Behandlungen im UHV verändern sich die Elementverhältnisse mit der Behandlungstemperatur in ähnlicher Weise wie bei den Experimenten in reduzierender Wasserstoffumgebung. In den Abb. 65 und 66 sind die ISS- und Augerverhältnisse der Titan- und Sauerstoffsignale nach den einzelnen Aufheizversuchen dargestellt. Die ISS-Werte sind wieder nach einer Fluenz von  $3 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  aufgetragen. Dies entspricht in etwa dem Abtrag einer Monolage und bedeutet, daß adsorbierte Spezies mit Sicherheit entfernt sind.

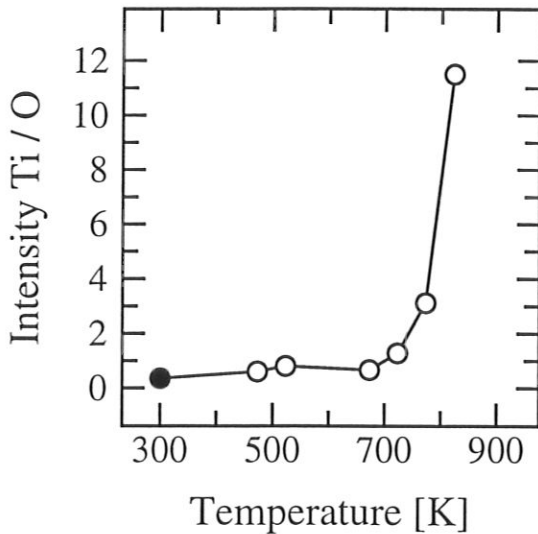


Abbildung 65: Verhältnis der ISS Titan- und Sauerstoffintensitäten eines unbehandelten Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysators sowie nach thermischen Behandlungen im UHV, gemessen nach Beschuß mit  $3 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2 \text{ He}^+$  bei 500 eV. Der ausgefüllte Punkt ist nicht gemessen, sondern aus dem entsprechenden AES-Verhältnis abgeleitet.

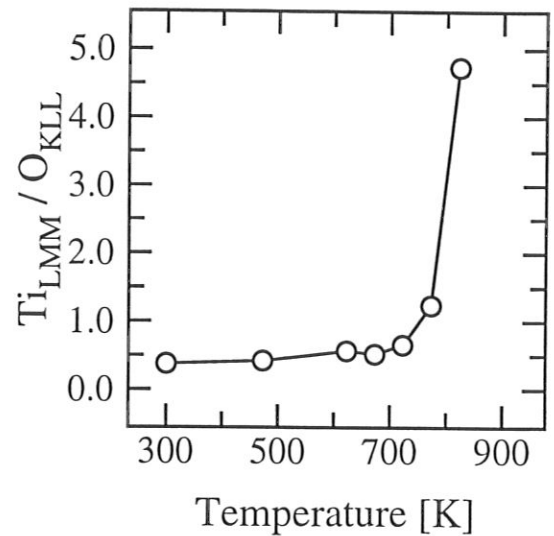


Abbildung 66: Verhältnis der Ti LMM- und O KLL Augerintensitäten eines unbehandelten Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysators sowie nach Reduktionen im UHV.

Die Werte sollten also der Zusammensetzung der ersten Atomlage bzw., nach Zerstäubung eines Teils dieser Atomlage, einem Mittelwert zwischen erster und zweiter Lage entsprechen. Der ausgefüllte Punkt im ISS-Verhältnis (Bild 65) ist nicht gemessen, sondern entsprechend dem AES-Verhältnis aus der 473 K-Messung abgeleitet. Bis zu einer Behandlungstemperatur von 700 K verändern sich die Ti/O-Verhältnisse nur geringfügig. Ab dieser Temperatur ist sowohl in den oberflächenempfindlichen ISS-Spektren als auch in den AES-Messungen eine Abnahme der Sauerstoffkonzentration in den obersten Lagen der Probe festzustellen. Die Zunahme des Intensitätsverhältnisses ist bei den ISS-Messungen deutlich höher als bei den AES-Werten. Dies zeigt eine stärkere Sauerstoffanreicherung der obersten Lage im Unterschied zu den darunterliegenden weiteren Lagen, die mit AES ebenfalls zur Gesamtintensität beitragen.

In den Ti/Rh-Verhältnissen in Abb. 67 und 68 ist die Abnahme des Rhodiumanteils in den oberflächennahen Schichten durch die Wärmebehandlung erkennbar. Der in der ISS-Kurve ausgefüllte Punkt ist wiederum nicht gemessen, sondern mit dem AES-Verhältnis aus dem 473 K-Meßpunkt abgeleitet. Wie bei den Behandlungen in reduzierender Wasserstoffat-

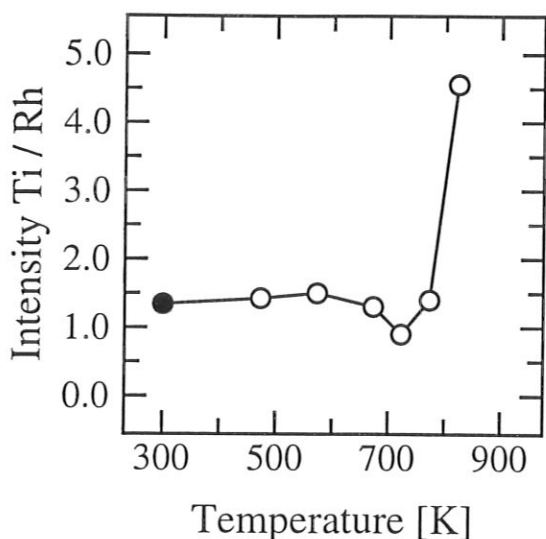


Abbildung 67: Verhältnis der ISS Titan- und Rhodiumintensitäten eines unbehandelten Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysators sowie nach thermischen Behandlungen im UHV, gemessen nach Beschuß mit  $3 \cdot 10^{16}$  He<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> He<sup>+</sup> bei 500 eV. Der ausgefüllte Punkt ist nicht gemessen, sondern aus dem entsprechenden AES-Verhältnis abgeleitet.

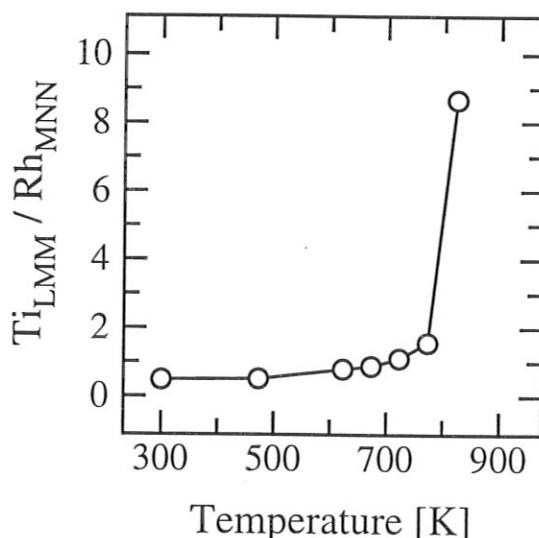


Abbildung 68: Verhältnis der Ti LMM- und Rh MNN Augerintensitäten eines unbehandelten Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysators sowie nach thermischen Behandlungen im UHV.

mosphäre (Abschnitt 5.2.2) fällt der Anstieg der ISS-Verhältnisse niedriger aus als der der AES-Intensitäten. Das bedeutet, daß die Konzentrationsabnahme von Rhodium in der mit ISS betrachteten ersten Atomlage niedriger ist als in der gesamten AES-Informationstiefe von einigen Atomlagen. Bis zu einer Temperatur von etwa 750 K steigt das Ti/Rh-Verhältnis nur langsam, erst bei dieser Temperatur erfolgt (ebenfalls wie bei den H<sub>2</sub>-behandelten Proben) ein starker Anstieg. In der ISS-Kurve fällt allerdings der 723 K-Meßpunkt durch sein kleines Verhältnis unerklärlich aus der Reihe. Das AES-Verhältnis zeigt ab 600 K einen leichten Anstieg und ab etwa 750 K eine starke Zunahme.

Insgesamt sind die Anstiege der Intensitätsverhältnisse bei den Versuchen mit nur thermisch behandelten Proben geringer als bei den Wasserstoffreduktionen im UHV. Die leichte Zunahme der AES-Ti/Rh-Verhältnisse vor dem starken Anstieg ab 750 K ist bei beiden Behandlungen gleich. Ebenfalls zeigt sich eine Ähnlichkeit in den Temperaturprofilen mit ISS. Bei der wasserstoffbehandelten Probe in Bild 44 ist wie bei der rein thermisch behandelten Probe (Bild 67) eine Intensitätsabnahme nach der 723 K-Behandlung festzustellen. Allerdings ist diese dort wesentlich geringer als ohne Wasserstoff.

## 5.4 Reduzierende und oxidierende thermische Behandlung im UHV

In diesen Experimenten wird der Einfluß der Reoxidation auf die Rhodiumverteilung der Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysatoren untersucht. Dazu wird eine Probe zuerst bei 773 K einer Hochtemperaturreduktion (HTR) und danach bei 723 K einer Hochtemperaturoxidation (HTO) unterworfen. Als letzter Behandlungsschritt wird eine Niedertemperaturreduktion (LTR) bei 473 K angeschlossen. Der Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysator wird jeweils nach diesen Behandlungen mit ISS und AES charakterisiert.

**Rhodiumtiefenprofile** Die ISS-Tiefenprofile des Rhodiumsignals sind in Bild 69a dargestellt. Nach der HTR bei 773 K zeigt das Profil ein deutliches Maximum bei etwa  $5 \cdot 10^{16}$  He<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> und fällt danach exponentiell ab. Die verbleibende Schichtdicke liegt unterhalb einer Monolage. Bis zu dieser Fluenz steigt die Intensität steil an. Im ersten Spektrum dieses Tiefenprofils ist nur eine sehr geringe Rhodiumintensität von etwa 30 Pulsen/nAs meßbar (im Bild nicht erkennbar). Nach der nächsten Behandlung, der Hochtemperaturoxidation bei 723 K, sinkt die Rhodiumintensität der Probe ab. Das Maximum dieses Profils ist etwas zu höheren Fluenzen (etwa  $8 \cdot 10^{16}$  He<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>) verschoben, wobei der steile Signalanstieg bei niedrigen Fluenzen bereits bei  $5 \cdot 10^{16}$  He<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> deutlich schwächer wird. Bei den nach dieser Behandlung aufgenommenen Spektren war der Strom der Ionenquelle etwa nur halb so groß wie bei allen anderen Tiefenprofilen. Das aus diesem Grund schlechte Signal/Rauschverhältnis führt besonders bei dem in den Spektren kleinsten Rhodiumpeak zu starken Schwankungen in der Intensität. Das in Bild 69a aufgetragene Rhodiumtiefenprofil nach der 723 K-HTO ist deshalb mit einer Gaußfunktion mit einer Halbwertsbreite von  $1 \cdot 10^{16}$  He<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> gefaltet, um die starken Schwankungen zu glätten. Trotzdem bleiben noch Intensitätsschwankungen erhalten, die aber Artefakte des geringen Primärionenstroms und der damit verbundenen Auswerteunsicherheit sind. Das 723 K-Profil zeigt ein schwächer ausgeprägtes Maximum und weist bei größeren Fluenzen noch relativ mehr Rhodiumintensität auf. Nach der folgenden Niedertemperaturreduktion bei 473 K werden wieder höhere Rhodiumintensitäten gemessen. Das Maximum dieser Kurve liegt bei der gleichen Fluenz wie nach der HTO, bei etwa  $8 \cdot 10^{16}$  He<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>. Im Gegensatz zu den ersten Spektren des HTO-Tiefenprofils sind hier wieder Rhodiumpeaks erkennbar.

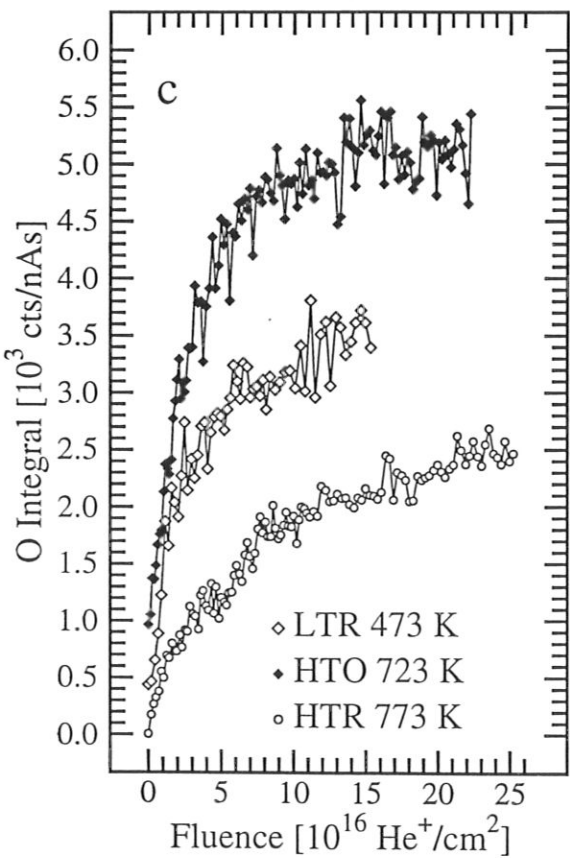
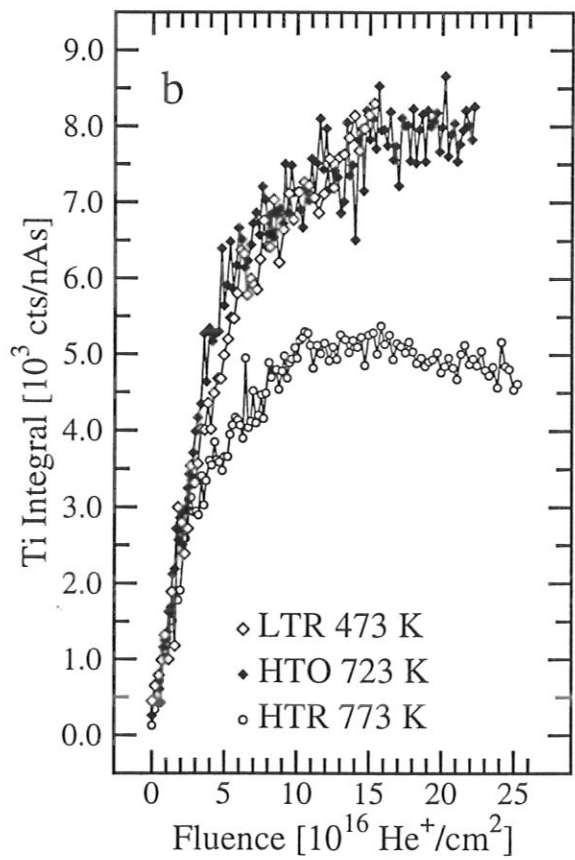
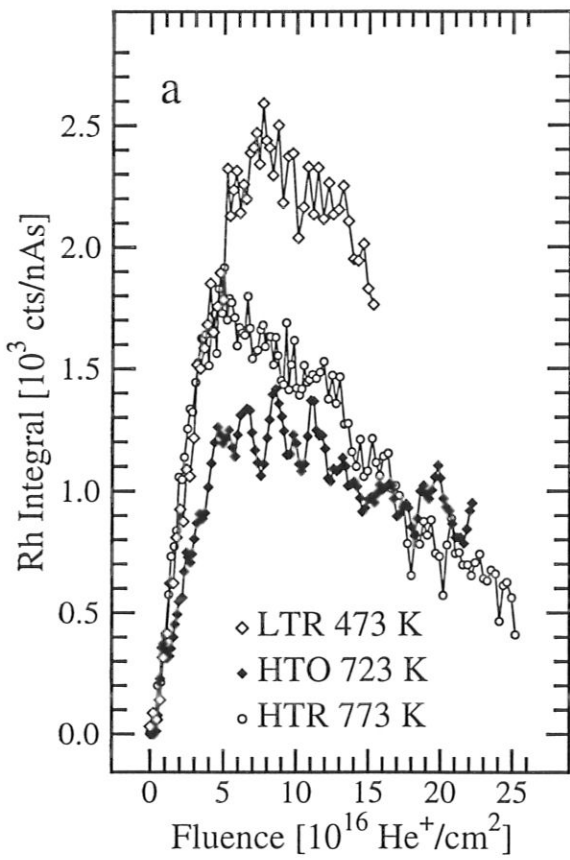


Abbildung 69: Tiefenprofile der Rhodium- (a), Titan- (b) und Sauerstoffsignale (c) an einem Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysator nach Hochtemperaturreduktion (HTR) bei 773 K, Hochtemperaturoxidation (HTO) bei 723 K und Niedertemperaturreduktion (LTR) bei 473 K. Die Rhodium-HTO-Kurve in (a) ist geglättet, die Intensitätsschwankungen sind Artefakte.

**Titantiefenprofile** In Bild 69b sind die Titanprofile nach den drei Behandlungsschritten dargestellt. Die niedrigste Kurve wird nach der HTR bei 773 K gemessen. Die Kurve zeigt einen steilen Anstieg in der Intensität bis zu etwa der Fluenz, bei der das Rhodiumsignal sein Maximum erreicht. Ab etwa  $5 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  flacht die Steigung etwas ab und geht bei  $10 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  fast in eine Horizontale über. Im weiteren Tiefenverlauf ist sogar eine leichte Abnahme des Titansignals erkennbar. Nach der HTO bei 723 K steigt das Titanintegral der Spektren bis etwa  $5 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  steil an, flacht dann etwas ab und geht bei  $15 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  in einen konstanten Endwert über. Bis zum Ende dieses Profils bei  $23 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  ist keine Signalabnahme wie im vorhergehenden Fall zu beobachten. Wie bereits beim Rhodiumprofil erwähnt, streuen die Datenpunkte nach der HTO relativ stark. Im Gegensatz zum Rhodiumprofil ist hier die ungeglättete Kurve aufgetragen. Das Profil nach der 473 K-LTR zeigt praktisch einen identischen Verlauf wie nach der HTO. Bei allen drei Titanprofilen ist bereits in den ersten Spektren Intensität vorhanden.

**Sauerstofftiefenprofile** Die Tiefenprofile der Sauerstoffsignale unterscheiden sich deutlich zwischen den einzelnen Behandlungsschritten. Die niedrigsten Intensitäten werden nach der 773 K-HTR gemessen. Im ersten Spektrum des Profils nach dieser Behandlung ist im Spektrum praktisch keine Sauerstoffintensität nachweisbar. Änderungen in der Steigung der Kurve treten bei  $5 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  und etwa  $10 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  auf. Bis zum Ende des Tiefenprofils steigt die Sauerstoffintensität kontinuierlich an.  $5 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  markiert die Fluenz, bei der das Rhodiumsignal sein Maximum erreicht hat. Bei  $10 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  ist auch im Titanprofil eine Änderung der Steigung erkennbar.

Nach der HTO bei 723 K erreicht das Sauerstoffprofil die höchste Intensität. Bis etwa  $5 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  ist ein steiler Anstieg zu beobachten, der sich danach abschwächt. Das Signal geht langsam in einen konstanten Endwert bis zu einer Fluenz von  $23 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  über. Bereits im ersten Spektrum des Profils ist ein hoher Sauerstoffpeak mit einem Integral von knapp 1000 Pulsen/nAs meßbar. Da das Sauerstoffsignal in den Spektren ähnlich intensiv wie das Titansignal ist, wirkt sich auch hier der niedrige Primärionenstrom nicht so drastisch aus wie im Rhodiumsignal. Die Sauerstoffintensitäten sind ohne Nachbehandlung aufgetragen.

Nach der Niedertemperaturreduktion bei 473 K nimmt die Sauerstoffintensität insgesamt auf etwas mehr als die Hälfte des HTO-Signals ab. Auch die Intensität im ersten Spektrum

halbiert sich. Nach dem anfänglichen Signalanstieg beginnt die Kurve bereits etwas unterhalb  $5 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  abzuflachen, zeigt aber sonst einen ähnlichen Verlauf wie die nach der HTO.

**Elementverhältnisse** Nach HTR, HTO und LTR wird die Interpretation der Tiefenprofile ebenfalls durch die in allen Fällen bei niedrigen Fluenzen ansteigenden Elementsignale erschwert. In Abb. 70 bis 72 sind die auf ihre Summe normierten Elementsignale von Rhodium, Titan und Sauerstoff aufgetragen.

Das Rhodiumprofil nach der Hochtemperaturreduktion bei 773 K in Wasserstoff zeigt den gleichen Verlauf wie nach den Experimenten mit schrittweise erhöhten Reduktionstemperaturen (Abschnitt 5.2.2, ab Seite 86). Der Unterschied in der absoluten Höhe des Rhodiumanteils zwischen den beiden Experimenten ist auf eine leicht unterschiedliche Schichtdicke der aufgetragenen Metallschicht bei den verschiedenen Proben zurückzuführen. Nach der HTR zeigt sich ein ausgeprägtes Maximum im Rhodiumprofil bei etwa  $3\text{--}4 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$ . Danach fällt der Rhodiumanteil bis zum Ende des Tiefenprofils kontinuierlich ab. Im Vergleich mit unbehandelten Proben, bei denen bereits nach einer Fluenz von etwa  $10 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  die Rhodiumintensität einen Grenzwert erreicht, ist auch hier bei der doppelten Fluenz (und damit Tiefe) noch eine kontinuierliche Abnahme des Rhodiumanteils festzustellen. Die Titan- und Sauerstoffprofile weisen ebenfalls einen zum schrittweise durchgeführten Experiment analogen Verlauf auf. Im Vergleich zu diesen Messungen ist lediglich eine schlechtere Statistik der Meßpunkte festzustellen, die aber den Verlauf noch deutlich erkennen läßt. Beide Elementprofile weisen bei der Fluenz des Rhodiummaximums ein Minimum auf. Dies stimmt mit der Annahme einer eingekapselten Rhodiumschicht überein. Das Sauerstoffsignal nimmt danach zu größeren Tiefen hin wieder zu, das Titansignal steigt nur langsam und erreicht ab etwa  $15 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  praktisch einen konstanten Anteil von 60 %.

Nach der anschließend durchgeführten Hochtemperaturoxidation bei 723 K hat der Rhodiumanteil deutlich abgenommen. Die Meßpunkte streuen stärker als bei den übrigen Profilen. Trotzdem ist ein anfänglicher Anstieg des Rh-anteils bis etwa  $5 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  und eine nachfolgende Abnahme erkennbar. Das flache Maximum weist jedoch eine größere Breite als nach der 773 K-HTR auf. Die stärkste Änderung zeigt sich im Profil des Sauerstoffanteils. Der Anteil an Sauerstoff hat sich nach der HTO über den gesamten Tiefenbereich erhöht. Im Bereich bis  $5 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  nimmt das anfänglich sehr hohe Sauerstoffsignal um den



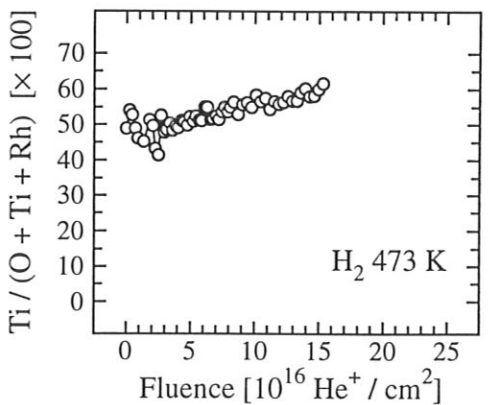
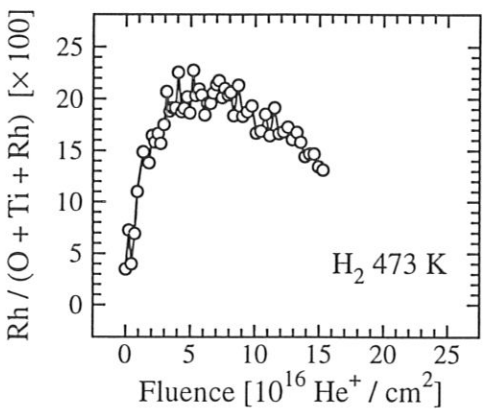
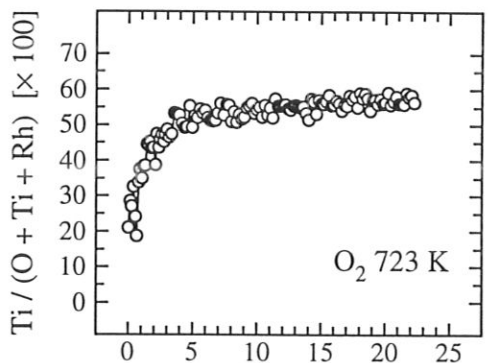
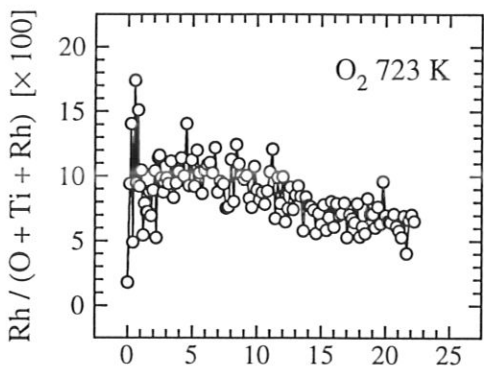
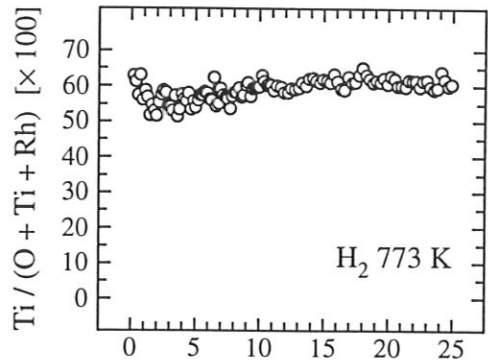
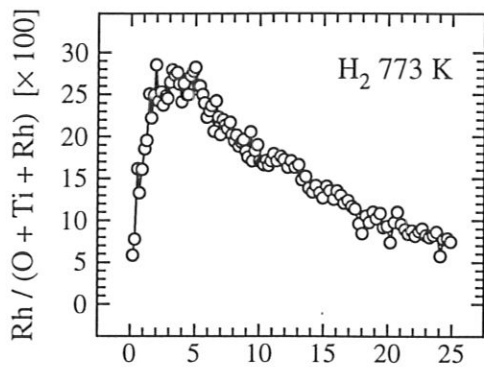


Abbildung 70: Rhodiumintensitätsanteil an den ISS-Signalen eines Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysators nach Hochtemperaturreduktion (HTR), Hochtemperaturoxidation (HTO) und Niedertemperaturreduktion (LTR) im UHV. Die Tiefenprofile sind nach den jeweiligen Behandlungen mit 500 eV He<sup>+</sup> aufgenommen.

Abbildung 71: Titanintensitätsanteil an den ISS-Signalen eines Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysators nach Hochtemperaturreduktion (HTR), Hochtemperaturoxidation (HTO) und Niedertemperaturreduktion (LTR) im UHV. Die Tiefenprofile sind nach den jeweiligen Behandlungen mit 500 eV He<sup>+</sup> aufgenommen.

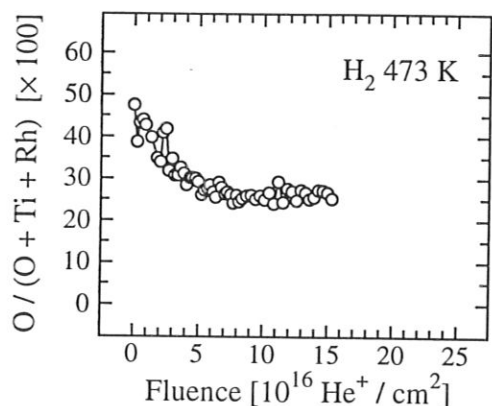
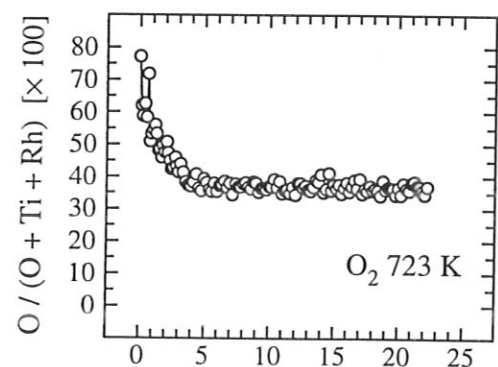
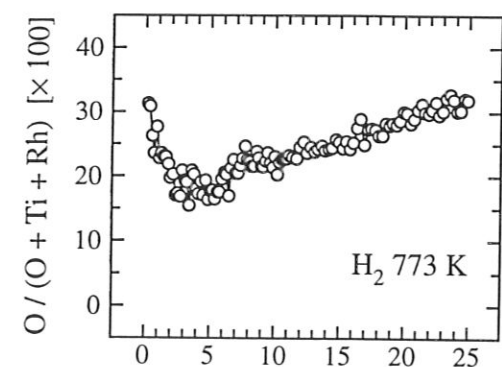


Abbildung 72: Sauerstoffintensitätsanteil an den ISS-Signalen eines Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysators nach Hochtemperaturreduktion (HTR), Hochtemperaturoxidation (HTO) und Niedertemperaturreduktion (LTR) im UHV. Die Tiefenprofile sind nach den jeweiligen Behandlungen mit 500 eV He<sup>+</sup> aufgenommen.

Faktor 2 auf einen Anteil von 40 % ab. Analog zur Abnahme des O-Anteils nimmt der Ti-Anteil im gleichen Fluenzbereich um mehr als das Doppelte bis auf einen Anteil von 50 % am Gesamtsignal zu. Im Vergleich zu den Änderungen in den Ti- und O-Anteilen variiert der Rh-Anteil nur wenig (Zunahme von 5 auf 10 %) und macht sich deshalb in diesen Kurven nicht bemerkbar. Lediglich die sehr schwache Zunahme im Titansignal ab  $5 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  bis zum Ende des Tiefenprofils ist auf die kontinuierliche Abnahme des Rhodiumanteils zurückzuführen. Im Sauerstoffanteil ist bis zum Ende der Messung keine Änderung mehr erkennbar. Im Gegensatz zu den Profilen nach reduzierender Behandlung oder Temperaturbehandlung im UHV ohne Wasserstoff erscheint die Oxidstöchiometrie nach der Sauerstoffbehandlung im betrachteten Tiefenbereich konstant. Der starke Rückgang der Rhodiumintensität über

den gesamten Tiefenbereich ist auf die Oxidation des einkapselnden Titanoxids sowie auf die Oxidation der Rhodiumschicht darunter zurückzuführen.

Nach der Niedertemperaturreduktion bei 473 K ist das unter der Oberfläche vorhandene Rhodium reduziert und der Rh-Signalanteil wieder angestiegen. Das Profil weist eindeutig nach, daß nach wie vor in der ersten Atomlage nur sehr wenig Rhodium detektierbar ist. Der rasche Anstieg bis  $5 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  im Tiefenprofil auf einen Rh-Anteil von über 20 % und der nachfolgende Signalabfall weisen nach, daß das vorhandene Rhodium immer noch in einem Tiefenbereich zwischen zweiter und dritter Atomlage angereichert ist. Allerdings hat das Maximum, wie bereits nach der HTO angedeutet, eine größere Breite als direkt nach der ersten HTR. Das Metall ist durch die weiteren thermischen Behandlungen im oberflächennahen Bereich besser verteilt worden. Wie auch nach den rein thermischen und in Wasserstoff durchgeführten Behandlungen zeigt sich die Rhodiumanreicherung in diesem Fall nicht mehr im Titanprofil. Dieses steigt im untersuchten Tiefenbereich fast linear an. Lediglich im niedrigsten Fluenzbereich ist ein gering erhöhter Ti-Anteil meßbar. Das Sauerstoffprofil zeichnet sich ebenfalls nicht durch ein ausgeprägtes Minimum aus. Der O-Anteil nimmt während der ersten  $7 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  rasch ab und erreicht dann einen Wert, der wieder unter dem Endwert nach der HTO liegt.

Das Verhalten der Titan-/Sauerstoffintensitäten mit der Behandlungstemperatur ist in Abb. 73 und 75 gezeigt. Bei den ISS-Verhältnissen sind die Werte nach Beschuß mit  $3 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  aufgetragen, was in etwa der Zerstäubung von einer Monolage Adsorbat und/oder Probenoberfläche entspricht. Die Reihenfolge der Behandlungen ist durch die Numerierung der Punkte gekennzeichnet (1: unbehandelt, 2: HTR 773 K, 3: HTO 723 K, 4: LTR 473 K). Wie bereits in den Tiefenprofilen zu erkennen ist, nimmt der Sauerstoffgehalt der Probe gegenüber dem unbehandelten Zustand bei der Hochtemperaturreduktion stark ab. Die Änderung des Verhältnisses ist in der oberflächenempfindlichen Messung ausgeprägter, was auf eine stärkere Abreicherung der ersten Lage im Vergleich zu den darunterliegenden Schichten schließen läßt. Nach der Reoxidation bei 723 K und einem Sauerstoffpartialdruck von  $10^{-4} \text{ hPa}$  wird wiederum die erste Atomlage stärker beeinflusst als die tieferen Schichten. Das ISS-Verhältnis nimmt um etwa einen Faktor 3 ab, das AES-Verhältnis lediglich von 1.5 auf 1.2. Beide Meßmethoden zeigen jedoch eine Reoxidation der Titandioxidschicht an. Die nachfolgende Niedertemperaturreduktion führt in den ISS-Messungen zu einem leichten

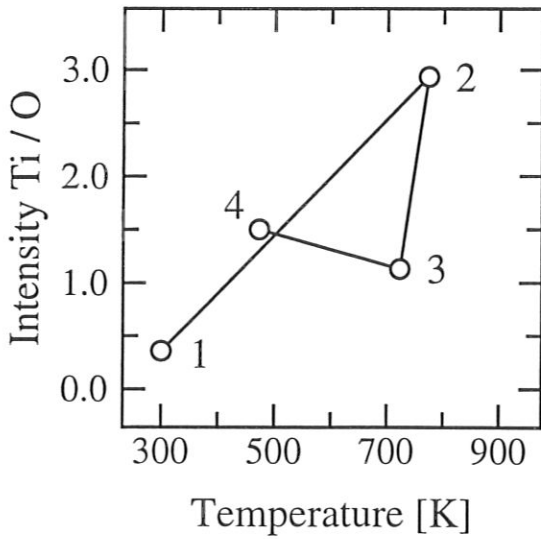


Abbildung 73: Verhältnis der ISS Titan- und Sauerstoffintensitäten eines unbehandelten Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysators sowie nach Reduktion und Reoxidation im UHV, gemessen nach Beschuß mit  $3 \cdot 10^{16}$  He<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> bei 500 eV. Die Reihenfolge der Behandlungen ist durch die Numerierung angedeutet. 1: unbehandelt, 2: HTR 773 K, 3: HTO 723 K, 4: LTR 473 K.

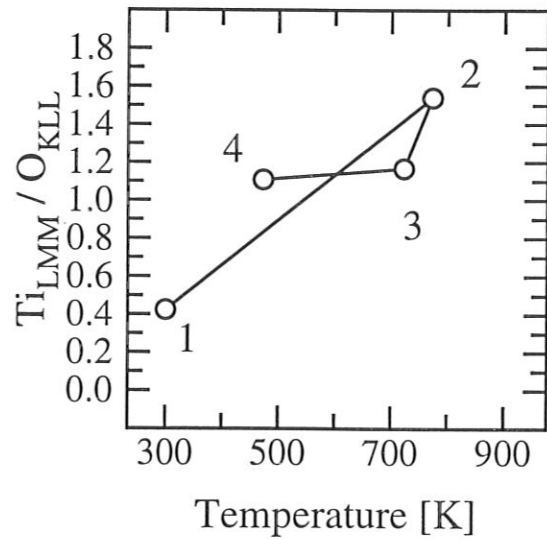


Abbildung 74: Verhältnis der Ti LMM- und O KLL Augerintensitäten eines unbehandelten Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysators sowie nach Reduktion und Reoxidation im UHV. Erklärung der Numerierung s. Abb. 73.

Wiederanstieg des Ti/O-Verhältnisses, wogegen die AES-Werte praktisch unverändert sind.

In der Temperatur- und Behandlungsabhängigkeit der Ti/Rh-Verhältnisse (Abb. 75 und 76) ist kein Hinweis auf eine Aufhebung der Einkapselung nach einer Hochtemperaturoxidation zu erkennen. Die ISS-Verhältnisse zeigen ebenso wie die AES-Werte, daß mit zunehmender Behandlungstemperatur und -dauer der Anteil an Rhodium im oberflächennahen Bereich zurückgeht. Nach der Hochtemperaturreduktion bei 773 K haben sich die Verhältnisse zwar erhöht, jedoch wesentlich schwächer als nach den schrittweisen Behandlungen in Abschnitt 5.2. Nach der Hochtemperaturoxidation bei 723 K, also dem in dieser Reaktionsfolge nächsten Schritt, erhöht sich das Ti/Rh-Verhältnis sowohl in den ISS- als auch in den AES-Messungen. Die nachfolgende Reduktion bei 473 K führt wieder zu einer Abnahme, was sich mit einer Reduktion des bei der Oxidation gebildeten Rhodiumoxids erklären läßt. Durch die Bildung von Rhodiumoxid ist Rhodium, ebenso wie im Titanoxid, stärker abgeschirmt und trägt schwächer zu den Gesamtsignalen bei. Dieser Effekt ist bei der monolagenempfindlichen ISS-Messung deutlicher ausgeprägt als beim mittelnden AES-Versuch.

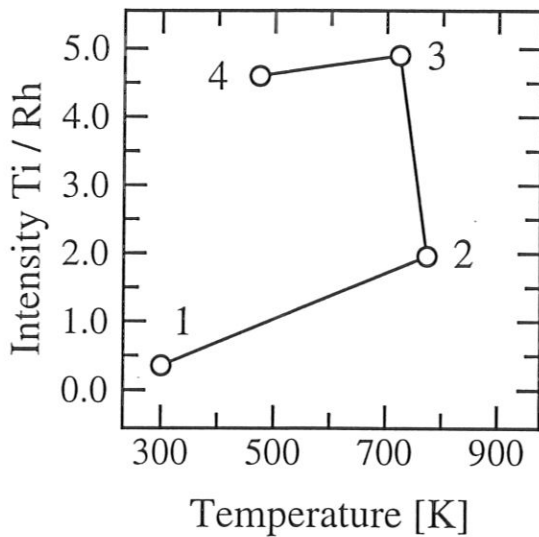


Abbildung 75: Verhältnis der ISS Titan- und Rhodiumintensitäten eines unbehandelten Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysators sowie nach Reduktion und Reoxidation im UHV, gemessen nach Beschuß mit  $3 \cdot 10^{16}$  He<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> bei 500 eV. Die Reihenfolge der Behandlungen ist durch die Numerierung angedeutet. 1: unbehandelt, 2: HTR 773 K, 3: HTO 723 K, 4: LTR 473 K.

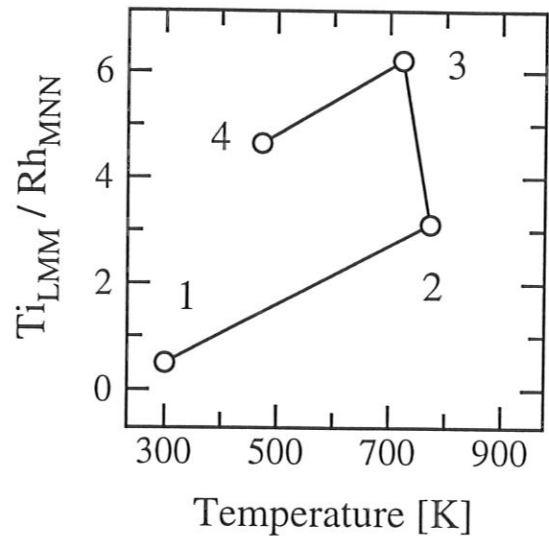


Abbildung 76: Verhältnis der Ti LMM- und Rh MNN Augerintensitäten eines unbehandelten Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysators sowie nach Reduktion und Reoxidation im UHV. Erklärung der Numerierung s. Abb. 75.

Die Versuchsreihe zeigt, daß die Einkapselung nicht nur durch schrittweise Erhöhung der Behandlungstemperatur erreicht werden kann. Bereits eine einmalige Behandlung bei 773 K in Wasserstoff führt zur praktisch vollständigen Einkapselung der aufgedampften Rhodiumschicht und nur zu einem geringen zusätzlichen Transport von Rhodium in größere Tiefen. Eine weitere Temperaturbehandlung unter Sauerstoff bei 723 K dagegen führt zu einer Verbreiterung der rhodiumangereicherten Zone ab etwa der zweiten Atomlage. Eine nachfolgende Reduktion bei 473 K ändert die Rhodiumverteilung nicht merklich, führt jedoch zur Rückbildung des Metalls. Die Einkapselung des Rhodiums durch Trägeroxid ist durch die Oxidation nicht umkehrbar. Der Anstieg des Rhodiumanteils innerhalb der ersten Atomlage ist vergleichbar mit dem nach der Reduktion bei 773 K und zeigt die geringe Rhodiumkonzentration an der äußersten Oberfläche des Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysators in diesem Präparationszustand.

## 5.5 Reduzierende, thermische Behandlung bei Normaldruck

Mit Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysatoren werden reduzierende Behandlungen bei Normaldruck in einem Präparationsofen durchgeführt. Die so behandelten Proben können, ohne mit Luft in Berührung zu kommen, in die UHV-Kammer eingeschleust und mit XPS untersucht werden. Es werden verschiedene Temperaturschritte (603 K, 683 K, 753 K und 823 K) durchgeführt, wobei diese Temperaturen 15 bzw. 30 min. gehalten werden. Vor und nach der Reduktion werden das Inertgas (N<sub>2</sub>) bzw. das Reaktionsgas (H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Mischung, H<sub>2</sub>) ausgetauscht. Während der Reduktion fließt ein konstanter Gasstrom durch den Ofen.

Zur Abschätzung der Empfindlichkeit der Methode für reduzierte Ti<sup>4+</sup>-Spezies (Ti<sup>3+</sup>, Ti<sup>2+</sup> ...) werden TiO<sub>2</sub>-Filme mit Ar<sup>+</sup>-Ionen beschossen und mit XPS untersucht.

### 5.5.1 Argonzerstäubte Modellkatalysatoren

Der Vergleichsfilm wird im eingeschleusten Zustand sowie nach Zerstäubung mit zwei verschiedenen Fluenzen untersucht. Im ersten Beschusschritt wird eine Fluenz von  $5.4 \cdot 10^{14}$  Ar<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> mit einer Energie von 1 keV in drei Schritten von jeweils 10 min. unter einem Winkel von 45° angewandt. Im zweiten Schritt wird die Probe unter dem gleichen Winkel mit  $1.11 \cdot 10^{16}$  Ar<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>, wieder in drei Schritten, mit einer Energie von 2 keV beschossen. XPS-Messungen werden vor dem Beschuss sowie nach dem 1 keV- und nach dem 2 keV-Beschuss durchgeführt. Die Gesamtfluenz bei den Messungen nach dem 2 keV-Beschuss beträgt somit  $1.17 \cdot 10^{16}$  Ar<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>. Die in Abb. 77 dargestellten Spektren des Valenzbandbereiches des Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysators zeigen bei dem unbehandelten Film Intensität ab etwa einer Bindungsenergie von 1.5 eV. Direkt an der Fermikante ist keine Intensität meßbar.

Verglichen mit einer metallischen Rhodiumprobe, bei der die Photoelektronenintensität bei  $E_F$  beginnt, deutet dies darauf hin, daß der dünne Metallfilm nicht ausschließlich metallisch vorliegt, sondern teilweise oder ganz oxidiert ist (siehe auch Abschnitt 5.1.3, Seite 71). Die Intensität bei Bindungsenergien oberhalb von 3 eV ist auf das Titanoxid zurückzuführen. Nach dem Beschuss der Probe mit  $5.4 \cdot 10^{14}$  Ar<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> mit einer Energie von 1 keV erhält man das Spektrum in Abb. 77b. Der Peak bei 2.7 eV hat deutlich an Intensität verloren, das Signal weist praktisch kein Maximum mehr auf. Da durch Zerstäubung bereits ein Teil des Rhodiums von der Oberfläche entfernt wurde, hat das dem Metall entsprechende Signal

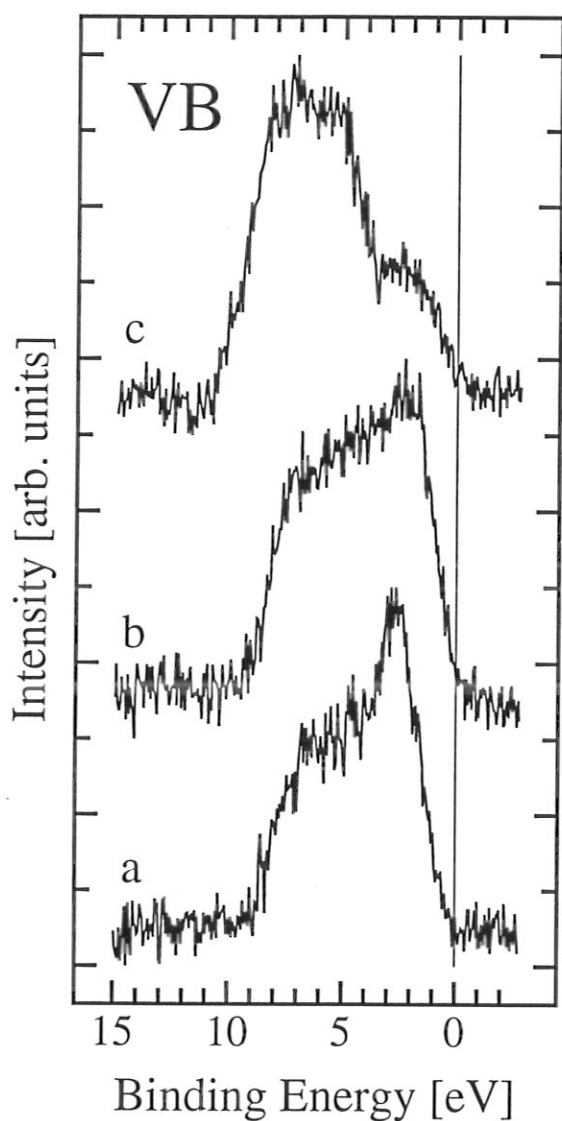


Abbildung 77: Valenzbandspektren des unbehandelten Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysators (a), nach Beschuß mit 1 keV Ar<sup>+</sup> (b) sowie mit 2 keV Ar<sup>+</sup> (c).

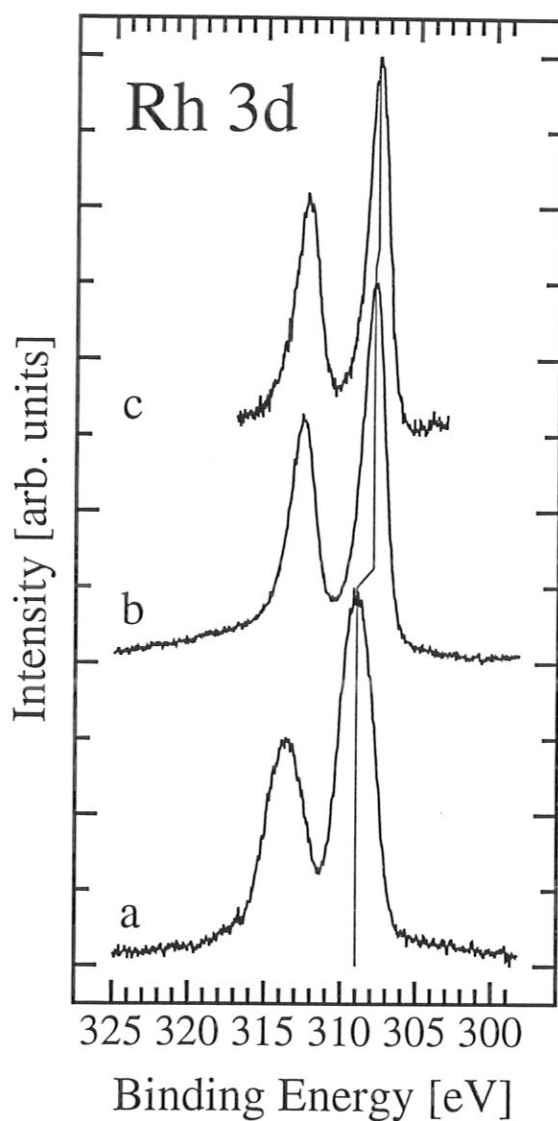


Abbildung 78: Rhodium 3d-Signale des Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysators vor (a) und nach Beschuß mit 1 keV Ar<sup>+</sup> (b) sowie mit 2 keV Ar<sup>+</sup> (c).

abgenommen. Noch deutlicher ist dies im Spektrum der Abb. 77c zu sehen. Die Probe wurde zusätzlich zum 1 keV-Ar<sup>+</sup>-Beschuß mit  $1.11 \cdot 10^{16}$  Ar<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> bei einer Energie von 2 keV beschossen. Das Signal im Bereich von 1.5 bis etwa 3 eV hat nochmals stark an Intensität verloren, was auf die Zerstäubung der Rhodiumschicht zurückzuführen ist. Deutlich erhalten bleibt das Signal des Titanoxids, das sich von etwa 3.5 bis 9 eV erstreckt. Die Form dieses Signals gleicht stark der eines unbehandelten TiO<sub>2</sub>-Films (siehe Abb. 27b). Allerdings ist die gesamte Intensität gegenüber dieser Messung nach dem Ar<sup>+</sup>-Beschuß um etwa 1 eV zu höheren Bindungsenergien verschoben.



Anzeichen für eine teilweise oberflächliche Oxidation der Rhodiumschicht finden sich auch in den Spektren der Rhodium 3d-Signale in Abb. 78. Die Signale des unbehandelten Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysators sind gegenüber den Messungen nach Beschuß um etwas mehr als 1 eV zu höheren Bindungsenergien verschoben. Das Rh 3d<sub>5/2</sub>-Signal der unbeschossenen Probe liegt bei 309.0 eV, wogegen es nach dem 1 keV-Beschuß zu 307.9 eV und nach dem 2 keV-Beschuß zu 307.7 eV verschoben ist. Zusätzlich sind die 3d<sub>5/2</sub>- und 3d<sub>3/2</sub>-Signale des unbeschossenen Films wesentlich breiter als nach der Zerstäubung. Der 3d<sub>5/2</sub>-Peak des unbeschossenen Films weist eine Breite von 2.54 eV auf, wogegen die Signale am beschossenen Film 1.75 bzw. 1.61 eV breit sind. Die wesentlich größere Peakbreite vor der Zerstäubung deutet auf verschiedene chemische Umgebungen der Rhodiumatome in der Oberfläche hin. Bei diesem Probenzustand sind mehrere Bindungszustände zwischen Rhodium und Sauerstoff zusätzlich zu Rhodium in metallischer Umgebung zu erwarten. Dies führt dazu, daß sich die beiden Rh-Peaks der unbehandelten Probe nur schlecht mit zwei Gauß-Lorentzkurven fitten lassen. Dies ist nach dem Argonbeschuß mit geringerem Fehler möglich. Die Intensität zwischen dem 3d<sub>5/2</sub>- und dem 3d<sub>3/2</sub>-Peak ist nach dem Beschuß deutlich niedriger als bei der unbehandelten Probe, was sich ebenfalls mit mehreren Einzelfunktionen unter der Einhüllenden der unbehandelten Probe erklären läßt. Durch den Argonbeschuß werden in der Titanoxidoberfläche Defekte erzeugt, durch die lokal die Oxidationsstufe des Ti<sup>4+</sup> erniedrigt wird [Göpel:1984]. In den Ti 2p-Signalen der unbeschossenen Probe sowie nach den 1 keV- und 2 keV-Beschüssen zeigt sich erst nach der letzten Behandlung ein zusätzliches Signal bei niedrigeren Bindungsenergien als für Ti<sup>4+</sup>. In Bild 79 sind die Ti 2p<sub>3/2</sub>- und 2p<sub>1/2</sub>-Signale dargestellt. Nach Untergrundabzug (nach Shirley [Shirley:1972] und linear) und der Entfernung der Röntgensatelliten werden die Signale mit einer Summe aus Gauß- und Lorentzfunktionen gefittet [Proctor:1984]. Da die Peakflächen stark durch die Art des Untergrundabzuges beeinflusst werden, wird bei der Fitprozedur das theoretische Flächenverhältnis von 2:1 zwischen dem 2p<sub>3/2</sub>- und dem 2p<sub>1/2</sub>-Signal nicht exakt eingehalten. Die erhaltenen Fitparameter stellen eine optimale Anpassung der beiden Funktionen an die gemessenen Datenpunkte dar. Ziel des Fits ist es, zu ermitteln, durch welche Anzahl von Funktionen die Meßdaten dargestellt werden können. Durch die Art des berücksichtigten Untergrundes wird zwar die Peakfläche beeinflusst, nicht jedoch die Anzahl der Einzelsignale, die die Datenpunkte wiedergeben. Vorhandene Signale in den Spektren werden nicht unterdrückt und können deshalb auf diese Weise nachgewiesen werden.

Wie in Bild 79a und b zu sehen ist, lassen sich die Ti 2p-Signale der unbeschossenen

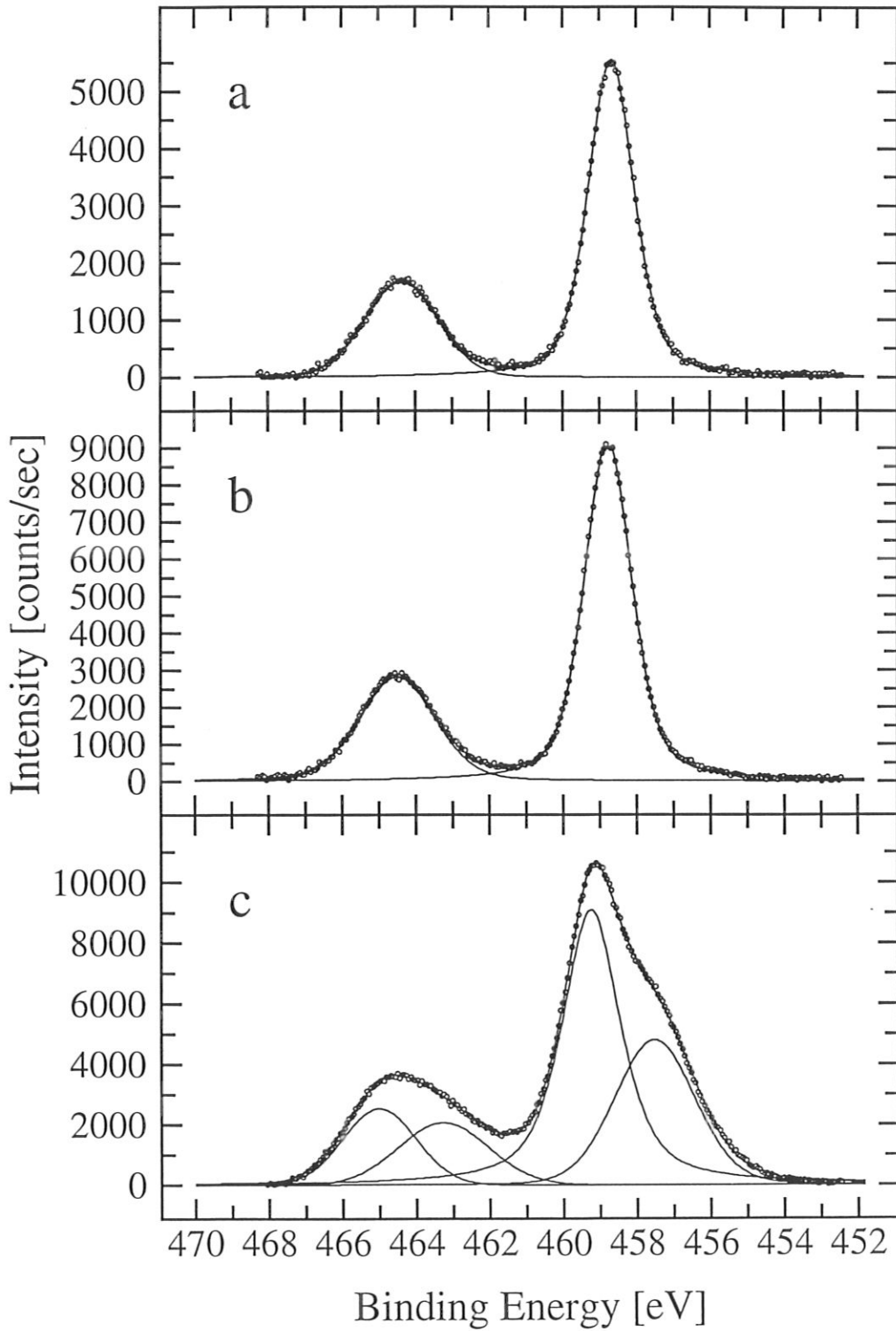


Abbildung 79: Titan 2p-Spektren vor Ionenbeschuss (a), nach Beschuss mit 1 keV Ar<sup>+</sup> (b) und nach Beschuss mit 2 keV Ar<sup>+</sup> (c). Die Meßpunkt sind durch die Kreise, die gefitteten Komponenten sowie die Einhüllende durch die Linien dargestellt.

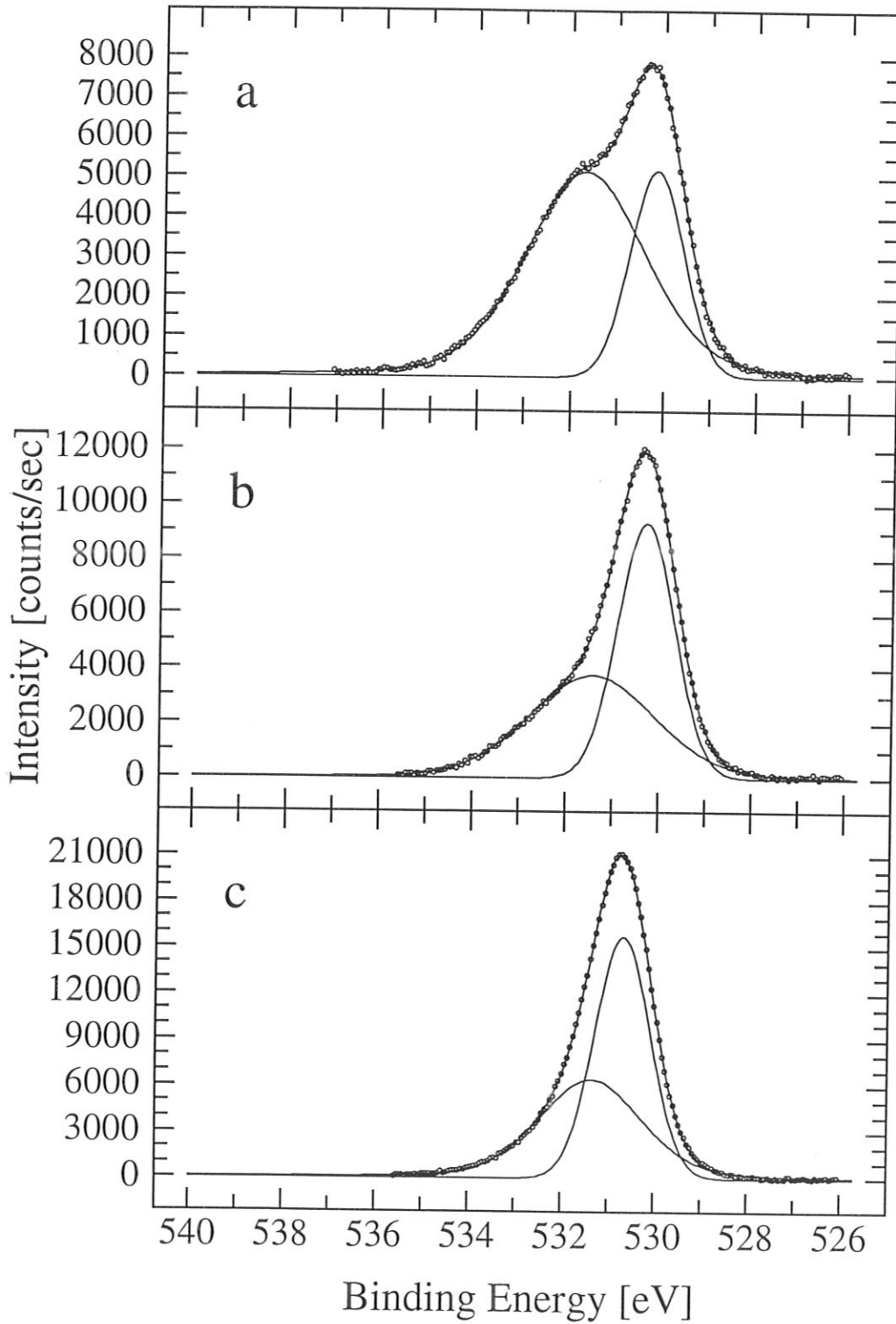


Abbildung 80: Sauerstoff 1s-Spektren vor Ionenbeschuss (a), nach Beschuss mit 1 keV Ar<sup>+</sup> (b) und nach Beschuss mit 2 keV Ar<sup>+</sup> (c).

Probe sowie nach dem 1 keV-Argonbeschuß mit einer Fluenz von  $5.4 \cdot 10^{14} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$  sehr gut durch ein einziges Dublett darstellen. Die Lage des  $2p_{3/2}$ -Signals bleibt mit 458.7 bzw. 458.8 eV, genauso wie die Aufspaltung von 5.7 eV, unverändert. Nach dem Beschuß hat sich die Halbwertsbreite dieses Signals von 1.47 eV auf 1.53 eV vergrößert. Diese Differenz entspricht jedoch der Schrittweite der Messungen und damit der Meßgenauigkeit.

Im Gegensatz zum Titansignal läßt sich beim Sauerstoff-1s-Peak bereits durch den geringen 1 keV-Argonbeschuß eine deutliche Veränderung feststellen. Bild 80 zeigt, daß sich dieses Signal stets aus zwei Einzelpeaks zusammensetzt, wobei das Sauerstoffsignal bei niedrigeren Bindungsenergien dem Gittersauerstoff im Titanoxid zugeordnet werden kann. Bei der unbeschossenen Probe in Abb. 80a weist der höherenergetische Peak praktisch die gleiche Höhe auf wie dieser, ist jedoch wesentlich breiter. Mit dem Beschuß wird der niederenergetische Peak größer, während der breite Hochenergiepeak deutlich an Intensität abnimmt. Bei der unbeschossenen Probe beträgt das Flächenverhältnis 0.4 und steigt nach dem 1 keV-Beschuß auf 1.1 an. Die gesamte O 1s-Intensität erhöht sich von 25.7 kcts/s auf 27.6 kcts/s.

Nach dem nächsten Beschuß mit  $1.11 \cdot 10^{16} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$  bei einer Energie von 2 keV erhöht sich die Sauerstoffintensität durch die Zerstäubung sowohl von anhaftenden Verunreinigungen als auch der Rhodiumschicht drastisch. Das Integral unter dem O 1s-Signal steigt auf 43.4 kcts/s, wobei sich das Flächenverhältnis zwischen den beiden Einzelpeaks lediglich auf 1.2 vergrößert. Die Position der Probe vor der Röntgenquelle ist nicht exakt reproduzierbar, der Abstand wird jedoch vor jeder Messung auf maximale Intensität justiert. Deshalb ist zwar keine quantitative Auswertung der Signalintensität möglich, eine Erhöhung der Signale um fast einen Faktor 2 ist trotzdem signifikant. Das Gittersauerstoffsignal nimmt nochmals etwas an Gewicht zu. Die Breite dieses Peaks bleibt bei allen drei Behandlungsstufen mit 1.4 eV konstant, wogegen die Breite des Hochenergiepeaks 3.0, 3.2 und 2.6 eV beträgt. Die Peakposition des O 1s-Gittersignals liegt bei der unbehandelten Probe und nach dem ersten Behandlungsschritt bei 530.2 und 530.3 eV und verschiebt sich nach dem 2 keV-Beschuß um 0.4 eV zu höheren Bindungsenergien. Alle Bindungsenergien sind jeweils auf das C 1s-Signal bezogen, das von Verunreinigungen auf der Probe hervorgerufen wird.

Bei den Ti 2p-Signalen führt der 2 keV-Beschuß zur Ausbildung eines zweiten Dubletts bei etwa der Energie für  $\text{Ti}^{3+}$ . Wie in Bild 79c zu sehen ist, können die Meßpunkte sehr gut mit Hilfe zweier Gauß-Lorentz-Dubletts gefittet werden. Die Bindungsenergie des Ti  $2p_{3/2}$ -

Signals verschiebt sich um 0.4 eV (und damit um den gleichen Betrag wie das O 1s-Signal) zu höheren Bindungsenergien und liegt bei 459.2 eV.

Um die Empfindlichkeit der Messungen für  $Ti^{3+}$  abzuschätzen, werden Ti 2p-Signale mit unterschiedlichem Anteil an  $Ti^{3+}$  berechnet. In Abb. 81 sind die Datenpunkte der Messung nach Beschuß mit 1 keV  $Ar^+$  dargestellt. Im untersten Teilbild sind sie zusammen mit dem besten Fit eingezeichnet, der sich durch die Berücksichtigung von lediglich  $Ti^{4+}$  ergibt. In den drei anderen Teilbildern ist zu dem jeweils angegebenen Prozentsatz  $Ti^{3+}$  berücksichtigt. 100 % entsprechen den Integralen der  $Ti^{3+}$ -Peaks nach dem 2 keV-Argonbeschuß, wie sie in Abb. 79c eingezeichnet sind. Diesem Fit sind die Positionen der  $Ti^{3+}$ -Peaks entnommen. Wie zu erkennen ist, sind mindestens 2 % der dort entstandenen Menge an  $Ti^{3+}$  notwendig, damit eine Schulter an der Flanke des Ti 2p<sub>3/2</sub>-Signals wahrnehmbar wird. Eindeutig identifizierbar ist  $Ti^{3+}$  bei einem Anteil von 4 %.

Aus der mittleren freien Weglänge von Elektronen in  $TiO_2$  läßt sich abschätzen, wieviel  $Ti^{3+}$  in der obersten Lage mindestens vorhanden sein muß, um nachgewiesen werden zu können. Für diese Betrachtung soll angenommen werden, daß die Intensität, die 3 %  $Ti^{3+}$  im Beispiel von Abb. 81 entspricht, die untere Nachweisgrenze darstellt. Diese Zählrate entspricht im Ti 2p<sub>3/2</sub>-Signal 1.5 % der Zählrate für das  $Ti^{4+}$ -Signal. Die freien Weglängen von Elektronen mit einer kinetischen Energie von 800 eV (entspricht den Photoelektronen der Ti 2p-Signale bei Anregung mit Mg  $K\alpha$ -Strahlung) betragen nach den Ansätzen von Seah und Dench (SD) [Seah:1979, Seah:1986] 28.3 Å sowie nach Tanuma et al. (TPP) [Tanuma:1988, Tanuma:1991a, Tanuma:1991b] 16.0 Å. Dem TPP-Wert liegen die Dichte von Anatas ( $3.84 \text{ g cm}^{-3}$ ), das Molekulargewicht ( $79.88 \text{ g mol}^{-1}$ ) sowie die Bandlücke in  $TiO_2$  von 3.3 eV [Strehlow:1973] zugrunde. Der große Unterschied zeigt die Unsicherheit, mit der die mittleren freien Weglängen im allgemeinen behaftet sind. Beide Ansätze sind Näherungsformeln, die im Fall von Seah und Dench [Seah1979, Seah:1986] auf experimentellen Daten basieren. Tanuma et al. [Tanuma:1988, Tanuma:1991a, Tanuma:1991b] verwenden einen theoretischen Ansatz in Verbindung mit Materialkonstanten für eine Anzahl an untersuchten Elementen und Verbindungen. Weitere inelastische mittlere freie Weglängen können mit einer Näherungsformel berechnet werden, in deren Parameter wiederum Materialkonstanten (Zahl der Valenzelektronen, Dichte, Molekulargewicht und Bandabstand bei Nichtleitern) eingehen. Beide Methoden ergeben, trotz der teilweise großen Unterschiede, brauchbare Ergebnisse zur

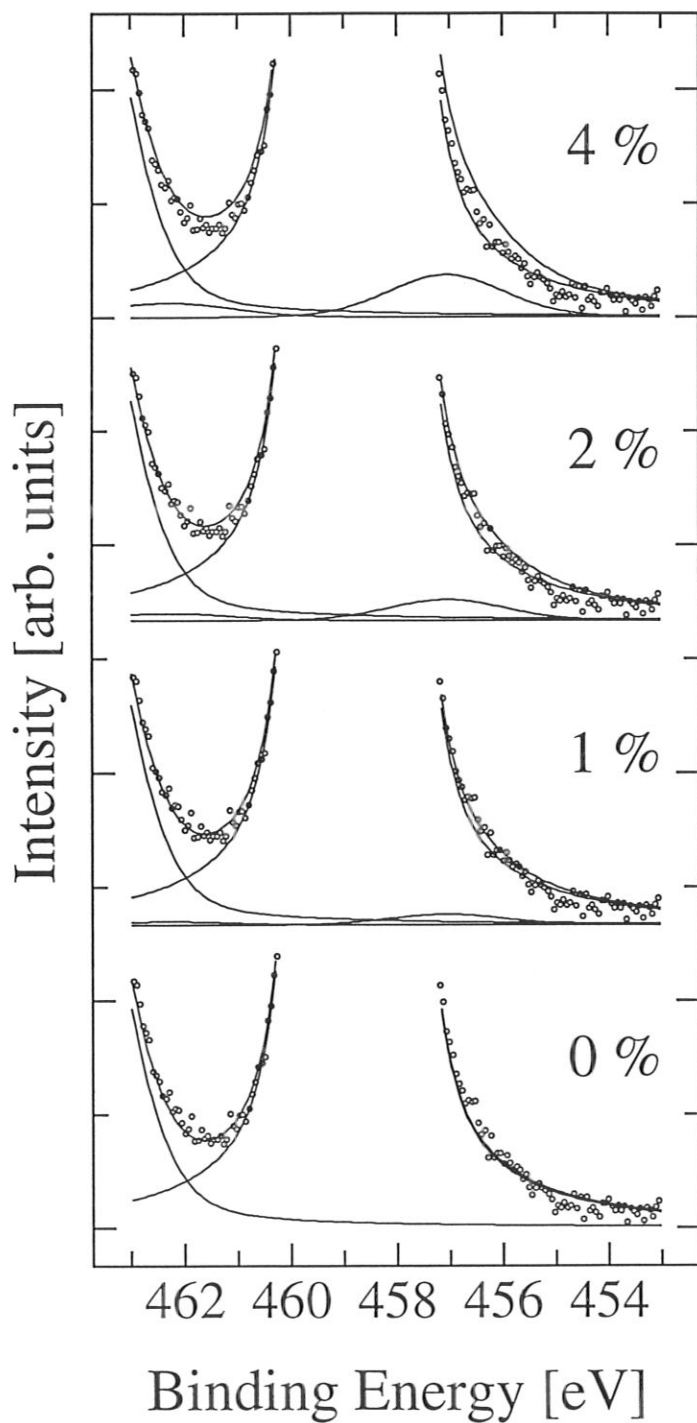


Abbildung 81: Vergleich des gemessenen Ti<sup>4+</sup>-Signals (Punkte) eines Rh/TiO<sub>2</sub>-Mocatalysators nach Beschuß mit 1 keV Ar<sup>+</sup> ( $5.4 \cdot 10^{14}$  Ar<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>) mit unterschiedlichen Anteilen an Ti<sup>3+</sup>. Dargestellt ist die Flanke des Ti 2p<sub>1/2</sub>-Signals und der Bereich der Ti 2p<sub>3/2</sub>-Signale von Ti<sup>4+</sup> und Ti<sup>3+</sup>. Die durchgezogenen Linien sind mit dem jeweils angegebenen Anteil an Ti<sup>3+</sup> berechnet.

Beurteilung experimenteller Daten (siehe z.B. [Li:1990]).

Aus der Dicke  $a$  einer Monolage  $\text{TiO}_2$  von  $3.3 \text{ \AA}$  (berechnet mit (6) aus der Röntgendichte des Materials  $\rho$  in  $\text{g/cm}^3$  und seinem Molekulargewicht  $M$ ) und den oben angegebenen mittleren freien Weglängen sowie der Annahme einer exponentiellen Abschwächung der Elektronen im Festkörper ergeben sich die Anteile der Signalintensität aus der obersten Lage am Gesamtsignal.

$$a = \left( \frac{M}{N_L \rho} \right)^{1/3} \quad (6)$$

Für den SD-Wert beträgt dieser Anteil der Signalintensität aus der ersten Atomlage 13.4 % am Gesamtsignal, für den TPP-Wert 22.1 %. Soll nun ein  $\text{Ti}^{3+}$ -Signal nachgewiesen werden, dessen Intensität 1.5 % der Gesamtintensität ausmacht, muß die oberste Atomlage im SD-Fall zu 11.2 %, im TPP-Fall zu 6.8 % aus  $\text{Ti}^{3+}$  bestehen. Diese Werte stellen eine Abschätzung der Empfindlichkeit der XPS-Messungen für  $\text{Ti}^{3+}$  bei dem Nachweiswinkel (Winkel zwischen Analysatorachse und Probennormalen) von  $35^\circ$  dar, der bei den Messungen nach Argonbeschuß verwendet wurde. Bei den Messungen an den behandelten Rh/ $\text{TiO}_2$ -Modellkatalysatoren werden Nachweiswinkel von  $20^\circ$  und  $60^\circ$  verwendet. Bei den  $20^\circ$ -Messungen betragen die Anteile der ersten Lage am Gesamtsignal 11.7 % (SD) bzw. 19.7 % (TPP). Die sich daraus ergebenden Nachweisgrenzen betragen entsprechend 12.8 % (SD) bzw. 7.6 % (TPP) Anteil von  $\text{Ti}^{3+}$  an der gesamten Titanmenge in der ersten Lage. Für den Nachweiswinkel  $60^\circ$  betragen die Signalanteile der ersten Lage 20.4 % (SD) und 33.8 % (TPP), die entsprechenden Mindestmengen an  $\text{Ti}^{3+}$  in dieser Lage 7.4 % (SD) und 4.4 % (TPP). Dies bedeutet, daß im günstigsten Fall des hohen Austrittswinkels und der kleinen mittleren freien Weglänge, wie sie sich in der Kombination  $60^\circ$  und Gültigkeit der TPP-Näherung ergeben, 4.4 % der Titanatome in der ersten Atomlage als  $\text{Ti}^{3+}$  vorliegen müssen, um noch nachgewiesen werden zu können. Da sich in einer Atomlage  $6.5 \cdot 10^{14}$  Titanatome pro  $\text{cm}^2$  befinden (berechnet aus der Anatasdichte, s. Tabelle 6 auf Seite 35), lassen sich minimal  $2.9 \cdot 10^{13}$   $\text{Ti}^{3+}$  pro  $\text{cm}^2$  in der Oberfläche nachweisen (Grundlage dieser Überlegung ist eine ideal glatte Oberfläche. Für real raue Oberflächen sind diese Zahlen lediglich Näherungen. Durch die Rauigkeit steigt die Zahl der exponierten Oberflächenatome, jedoch bewirkt die Morphologie der Oberfläche zusammen mit dem Nachweiswinkel zusätzliche Abschwächungseffekte).

Kehrt man die Überlegung um und berechnet den Anteil, den das  $\text{Ti}^{3+}$ -Signal im Fall des mit 2 keV  $\text{Ar}^+$  beschossenen Rh/ $\text{TiO}_2$ -Modellkatalysators am Gesamtsignal hat, erhält man



einen Wert von 33 %. Da der Anteil der ersten Lage am Gesamtsignal jedoch nur 13.4 % (SD) bzw. 22.1 % (TPP) beträgt, folgt daraus, daß durch den Beschuß auch in tieferen Lagen Defekte mit  $\text{Ti}^{3+}$ -Charakter entstanden sind. Dies ist plausibel, da durch Stoßkaskaden bei Ionenbeschuß von Festkörpern die Energie der Primärteilchen auf einen größeren Tiefenbereich (abhängig von der Projektil/Festkörperkombination) verteilt deponiert wird. In Bild 82 sind die Stoßkaskaden für den Beschuß eines  $\text{TiO}_2$ -Targets mit 2 keV  $\text{Ar}^+$  unter  $20^\circ$  zur Oberflächennormalen dargestellt. Die Simulation erfolgt mit Hilfe des Programms TRIM.SP [Biersack:1984]. Dabei wird ein dreidimensionaler, amorpher Festkörper definierter Stöchiometrie mit Projektilen beschossen. Die Streuwinkel werden aus zufällig bestimmten Stoßparametern berechnet und der Energieübertrag vom Projektil auf das Festkörperatom mittels der Zweierstoßnäherung bestimmt. Das primär gestoßene Atom kann weitere Sekundärstöße durchführen und somit weitere Kaskaden auslösen. Diese Primärkaskade wird so lange weiterverfolgt und alle sekundären und davon ausgelösten weiteren primären Stoßprozesse bearbeitet, bis der primäre Stoßpartner durch Zerstäubung oder Transmission durch das Target verlorenght oder so viel Energie verloren hat, daß er im Festkörper zur Ruhe kommt. Nachdem alle Sekundärstoßprozesse des ersten Projektil-Targetatomstoßes behandelt sind, führt das Projektil den nächsten Stoß mit einem Targetatom im Festkörper aus. Dies wird so lange fortgesetzt, bis die Energie des Projektils eine Schwelle unterschreitet oder es rückgestreut oder transmittiert wird.

Abb. 82a zeigt die durch das  $\text{Ar}^+$ -Ion hervorgerufenen Stöße mit den Ti-Atomen eines  $\text{TiO}_2$ -Targets. Die dicke Linie gibt die Projektiltrajektorie wieder, wobei jeder Stoß durch eine Richtungsänderung gekennzeichnet ist. Die Linien stellen die Projektion der Stöße im dreidimensionalen Festkörper dar, ihre Länge entspricht also nicht der wahren Länge der Trajektorien. Die Bewegungen der Titanatome durch die Stöße sind durch die feinen Linien dargestellt. Man erkennt eine große Zahl von Atomversetzungen, die durch eine kurze Gerade repräsentiert werden. Das bedeutet, daß das bewegte Atom bereits nach einem weiteren Stoß wieder zur Ruhe kommt, weil es seine ganze Energie an den Stoßpartner übertragen hat. Bei diesen Stößen kann davon ausgegangen werden, daß die Atomverschiebung nicht erhalten bleibt, sondern daß das betreffende Atom durch den Stoß lediglich aus seiner Gleichgewichtsposition ausgelenkt wurde. Bei Trajektorien jedoch, die mindestens 1–2 Richtungsänderungen zeigen, kann von einer dauerhaften Verschiebung des Atoms ausgegangen werden. Wie in Bild 82a zu sehen ist, ist diese Art von Stoßtrajektorie im Titanteilgitter nur an wenigen Stellen zu

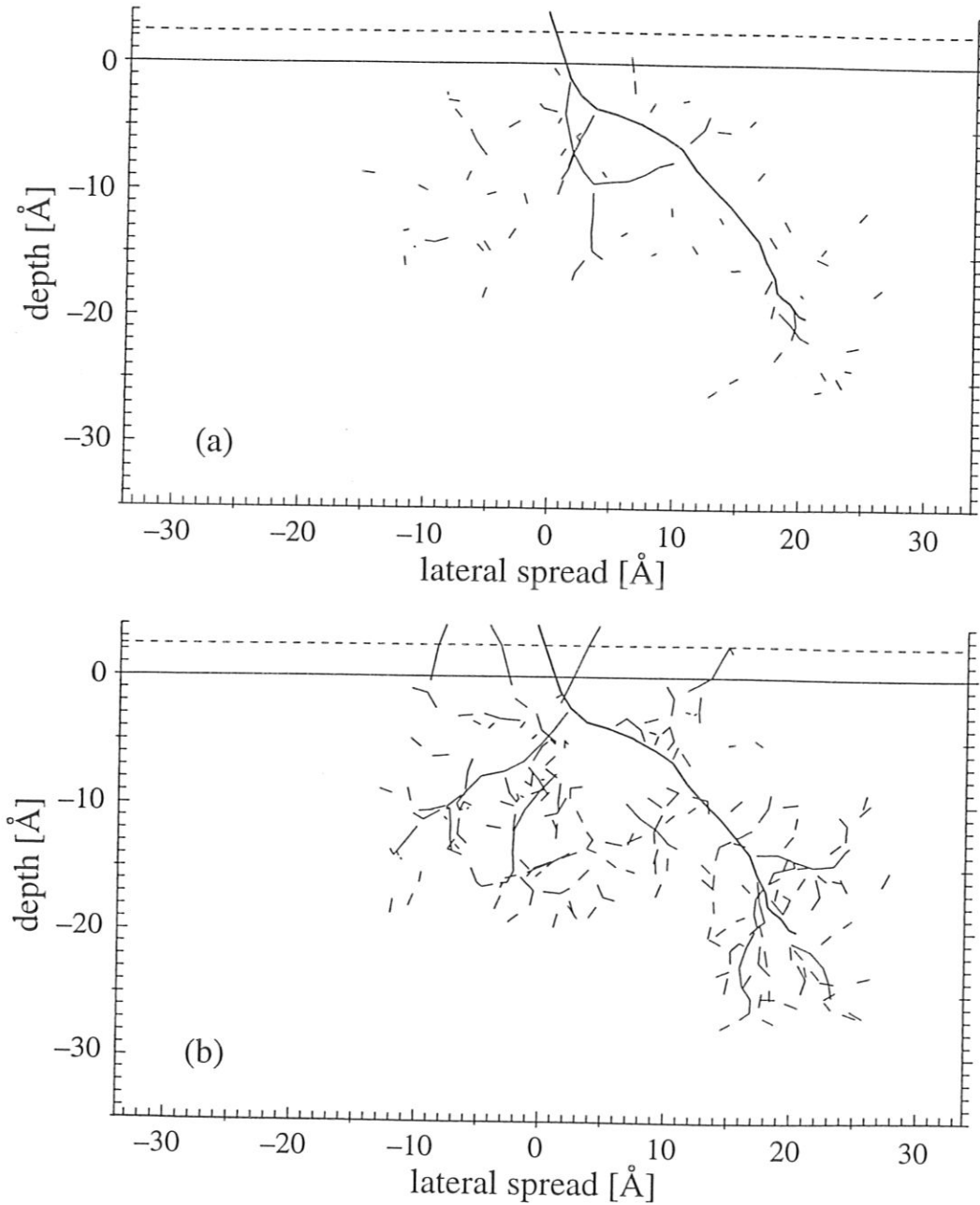


Abbildung 82: Mit TRIM berechnete und in die Zeichenebene projizierte Stoßkaskaden im Titanteilgitter (a) und im Sauerstoffteilgitter (b) einer  $\text{TiO}_2$ -Probe, ausgelöst durch ein unter  $20^\circ$  zur Oberflächennormalen einfallendes  $2 \text{ keV Ar}^+$ -Ion. Die dicken Linien stellen die Trajektorie des Projektils dar. Jeder Knick in den Trajektorien bedeutet ein Stoßereignis, bei dem Energieübertrag und Impulsänderung erfolgen. Die gestrichelte Linie symbolisiert die notwendige Energiebarriere, die ein zerstäubtes Teilchen überwinden muß, um den Festkörper zu verlassen.

beobachten. Man erkennt, daß innerhalb der ersten Atomlage im Teilgitter nur sehr geringe Defekte durch den Beschuß erzeugt werden. Der größte Teil der Stoßkaskade liegt in größeren Tiefen. Im Sauerstoffteilgitter hingegen entstehen durch den Beschuß eine höhere Zahl an Sekundärstößen, wie in Bild 82b sichtbar wird. Durch Zerstäubung werden im dargestellten Fall vier Sauerstoffatome aus der Oberfläche entfernt, wobei eines die Energiebarriere an der Oberfläche nicht überwindet und redeponiert wird. Wie im Fall des Titanteilgitters wird lediglich ein geringer Teil der Sauerstoffatome weiter als 1–2 Atomdurchmesser aus seinen Positionen verschoben. Insgesamt reicht die Stoßkaskade bis in eine Tiefe von etwa 8 Monolagen. Für den Gesamtschaden in der Probe ist jedoch zu beachten, daß in Abb. 82 nur der Effekt eines einzigen Teilchens eingezeichnet ist. Für die Berechnung des Gesamteffekts, der durch den  $\text{Ar}^+$ -Beschuß hervorgerufen wird (beispielsweise die Zerstäubungsausbeute) ist eine Rechnung mit einigen  $10^3$ – $10^4$  einfallenden Projektilen mit zufällig variierten Anfangsparametern notwendig. Auf diese Weise werden die in Abschnitt 3.1 angegebenen berechneten Zerstäubungsausbeuten mit Hilfe des Programms TRIDYN ermittelt. Im Unterschied zu TRIM.SP werden in dieser dynamischen Version die Veränderungen durch den einfallenden Ionenstrahl berücksichtigt. Dies geschieht durch eine Aufteilung des Festkörpers in kleine Scheiben, deren Zusammensetzung jeweils am Ende einer Stoßkaskade für ein Projektil neu berechnet wird. Auf diese Weise wird dynamischen Phänomenen wie Mischung durch den Ionenstrahl und präferentieller Zerstäubung Rechnung getragen [Eckstein:1991].

### 5.5.2 Reduzierende Behandlung

**Unbedampfter Titandioxidfilm** An diesem Film werden Behandlungen mit unterschiedlichem Wasserstoffgehalt im Reduktionsgas bei Atmosphärendruck durchgeführt. Der erste Schritt erfolgt mit einem  $\text{H}_2$ -Anteil von 1.5 %, wobei allerdings das Füllgas im Präparationsofen (Stickstoff) nicht mit dem zehnfachen Volumen Reaktionsgas ausgetauscht wird, sondern bei Erreichen der Behandlungstemperatur von 603 K von  $\text{N}_2$  auf  $\text{H}_2/\text{N}_2$ -Mischung umgeschaltet wird. Die tatsächliche Wasserstoffkonzentration für die Reaktion ist also wesentlich geringer als 1.5 %. Für die nächsten drei Behandlungsschritte werden 5 %  $\text{H}_2$  in  $\text{N}_2$  eingestellt, wobei jeweils das Füllgas mit dem zehnfachen Volumen an Reaktionsgas vor dem Beginn der Aufheizphase ausgetauscht wird. Während der Reaktion kann von einer Wasserstoffkonzentration von 5 % ausgegangen werden. Die XPS-Messungen erfolgen jeweils nach

15 min. Behandlung bei 603 und 683 K, sowie nach einer weiteren Behandlung von jeweils 15 min. bei 683 und 753 K. Weitere XPS-Messungen folgen nach Behandlungen in reinem Wasserstoff nach 15 min. bei 683 K sowie nach jeweils 30 min. bei 753 und 823 K. Nach der 823 K-Behandlung ist die Oberfläche matt. Die gesamte Probe hat ihren duktilen, metallischen Charakter verloren, bricht spröde und ist gegenüber der ursprünglichen, flachen Form verbogen. Diese physikalischen Eigenschaften werden technisch zur Herstellung von feinem Titanpulver benutzt. Dabei wird Titanmetall mit Wasserstoff bei 1 bar oder mehr und 870–1020 K umgesetzt und anschließend 1–2 h auf einer Temperatur von 770 K gehalten. Das entstehende Hydrid ist spröde und kann leicht zerkleinert werden. Der Wasserstoff kann durch langsames Erhitzen auf 1170 K unter Unterdruck wieder entfernt werden [Gmelin:Ti:1951].

Die Valenzbandspektren zeigen nach den jeweiligen Behandlungen keine signifikanten Veränderungen. Auch nach der letzten Reduktion bei 823 K bleibt die Bandlücke von etwa 3 eV erhalten. Ebenfalls ohne Einfluß bleiben die einzelnen Reduktionsschritte auf das Sauerstoff 1s-Signal, wenn man vom Unterschied zwischen der unbehandelten Probe und nach der ersten Behandlung bei 603 K absieht. Bei allen Messungen ist das Signal des Gittersauerstoffs bei 530.3 eV vorhanden. Lediglich bei der unbehandelten Probe zeigt sich mindestens ein weiteres Signal bei höheren Bindungsenergien. Das stärkere Signal weist eine Bindungsenergie von etwa 531 eV auf und ist auch bei den wasserstoffbehandelten Proben vorhanden, allerdings nur noch mit einem Bruchteil der ursprünglichen Intensität.

Zur Beurteilung der Reduzierbarkeit der TiO<sub>2</sub>-Filme werden die Ti 2p-Signale mit Gauß-Lorentzfunktionen gefittet. Abb. 83 zeigt die gemessenen Daten zusammen mit den Fitfunktionen für die unbehandelte Probe sowie die Messungen nach den Reduktionsschritten bei 753 und 823 K, jeweils mit reinem Wasserstoff und nach einer Behandlungsdauer von jeweils 30 min. Nach der 753 K-Behandlung hat die Probe noch metallischen Charakter, nach der 823 K-Behandlung ist die Probe versprödet. Trotz der makroskopisch großen Unterschiede (die unbehandelte Probe hat einen optisch gelb erscheinenden, amorphen Oxidfilm, die 753 K-behandelte Probe ist bläulich, was auf einen Film der Kristallmodifikation Anatas hinweist, und die 823 K-Probe schließlich ist spröde) zeigen die XPS-Spektren ausschließlich Titan in der Oxidationsstufe Ti<sup>4+</sup>. Die Meßdaten können eindeutig mit jeweils einer Gauß-Lorentzfunktion für die beiden Peaks gefittet werden. Versuche, an die Daten zwei Dubletts an den Positionen für Ti<sup>4+</sup> und Ti<sup>3+</sup> anzufitten, führen zu einem schlechteren Gesamtfit bzw.

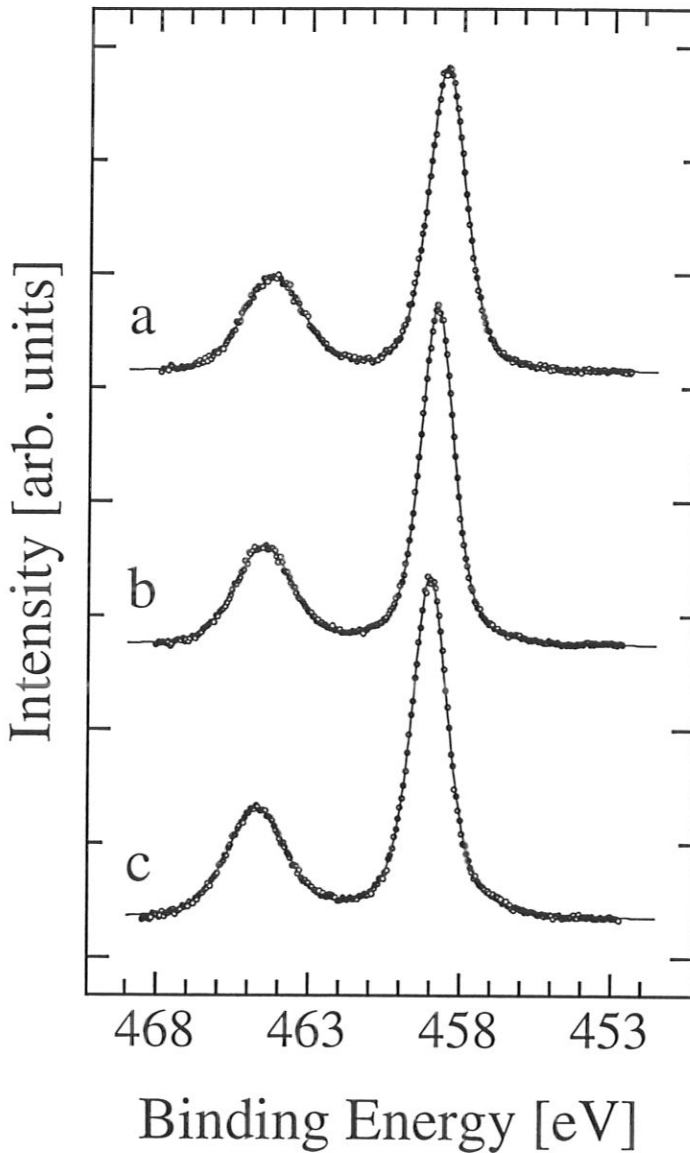


Abbildung 83: Titan 2p-Signale und Fitfunktionen eines unbehandelten  $\text{TiO}_2$ -Films direkt nach dem Einschleusen (a) sowie nach Normaldruckreduktionen bei 735 K (b) und 823 K (c) in reinem Wasserstoff. Es sind keine Signale von reduzierten  $\text{Ti}^{4+}$ -Spezies meßbar.

dazu, daß unsinnige Ergebnisse (wie höhere Intensität im  $2p_{1/2}$ -Peak als im  $2p_{3/2}$ -Peak oder übereinanderliegende Signale) entstehen. Auf den Proben ist ausschließlich  $\text{Ti}^{4+}$  und keine reduzierte Titanspezies nachweisbar.

Das Verhältnis der Titan- zu Sauerstoffintensität verändert sich während der verschiedenen reduzierenden Behandlungen praktisch nicht. Bei der Berechnung der Intensitäten sind die Photoionisationsquerschnitte nach Scofield [Scofield:1976] berücksichtigt. Abb. 84 zeigt die Datenpunkte nach den jeweiligen Temperaturbehandlungen sowie die Ausgleichsgerade durch die Meßwerte. Die Steigung dieser Geraden ist mit  $3.0 \cdot 10^{-5}$  sehr klein. Im Rahmen der Meßgenauigkeit kann das Ti/O-Verhältnis als konstant betrachtet werden. In die Titanintensität geht das Integral des  $\text{Ti}^{4+} 2p_{3/2}$ -Fits ein. Die Sauerstoffintensität setzt sich

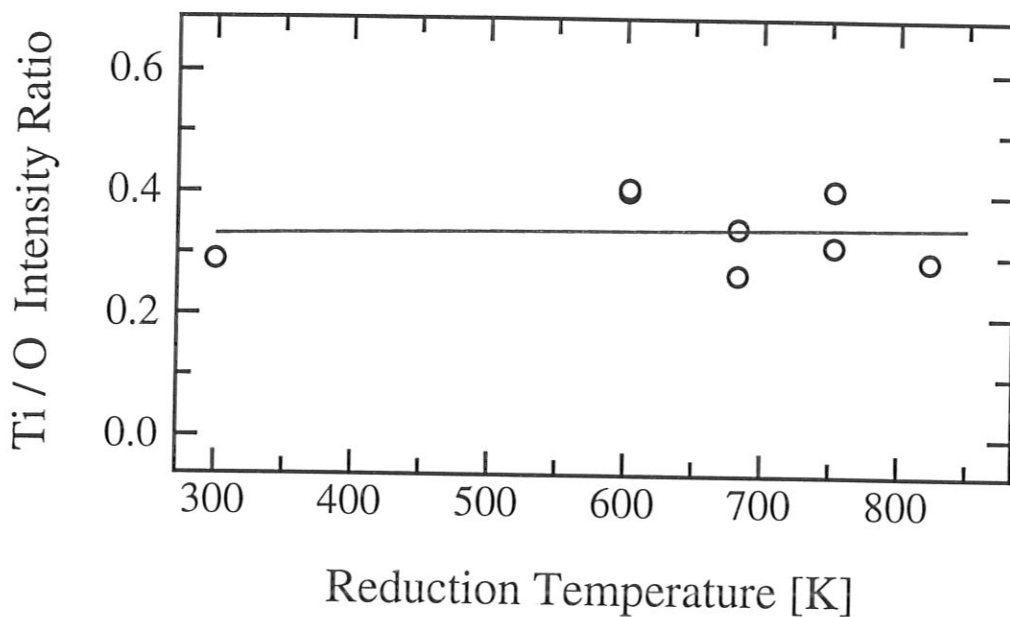


Abbildung 84: Intensitätsverhältnis der Ti 2p- und O 1s-Signale nach verschiedenen reduzierenden Behandlungen eines TiO<sub>2</sub>-Films bei Normaldruck.

aus den Integralen der drei Gauß-Lorentzkurven bei etwa 530, 531 und 533 eV zusammen, die an die O 1s-Meßdaten angefügt werden können. Der sich ergebende absolute Wert von 0.33 für das Ti/O-Verhältnis ist deutlich geringer als der nach der Stöchiometrie von TiO<sub>2</sub> erwartete Wert von 0.5. Für diese Abweichung sind mehrere Gründe verantwortlich. Die Gesamtintensität des Titansignals wird durch die Auswertung der beiden Hauptsignale des Ti 2p-Niveaus unter Vernachlässigung der shake up-Signale deutlich unterschätzt. Ebenfalls zur Unterschätzung des Ti/O-Verhältnisses führt die Größe des Analysatorflecks, auch wenn nur wenig Probenhalter neben der eigentlichen Probe vermessen wird. Da Titan nur auf der Probe, Sauerstoff jedoch auch auf dem Probenhalter vorhanden ist, wird durch zusätzliches Signal vom Halter das Ti/O-Verhältnis verkleinert.

**Rhodiumbedampfte Titandioxidfilme** Mit Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysatoren werden zwei verschiedene Behandlungsserien mit verschiedenen Wasserstoffanteilen im Reaktionsgas bei den verschiedenen Reduktionstemperaturen durchgeführt. Eine Probe wird jeweils 15 min. in einem Reaktionsgas mit 1.5 % Wasserstoff bei 603 K, 683 K sowie 753 K behandelt. Allerdings wird bei diesen ersten Messungen das Füllgas Stickstoff nicht vollständig durch das Reaktionsgas ersetzt, sondern erst bei Erreichen der Reaktionstemperatur auf das Wasserstoff/Stickstoffgemisch umgeschaltet. Der tatsächliche Wasserstoffanteil an der Probe liegt

deshalb vermutlich deutlich unter den nominellen 1.5 %. Bei den nachfolgenden Reduktionen in reinem Wasserstoff wird der Präparationsofen an der UHV-Anlage auf einen Restdruck von etwa  $10^{-5}$  hPa evakuiert und anschließend mit reinem Wasserstoff gefüllt. Die Probe befindet sich bereits während der Aufheizphase in reiner Wasserstoffatmosphäre. Es werden Reduktionen von 30 min. bei 683 K, 65 min. bei 753 K und 30 min. bei 823 K durchgeführt. Nach jedem Behandlungsschritt wird während der Abkühlphase der Wasserstoff gegen Stickstoff ausgetauscht. Nach Einschleusen in die UHV-Anlage werden die XPS-Messungen durchgeführt. Die anfänglich gelbe Probe zeigt nach der ersten Behandlung bei 753 K in nominell 1.5 %  $H_2$  eine bläuliche Färbung. Nach der letzten Reduktion bei 823 K hat das Blech seinen metallischen Charakter verloren und ist, wie die  $TiO_2$ -Probe, an der Oberfläche matt geworden und im Volumen versprödet. Darüber hinaus hat die Probe ihre anfänglich ebene Form verloren und ist leicht verkrümmt.

Mit einem anderen 1.0 ML Rh/ $TiO_2$ -Modellkatalysator werden Reduktionen in 5 % Wasserstoff bei Temperaturen von 603 K, 683 K sowie 753 K, jeweils 15 min., durchgeführt. Vor der jeweiligen Behandlung wird der Stickstoff im Präparationsofen während der Aufheizphase durch das Reaktionsgas ausgetauscht, sodaß bei Erreichen der angegebenen Reduktionstemperatur das Füllgas vollständig durch das Wasserstoff/Stickstoffgemisch ersetzt ist. Weitere Reduktionen werden in reinem Wasserstoff 15 min. bei 753 K sowie 47 min. bei 823 K durchgeführt. Ebenso wie der andere Rh/ $TiO_2$ -Modellkatalysator verändert der anfänglich gelbe Oxidfilm nach der ersten Reduktion bei 753 K seine Farbe und erscheint nach der Temperaturbehandlung bläulich. Nach der 823 K-Reduktion bleibt diese Probe metallisch, was möglicherweise auf die insgesamt kürzere Temperaturbehandlung als bei den beiden anderen Filmen zurückzuführen ist.

Abb. 85 zeigt die Rh 3d-Signale der beiden Rh/ $TiO_2$ -Modellkatalysatoren nach den jeweiligen Behandlungsschritten. Die dargestellten Spektren zeigen Rohdaten, bei denen die Röntgensatelliten abgezogen sind. Die eingezeichneten Linien markieren die Peakpositionen, wie sie sich nach Untergrundabzug und Anfitten von Gauß-/Lorentzfunktionen ergeben. Deutlich zu sehen ist eine Reduktion des Rhodiums bereits nach der ersten Wasserstoffbehandlung. Sie führt zu einer Verschiebung der Signale zu niedrigeren Bindungsenergien um 1.2 eV. Dies tritt sowohl bei der Behandlung mit 5 %  $H_2$  in  $N_2$  auf, wenn das Füllgas vollständig durch das Reaktionsgas ausgetauscht ist, als auch bei dem Versuch mit dem wesentlich geringeren



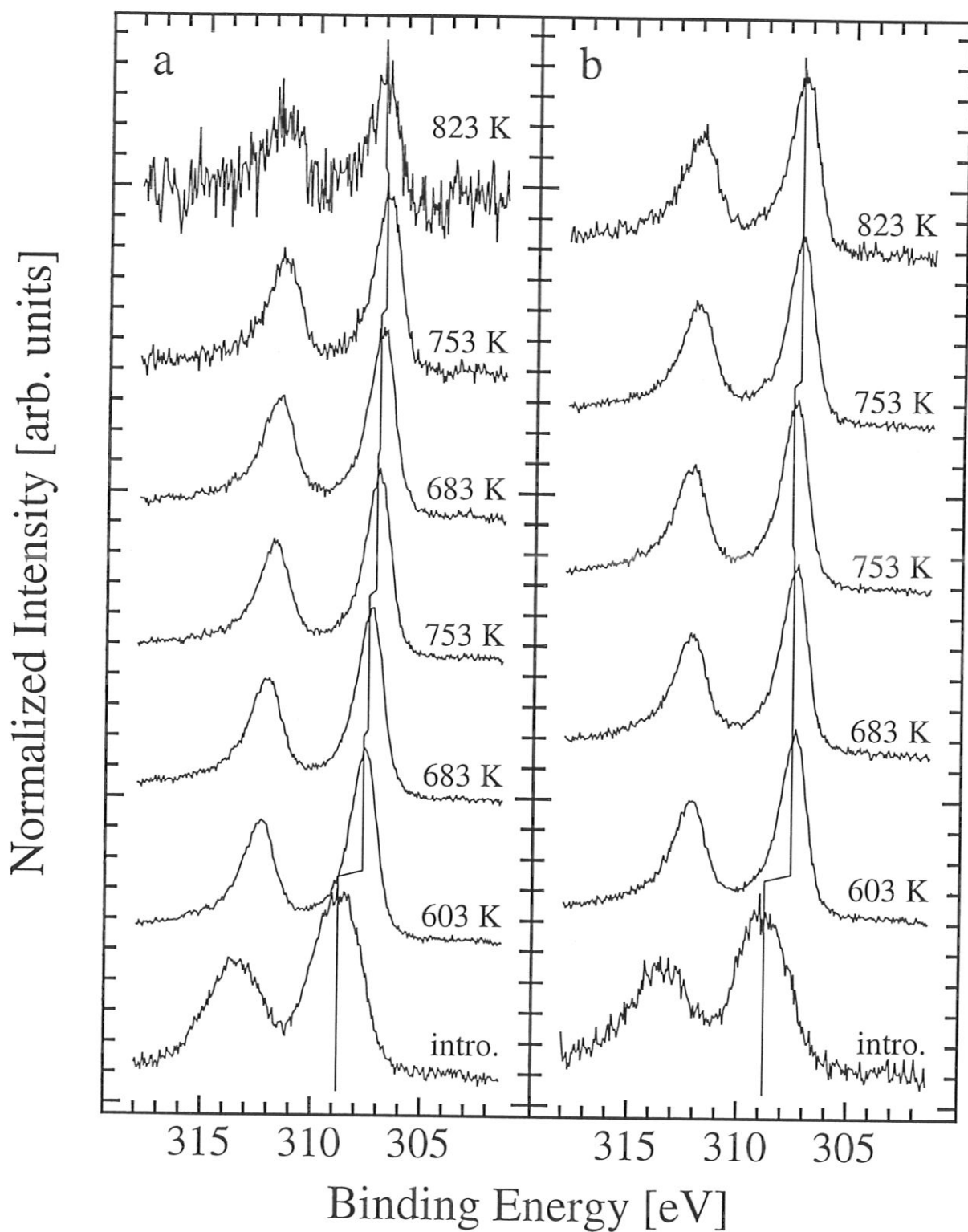


Abbildung 85: Rhodium 3d-Spektren von zwei 1.0 ML Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysatoren nach verschiedenen Reduktionsschritten bei Normaldruck. Angegeben ist die Reduktionstemperatur, die weiteren Reaktionsparameter finden sich in Tabelle 7 für Bild a und in Tabelle 8 für Bild b. Die Linien markieren die Peakpositionen, die durch Untergrundabzug und Anfitzen von Gauß-/Lorentzfunktionen ermittelt sind.

Tabelle 7: Rh-, Ti- und O-Signale des Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysators der ersten Versuchsreihe nach verschiedenen Behandlungsschritten bei Normaldruck. Angegeben sind die Behandlungsbedingungen (Temperatur, Dauer und Wasserstoffanteil) sowie die Bindungsenergien und Halbwertsbreiten (BE und FWHM, in eV).

Behandlung	Rh 3d <sub>5/2</sub>		Ti 2p <sub>3/2</sub>		O 1s	
	BE	FWHM	BE	FWHM	BE	FWHM
unbehandelt	308.8	2.5	458.5	1.5	529.9	1.5
603 K, 15 min., 1.5 %	307.7	1.4	459.3	1.4	530.5	1.3
683 K, 15 min., 1.5 %	307.5	1.5	459.2	1.4	530.4	1.3
753 K, 15 min., 1.5 %	307.2	1.4	459.2	1.4	530.4	1.4
683 K, 30 min., 100 %	307.1	1.4	459.1	1.4	530.7	1.3
753 K, 65 min., 100 %	306.9	1.4	459.1	1.4	530.3	1.3
823 K, 30 min., 100 %	307.0	1.7	459.1	1.4	530.3	1.3

Tabelle 8: Rh-, Ti- und O-Signale des Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysators der zweiten Versuchsreihe nach verschiedenen Behandlungsschritten bei Normaldruck. Angegeben sind die Behandlungsbedingungen (Temperatur, Dauer und Wasserstoffanteil) sowie die Bindungsenergien und Halbwertsbreiten (BE und FWHM, in eV).

Behandlung	Rh 3d <sub>5/2</sub>		Ti 2p <sub>3/2</sub>		O 1s	
	BE	FWHM	BE	FWHM	BE	FWHM
unbehandelt	308.9	2.7	458.6	1.6	530.2	1.5
603 K, 15 min., 5 %	307.6	1.4	459.1	1.4	530.5	1.3
683 K, 16 min., 5 %	307.6	1.4	459.4	1.4	530.6	1.3
753 K, 15 min., 5 %	307.7	1.4	459.4	1.4	530.7	1.3
753 K, 15 min., 100 %	307.4	1.4	459.5	1.4	530.7	1.3
823 K, 47 min., 100 %	307.4	1.5	459.5	1.4	530.7	1.4

Wasserstoffanteil als nominell 1.5 %. Zusätzlich zur Peakverschiebung läßt sich eine Abnahme der Halbwertsbreite der Signale von 2.5 bzw. 2.8 eV bei den unbehandelten Proben auf 1.4 eV feststellen (Rh 3d<sub>5/2</sub>-Signale). In den Tabellen 7 und 8 sind die Peakpositionen und die Halbwertsbreiten der Rhodiumsignale aus Abb. 85 zusammengefaßt, die sich nach dem Anfitzen von Gauß-Lorentzfunktionen an die Meßdaten ergeben. Die Peaklage des Rh 3d<sub>5/2</sub>-Signals bei den unbehandelten Proben von 308.8 eV bzw. 308.9 eV kann dem Rh<sup>3+</sup> in Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zugeordnet werden. Die große Breite der Signale weist darauf hin, daß nicht ein wohldefiniertes Oxid vorhanden ist, sondern Rhodium in mehreren verschiedenen chemischen Umgebungen vorliegt. Die Energie des 3d<sub>5/2</sub>-Signals entspricht der Bindungsenergie von Rh<sup>3+</sup> (308.4 eV [Okamoto:1979], 308.9 eV [Nefedov:1982], 309.1 eV [Contour:1977]). Das aufgedampfte Rhodium liegt demnach vor einer weiteren Behandlung als Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vor. Bereits nach der ersten Reduktion ist bei beiden Proben (trotz der sehr geringen Wasserstoffkonzentration bei der nominell mit 1.5 % H<sub>2</sub> behandelten Probe) das Rh 3d<sub>5/2</sub>-Signal nach 307.6 bzw. 307.7 eV verschoben. Diese Energie stimmt mit den in der Literatur angegebenen Bindungsenergien für metallisches Rhodium überein (307.2 eV [Moulder:1992], 307.18 eV [Nyholm:1980], 307.0 eV [Contour:1977], 307.5 eV [Kowalczyk:1975a, Kowalczyk:1975b]). Die Breite der Peaks hat auf einen Wert von etwa 1.4 eV abgenommen, was ebenfalls für die vollständige Reduktion des Metalls spricht.

Zusätzlich zur deutlichen Verschiebung der Rh 3d-Signale nach der ersten Reduktionsbehandlung wandern die Signale bei allen weiteren Behandlungen um 0.1–0.3 eV. Bei der ersten Versuchsreihe gehen die Differenzen stets in Richtung kleinerer Bindungsenergien, bei der zweiten Serie ist der Trend nicht eindeutig. Eine Verkleinerung der Bindungsenergien würde einer weiteren Reduktion des Rhodiums entsprechen. Bei der ersten Versuchsreihe mit den in den ersten Schritten sehr geringen angewandten Wasserstoffkonzentrationen ist eine sukzessive Reduktion in den aufeinanderfolgenden Behandlungsschritten vorstellbar. Allerdings zeigt der Übergang von 1.5 % H<sub>2</sub> auf reinen Wasserstoff bei der ersten Versuchsreihe nur eine Abnahme der Bindungsenergie um 0.1 eV. Man müßte also davon ausgehen, daß trotz der kleinen Wasserstoffkonzentration nach der ersten 753 K-Behandlung bereits ausschließlich metallisches Rhodium vorliegt. Bei der zweiten Versuchsreihe tritt die größte Differenz (außer nach dem ersten Reduktionsschritt) nach der Umstellung von 5 % H<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> auf reinen Wasserstoff auf. Die Schwankungen in den Peakpositionen zwischen den einzelnen 100 % H<sub>2</sub>-Schritten lassen keinen Trend erkennen.

Alle Spektren nach Temperaturbehandlungen in Bild 85 sind mit der gleichen Anzahl von Wiederholungen (12) aufgenommen. Das Verhältnis von Signal zu Rauschen läßt somit eine Abschätzung der absoluten Intensitäten der Rhodiumsignale nach den einzelnen Behandlungen zu. Eine quantitative Auswertung ist nicht möglich, da die Position der Probe vor der Röntgenquelle nicht exakt reproduzierbar ist. Die Zählrate ist jedoch stark von der Entfernung zwischen Quelle und Probe abhängig. Insbesondere in der ersten Versuchsreihe (Bild 85a) ist nach der 823 K-Behandlung eine drastische Abnahme der Rhodiumintensität erkennbar. Die Intensitätsabnahme deutet sich bereits nach der zweiten 753 K-Messung an und ist bei der zweiten Serie (Bild 85b) nach der 823 K-Behandlung etwa ebenso stark wie nach diesem Schritt. Trotz der gleichen Behandlungstemperatur unterscheiden sich die Intensitäten nach der 823 K-Behandlung beider Proben drastisch. Beurteilt man die Proben nicht anhand der Behandlungstemperatur, sondern mit einer Größe, die sowohl Temperatur als auch Dauer der Behandlungen mit einbezieht (in einer ersten Näherung:  $\frac{\text{Behandlungstemperatur} \times \text{Zeit}}{1000}$ ) und bildet die Summe  $H$  dieser Größe über alle Behandlungen einer Probe, ergibt sich für die 823 K-Stufe der ersten Serie ein Wert von 98, wogegen die vorletzte Stufe bei 74 und die letzte der zweiten Serie bei 81 liegt. Die zusätzliche Intensitätsabnahme der ersten Serie läßt sich also besser durch eine ausgiebigere Temperaturbehandlung erklären. Diese Größe ergibt auch ein plausibles Bild zur Unterscheidung der versprödeten Proben der ersten Serie mit Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysatoren und des TiO<sub>2</sub>-Films von der metallisch gebliebenen Probe der zweiten Rh/TiO<sub>2</sub>-Serie. Die Werte für  $H$  bei den beiden spröden Proben liegen bei 109 (TiO<sub>2</sub>) und 98 (Rh/TiO<sub>2</sub>), wogegen die Werte für die metallisch gebliebene Rh/TiO<sub>2</sub>-Probe der zweiten Serie und der des noch metallischen TiO<sub>2</sub>-Films 81 bzw. 84 betragen. Erst eine ausgedehnte Temperaturbehandlung, allerdings unter Anwesenheit von Wasserstoff, führt zu der beobachteten Versprödung der Probenbleche.

Im Gegensatz zu den Rhodiumsignalen, die nach der ersten Reduktion eine Verschiebung zu niedrigeren Bindungsenergien und damit eine Reduktion zeigen, sind die Titan 2p- und Sauerstoff 1s-Peaks nach diesen Behandlungsschritten um einige eV zu höheren Bindungsenergien verschoben. Die Titanspektren sind in Abb. 86 dargestellt. In Bild 89 sind die Sauerstoff 1s-Bereiche der unbehandelten Proben, nach der jeweils ersten Temperaturbehandlung bei 603 K sowie nach der letzten Reduktion bei 823 K dargestellt. Da alle Bindungsenergien auf die C 1s-Linie mit einer Bindungsenergie von 285.0 eV normiert sind, beeinflussen chemische Veränderungen und Verschiebungen dieses Signals die Energielage al-

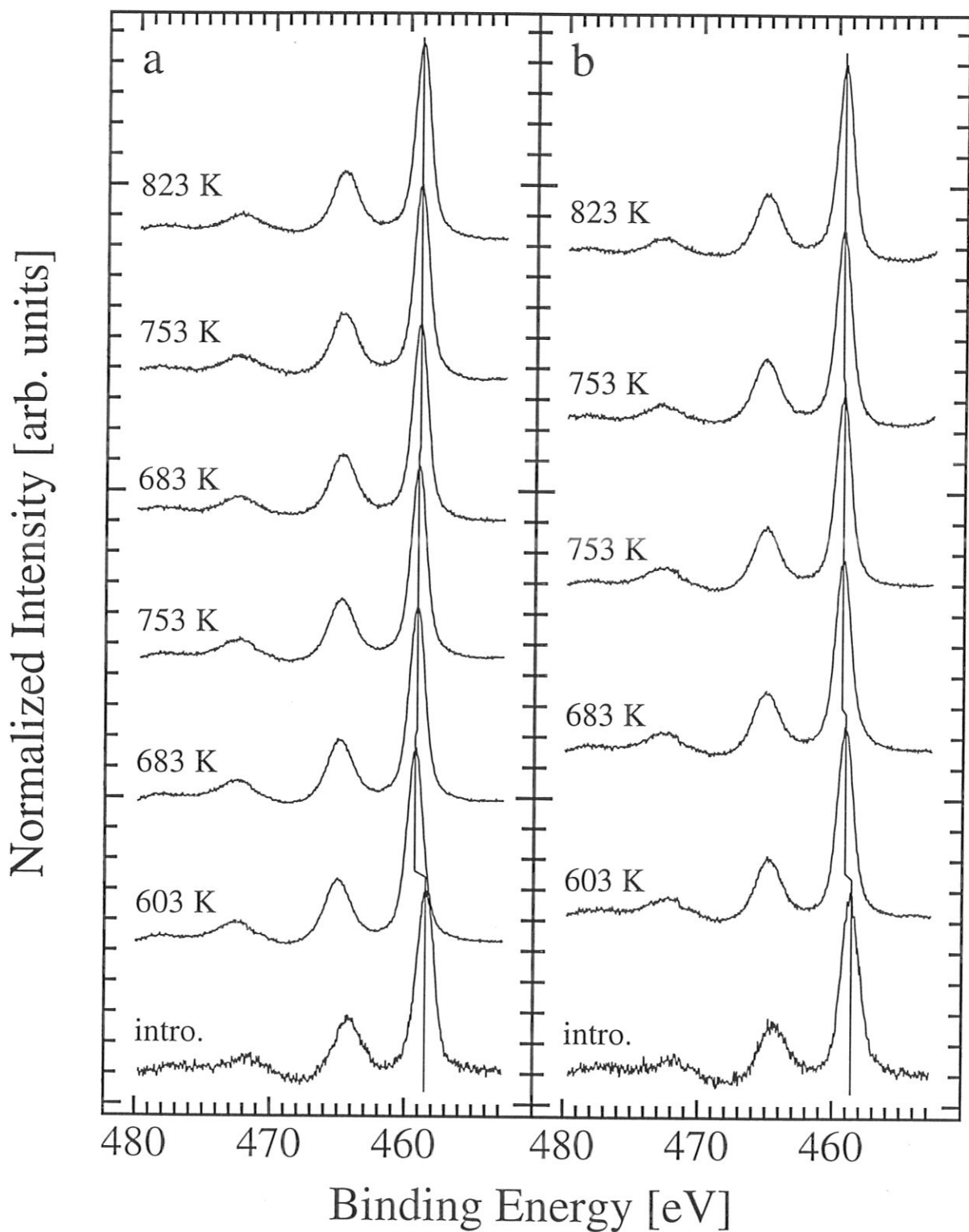


Abbildung 86: Titan 2p-Spektren von zwei Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysatoren nach reduzierenden Behandlungen bei Normaldruck. Die weiteren Reaktionsparameter neben der Temperatur finden sich für Bild a in Tabelle 7 sowie für Bild b in Tabelle 8. Bei den Spektren sind ein Untergrund nach Shirley sowie die Röntgensatelliten abgezogen.

ler anderen Signale. Insbesondere die Verschiebung zu höheren Bindungsenergien nach der jeweils ersten Behandlungsstufe ist möglicherweise auf eine Verschiebung dieser Linie zurückzuführen. Besonders beim Titan wäre sonst eine Oxidation der gesamten zum Signal beitragenden Titanatome der obersten Lagen erforderlich, um die Verschiebung zu erklären. Fits von Gauß-Lorentzfunktionen an die experimentellen Daten lassen sich lediglich mit einem einzigen Dublett durchführen. Bei keinem der gemessenen Spektren können bei niedrigeren Bindungsenergien wie für  $Ti^{3+}$  oder für noch weiter reduziertes Titan Signale nachgewiesen werden. Verwendet man für die Fitprozedur ein weiteres Dublett, können die Meßpunkte nur wiedergegeben werden, wenn entweder zwei Peaks der Dubletts zusammenfallen oder die Intensitätsverhältnisse zwischen  $2p_{3/2}$ - und  $2p_{1/2}$ -Signal sehr stark von einem 2:1-Verhältnis abweichen. In der Mehrzahl der Fälle liefert das optimale Fitergebnis für den Fall zweier Titandubletts einen im Vergleich zum  $2p_{3/2}$ -Peak größeren  $2p_{1/2}$ -Peak. Eine Reduktion des Titanträgers ist aus diesen Messungen nicht erkennbar. Die relativ großen Peakverschiebungen nach den ersten Schritten der Behandlungsfolgen sind auf Veränderungen in der Lage des C 1s-Referenzsignals zurückzuführen. Ein anderer Grund für die 0.1–0.3 eV-Schwankungen während der weiteren Messungen ist in der Erdung der Probe während der Messungen zu suchen. Die Probe und der Probenhalter liegen während der Messungen nicht direkt auf Masse, sondern sind über ein Elektrometer zur Messung des Probenstroms geerdet. Dadurch können sich durch den Innenwiderstand des Meßgeräts und die unterschiedlichen Probenströme Verschiebungen ergeben. Die festgestellten Peakverschiebungen um wenige Zehntel eV, wie sie in den Spektren an den Titan-, Rhodium- und Sauerstoffsignalen festgestellt werden, sind demnach auf Veränderungen in der Lage des Referenz-C 1s-Signals sowie auf Meßungenauigkeiten zurückzuführen.

Um die Empfindlichkeit für die oberflächennahen Schichten, in denen sich reduzierte Titanspezies gebildet haben können, zu erhöhen, werden die Proben der beiden Versuchsreihen zusätzlich zum Austrittswinkel von  $20^\circ$  nach den letzten Behandlungsschritten auch bei einem Austrittswinkel der Photoelektronen von  $60^\circ$  (bezogen auf die Probennormale) untersucht. Durch den größeren Austrittswinkel vergrößert sich die Wegstrecke, die die Photoelektronen innerhalb der Probe zurücklegen müssen, um den Analysator zu erreichen. Dadurch können nur Elektronen aus der Probe austreten, die aus einer geringeren Tiefe stammen. Dabei erhöht sich die Oberflächenempfindlichkeit der Analyse. Bei keiner der untersuchten Proben nach den Reduktionen in reinem Wasserstoff lassen sich Intensitäten bei Bindungsenergien

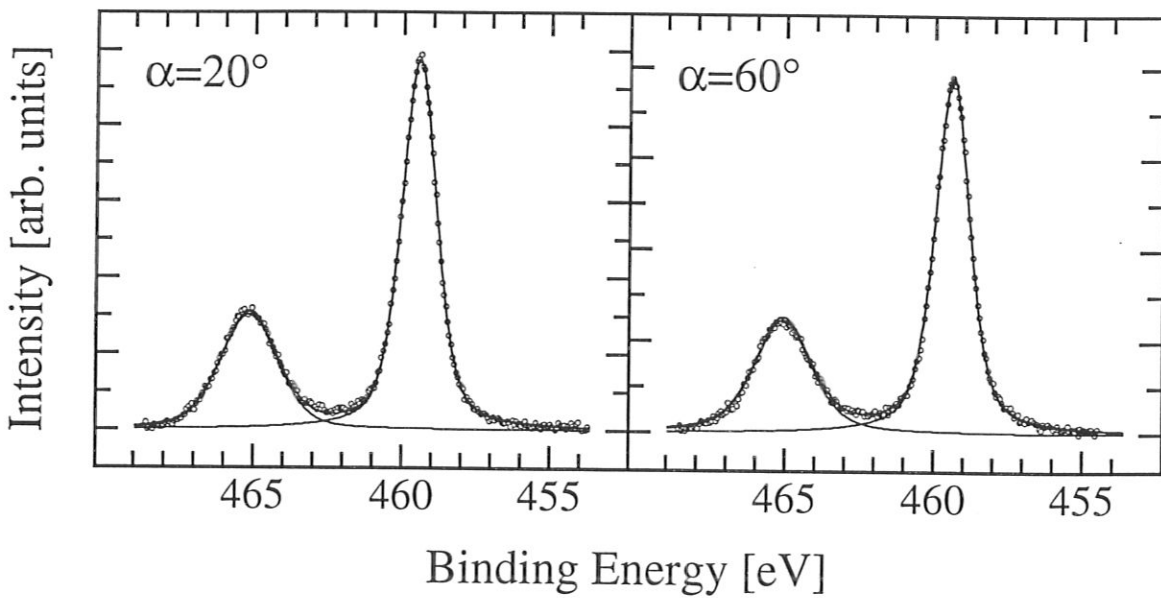


Abbildung 87: Ti 2p-Spektren eines Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysators nach 823 K Hochtemperaturreduktion in reinem Wasserstoff, gemessen mit unterschiedlichen Austrittswinkeln (bezogen auf die Probenormale) der Photoelektronen. Die Meßdaten lassen sich jeweils mit einem einzigen Dublett für Ti<sup>4+</sup> fitten.

nachweisen, die reduzierten Titanspezies entsprechen. In Abb. 87 sind die Ti 2p-Bereiche des Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysators der zweiten Versuchsreihe nach Behandlung in reinem Wasserstoff bei 823 K dargestellt. Sowohl beim Winkel von 20°, der einen größeren Tiefenbereich erfaßt, als auch bei der oberflächenempfindlicheren Messung mit 60°, lassen sich die Meßpunkte perfekt mit nur einem Dublett fitten. Die Energie des Ti 2p<sub>3/2</sub>-Peaks liegt in beiden Fällen bei einer Energie von 459.4 eV und entspricht Ti<sup>4+</sup>. Auch die Aufspaltungen der Dubletts stimmen mit 5.7 eV genauso wie die Breiten der Signale (1.4 eV beim 3/2-, 2.3 eV beim 1/2-Signal) überein. Auch nach den drastischen reduzierenden Behandlungen in reinem Wasserstoff bei 823 K wird keine Ti<sup>3+</sup>-Spezies gebildet, die mit XPS nachgewiesen werden könnte. Damit beträgt der maximal vorhandene Ti<sup>3+</sup>-Anteil in der ersten Lage, die mit diesem Ergebnis übereinstimmt, 9.6 bzw. 4.4 %, wie bereits auf Seite 142 mit verschiedenen Ansätzen für die freien Weglängen abgeschätzt wurde.

Die am Rhodium 3d-Signal beobachtete Reduktion des Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nach der ersten Wasserstoffbehandlung ist ebenfalls in den Valenzbandspektren der Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysatoren in beiden Versuchsreihen erkennbar. Abb. 88 zeigt diese Spektren, jeweils von der unbehandelten Probe (unterste Spektren), nach der ersten reduzierenden Behandlung bei 603 K sowie nach den letzten beiden Behandlungsschritten (753 und 823 K). Die weiteren Reaktionspara-



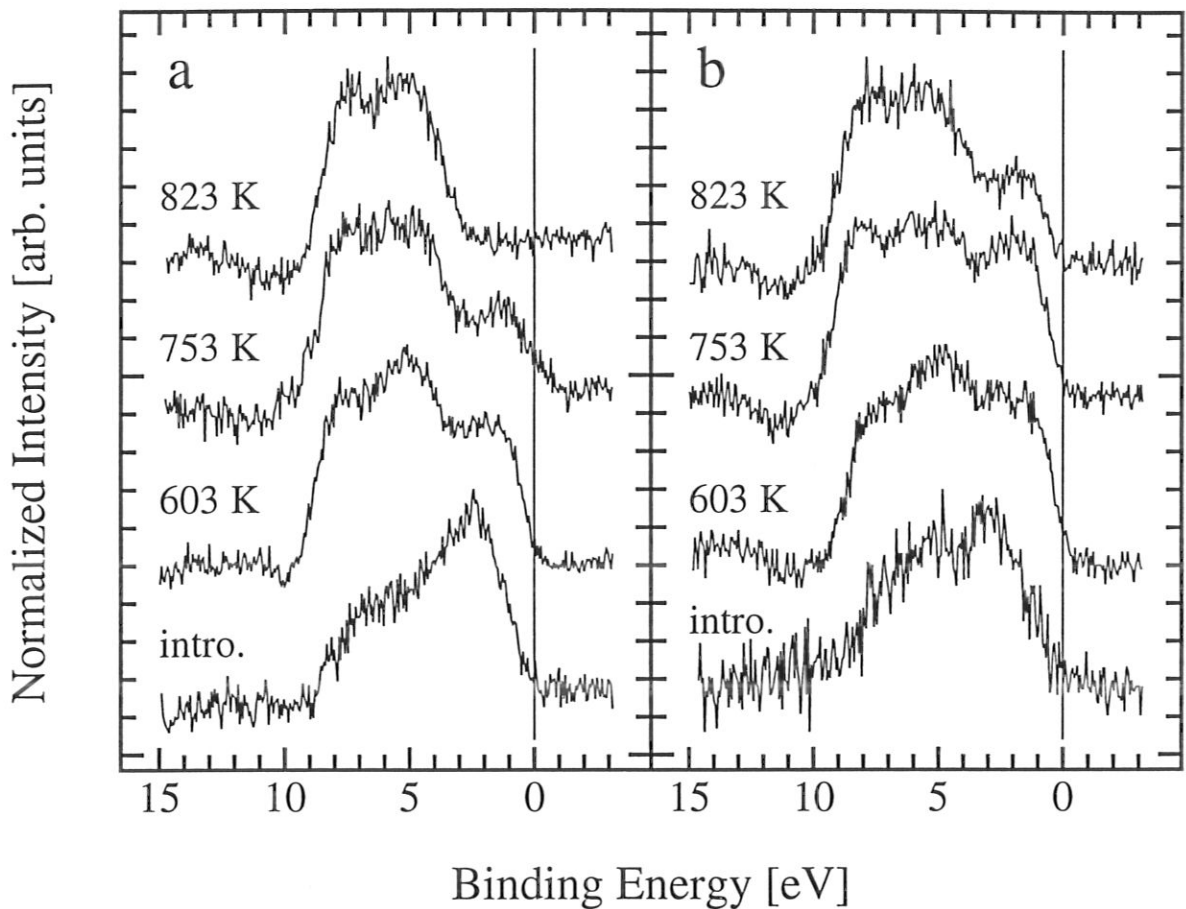


Abbildung 88: Valenzbandspektren von Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysatoren nach reduzierenden Behandlungen bei Normaldruck. Angegeben sind die Reaktionstemperaturen. Die unteren beiden Spektren sind an der unbehandelten Probe sowie nach dem ersten Reduktionsschritt, die oberen beiden Spektren nach den jeweils letzten beiden Behandlungsschritten aufgenommen. Die weiteren Reaktionsparameter sind in den Tabellen 7 (Bild a) sowie 8 (Bild b) aufgeführt.

meter (Dauer der Reduktion und Wasserstoffkonzentration) sind in den Tabellen 7 (Bild a) sowie 8 (Bild b) angegeben. Die gesamte Signalintensität in diesem Energiebereich setzt sich im wesentlichen aus einem Anteil des Titanoxidfilm sowie der Rhodiumkomponente zusammen. Dies geht aus Abb. 27 auf Seite 72 hervor, die Spektren eines TiO<sub>2</sub>-Films sowie eines Rhodiumblechs zeigt. Danach liefert Rhodium bzw. Rhodiumoxid Intensität im Bereich von der Fermikante bis etwa 5 eV. Die Intensität zwischen ungefähr 3 eV und 9 eV wird vom Titanoxid hervorgerufen. In den Spektren der unbehandelten Proben in Bild 88 tragen diese beiden Anteile zum Signal bei. Die Intensität des Rhodiums beginnt nicht an der Fermikante, sondern erst etwa 1 eV darunter, was auf den oxidierten Zustand des Rhodiummetalls durch den Transport durch die Luft zurückzuführen ist. Die erste reduzierende Behandlung genügt

bereits, um das  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  der aufgedampften Monolage in metallisches Rhodium zu überführen. Dies drückt sich in den Valenzbandspektren durch die Verschiebung des Intensitätsanstiegs bis direkt an die Fermikante aus und steht in Übereinstimmung mit der Peakverschiebung der Rh 3d-Signale (Abb. 85). Durch die Temperaturbehandlungen nimmt die Intensität im Bereich niedriger Bindungsenergien bis etwa 4 eV im Laufe der Reduktionsschritte kontinuierlich ab. Der Unterschied ist deutlich sichtbar nach der ersten Behandlung und erhöht sich langsam bei jedem Reduktionsschritt.

Vergleicht man die Spektren der beiden Versuchsreihen in Bild 88a und b untereinander, lassen sich ähnliche Intensitätsverläufe am besten wieder durch die Größe  $H$  beschreiben, die sowohl Behandlungstemperatur als auch -dauer berücksichtigt (Seite 153). So unterscheiden sich die Spektren der beiden Proben nach der 823 K-Behandlung drastisch: im ersten Fall (Bild 88a) ist nach der 823 K-Behandlung praktisch keine Intensität mehr im Bereich des Rhodiumsignals erkennbar. Das Spektrum gleicht stark dem des unbedampften  $\text{TiO}_2$ -Films (Bild 27). Dagegen zeigt die Probe der zweiten Serie nach Reduktion bei 823 K ein Spektrum, das sich von diesem stark unterscheidet. Hingegen zeigen die Spektren nach 753 K der ersten Serie und nach 823 K der zweiten Serie einen ähnlichen Verlauf. Die entsprechenden Werte für  $H$  liegen bei 74 und 81, wogegen  $H$  für das 823 K-Spektrum bei 98 liegt. Wie in den Rhodiumspektren dieser Proben ist nicht allein die Behandlungstemperatur für den Zustand der Probe verantwortlich, sondern auch die Behandlungsdauer spielt eine wesentliche Rolle.

Abb. 89 zeigt, daß sich das Sauerstoff 1s-Signal aus mehreren Einzelpeaks zusammensetzt. In den Tabellen 7 und 8 sind die Fitergebnisse für das Signal mit der niedrigsten Bindungsenergie und der kleinsten Halbwertsbreite angegeben. Daneben lassen sich stets noch zwei weitere Signale mit Halbwertsbreiten zwischen 2 und 2.5 eV bei höheren Bindungsenergien anfitten. Auffällig ist die Abnahme der Intensität des Peaks bei etwa 531.7 eV bereits nach dem ersten Behandlungsschritt, die bei den unbehandelten Proben stark ausgeprägt ist. Zur vollständigen Beschreibung der Meßdaten kann noch ein weiterer Peak mit einer Bindungsenergie von 533 eV angefittet werden, der jedoch bei allen O 1s-Signalen außer denen der unbehandelten Proben nur verschwindend klein ist. Die Lage der hochenergetischen Signale ist bereits in Abschnitt 5.1.3 auf Seite 70 erwähnt und wird durch die Hydroxylgruppen an der Oberfläche des  $\text{TiO}_2$  verursacht. Für die Reduktionsversuche bei Normaldruck werden nur uncalcinierte Proben verwendet. Wie bereits bei den unbehandelten Proben in Abschnitt

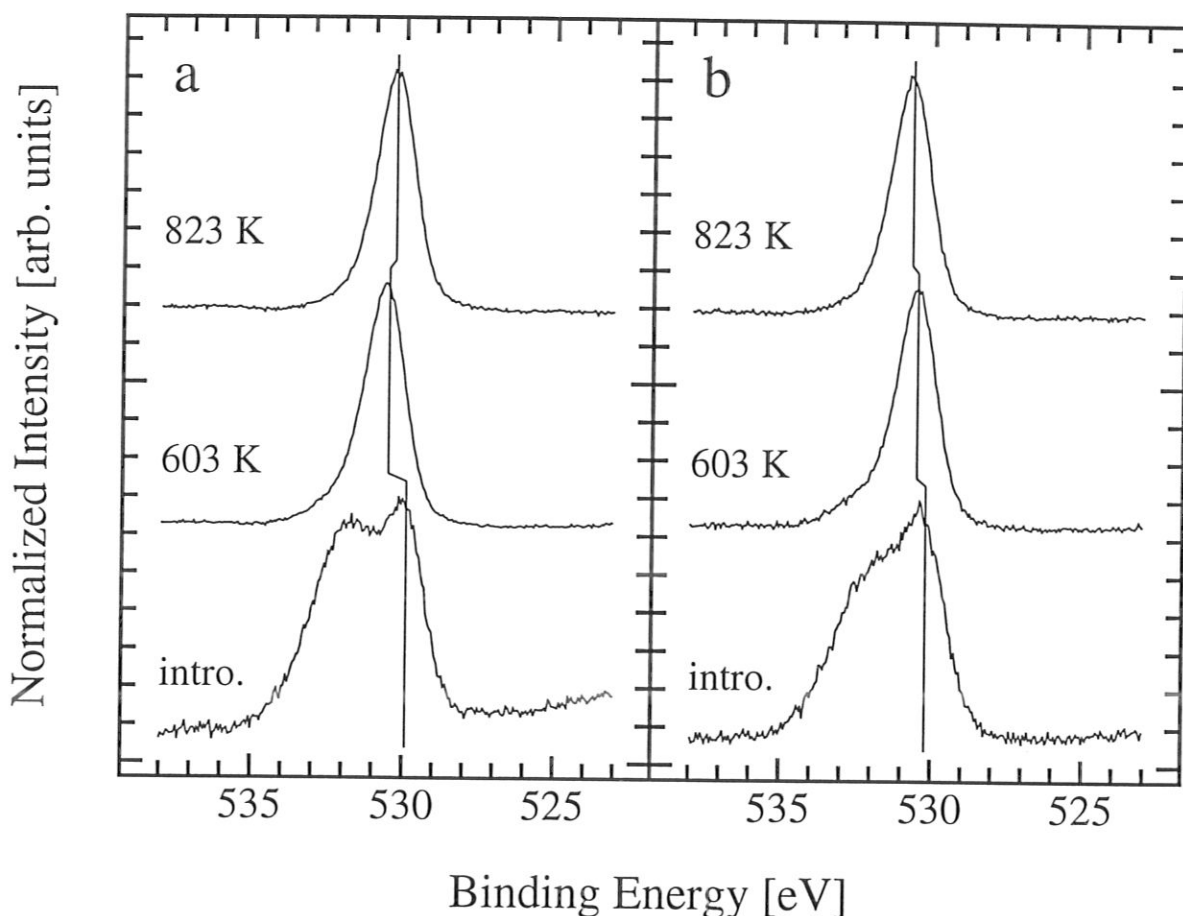


Abbildung 89: Sauerstoff 1s-Spektren von zwei Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysatoren nach reduzierenden Behandlungen bei Normaldruck. Die weiteren Reaktionsparameter neben der Temperatur finden sich für Bild a in Tabelle 7 sowie für Bild b in Tabelle 8. Bei den Spektren sind ein linearer Untergrund sowie die Röntgensatelliten abgezogen.

5.1.3 diskutiert, führen die OH-Gruppen an der Oberfläche dieser gelblichen Proben zu einem O 1s-Signal bei etwa 531 eV. Die Ergebnisse der Messungen nach reduzierenden Behandlungen zeigen, daß das Signal der Hydroxylgruppen bereits nach den Behandlungen bei 603 K stark abnimmt. In Tab. 9 sind die Bindungsenergien der O 1s-Signale des Gittersauerstoffs sowie der beiden unterschiedlichen Hydroxylgruppen auf der TiO<sub>2</sub>-Oberfläche zusammen mit dem Anteil der Integrale am gesamten Sauerstoff 1s-Signal angegeben. Bei den unbehandelten Proben dominiert stark das Signal der Hydroxylgruppen der amorphen Oxidfilme. Nach der ersten Behandlung bei 603 K hat deren Anteil am Gesamtsignal deutlich abgenommen. Die Intensität des Gittersauerstoffs ist absolut bereits etwas größer und das Verhältnis dieser beiden Signale ändert sich im Laufe der weiteren Behandlungen zunehmend zugunsten des Gittersauerstoffs. Der Anteil des hochenergetischen O 1s-Peaks, der besonders bei den kri-

Tabelle 9: Anteile der verschiedenen Sauerstoff 1s-Signale bei den Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysatoren nach verschiedenen Behandlungsschritten. Angegeben ist die Bindungsenergie (in eV) der einzelnen Fitfunktionen sowie der Anteil des jeweiligen Signalintegrals an der Summe aller O 1s-Fitfunktionen.

Behandlung	O <sub>Gitter</sub>		OH <sub>amorph</sub>		OH <sub>krist.</sub>	
	BE	$\frac{I_G}{I_{Summe}}$	BE	$\frac{I_a}{I_{Summe}}$	BE	$\frac{I_k}{I_{Summe}}$
<b>erste Versuchsreihe</b>						
unbehandelt	529.9	0.24	531.6	0.64	532.9	0.12
603 K, 15 min., 1.5 %	530.5	0.49	530.9	0.42	532.6	0.09
683 K, 15 min., 1.5 %	530.4	0.48	530.9	0.47	532.9	0.05
753 K, 15 min., 1.5 %	530.4	0.65	531.1	0.34	532.9	0.02
683 K, 30 min., 100 %	530.7	0.45	531.0	0.51	532.9	0.04
753 K, 65 min., 100 %	530.3	0.60	530.8	0.36	532.3	0.05
823 K, 30 min., 100 %	530.3	0.52	530.7	0.48	533.0	0.01
<b>zweite Versuchsreihe</b>						
unbehandelt	530.2	0.28	531.7	0.62	533.0	0.09
603 K, 15 min., 5 %	530.5	0.50	531.0	0.42	533.0	0.08
683 K, 16 min., 5 %	530.6	0.57	531.1	0.38	533.0	0.05
753 K, 15 min., 5 %	530.7	0.54	531.1	0.42	533.3	0.03
753 K, 15 min., 100 %	530.7	0.61	531.3	0.38	532.9	0.03
823 K, 47 min., 100 %	530.7	0.66	531.3	0.30	533.1	0.04

stallinen Filmen auftritt, liegt sowohl bei den unbehandelten Proben als auch nach dem ersten Reduktionsschritt bei einem Anteil von etwa 10 % am Gesamtsignal. Erst nach der jeweils zweiten Behandlung (683 K, 1.5 % bzw. 5 % H<sub>2</sub>-Anteil) nimmt der Anteil dieses Signals auf etwa die Hälfte ab. Bei den weiteren Behandlungen bleibt ein Anteil von wenigen Prozent erhalten, dessen exakter Wert aber im Rahmen der Genauigkeit der Auswertung über die angefitzten Funktionen nicht signifikant ist.

In Abb. 90 sind die Titan/Sauerstoff-Intensitätsverhältnisse der beiden Versuchsreihen abgebildet. Die Ausgleichsgeraden der Punkte ohne die der unbehandelten Proben weisen, wie bei dem nicht mit Rhodium bedampften TiO<sub>2</sub>-Film (Abb. 84), eine sehr geringe Steigung

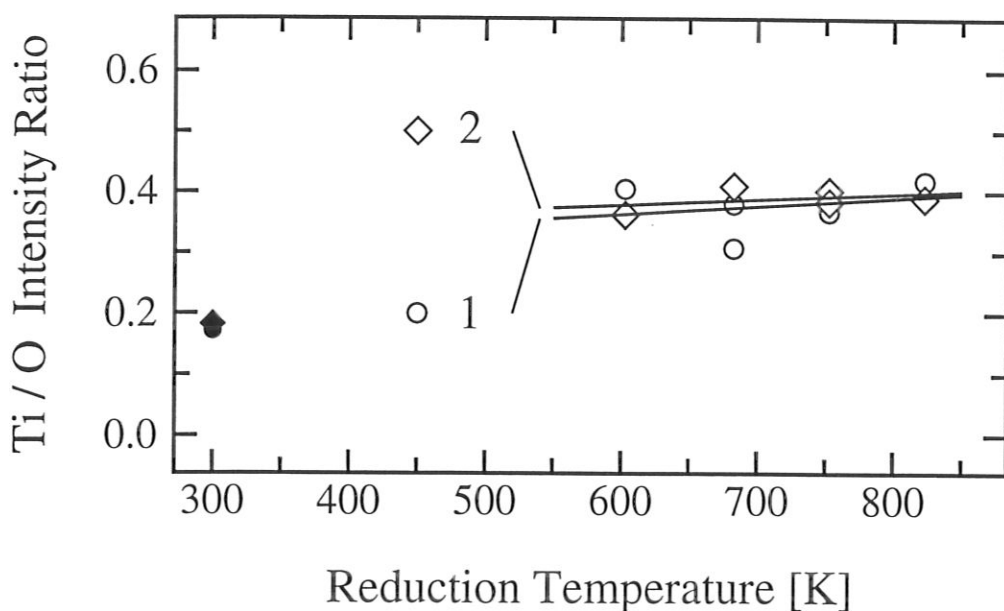


Abbildung 90: Intensitätsverhältnis der Ti 2p- und O 1s-Signale nach verschiedenen reduzierenden Behandlungen von Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysatoren bei Normaldruck. Bei der Berechnung der Ausgleichsgeraden sind nur die Punkte mit den offenen Symbolen berücksichtigt. Die Kreise geben die Werte der ersten Versuchsreihe, die Rauten die der zweiten Versuchsreihe mit jeweils einer berechneten Ausgleichsgerade wieder.

( $1.4 \cdot 10^{-4}$  für Versuch 1 und  $9.5 \cdot 10^{-5}$  für Versuch 2) auf und können im Rahmen der Meßgenauigkeit als konstant und gleich betrachtet werden. Die Intensitätsverhältnisse bei den unbehandelten Proben liegen deutlich niedriger, was durch das oxidierte Rhodium vor der ersten reduzierenden Behandlung verursacht wird. Da neben TiO<sub>2</sub> auch Sauerstoff im Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vorliegt, ist das Ti/O-Verhältnis kleiner. Nach der vollständigen Umwandlung von Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in metallisches Rhodium trägt nur noch das TiO<sub>2</sub> zum Signal bei. Allerdings müssen in allen Fällen beim Sauerstoff zusätzliche Signalanteile durch den Probenhalter berücksichtigt werden. Diese führen, wie die nicht vollständige Einbeziehung des gesamten Titansignals (siehe Seite 148), zu Ti/O-Verhältnissen, die mit Mittelwerten von 0.38 bzw. 0.39 deutlich unter dem aus der Stöchiometrie erwarteten Wert von 0.5 liegen. Da jedoch die Ti 2p-Signale ausschließlich Ti<sup>4+</sup> zeigen und die zusätzlichen Charakterisierungen keinen Hinweis auf andere Titanoxidmodifikationen ergeben, kann von TiO<sub>2</sub> als Stöchiometrie des Titanoxidfilms ausgegangen werden. Wie das konstante Ti/O-Verhältnis über die gesamten Reduktionsschritte zeigt, wird durch die angewandten Behandlungen keine Veränderung in der Stöchiometrie des Oxidfilms verursacht.

Betrachtet man, analog zu den Experimenten an Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysatoren im Va-

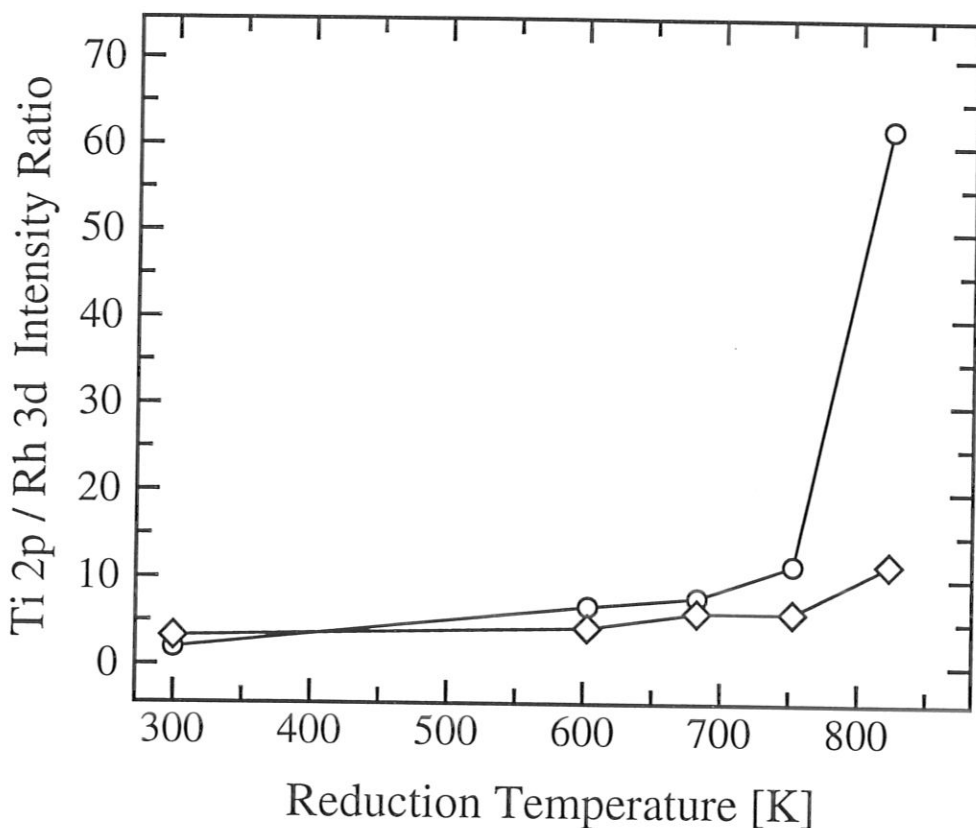


Abbildung 91: Intensitätsverhältnis der Ti 2p- und Rh 3d-Signale nach verschiedenen reduzierenden Behandlungen eines Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysators bei Normaldruck. Kreise: erste Versuchsreihe mit längerer Temperaturbehandlung ( $H = 98$ ), Rauten: zweite Versuchsreihe mit kürzerer Behandlung ( $H = 81$ ).

kuum, das Intensitätsverhältnis von Titan- zu Rhodiumsignal, erhält man die in Bild 91 dargestellten Kurven für die beiden Versuchsreihen. Im ersten Experiment mit der längeren Temperaturbehandlung ( $H = 98$ ) steigt das Intensitätsverhältnis zwischen der unbehandelten Probe und nach der Reduktion bei 753 K langsam an. Nach der nächsten Reduktion bei 823 K ist nochmals ein wesentlicher Anstieg des Ti/Rh-Verhältnisses zu beobachten. Zwischen unbehauelter und bei 823 K reduzierter Probe liegt etwa ein Faktor 40. Dieser Anstieg ist ähnlich dem mit AES gemessenen nach der Hochtemperaturreduktion eines Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysators bei 873 K im Vakuum (Abschnitt 5.2). In beiden Experimenten erfolgt die wesentliche Zunahme des Ti/Rh-Verhältnisses erst oberhalb von 750 K. Das zweite Normaldruckexperiment mit kürzeren Reduktionszeiten ( $H = 81$ ) zeigt ebenfalls einen Anstieg des Ti/Rh-Verhältnisses, jedoch um etwa eine Größenordnung niedriger. Die bereits in den Rhodium 3d-Spektren festgestellten Intensitätsunterschiede zwischen den beiden Behandlungsreihen bestätigen sich in der Betrachtung der Temperaturabhängigkeit des Ti/Rh-Verhältnisses

nach den Reduktionen unter Normaldruck.



## 6 Gesamtdiskussion

### 6.1 Einkapselung

Die Einkapselung der Metallpartikel nach Hochtemperaturreduktion bei einem getragenen Katalysator wird als ein wesentliches Charakteristikum für den SMSI-Zustand diskutiert [Haller:1989, Stevenson:1987]. Ergebnisse an Modellsystemen lassen dabei vermuten, daß die reduzierten Chemisorptionsfähigkeiten des SMSI-Katalysators auf einer Abdeckung der Adsorptionsplätze auf dem Metall durch Oxidspezies beruhen [Levin:1986-88, Williams:1988]. Mit SIMS- und Augertiefenprofilen werden Einkapselungseffekte bei Metallfilmen auf Einkristalloberflächen beobachtet (z.B. [Sadeghi:1984a-b, Belton:1984a-c], siehe auch Seite 6). Diese Untersuchungen erfolgen entweder an inversen Systemen oder an Modellen, bei denen eine vollständige Abdeckung des Oxidsubstrats durch eine dicke Metallschicht vorliegt. Dies entspricht nicht den Bedingungen bei Realkatalysatoren. Ebenfalls wird in diesen Arbeiten die Temperaturabhängigkeit der Einkapselungsphänomene nicht systematisch untersucht. Sowohl an Rh/TiO<sub>2</sub>- als auch an Pt/TiO<sub>2</sub>-Systemen werden mit hochauflösender Elektronenmikroskopie Einkapselungseffekte der Metallteilchen nachgewiesen ([Logan:1988], siehe Seite 5 und [Yao:1993], Seite 6). Diese Methode erlaubt jedoch keine Aussage über die Natur und den chemischen Zustand der einkapselnden Spezies.

Die in dieser Arbeit untersuchten Modellkatalysatoren entsprechen sowohl hinsichtlich der Oxidschicht als auch der aufgebrachtten Rhodiummenge einem Realkatalysator. Aus den Intensitätsverhältnissen bei den verschiedenen Behandlungstemperaturen geht im Falle der Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysatoren mit allen angewandten Methoden (ISS, AES und XPS) hervor, daß der Rhodiumanteil in den ersten Atomlagen ab einer Temperatur von etwa 750 K drastisch abnimmt. Dabei spielt es keine Rolle, ob die Temperaturbehandlung im Vakuum, im Vakuum mit Wasserstoffangebot oder bei Normaldruck in reinem Wasserstoff erfolgt. Wie aus den ISS-Tiefenprofilen zu erkennen ist, bleibt dabei eine diskrete Rhodiumschicht (allerdings bedeckt von einer Oxidspezies) bis weit über 800 K erhalten. Bei der Versuchsreihe im Vakuum unter Anwendung von Wasserstoff ist die letzte Behandlung und Tiefenanalyse bei 873 K durchgeführt worden. In diesem Tiefenprofil zeigt sich kein ausgeprägtes Rhodiummaximum mehr. Der Signalverlauf deutet eine beginnende Diffusion von Rhodium in den Oxidfilm hinein an.

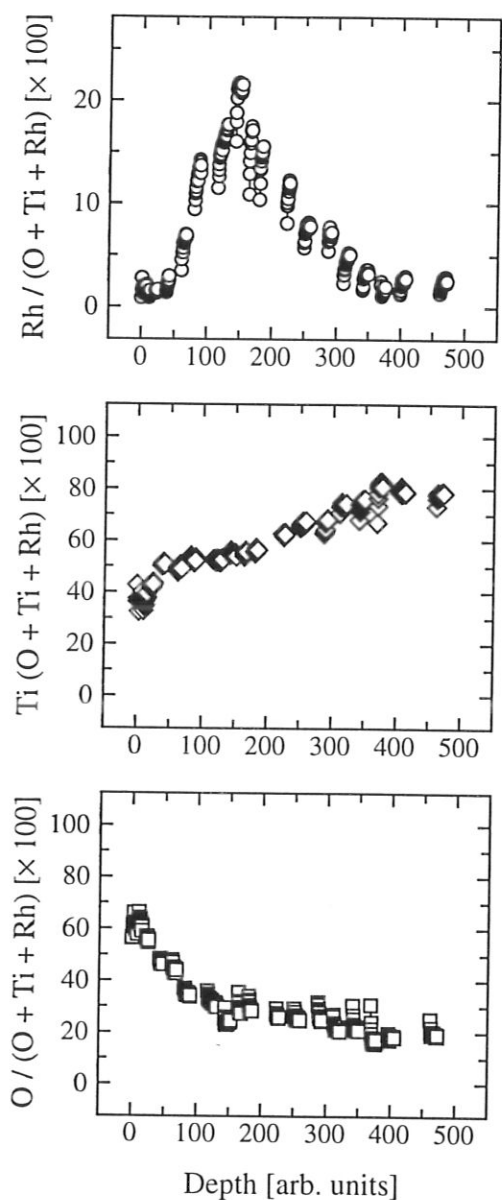


Abbildung 92: Anteil der Elemente Rhodium, Titan und Sauerstoff am  $\text{He}^+$ -Rückstreusignal eines 3.0 ML Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysators, der über 900 K in 10<sup>-4</sup> hPa O<sub>2</sub> erwärmt wurde. Die Zerstäubung zwischen den ISS-Messungen mit Helium (senkrechte Punktgruppen) erfolgt mit 1 keV Ar<sup>+</sup>. Die Tiefe des Rhodiummaximums entspricht in etwa der Schichtdicke des durch anodische Oxidation hergestellten TiO<sub>2</sub>-Films vor den Behandlungen (abgeschätzt aus Fluenz und Zerstäubungsausbeute sowie durch Vergleich mit einer TRIDYN-Rechnung). Das Rhodium sammelt sich nach der Hochtemperaturbehandlung an der Grenze zwischen Titanoxid und Trägermetall.

Deutlich zu erkennen ist auch die präferentielle Zerstäubung von Rhodium durch die Ar<sup>+</sup>-Ionen. Zu Beginn der  $\text{He}^+$ -Meßserie ist die Rhodiummenge am geringsten und steigt während der einzelnen Messungen auf den Gleichgewichtswert durch  $\text{He}^+$ -Zerstäubung. Aufgrund des Massenverhältnisses wirkt sich die präferentielle Zerstäubung durch die Ar<sup>+</sup>-Ionen wesentlich stärker aus.

Dieses Verhalten wird deutlich aus einer Probenbehandlung, bei der ein 3.0 ML Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysator über 900 K im Vakuum bei etwa 10<sup>-4</sup> hPa Sauerstoff geheizt wurde. Nach dieser Behandlung ist erst nach langem Zerstäuben mit Argon in Helium-ISS-Spektren Rhodium in deutlichen Mengen nachweisbar. Im oberflächennahen Bereich ist Rhodium mit ISS als sehr schwaches, praktisch konstantes Signal meßbar. In Bild 92 sind die Elementanteile von Rhodium, Titan und Sauerstoff über der Tiefe dargestellt. Die einzelnen Messungen werden jeweils mit 500 eV  $\text{He}^+$  durchgeführt (senkrechte Punktgruppen). Dazwischen wird die Oberfläche mit 1 keV Ar<sup>+</sup> zerstäubt. Am Verlauf der einzelnen Meßabschnitte mit Helium erkennt man deutlich die durch präferentielle Zerstäubung hervorgerufene Veränderung

der Oberflächenzusammensetzung. Aufgrund des Massenverhältnisses ist die präferentielle Zerstäubung von Rhodium durch Argon wesentlich ausgeprägter als durch Helium. Die daraus resultierende unterschiedliche Zusammensetzung im dynamischen Gleichgewicht während dem Argon- und Heliumionenbeschuß wird aus dem Rhodiumanteil am Beginn und Ende der Heliummeßzyklen erkennbar. Die Tiefe, bei der das Maximum im Rhodiumanteil auftritt, entspricht in etwa der Dicke der ursprünglich durch anodische Oxidation hergestellten  $\text{TiO}_2$ -Schicht. Diese Abschätzung erfolgt mit der Fluenz und der Zerstäubungsausbeute von  $\text{TiO}_2$  mit  $\text{Ar}^+$  sowie einer Simulationsrechnung mit TRIDYN. An dieser Grenze ändert sich ebenfalls die Steigung im Sauerstoffanteil. Durch die Temperaturbehandlung wird offenbar eine hohe Beweglichkeit des Rhodiummetalls in der  $\text{TiO}_2$ -Matrix erreicht. Vorstellbar ist eine Diffusion des Rhodiums entlang der Korngrenzen der Trägermatrix. Das Rhodium sammelt sich an der Grenze zwischen der Oxidschicht und der Titanmetallunterlage. Aus dem Ti-Rh-Phasendiagramm ist erst ab einem Rhodiumanteil von etwa  $1/3$  eine Legierungsbildung zu erwarten [Massalski:1986]. Im oberflächennahen Bereich, in dem praktisch kein Rhodium mehr nachweisbar ist, sind die Titan- und Sauerstoffanteile in etwa konstant. Variationen in den Anteilen in diesem Bereich werden vorwiegend durch die unterschiedlichen präferentiellen Zerstäubungen durch  $\text{He}^+$  und  $\text{Ar}^+$  hervorgerufen (in dieser Darstellung nicht erkennbar). Die stark zunehmende Diffusion von Rhodium bei hohen Temperaturen ist möglicherweise die Ursache für die in der Literatur beobachtete Irreversibilität des SMSI-Zustandes, nachdem der Katalysator auf zu hohe Temperaturen gebracht wurde (siehe [Huizinga:1983a] sowie Seite 5).

Bei allen angewandten Behandlungen der Rh/ $\text{TiO}_2$ -Modellkatalysatoren wird übereinstimmend ein Anstieg des Ti/Rh-Verhältnisses ab 750 K beobachtet. Diese Übereinstimmung trotz der verschiedenen Versuchsbedingungen ist durch ein kinetisch kontrolliertes Phänomen erklärbar. Eine Größe, die die beginnende Beweglichkeit einer Spezies in der obersten Lage eines Festkörpers beschreibt, ist die Hüttig-Temperatur ( $T_H \approx 0.33 T_s$ , in K). Diese Temperatur ist, ähnlich wie die Tammann-Temperatur, eine empirische Größe, bei der die Beweglichkeit der Oberflächenbestandteile eines Festkörper so groß wird, daß Oberflächenphänomene wie Agglomeration oder Sintern möglich werden. Bei der Tammann-Temperatur ( $T_T \approx 0.5 T_s$ , in K) werden Volumen-Oberflächendifusionsprozesse möglich [Knözinger:1993]. Der Schmelzpunkt von Rutil liegt bei  $T_s = 2173$  K, damit beträgt  $T_H = 724$  K. Dies stimmt mit dem Beginn der Einkapselung überein. Wie aus den ISS-Tiefenprofilen hervorgeht, beträgt die Dicke

der Oxidschicht, die bei der Einkapselung auf dem Rhodium entsteht, etwa eine Monolage. Damit ist bei der Hüttig-Temperatur bereits genügend Material in den obersten Atomlagen beweglich, um für die Einkapselung zur Verfügung zu stehen. Beim Aluminiumoxid zeigen die Elementverhältnisse einen wesentlich schwächeren Effekt als beim Titanoxid. Jedoch ist auch hier, allerdings erst nach der 823 K-Reduktion, ein leichtes Maximum im Rhodiumanteil mit der Tiefe festzustellen. Der Schmelzpunkt von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  liegt bei  $T_s = 2327$  K und die Hüttig-Temperatur damit bei  $T_H = 775$  K. Die Beweglichkeit in den Oberflächenlagen setzt zwischen den Behandlungen bei 753 und 823 K ein, was durch die Veränderungen in den Elementverhältnissen sowie in den Tiefenprofilen nach der 823 K-Reduktion erkennbar ist.

Als Triebkraft für die Einkapselung kann die freie Oberflächenenergie der beteiligten Komponenten Titan- bzw. Aluminiumoxid und Rhodium diskutiert werden [Knözinger:1993]. Vom thermodynamischen Standpunkt, der allerdings ein System im Gleichgewicht betrachtet, ist die Spreitung einer Phase über eine zweite dann möglich, wenn die freie Grenzflächenenergie ( $\Delta F = \gamma_{ag} - \gamma_{sg} + \gamma_{as}$ ) bei diesem Vorgang kleiner wird ( $\Delta F < 0$ ). Unter der Annahme, daß der Spreitungsprozeß ohne Änderung der beteiligten Flächen abläuft, muß die Summe der freien Oberflächenenergie des Adsorbats zur Gasphase und die freie Grenzflächenenergie zwischen Adsorbat und Substrat ( $\gamma_{ag}$  und  $\gamma_{as}$ ) kleiner sein als die freie Oberflächenenergie des Substrats zur Gasphase ( $\gamma_{sg}$ , s. Gleichung 7).

$$\gamma_{ag} + \gamma_{as} < \gamma_{sg} \quad (7)$$

Freie Oberflächenenergien zwischen der Gasphase und verschiedenen Materialien sind in verschiedenen Arbeiten tabelliert. Sie sind üblicherweise in der Nähe des Schmelzpunktes ermittelt [Overbury:1975, Miedema:1978]. Für Titandioxid werden Werte von 28–38  $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ , für Aluminiumoxid von 65–93  $\mu\text{J}/\text{cm}^2$  angegeben. Freie Oberflächenenergien von Metallen liegen in etwa um eine Größenordnung darüber (Rh: 275  $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ ). Um aus Gl. 7 das Verhalten vorhersagen zu können, müßte zusätzlich die freie Grenzflächenenergie ( $\gamma_{as}$ ) bekannt sein. Dies ist jedoch praktisch niemals der Fall [Knözinger:1993]. Neben den Oberflächenenergien zur Gasphase hängt  $\gamma_{as}$  zusätzlich von Faktoren wie Gitteranpassung und chemischen Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Substrat ab. Grundsätzlich kann jedoch aufgrund der großen Unterschiede der freien Oberflächenenergien von Metallen und Oxiden davon ausgegangen werden, daß Oxide Metalle leichter benetzen als umgekehrt [Ruckenstein:1987].

Für den betrachteten Fall der Einkapselung von Rhodium auf den Modellkatalysatoren

fungiert das Rhodium als Substrat und das Titan- bzw. Aluminiumoxid als Adsorbat. Bei genügend hoher Beweglichkeit der Oxidspezies kann aufgrund der energetischen Verhältnisse davon ausgegangen werden, daß die Spreitung des Oxids über das Metall möglich ist. Damit ist das Einsetzen der Einkapselung bei etwa der gleichen Temperatur bei allen Behandlungsvarianten im Fall von Titandioxid als Träger plausibel. Für die Einkapselung ist eine ausreichende Beweglichkeit der Oxidspezies notwendig, die ab etwa einem Drittel der Schmelztemperatur (bei der Hüttig-Temperatur) gegeben ist. Bei den Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Modellkatalysatoren ist zwar im untersuchten Temperaturbereich ebenfalls nach der Hüttig-Temperatur eine ausreichende Beweglichkeit für Oberflächendiffusion erreicht. Allerdings sind die energetischen Verhältnisse nicht so deutlich wie im Fall des TiO<sub>2</sub>. Aufgrund dieser thermodynamischen und kinetischen Überlegungen lassen sich die beobachteten Unterschiede in den Elementverteilungen zwischen TiO<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Trägermaterial qualitativ verstehen.

## 6.2 Chemischer Zustand

Für die Einkapselung beim SMSI-Effekt sowie für die katalytischen Eigenschaften eines Katalysators im SMSI-Zustand werden neben den morphologischen auch chemische Veränderungen, insbesondere des Oxidmaterials, angeführt. An verschiedenen Katalysatorsystemen, insbesondere Pt/TiO<sub>2</sub>, werden nach der Hochtemperaturreduktion reduzierte Ti<sup>4+</sup>-Spezies (Ti<sup>3+</sup>, Ti<sup>2+</sup>) gefunden (z.B. [Hoflund:1988, Dwyer:1986], siehe Seite 6).

Bei den Untersuchungen mit XPS nach Normaldruckreduktionen werden in dieser Arbeit keine reduzierten Ti<sup>4+</sup>-Spezies gefunden. Madey et al. haben die Wechselwirkung verschiedener Übergangsmetalle mit der stöchiometrischen TiO<sub>2</sub> (110) Oberfläche untersucht. Dabei stellt sich heraus, daß bei der Deposition von jeweils etwa einer Monolage Hafnium, Chrom oder Eisen bei Raumtemperatur bereits Ti<sup>3+</sup> gebildet wird. Dagegen weisen sie nach der Deponierung von Kupfer und Platin bei Raumtemperatur nur Ti<sup>4+</sup> mit XPS nach [Pan:1993a, Pan:1993b, Pan:1993c, Pan:1993d, Diebold:1993a, Diebold:1993b, Zhang:1994, Pan:1992, Steinrück:1994]. Vergleicht man die Menge an nachgewiesenem Ti<sup>3+</sup> mit den Bildungsenthalpien für die Oxide (pro Sauerstoffbindung) dieser Metalle sowie für TiO<sub>2</sub>, findet man eine umso höhere Ti<sup>3+</sup>-Menge, je größer die Bildungsenthalpien der Metalloxide sind. Für die beiden am schwierigsten zu oxidierenden Metalle (Kupfer und Platin) läßt sich bei der Raumtemperaturdeposition keine Reduktion des TiO<sub>2</sub> nachweisen. Die Bildungsenthalpie

für  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  liegt mit  $-1.2$  eV pro Rh-O-Bindung zwischen den Werten für Kupfer ( $-1.8$  eV) und Platin ( $-0.4$  eV) [CRC:1993, CRC:1985]. Aus diesem Grund ist auch für Rhodium keine Bildung von  $\text{Ti}^{3+}$  bei der Raumtemperaturdeposition zu erwarten. Für das Verhalten von Rhodium bei einer Hochtemperaturreduktion läßt sich jedoch aus den Bildungsenthalpien keine Vorhersage treffen. Bei Kupfer ist auch nach dieser Behandlung keine  $\text{Ti}^{3+}$ -Spezies nachweisbar, Platin bewirkt jedoch trotz der wesentlich geringeren Bildungsenthalpie die Reduktion von  $\text{TiO}_2$  [Steinrück:1994].

In dieser Arbeit werden bei den  $\text{TiO}_2$ -getragenen Systemen unterschiedliche Beobachtungen bei den Behandlungen im Vakuum mit und ohne Wasserstoff sowie bei den Normaldruckbehandlungen mit Wasserstoff gemacht. In den Niederdruckexperimenten erfolgt ab einer Behandlungstemperatur von etwa 700 K eine Abnahme des Sauerstoffgehalts im Bereich der ersten Atomlagen. Dies ist sowohl in den ISS- als auch in den AES-Messungen erkennbar. Dieses Verhalten ist unabhängig davon, ob die Proben im Vakuum oder unter Wasserstoffdosierung ( $10^{-4}$  hPa) erhitzt werden. Der Sauerstoffverlust ist von der aufgedampften Rhodiumschicht unabhängig. Wird ein unbedampfter  $\text{TiO}_2$ -Film bei diesem Wasserstoffdruck erhitzt, ist ebenfalls ab 700 K ein Anstieg des Ti/O-Verhältnisses meßbar. Die gleichen Behandlungsbedingungen führen dagegen bei den Rh/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Modellkatalysatoren nicht zu einer charakteristischen Veränderung des Al/O-Verhältnisses.

Vergleicht man die thermodynamischen Daten für die Bildung der Trägeroxide  $\text{TiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , so findet man Gibbs'sche freie Energien von  $-888.8$  kJ/mol für  $\text{TiO}_2$  (bei Normalbedingungen) und  $-1429.1$  kJ/mol bzw.  $-1370$  kJ/mol für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (bei 700 K bzw. 850 K) [CRC:1993]. Daraus lassen sich mit  $\Delta G_f^\circ = RT \ln p_{\text{O}_2}$  die Gleichgewichtspartialdrücke von Sauerstoff über den Oxiden bei Temperaturen von 700 K und 850 K berechnen. Für beide Oxide und die verschiedenen Temperaturen ergeben sich sehr kleine Partialdrücke, die bei  $10^{-52}$  hPa und niedriger liegen. Aufgrund dieser Werte ist ein Sauerstoffverlust durch thermische Zersetzung der Oxide selbst in der UHV-Kammer fraglich. Auch für das in den Experimenten vorliegende offene System, aus dem ständig Gase durch Pumpen entfernt werden, ist ein höherer als aus den Bildungswärmen berechneter  $\text{O}_2$ -Partialdruck zu erwarten. Der Basisdruck in der Kammer liegt bei  $10^{-11}$  hPa. Mit dem Massenspektrometer läßt sich kein Signal bei den Massen 32 und 16 nachweisen. Trotzdem liegt der Sauerstoffpartialdruck sicher nicht wesentlich unter  $10^{-15}$  hPa und damit immer noch weit über den berechneten Gleichge-



wichtspartialdrücken. Die thermodynamischen Überlegungen sind nur für ein Gleichgewicht zwischen Oxid und Gasphase gültig. Für den Fall eines abgeschlossenen Systems stellen sich über den Oxidproben die berechneten Sauerstoffpartialdrücke ein.

Eine andere Möglichkeit der Reduktion ist der im Restgas vorhandene Wasserstoff. Die Proben, die nicht unter Wasserstoffangebot, sondern im Vakuum über einem Totaldruck im Bereich von  $10^{-11}$  hPa erhitzt wurden, zeigen die gleichen Reduktionserscheinungen wie die bei  $10^{-4}$  hPa Wasserstoff behandelten. Demnach müßte der Wasserstoff im Restgas für die Reduktion ausreichen. Dies ist unwahrscheinlich, da sich Modellkatalysatoren und Anataspulver selbst bei Normaldruck bei den angewandten Temperaturen nicht reduzieren lassen (s. unten). Ein möglicher Grund für den Sauerstoffverlust bei den Oxidfilmen ist das Lösen des Sauerstoffs im Trägermetall, wie es auch teilweise in der Literatur vorgeschlagen wird [Belton:1984b, Anděra:1991, Carley:1987]. Um Sauerstoffspezies vom Oxid in das Metall zu bringen, ist zuerst die Bildung von diffundierendem O oder  $O^{2-}$  notwendig. Die Schmelzpunkte von  $TiO_2$  und  $Al_2O_3$  liegen jedoch bei 2123 bzw. 2327 K, die Tammann-Temperaturen für beide Oxide damit über 1000 K. Diese Temperaturen werden in den durchgeführten Experimenten nicht erreicht, die Diffusion von Sauerstoff in das Metall ist deshalb unwahrscheinlich.

Wie bereits erwähnt, zeigen die bei Normaldruck im Präparationsofen behandelten Proben im Rahmen der XPS-Meßgenauigkeit keinerlei Veränderung im Sauerstoffgehalt. Im Vergleich mit Reduktionsversuchen von Anataspulver in verdünntem und reinem Wasserstoff zeigt sich kein Unterschied [Wöllner:1994]. TPR-Experimente (temperature programmed reduction) weisen im ersten Durchlauf (nach Oxidation der Probe in Sauerstoff bei 773 K) Peaks auf, die durch die Reduktion der aus dem Produktionsprozess stammenden Sulfatgruppen verursacht werden. In Abb. 93 sind die TPR-Spektren für dieses Experiment abgebildet. Nach Reoxidation und erneuter Reduktion unter den gleichen Bedingungen zeigen sich keine Peaks im Wasserstoffverbrauch mehr. Die ursprünglich weißen Proben haben nach den Reduktionen eine schmutzigglaue Farbe angenommen. Der kontinuierlich zunehmende Wasserstoffverbrauch ist ein Artefakt, das auch bei leerem Reaktor auftritt. ESR-Untersuchungen an reduzierten Anataspulvern zeigen kein  $Ti^{3+}$ -Signal. Wie in Abschnitt 6.4 (Seite 177) erwähnt, sind jedoch freie Elektronen nachweisbar.

Als Interpretation der unterschiedlichen Ergebnisse von Vakuum- und Normaldruckbehandlungen bleibt im wesentlichen nur die thermodynamische Betrachtung des Zersetzungs-



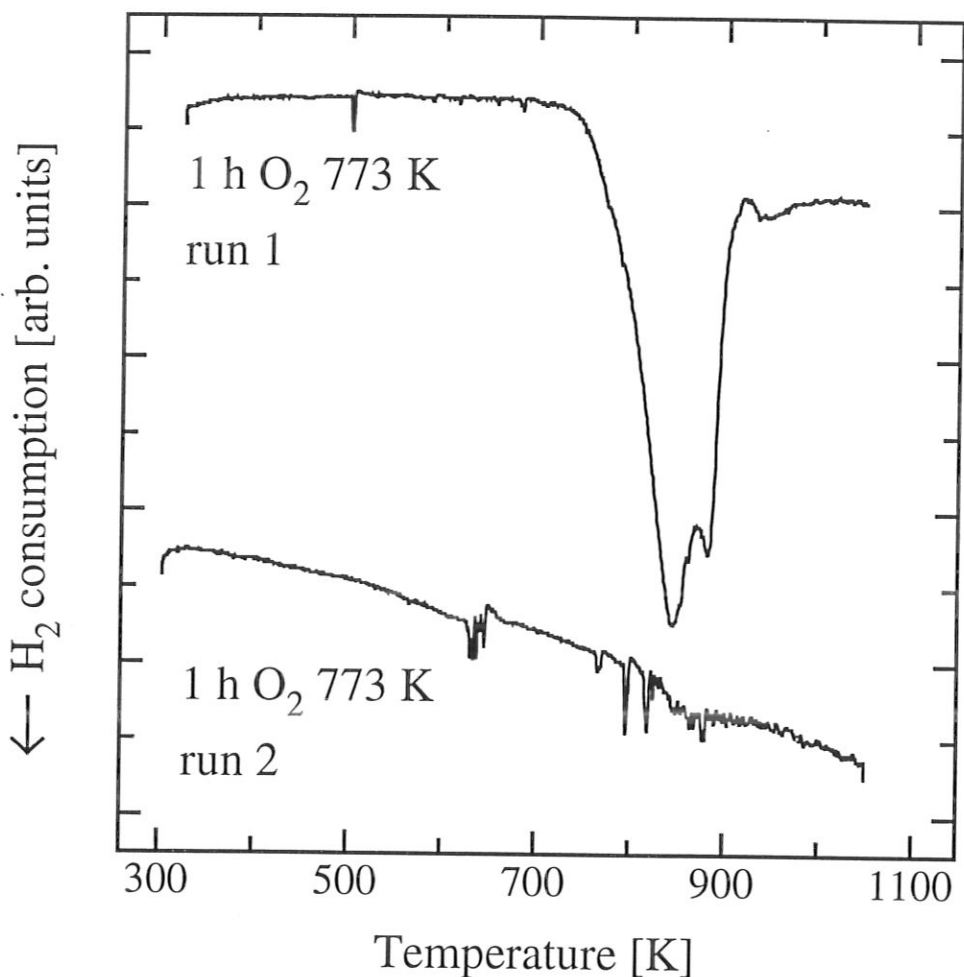


Abbildung 93: TPR-Spektren von Anataspulver, aufgenommen jeweils nach einer Stunde Oxidation in Sauerstoff. Nach dem ersten Durchlauf treten zwei Peaks aufgrund der Reduktion von Sulfatverunreinigungen auf, die aus dem Herstellungsprozeß stammen. Nach Reoxidation zeigt die Probe keine ausgeprägten Peaks im Wasserstoffverbrauch mehr. Die kontinuierliche Zunahme des Wasserstoffverbrauchs ist ein Artefakt und tritt auch bei leerem Reaktor auf [Wöllner:1994].

gleichgewichts über dem Oxid übrig. Trotz der sehr kleinen Partialdrücke von Sauerstoff bei den angewandten Temperaturen ist der Umstand entscheidend, daß bei den Vakuumbehandlungen kein Gleichgewicht vorliegt. Bei den Normaldruckbehandlungen ist es unwahrscheinlich, daß trotz der Reinigung der Behandlungsgase der Sauerstoffpartialdruck unter den Gleichgewichtsdrücken liegt. Da der Gesamtdruck um viele Größenordnungen über dem bei den UHV-Behandlungen liegt, ist Sauerstoff als Verunreinigung sicherlich im Behandlungsgas in einer höheren als den Gleichgewichtspartialdrücken entsprechenden Menge vorhanden. Bei den Normaldruckbehandlungen erfolgt deshalb keine Zersetzung des Oxids. Bei den Vakuumbehandlungen liegt ein offenes System vor, sodaß möglicherweise doch eine fortgesetzte

Zersetzung des Titanoxids erfolgt, die zum Sauerstoffverlust der Titanoxidfilme führt. Der Vergleich der Vakuum- mit den Normaldruckbehandlungen zeigt jedoch, daß der Sauerstoffverlust nicht entscheidend für die bei 750 K einsetzende Einkapselung der Rhodiumkomponente bei Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysatoren ist.

### 6.3 Rolle des Wasserstoffs

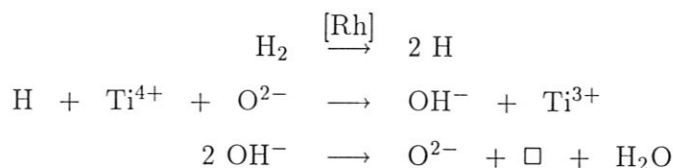
In der Literatur gibt es verschiedene Hinweise, daß ähnliche Probenveränderungen wie nach Reduktionen in Wasserstoff auch beim Heizen im Vakuum auftreten (z.B. [Sadeghi:1984a-b], Seite 6, [Anděra:1991], Seite 7). Wie bereits bei den Fragen der Einkapselung gibt es auch hier keine systematischen Studien zur Temperaturabhängigkeit.

Bei den hier untersuchten Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysatoren wird bei den Niederdruckbehandlungen sowohl mit als auch ohne Wasserstoff eine Einkapselung des Rhodiums durch Titanoxid beobachtet. Dabei zeigen die ISS-Tiefenprofile jedoch einen unterschiedlich stark ausgeprägten Effekt. Noch schwächer ausgeprägt als bei den Rh/TiO<sub>2</sub>-Behandlungen im Vakuum sind die Veränderungen, die an den Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Modellkatalysatoren nach Hochtemperaturreduktion beobachtet werden. Bei den Normaldruckexperimenten können an den Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysatoren keine reduzierten Ti<sup>4+</sup>-Ionen mit XPS nachgewiesen werden. Wie oben diskutiert, reicht die Beweglichkeit der TiO<sub>2</sub>-Oberflächenspezies bei den beobachteten Temperaturen möglicherweise alleine aus, um als Ursache für die beobachtete Einkapselung zu wirken. Da die Normaldruckreduktionen in einer Präparationszelle durchgeführt werden, ist eine mögliche intermediäre Bildung von Ti<sup>3+</sup>-Spezies während der Behandlungen nicht beobachtbar. Im Falle des Titanoxids ist jedoch auch bei reduzierten Oxidspezies fraglich, ob diese bei der gleichen Temperatur eine höhere Beweglichkeit als das TiO<sub>2</sub> aufweisen. Der Schmelzpunkt von Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> liegt mit 2403 K noch über dem von TiO<sub>2</sub> (Rutil: 2123 K). Deshalb ist für diesen Fall keine Erhöhung der Beweglichkeit bei der Reduktion zu erwarten. Da für die freien Oberflächenenergien reduzierter Titanoxidphasen keine Daten vorliegen, kann der energetische Aspekt nicht diskutiert werden.

Für Titandioxid als Träger ist ein Modell vorstellbar, bei dem intermediär an der Oberfläche gebildetes Ti<sup>3+</sup> durch Gittersauerstoff reoxidiert wird. Der Prozeß beruht auf der Selbstdiffusion von Sauerstoff im TiO<sub>2</sub>-Gitter. In verschiedenen Arbeiten wird berichtet, daß

Sauerstoff eine hohe Beweglichkeit in Rutil und den leicht unterstöchiometrischen Magnéli-Phasen (Zusammensetzung  $Ti_nO_{2n-1}$ ) aufweist [Reece:1991, Bagshaw:1976, Haul:1965]. In Arbeiten an Pt- und Rh/TiO<sub>2</sub>-Katalysatoren wurde Ti<sup>3+</sup> mit Hilfe von ESR nachgewiesen [Vishwanathan:1993, Huizinga:1981, Conesa:1982]. Allerdings wurde insbesondere an Rh/TiO<sub>2</sub>-Systemen (außer an zerstäubten oder durch Zerstäubung hergestellten Proben) kein Ti<sup>3+</sup> mit Hilfe von oberflächenempfindlichen Methoden festgestellt. Als Interpretation dieser verschiedenen Resultate ist es denkbar, daß während der Wasserstoffbehandlung auf dem Rhodium adsorbierter molekularer Wasserstoff dissoziiert und durch einen „spillover-Prozeß“ vom Metall auf den Träger übertragen wird. Der atomare Wasserstoff führt dort zur Bildung von OH-Gruppen und zur Reduktion von Ti<sup>4+</sup> zu Ti<sup>3+</sup>. Zwei so gebildete OH-Gruppen können ein Wassermolekül sowie eine Leerstelle im Anionengitter und wieder ein Gittersauerstoff-Anion bilden.

Spillover und Reduktion:



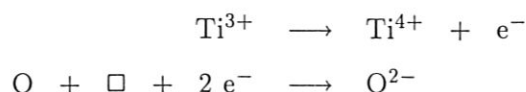
Dieser Defektplatz, hervorgerufen durch die Reduktion des Trägeroxids durch einen spillover-Wasserstoff, kann durch ein Sauerstoffatom aus dem Volumen des Oxids wieder besetzt werden. Dies ist durch die Selbstdiffusion von Sauerstoff im Titandioxid möglich. Dabei werden im Volumen des Oxids aus einem Gittersauerstoff-Anion ein atomarer Sauerstoff sowie zwei Elektronen gebildet.

Selbstdiffusion im Volumen:



Das Sauerstoffatom ist im Oxidgitter beweglich und diffundiert an die Oberfläche, wo es einen Defektplatz besetzt und die beiden reduzierten Ti<sup>3+</sup>, die bei der Wasserbildung entstanden sind, wieder zu Ti<sup>4+</sup> oxidiert.

Wiederherstellung der stöchiometrischen Oberfläche:



Die beiden Elektronen, die bei der Freisetzung des Sauerstoffatoms entstanden sind, können  $\text{Ti}^{4+}$  im Gitter reduzieren oder als freie Elektronen (Farbzentren!) unbesetzte Anionengitterplätze belegen. Auf diese Weise werden die an der Oberfläche durch Wasserstoffspillover und Reduktion intermediär entstandenen  $\text{Ti}^{3+}$  durch die hohe Sauerstoffbeweglichkeit in das Volumen des Oxids transportiert. Dort sind sie mit oberflächenempfindlichen Methoden nicht mehr nachweisbar, jedoch für Volumenmethoden wie ESR zugänglich. Da jedoch, wie in dieser Arbeit mit ISS-Tiefenprofilen nachgewiesen, die Dicke der auf dem Rhodium nach der Einkapselung vorhandenen Oxidschicht im Bereich einer Monolage liegt, ist ein Diffusionsprozeß innerhalb dieser Schicht und in das Oxidvolumen nicht zu erwarten. Da in den XPS-Messungen kein  $\text{Ti}^{3+}$  nachgewiesen wird, ist auch die intermediäre Bildung dieser Spezies, die in den dünnen Filmen gefangen sein sollte, unwahrscheinlich. Für die bei niedrigen Drücken behandelten Proben, bei denen sich der Unterschied in den Behandlungen mit und ohne Wasserstoff zeigt, kann aufgrund der fehlenden Nachweismöglichkeit für  $\text{Ti}^{3+}$  keine Aussage getroffen werden.

Im Hauptgruppenoxid  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist das Metallkation nicht auf die gleiche Weise wie im  $\text{TiO}_2$  reduzierbar. Deshalb beschränkt sich im Fall der  $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Modellkatalysatoren der Einkapselungsmechanismus auf eine reine Diffusion von Trägermaterial an der Oberfläche. Dies erklärt, warum in diesem Fall ein nur sehr schwacher Einkapselungseffekt in den ISS-Tiefenprofilen meßbar ist.

## 6.4 Blaufärbung

In der Literatur zu SMSI-Effekten an titanoxidgetragenen Systemen wird häufig von einer bläulichen Verfärbung der Proben nach Hochtemperaturreduktionen berichtet [Henrich:1976, Burch:1981, Chien:1982]. In  $\text{Pt}/\text{TiO}_2$ -Systemen ist die Blaufärbung, die in Abwesenheit von Platin nicht auftritt, durch Behandlung in Sauerstoff reversibel [Briggs:1980]. Aus dieser Blaufärbung wird häufig auf die Anwesenheit von  $\text{Ti}^{3+}$  geschlossen, obwohl kein weiterer direkter Nachweis dafür erbracht wird. Vermutlich wird aus der tiefblauen Farbe von  $\text{Ti}_2\text{O}_3$

sowie verschiedener anderer Ti(III)-Verbindungen auf das Vorhandensein von  $Ti^{3+}$  in den bläulich verfärbten Proben geschlossen [Holleman:1985].

Die hier untersuchten dünnen Filme von Titandioxid auf Titanmetall zeigen, je nach Vorbehandlung, eine gelbe oder bläuliche Farbe. Die nach der Trocknung calcinierten Proben sind bläulich, die lediglich getrockneten Proben behalten die gelbe Farbe, die nach der anodischen Oxidation vorherrscht. Bei den thermischen Behandlungen, sowohl im Vakuum als auch unter Normaldruck in verdünntem und reinem Wasserstoff, ist ebenfalls ab etwa 700 K eine Blaufärbung der anfänglich gelben Oxidfilme zu beobachten. Untersuchungen mit XPS weisen nach, daß in allen Fällen ausschließlich  $Ti^{4+}$  im Erfassungs- und Empfindlichkeitsbereich dieser Methode vorliegen. Bei den Oxidfilmen kann  $Ti^{3+}$  in den ersten Atomlagen als Grund für die Blaufärbung ausgeschlossen werden. Vergleicht man die Ergebnisse der Röntgenbeugung sowie der Laser-Ramanspektroskopie an gelben und blauen  $TiO_2$ -Filmen, läßt sich nur bei den calcinierten Filmen eine kristalline Struktur (Anatas) nachweisen. Neben der Änderung der Oxidstruktur von amorph nach Anatas beobachtet man mit Kernreaktionsanalyse eine Zunahme der Dicke des Oxidfilms bei der Calcinierung. Durch die Temperaturbehandlung an Luft nimmt die Schichtdicke weiter zu. Der Vergleich mit den nichtoxidierten Proben zeigt, daß die unterschiedliche Rhodiumbeladung keinen wesentlichen Einfluß auf die mit NRA gemessene Sauerstoffmenge und damit auf die berechnete Oxiddicke hat. Die Proben, die nach dem Polieren nicht anodisch oxidiert wurden und nur das natürliche Oxid durch Luftoxidation tragen, weisen keine Färbung auf.

Durch das Calcinieren der Proben sind zwei unterschiedliche Veränderungen der Titandioxidfilme festzustellen. Die Veränderung der Oxidstruktur von amorph zur Anatas-Modifikation ist als Ursache für die Färbung auszuschließen. Die bekannten Titandioxidmodifikationen Rutil, Anatas und Brookit sind weiß. Die Oxidationsstufe der Ti-Ionen im Oxidfilm zeigt, zumindest für die Nachweismöglichkeiten mit XPS, keine Unterschiede bei den verschieden gefärbten Filmen. Eine Reduktion ist demnach ebenfalls als Ursache auszuschließen.

Die unterschiedliche Schichtdicke der Filme, wie sie aus den NRA-Messungen hervorgeht, muß ebenfalls als mögliche Ursache für die unterschiedliche Färbung der Filme diskutiert werden. Bereits seit vielen Jahren ist es üblich, die Dicke dünner Oxidfilme über ihre Interferenzfarben zu bestimmen. Besonders gut bekannt sind die kräftigen Färbungen an  $Ta_2O_5$ -Filmen

[Young:1957, Pringle:1972]. Die Veränderung der Farbe durch die thermischen Behandlungen bei den untersuchten  $\text{TiO}_2$ -Filmen ist auch in den hier untersuchten Fällen als eine Folge der Schichtdicke zu betrachten. Durch die erhöhten Temperaturen ist eine Beweglichkeit der Sauerstoffionen und somit eine Veränderung der Verteilung in den nur oberflächlich oxidierten Blechen möglich. Die Proben, bei denen Meßzyklen bis über 820 K durchgeführt wurden, weisen keine Färbung mehr auf, sondern zeigen eine metallische Oberfläche. Diese ist ebenfalls unabhängig von Vakuum- oder Normaldruckbehandlung und damit von der unterschiedlichen Stöchiometrie der Filme am Ende der Versuchsreihen. Da auch nach den verschiedenen Behandlungen keine  $\text{Ti}^{3+}$ -Ionen oder weitere reduzierte Titanspezies nachgewiesen werden können, scheiden diese als Grund für die Färbung ebenfalls aus.

Die tatsächliche Ursache für die Blaufärbung von Titandioxid, das einer reduzierenden Behandlung ausgesetzt war, deutet sich in ESR-Experimenten an Anataspulver an. Anataspulver verändert nach Behandlung in verdünntem Wasserstoff ebenfalls seine Farbe und erscheint graublau. In ESR-Untersuchungen dieser gefärbten Proben ist kein Signal von  $\text{Ti}^{3+}$  nachweisbar. Im Gegensatz zu der unreduzierten Probe zeigt sich jedoch im ESR ein Signal von freien Elektronen [Wöllner:1994]. Diese fungieren als Farbzentren auf Sauerstoffgitterplätzen und bewirken die Veränderung in der Probenfarbe. Diese Interpretation ist auch auf die  $\text{TiO}_2$ -Filme nach den verschiedenen Behandlungen im Vakuum übertragbar. Die bei den niedrigen Drücken behandelten Filme zeigen eine Veränderung der Oxidstöchiometrie durch Sauerstoffverlust. Bei der Desorption von  $\text{O}_2$  ist es vorstellbar, daß an den Sauerstoffplätzen im Gitter freie Elektronen zurückbleiben und für die blaue Farbe der vakuumbehandelten Oxidfilme verantwortlich sind.

## 7 Zusammenfassung

Bei Trägerkatalysatoren, die aus einem Gruppe 8-Edelmetall auf einem reduzierbaren Übergangsmetalloxid bestehen, lassen sich Phänomene beobachten, die auf eine starke Wechselwirkung zwischen Metall und Trägeroxid schließen lassen. Dieser SMSI-Effekt (strong metal-support interaction) hat Einfluß auf die Chemisorptionseigenschaften für Wasserstoff und Kohlenmonoxid sowie auf die katalytische Aktivität und Selektivität solcher Systeme. Als Ursache werden in der Literatur sowohl elektronische Effekte, also chemische Veränderungen im Oxidationszustand der Metall- und/oder Trägerkomponente, als auch rein geometrische Ursachen (Einkapselung des Metalls durch das Trägeroxid), diskutiert. Dabei sind bei unterschiedlichen Stoffsystemen durchaus beide Gründe in verschiedener Gewichtung denkbar.

In dieser Arbeit wurden die Stoffsysteme Rhodium auf Titandioxid sowie zum Vergleich Rhodium auf Aluminiumoxid als Vertreter eines Gruppe 8-Metalls auf jeweils einem reduzierbaren und einem nicht reduzierbaren Oxidträger untersucht. Dazu waren geeignete Modellkatalysatoren zu präparieren. Ziel der Arbeit war es, mit oberflächenphysikalischen Methoden die bei dem Übergang eines Katalysators vom Normal- in den SMSI-Zustand auftretenden Veränderungen zu untersuchen. Im Einzelnen wurde die geometrische Einkapselung, also die Bedeckung der Metallkomponente durch Trägeroxid, die Dicke dieser gebildeten Schicht, deren chemische Natur sowie deren Verhalten bei nachfolgenden oxidativen Behandlungen untersucht. Durch Variation der Behandlungstemperatur und der Reaktionsbedingungen wurden Vorstellungen über den Mechanismus beim Übergang vom Normal- in den SMSI-Zustand gewonnen.

Da die Einkapselung durch Trägeroxid im Bereich einer Monolage erwartet wurde, war eine absolut oberflächenempfindliche Methode wie die Streuung niederenergetischer Ionen (ISS, ion scattering spectroscopy) notwendig. Durch den dabei zur Analyse benutzten Ionenstrahl kann die Oberfläche der Proben langsam durch Zerstäubung abgetragen und somit durch fortgesetzte Analyse der exponierten Schichten eine Tiefenanalyse im Bereich der ersten Atomlagen durchgeführt werden. Informationen über den chemischen Zustand der Elemente in den ersten Atomlagen wurden mit Hilfe der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS, X-ray photoelectron spectroscopy) gewonnen. Diese beiden Methoden werden ergänzt durch Augerelektronenspektroskopie (AES), mit der ebenfalls die Zusammensetzung der er-



sten Atomlagen bestimmt wird, sowie durch thermische Desorptionsspektroskopie (TDS), die Informationen über die Chemisorptionsfähigkeit der Proben liefert. Die Eigenschaften der Modellkatalysatoren wurden mit unterschiedlichen Methoden (mikroskopische Untersuchungen, Röntgenbeugung, Laser-Ramanspektroskopie, Kernreaktionsanalyse, Rutherford-Rückstreuung) zusätzlich charakterisiert.

Zur Anwendung der oberflächenphysikalischen Methoden ist es vorteilhaft oder unerlässlich, daß die untersuchten Systeme zumindest eine geringe elektrische Leitfähigkeit aufweisen, um Aufladungsphänomene zu vermeiden. Aus diesem Grund wurden Modellkatalysatoren hergestellt, die aus einem wenige hundert Ångström dicken Oxidfilm auf einer hochreinen, polierten Metallfolie sowie einem darauf aufgedampften Rhodiumfilm im Bereich einer Monolage bestehen. Diese Proben weisen eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit auf. Darüber hinaus sind die Herstellungsbedingungen sehr gut kontrollierbar und der Probenzustand gut definiert. Die relativ glatte Probenoberfläche erweist sich bei den meisten angewandten Methoden als vorteilhaft. Trotzdem sind diese Modellkatalysatoren realen Katalysatoren, die aus hochdisperssem Metall auf einem Oxidpulver oder einer Oxidkeramik bestehen, vergleichbar. Durch die Oxidation der Metallfolien wird eine Rauigkeit erzeugt, die der des Katalysatorträgers ähnlich ist. Die Herstellungsbedingungen sind so wählbar, daß eine bestimmte Kristallmodifikation erzeugt wird. Das aufgedampfte Rhodiummetall ist hochdispers verteilt. Bei den Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Modellkatalysatoren liegt die Clustergröße unter 30 Å. Im Rahmen der Auflösungsgrenzen des Kraftmikroskops von etwa 15 Å (in der Höhe) und etwa 100 Å (lateral) konnten bei den Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysatoren Oxidstrukturen nachgewiesen werden. Rhodiumcluster waren nicht sichtbar und müssen Dimensionen unterhalb dieser Grenzen aufweisen. Bei den TiO<sub>2</sub>-Filmen wurden, je nach Herstellungsbedingungen, amorphe Filme oder Anatasfilme produziert. Die Schichtdicken für Oxid und Metall wurden mit Kernreaktionsanalyse und Rutherford-Rückstreuung bestimmt und entsprachen etwa den nominellen Werten aus dem Herstellungsprozeß. Die Dicke des aufgebracht Rhodiums lag im Bereich einer Monolage, wie sich aus dem Tiefenverlauf der ISS-Intensitäten ableiten läßt.

Um den SMSI-Zustand der Modellkatalysatoren herzustellen, wurden Behandlungen bei verschiedenen Temperaturen im Vakuum ohne Wasserstoff sowie mit einem Wasserstoffdruck von 10<sup>-4</sup> hPa durchgeführt. Darüber hinaus wurden an Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysatoren Reoxidationsexperimente mit einem Sauerstoffdruck in der gleichen Größenordnung unternom-

men. Die so behandelten Systeme wurden mit ISS, AES und TDS untersucht, um die Tiefenverteilung der Elemente in den ersten Atomlagen sowie die Chemisorptionsfähigkeit zu bestimmen. An Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysatoren wurden darüber hinaus Reduktionen in einem Präparationsofen bei Normaldruck mit verdünntem und reinem Wasserstoff bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Die so behandelten Proben wurden ohne Luftkontakt in die Vakuumanlage transferiert und mit XPS bezüglich des Oxidationszustandes der Elemente an der Oberfläche sowie bezüglich des Mengenverhältnisses dieser Elemente untersucht.

Die bei niedrigen Drücken behandelten Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysatoren zeigten ab einer Temperatur von 700 K eine Abnahme des Sauerstoffgehalts in den ersten Atomlagen. Ab 750 K setzt eine Einkapselung des an der Oberfläche befindlichen Rhodiums durch Titanoxid ein. Dadurch nimmt das Ti/Rh-Verhältnis sowohl in der ersten Atomlage (gemessen mit ISS) als auch gemittelt über die ersten Atomlagen (gemessen mit AES) zu. Bis zu einer Reduktionstemperatur von über 820 K bleibt die Rhodiummonolage erhalten. Danach setzt eine Diffusion des Rhodiums in das Volumen des Oxidfilms ein. Dieses Verhalten wird sowohl bei den Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysatoren, die unter Wasserstoffangebot behandelt wurden, als auch bei den Proben, die nur unter Vakuum erhitzt wurden, beobachtet. Das Ausmaß der Einkapselung wird allerdings durch die Wasserstoffbehandlung verstärkt: die Abgrenzung zwischen dem Rhodium und der darauf gebildeten Monolage an Titanoxid erscheint bei diesen Proben deutlicher ausgeprägt. Reoxidationsexperimente an Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysatoren haben gezeigt, daß die Einkapselung der Rhodiumschicht durch eine Sauerstoffbehandlung nicht umkehrbar ist. Bei den Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Modellkatalysatoren, die der Behandlung unter Wasserstoffangebot unterworfen wurden, ist ebenfalls eine leichte Veränderung in den Elementverteilungen der ersten Atomlagen nachweisbar. Allerdings ist keine Einkapselung zu beobachten, sondern lediglich eine Abnahme des Rhodiumanteils in der ersten Atomlage meßbar.

Die Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysatoren, die bei Normaldruck behandelt und mit XPS untersucht wurden, zeigen ebenfalls ab 750 K eine Zunahme des Ti/Rh-Verhältnisses. Daraus kann durch Vergleich mit den Elementverhältnissen der AES-Messungen nach den Niederdruckbehandlungen auf eine Einkapselung geschlossen werden. Im Gegensatz zu den Versuchen im Vakuum zeigen die bei Normaldruck reduzierten Proben keine Veränderung des Titan/Sauerstoffverhältnisses über den gesamten untersuchten Temperaturbereich bis 823 K.

Die Analyse des Oxidationszustandes von Titan und Rhodium mit Hilfe der Photoelektronenbindungsenergien zeigt lediglich beim Rhodium Veränderungen, die auf eine Reduktion dieses Elements schließen lassen. Dabei wird das gesamte vorhandene Rhodium bereits bei der mildesten angewandten Reduktion in verdünntem Wasserstoff bei 603 K reduziert. Danach bleibt das Rhodium im metallischen Zustand. In den Signalen des Titans ist nach allen durchgeführten Behandlungen ausschließlich  $\text{Ti}^{4+}$ , als Bestandteil des  $\text{TiO}_2$ , nachweisbar. Anhand vergleichender Messungen an einem Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysator nach Argonionenbeschuß, bei dem  $\text{Ti}^{3+}$ -Zentren erzeugt wurden, läßt sich eine Nachweisgrenze von  $2.9 \cdot 10^{13}$   $\text{Ti}^{3+}$  pro  $\text{cm}^2$ , oder 4.4 % der Titanatome in der ersten Atomlage, abschätzen. Aus diesen Ergebnissen muß gefolgert werden, daß sich (im Rahmen der Empfindlichkeit der Methode) auch im SMSI-Zustand an der Oberfläche der Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysatoren kein  $\text{Ti}^{3+}$  befindet.

Eine Korrelation der Ergebnisse mit den Hüttig-Temperaturen der beiden Oxide zeigt, daß die Diffusion von Oxidspezies an der Oberfläche bereits für einen Einkapselungseffekt (wie schwach erkennbar bei  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und deutlich sichtbar bei  $\text{TiO}_2$  ohne Wasserstoff) verantwortlich ist. Darüber hinaus erscheinen die Verhältnisse der freien Oberflächenenergien günstig für die Spreitung der Oxid- über die Metallphase. Allerdings ist dabei sicher auch die Grenzflächenenergie von Bedeutung, deren Größe aber nicht bekannt ist. Die Ausbildung einer deutlichen Oxidschicht auf den Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysatoren unter Wasserstoffbehandlung hingegen ist durch eine Reduktion von Oxidspezies, die möglicherweise eine höhere Beweglichkeit als  $\text{TiO}_2$  aufweist, während des Einkapselungsprozesses erklärbar. Allerdings muß die Diffusion innerhalb des Oxidfilms hoch genug sein, damit noch während der Temperaturbehandlung die reduzierte Spezies in das Volumen, bzw. Sauerstoff aus dem Volumen zu den Defekten an der Oberfläche, diffundieren kann. Der Sauerstoffverlust, der bei den Rh/TiO<sub>2</sub>-Modellkatalysatoren bei den Niederdruckbehandlungen beobachtet wird, ist möglicherweise auf die thermische Zersetzung des  $\text{TiO}_2$  bei erhöhten Temperaturen zurückzuführen. Trotz der sehr niedrigen Werte des Sauerstoffpartialdrucks scheint das offene System der Vakuumanlage für einen merklichen Sauerstoffverlust zu sorgen.

In dieser Arbeit wurde mit der Streuung niederenergetischer Ionen und der langsamen Zerstäubung der obersten Atomlagen die Einkapselung von Rhodium auf Titandioxidfilmen durch eine Titanoxidspezies nach Hochtemperaturbehandlungen bei niedrigen Drücken nachgewiesen. Die Dicke der Schicht liegt in der Größenordnung einer Monolage. Im Rahmen der

Nachweisgrenzen war an den Katalysatoren im SMSI-Zustand nach Hochtemperaturreduktionen bei Normaldruck lediglich  $Ti^{4+}$  als Titanspezies nachweisbar. Damit ist gezeigt, daß die einkapselnde Oxidschicht nicht notwendig aus reduzierter Trägerspezies besteht. Die Einkapselung der Metallspezies tritt sowohl mit als auch ohne Wasserstoff auf. Für die Herstellung des SMSI-Zustands ist keine Reduktion des Trägeroxids notwendig, wie bisher in der Literatur angenommen. Die Einkapselung der Metallkomponente setzt ein, wenn eine ausreichende Beweglichkeit der Oxidspezies an der Katalysatoroberfläche vorhanden ist. Triebkraft für den Einkapselungsprozeß ist die Differenz der freien Oberflächenenergien von Metall und Trägeroxid. Eine Umkehrung der geometrischen Einkapselung durch oxidative Behandlung ist nicht nachweisbar und im Rahmen dieser Erklärung auch nicht zu erwarten.

Die gewonnenen Erkenntnisse belegen, daß die Einkapselung von Metall durch Trägeroxid bei der Herstellung des SMSI-Zustands nicht notwendig mit einer chemischen Veränderung des Trägerkatalysators einhergeht. Die Stöchiometrie der Oberfläche hängt wesentlich von den Reaktionsbedingungen und nicht vom Einkapselungsprozeß ab.

## 8 Literatur

- A. Aladjem, *Anodic Oxidation of Titanium and its Alloys*, Israel Atomic Energy Commission, LS-254 (1972).
- G. Amsel, D. Samuel, *Anal. Chem.* 39 (1967) 1689.
- V. Anděra, *Appl. Surface Sci.* 51 (1991) 1.
- A.N. Bagshaw, B.G. Hyde, *J. Phys. Chem. Solids* 37 (1976) 835.
- R.T.K. Baker, E.B. Prestridge, R.L. Garten, *J. Catal.* 56 (1979a) 390.
- R.T.K. Baker, E.B. Prestridge, R.L. Garten, *J. Catal.* 59 (1979b) 293.
- U. Balachandran, N.G. Eror, *J. Solid State Chem.* 42 (1982) 276.
- Die AFM- und STM-Messungen wurden von G. Beitel, Universität Ulm, Abt. Oberflächenchemie und Katalyse, durchgeführt.
- D.N. Belton, Y.-M. Sun, J.M. White, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984a) 3059.
- D.N. Belton, Y.-M. Sun, J.M. White, *J. Phys. Chem.* 88 (1984b) 1690.
- D.N. Belton, Y.-M. Sun, J.M. White, *J. Phys. Chem.* 88 (1984c) 5172.
- D.N. Belton, Y.-M. Sun, J.M. White, *J. Catal.* 102 (1986) 338.
- E. Bertel, R. Stockbauer, T.E. Madey, *Surface Sci.* 141 (1984) 355.
- J.P. Biersack, W. Eckstein, *Appl. Phys.* 34 (1984) 73.
- D. Briggs J. Dewing A.G. Burden R.B. Moyes, P.B. Wells, *J. Catal.* 65 (1980) 31.
- D. Briggs and M.P. Seah, *Practical Surface Analysis, Vol. 1, Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Wiley, Chichester (1990).
- M. Boudart, G. Djega-Mariadassou, *Kinetics of Heterogeneous Catalytic Reactions*, Princeton University Press, Princeton, New Jersey (1984).

- R. Burch, A.R. Flambart, J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1981) 965.
- J.A. Cairns, J.E.E. Baglin, G.J. Clark and J.F. Ziegler, J. Catal. 83 (1983) 301.
- A.F. Carley, P.R. Chalker, J.C. Riviere, M.W. Roberts, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 83 (1987) 351.
- D.G. Castner, B.A. Sexton, G.A. Somorjai, Surface Sci. 71 (1978) 519.
- B.-H. Chen, J.M. White, J. Phys. Chem. 87 (1983) 1327.
- J.G. Chen, M.L. Colaianni, P.J. Chen, J.T. Yates, Jr., G.B. Fisher, J. Phys. Chem. 94 (1990) 5059.
- S.-H. Chien, B.N. Shelimov, D.E. Resasco, E.H. Lee, G.L. Haller, J. Catal. 77 (1982) 301.
- W.-K. Chu, J.W. Mayer, M.-A. Nicolet, *Backscattering Spectrometry*, Academic Press (1978).
- D.L. Cocke, E.D. Johnson, R.P. Merrill, Catal. Rev.-Sci. Eng. 26 (1984) 163.
- J.C. Conesa, J. Soria, J. Phys. Chem. 86 (1982) 1392.
- J.P. Contour, G. Mouvier, M. Hoogewys, C. Leclere, J. Catal. 48 (1977) 217.
- F. Cover, M. Musselin, Thin Solid Films 2 (1968) 211.
- CRC Handbook of Chemistry and Physics, 66. Auflage, Ed. R.C. Weast, CRC Press, Boca Raton (1985).
- CRC Handbook of Chemistry and Physics, 74. Auflage, Ed. D.R. Lide, CRC Press, Boca Raton (1993).
- P. Csokan, Adv. Corros. Sci. Technol. (USA), 7 (1980) 239.
- F.M. Dautzenberg, H.B.M. Wolters, J. Catal. 51 (1978) 26.
- J.A. Davies, in: *Fundamental Aspects of Heterogeneous Catalysis Studied by Particle Beams*, Eds. H.H. Brongersma, R.A. van Santen, Plenum Press, New York (1991).

- L.E. Davis, N.C. MacDonald, P.W. Palmberg, G.E. Riach and R.E. Weber, *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*, 2nd ed. Perkin-Elmer Corp., Eden Prairie (1978)
- G. Debras, G. Deconninck, J. Radioanal. Chem. 38 (1977) 193.
- S.J. DeCanio, F.B. Miller, J.B. Michel, C. Dybowski, J. Phys. Chem. 87 (1983) 4619.
- G.J. Den Otter and F.M. Dautzenberg, J. Catal. 53 (1978) 116.
- J.G. Dickinson, L. Katz, R. Ward, J. Am. Chem. Soc. 83 (1961) 3026.
- U. Diebold, J.-M. Pan, T.E. Madey, Surface Sci. 287/288 (1993a) 896.
- U. Diebold, J.-M. Pan, T.E. Madey, Phys. Rev. B 47 (1993b) 3868.
- L.H. Dubois, P.K. Hansma, G.A. Somorjai, Appl. Surface Sci. 6 (1980) 173.
- D.J. Dwyer, S.D. Cameron, J. Gland, Surface Sci. 159 (1985) 430.
- D.J. Dwyer, J.L. Robbins, S.D. Cameron, N. Dudash, J. Hardenbergh, ACS Symp. Ser. No. 298 (1986) 21.
- P.J. Feibelman, M.L. Knotek, Phys. Rev. B 18 (1978) 6531.
- Die Messungen wurden von H. Göbel, Laboratorium für röntgenographische Materialcharakterisierung, München, durchgeführt.
- H.E. Göbel, Adv. X-Ray Analysis 25 (1983) 315.
- W. Göpel, J.A. Anderson, D. Frankel, J. Jaehnig, K. Phillips, J.A. Schäfer, G. Rucker, Surface Sci. 139 (1984) 333.
- W. Eckstein, Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Garching, IPP-Report 9/43 (1983).
- W. Eckstein, *Computer Simulation of Ion-Solid Interactions*, Springer Series in Materials Science, Vol. 10, Springer, Berlin (1991).
- W. Eckstein, C. García-Rosales, J. Roth, W. Ottenberger, Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Garching, IPP-Report 9/82 (1993).



G. Ertl, J. Küppers, *Low Energy Electron and Surface Chemistry*, Verlag Chemie, Weinheim (1985).

Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Titan, 8. Aufl., Weinheim (1951).

G.L. Haller, D.E. Resasco, *Adv. Catal.* 36, (1989) 173.

R. Haul, G. Dümbgen, *J. Phys. Chem. Solids* 26 (1965) 1.

V.E. Henrich, G. Dresselhaus, H.J. Zeiger, *Phys. Rev. Lett.* 36 (1976) 1335.

W. Herrmann, *Wiss. Veröff. Siemens-Werkst. Sonderh.* 199 (1940) 88.

D. Hönicke, *Appl. Catalysis* 5 (1983) 179.

G.B. Hoflund, A.L. Grogan, D.A. Asbury, *Surf. Interface Anal.* 9 (1986) 258.

G.B. Hoflund, A.L. Grogan, D.A. Asbury, *J. Catal.* 109 (1988) 226.

A. F. Holleman, N. Wiberg. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.–100. Auflage, W. de Gruyter, Berlin (1985).

J.A. Horsley, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 2870.

T. Huizinga, R. Prins, *J. Phys. Chem.* 85 (1981) 2156.

T. Huizinga, J.C. Vis, H.F.J. van't Blik, R. Prins, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 102 (1983a) 496.

T. Huizinga, H.F.J. van't Blik, J.C. Vis, R. Prins, *Surface Sci.* 135 (1983b) 580.

T. Iizuka, Y. Tanaka, K. Tanabe, *J. Mol. Catal.* 17 (1982a) 381.

T. Iizuka, Y. Tanaka, K. Tanabe, *J. Catal.* 76 (1982b) 1.

JCPDS-ICDD Datenbank, Stand: 1992

Al: 4-787

Ti: 5-682

Rh: 5-685

TiO<sub>2</sub>: Anatas: 21-1272, Rutil: 21-1276

Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 10-63

TiO: 12-754

Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 16-311, 24-924, 25-707

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 31-26, α-: 10-173, γ-: 10-425, 29-63, δ-: 4-877, 16-394, η-: 4-875

H. Jeziorowski, H. Knözinger, E. Taglauer, C.J. Vogdt, *J. Catal.* 80 (1983) 286.

G. Johansson, J. Hedman, A. Berndtsson, M. Klasson, R. Nilsson, *J. Electron Spectrosc. Rel. Phen.* 2 (1973) 295.

R. Kelly, *Surface Sci.* 100 (1980) 85.

H.C. Kim, R.F. Seiler, D.F. Herring, K.W. Jones, *Nuclear Physics* 57 (1964) 526.

D.A. King, *Surface Sci.* 47 (1975) 384.

H. Knözinger, E. Taglauer, *Div. Petr. Chem. Preprints, Amer. Chem. Soc.*, 26 (1981) 357.

H. Knözinger, *Proc. 5th Int. Symposium on Rel. between Homogeneous and Heterogeneous Catal.*, Ed. Yu. Yermakov, V. Likholobov, VNU Science Press, Utrecht (1986).

H. Knözinger, E. Taglauer, *Catalysis*, Vol. 10, 1, Royal Society of Chemistry, London (1993) 1.

M.L. Knotek, P.J. Feibelman, *Phys. Rev. Lett.* 40 (1978) 964.

M.L. Knotek, P.J. Feibelman, *Phys. Surface Sci.* 90 (1979) 78.

C.S. Ko, R.J. Gorte, *Surface Sci.* 161 (1985) 597.

S.P. Kowalczyk, *Dissertation*, University of California, Berkeley (1975a).

S.P. Kowalczyk, L. Ley, R.L. Martin, F.R. McFeely, D.A. Shirley, *Discuss. Faraday Soc.* 60 (1975b) 7.

- S. Labich, Diplomarbeit, LMU München (1993).
- R. Lamber, G. Schulz-Eklhoff, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 95 (1991) 1479.
- M.E. Levin, M. Salmeron, A.T. Bell, G.A. Somorjai, Surface Sci. 169 (1986) 123.
- M.E. Levin, M. Salmeron, A.T. Bell, G.A. Somorjai, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 83 (1987a) 2061.
- M.E. Levin, M. Salmeron, A.T. Bell, G.A. Somorjai, J. Catal. 106 (1987b) 401.
- M.E. Levin, M. Salmeron, A.T. Bell, G.A. Somorjai, Surface Sci. 195 (1988a) 429.
- M.E. Levin, K.J. Williams, M. Salmeron, A.T. Bell, G.A. Somorjai, Surface Sci. 195 (1988b) 341.
- R.-S. Li, C.-F. Li, Surface Sci. 231 (1990) 433.
- B.J. Lindberg, K. Hamrin, G. Johansson, U. Gelius, A. Fahlman, C. Nordling, K. Siegbahn, Physica Scripta 1 (1979) 177.
- Ch. Linsmeier, Diplomarbeit, LMU München (1990).
- Ch. Linsmeier, H. Knözinger, E. Taglauer, Surface Sci. 275 (1992) 101.
- Ch. Linsmeier, *Auger Electron Spectroscopy*, in: Modern Methods of Surface Science and Analysis, Eds. J.M. Walls, R. Smith, Pergamon Press, Oxford (1994) und Vacuum 45 (1994) 673.
- A.D. Logan, E.J. Braunschweig, A.K. Datye, D.J. Smith, Langmuir 4 (1988) 827.
- H.H. Madden, J. Vac. Sci. Technol. 18 (1981) 677.
- G. Malmsten, I. Thorén, S. Högberg, J.-E. Bergmark, S.-E. Karlsson, E. Rebane, Physica Scripta 3 (1971) 96.
- T.B. Massalski, J.L. Murray, L.H. Bennett, H. Baker, *Binary Alloy Phase Diagrams*, American Society for Metals, Ohio (1986).

- N. Matsunami, Y. Yamamura, Y. Itikawa, N. Itoh, Y. Kazumata, S. Miyagawa, K. Morita, R. Shimizu, *Energy Dependence of Sputtering Yields of Monatomic Solids*, Inst. of Plasma Physics, Nagoya University, IPPJ-AM-14 (1980).
- J.W. Mayer, E. Rimini, *Ion Beam Handbook for Material Analysis*, Academic Press, New York (1977).
- D. Mehl, Diplomarbeit, TU München (1988).
- D. Menzel, *Desorption Phenomena*, in: Topics in Applied Physics, Vol. 4, *Interactions on Metal Surfaces*, Ed. R. Gomer, Springer, Berlin (1975) 101.
- P. Mériadeau, O.H. Ellestad, M. Dufaux, C. Naccache, *J. Catal.* 75 (1982) 243.
- A.R. Miedema, *Z. Metallkunde* 69 (1978) 455.
- W. Möller, W. Eckstein, *Nucl. Instrum. Methods B* 2 (1984) 814.
- W. Möller, W. Eckstein, J.P. Biersack, *Comput. Phys. Commun.* 51 (1988a) 355.
- W. Möller, W. Eckstein, Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Garching, IPP-Report 9/64 (1988b).
- J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.E. Bomben, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Ed. J. Chastain, Perkin-Elmer Corp., Eden Prairie (1992).
- A. Muñoz, A.R. González-Elipe, G. Munuera, J.P. Espinós, V. Rives-Arnau, *Spectrochim. Acta A* 43 (1987) 1599.
- V.I. Nefedov, M.N. Firsov, I.S. Shaplygin, *J. Electron Spectr. Rel. Phenom.* 26 (1982) 65.
- R.J. Nemanich, C.C. Tsai, G.A.N. Connell, *Phys. Rev. Lett.* 44 (1980) 273.
- H. Niehus, W. Heiland, E. Taglauer, *Surface Sci. Rep.* 17 (1993) 213.
- R. Nyholm, N. Mårtensson, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 13 (1980) L279.
- Y. Okamoto, N. Ishida, T. Imanaku, S. Teranishi, *J. Catal.* 58 (1979) 82.

- S.H. Overbury, P.A. Bertrand, G.A. Somorjai, Chem. Rev. 75 (1975) 547.
- J.-M. Pan, U. Diebold, B.L. Maschhoff, T.E. Madey, J. Vac. Sci. Technol. A 10 (1992) 2470..
- J.-M. Pan, B.L. Maschhoff, U. Diebold, T.E. Madey, Surface Sci. 291 (1993a) 381.
- J.-M. Pan, T.E. Madey, J. Vac. Sci. Technol. A 11 (1993b) 1667.
- J.-M. Pan, U. Diebold, L. Zhang, T.E. Madey, Surface Sci. (1993c).
- J.-M. Pan, T.E. Madey, Catal. Lett. 20 (1993d) 269.
- G. Petzow, *Metallographisches Ätzen*, Borntraeger, Berlin (1976).
- J. Polz, Dissertation, LMU München (1992).
- J.P.S. Pringle, J. Electrochem. Soc. 119 (1972) 482.
- A. Proctor, D.M. Hercules, Appl. Spectroscopy 38 (1984) 505.
- N.K. Ray, A.B. Andersen, Surface Sci. 125 (1983) 803.
- M. Reece, R. Morrell, J. Mater. Sci. 26 (1991) 5566.
- P.A. Redhead, Vacuum 12 (1962) 203.
- D.E. Resasco, G.L. Haller, J. Catal. 82 (1983) 279.
- B.C. Rodrigo, H. Jeziorowski, H. Knözinger, X.Z. Wang, E. Taglauer, Bull. Soc. Chim. Belg. 90 (1981) 1339.
- J. Roth, J. Bohdanský, W. Ottenberger, Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Garching, IPP-Report 9/26 (1979).
- E. Ruckenstein, in: *Metal-Support Interactions in Catalysis, Sintering and Redispersion*, Ed. S.A. Stevenson, J.A. Dumesic, R.T.K. Baker und E. Ruckenstein, Van Nostrand Reinhold's Catalysis Series, New York (1987), 230.
- H.R. Sadgehi, V.E. Henrich, J. Catal. 87 (1984a) 279.

- H.R. Sadgehi, V.E. Henrich, *Appl. Surface Sci.* 19 (1984b) 330.
- L.E. Samuels, *Metallographic Polishing by Mechanical Methods*, 3. Auflage, American Society for Metals, Metals Park (1982).
- A. Schrader, *Ätzheft*, Borntraeger, Berlin (1957).
- G.M. Schwab, H. Schultes, *Z. Phys. Chem. Abt. B* 9 (1930) 265.
- G.M. Schwab, *Adv. Catal.* 27 (1978) 1.
- J.H. Scofield, *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.* 8 (1976) 129.
- M.P. Seah, W.A. Dench, *Surf. Interface Anal.* 1 (1979) 2.
- M.P. Seah, *Surf. Interface Anal.* 9 (1986) 85.
- S.K. Sen, J. Riga, J. Verbist, *Chem. Phys. Lett.* 39 (1976) 560.
- Y. Serruys, T. Sakout, D. Gorse, *Surface Sci.* 282 (1993) 279.
- B.A. Sexton, A.E. Hughes, K. Foger, *J. Catal.* 77 (1982) 85.
- D.A. Shirley, *Phys. Rev. B* 5 (1972) 4709.
- K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark, S.-E. Karlsson, I. Lindgren, B. Lindberg, *ESCA - Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy*, Nova Acta Regiae Societatis Scientiarum Upsaliensis, Ser. 4, Vol. 20, Almquist & Wiksells, Uppsala (1967).
- A.K. Singh, N.K. Pande, A.R. Bell, *J. Catal.* 94 (1985) 422.
- H.-P. Steinrück, T.E. Madey (1994), unveröffentlicht.
- W.H. Strehlow, E.L. Cook, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 2 (1973) 163.
- Metal-Support Interactions in Catalysis, Sintering, and Redispersion*, Ed. S.A. Stevenson, J.A. Dumesic, R.T.K. Baker, E. Ruckenstein, Van Nostrand Reinhold Catalysis Series, VNR Company, New York (1987).
- M.S. Spencer, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 1046.

Y.-M. Sun, D.N. Belton, J.M. White, Prepr. Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem. 29 (1984) 749.

E. Taglauer, W. Heiland and J. Onsgaard, Nucl. Instr. and Meth. 168 (1980a) 571.

E. Taglauer, W. Heiland, in: Proc. Int. Symp. on Sputtering, Ed. P. Varga, G. Betz, F.P. Viehböck, Inst. Allg. Phys. TU Wien (1980b) 423.

E. Taglauer, Appl. Phys. A 51 (1990) 238.

E. Taglauer, *Ion Scattering Spectroscopy* in: *Ion Spectroscopies for Surface Analysis*, Series *Methods of Surface Characterization, Vol. 2*, Ed. A.W. Czanderna und D.M. Hercules, Plenum Press, New York (1991).

S. Tajima, Adv. Corros. Sci. Technol. (USA), 1 (1970) 229.

K. Tamura, Y. Nihei, J. Catal. 115 (1989) 273.

S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn, Surf. Interface Anal. 11 (1988) 577.

S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn, Surf. Interface Anal. 17 (1991a) 911.

S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn, Surf. Interface Anal. 17 (1991b) 927.

S.J. Tauster, S.C. Fung, R.L. Garten, J. Am. Chem. Soc. 100 (1978a) 170.

S.J. Tauster, S.C. Fung, J. Catal. 55 (1978b) 29.

S.J. Tauster, S.C. Fung, R.T.K. Baker, J.A. Horsley, Science 211 (1981) 1121.

Die Untersuchungen wurden von Dr. B. Tesche am Fritz-Haber-Institut, Berlin, durchgeführt.

M.A. Vannice, R.L. Garten, J. Catal. 56 (1979) 236.

V. Vishwanathan, S. Narayanan, J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1988) 1233.

V. Vishwanathan, J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1989) 848.



V. Vishwanathan, Catal. Lett. 21 (1993) 183.

W. Walkenhorst, Naturwiss. 12 (1947) 373.

K. Wandelt, Surf. Sci. Rep. 2 (1982) 1.

K.J. Williams, M. Salermon, A.T. Bell, G.A. Somorjai, Surface Sci. 204 (1988) L745.

A. Wöllner (1994), unveröffentlichte Ergebnisse.

M.-H. Yao, Proc. 51th Annual Meeting of the Microscopy Society of America, Ed. G.W. Bailey, C.L. Rieder, San Francisco Press, San Francisco (1993) 734.

L. Young, Proc. Roy. Soc., Ser. A, 244 (1957) 41.

H. Zeilinger, Dissertation, LMU München (1991).

L. Zhang, U. Diebold, J.-M. Pan, T.E. Madey (1994), unveröffentlicht.

# Lebenslauf

## *Zur Person*

Christian Andreas Ernst Linsmeier  
geboren am 7. März 1963 in München  
unverheiratet

Wohnort: Sarreiterweg 47, D-85560 Ebersberg

## *Ausbildung*

1969–1973      Grundschule Baldham  
1973–1982      Gymnasium Vaterstetten, mathematisch-naturwissenschaftlicher Zweig 1975–1982  
1982            Abitur  
1983            Beginn des Chemiestudiums an der Ludwig-Maximilians-Universität, München  
Mai 1989        Diplomhauptprüfung  
1989–1990      Diplomarbeit am Max-Planck-Institut für Plasmaphysik (IPP), Garching (Bereich Oberflächenphysik)  
Mai 1990        Beendigung des Chemiestudiums als Diplomchemiker (Dipl.-Chem.)  
1990–1994      Promotion am Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Garching (Bereich Oberflächenphysik) und am Institut für Physikalische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität, München  
Juli 1994        Doktorprüfung

## *Beruflicher Werdegang*

1982–1983      Grundwehrdienst in Dornstadt/Ulm und München  
1979–1990      Softwareentwicklung bei der Dr. Henk DV GmbH, München, sowie als selbständiger Programmierer  
1990–            Führung von Besuchergruppen am Max-Planck-Institut für Plasmaphysik  
1990–1993      Wissenschaftliche Hilfskraft am Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Garching  
1993–1994      Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Universität München, Institut für Physikalische Chemie  
1994–            Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Garching

## Veröffentlichungen

Oberflächenanalytische Untersuchungen an Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Modellkatalysatoren

Ch. Linsmeier

Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München (1990).

Ion scattering analysis of Rh adlayers on alumina films

Ch. Linsmeier, E. Taglauer, H. Knözinger NATO ASI Series, Vol. ASI90/30, Eds. H.H. Brongersma, R.A. van Santen, Plenum Press (1991) 413–418.

Characterization of Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> model catalysts with Auger electron spectroscopy

Ch. Linsmeier, E. Taglauer, H. Knözinger

Symposium on Surface Science – Contributions, Ed. P. Varga (1991) 225.

Ion scattering analysis of alumina supported model catalysts

K. Josek, Ch. Linsmeier, H. Knözinger, E. Taglauer

Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. B 64 (1992) 596–602.

Ion scattering and Auger electron spectroscopy analysis of alumina-supported rhodium model catalysts

Ch. Linsmeier, H. Knözinger, E. Taglauer

Surface Science 275 (1992) 101–113.

Auger Electron Spectroscopy

Ch. Linsmeier

in: *Modern Methods of Surface Science and Analysis*, Eds. J.M. Walls and R. Smith, Elsevier, Oxford (1994) and Vacuum 45 (1994) 673–690.

Characterization of SMSI effects on Rh/TiO<sub>2</sub> model catalysts

Ch. Linsmeier, E. Taglauer, H. Knözinger

Symposium on Surface Science – Communications,

Eds. Th. Rosenblatt, B. Muftaftschiev (1994) 109.