

# Kapitel 14

## Messungen

### 14.1 CO und NO auf MgO(100)

#### 14.1.1 CO-Adsorption

##### Perfekte MgO(100)-Oberfläche

Die Abbildung 14.1 zeigt einen exemplarischen Satz von TPD-Spektren von CO auf UHV-gespaltene MgO. Zunächst ist festzustellen, dass oberhalb von 100 K bis zur höchsten erreichbaren Temperatur, 550 K, keine weitere CO-Desorption mehr stattfindet. Die ansteigende Flanke der Multilagendesorption wurde zur Kalibration der Temperatur und des Massenflusses (vergleiche Abschnitt 2.4) genutzt. Bei hinreichend langsamer Erwärmung der Probe lässt sich von dieser Multilagendesorption eine Desorption bei geringfügig höherer Temperatur trennen, die auch den Charakter der Desorption von kondensiertem CO, allerdings mit leicht erhöhter Bindungsenergie, zeigt. Sie wird der Desorption aus der zweiten Lage CO zugeordnet (vgl. Abb. 14.11 für CO/NiO(100) und die Diskussion dort). Die Zahlenwerte der absoluten Bedeckungen aus diesen Kalibrationen sind in Tabelle 14.1 für alle untersuchten Systeme zusammengestellt. Die Unzuverlässigkeit der Eichmethode für NO wird auch in [25] beobachtet.

Die Desorptionen bei 45 K und 57 K enthalten nach der beschriebenen Eichmethode etwa ein halbes Molekül pro Mg-Atom auf der Oberfläche oder etwa das Eineinhalbfache aus einer Schicht kondensierten COs. Trotz der relativ großen Un-

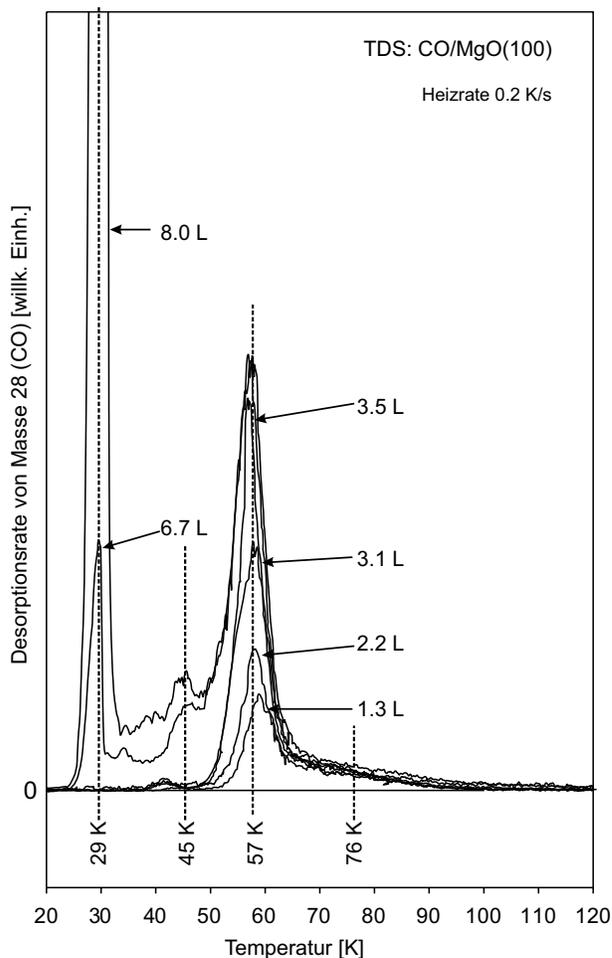


Abbildung 14.1: Temperaturprogrammierte Desorption von CO auf UHV-gespaltene MgO(100). Das Massenspektrometer ist auf die Masse von CO (28) eingestellt. Die CO-Dosen sind an den Spektren angegeben.

sicherheit dieser Eichmethoden kann schon an dieser Stelle zumindest der Hauptteil der Desorption eindeutig der regulären (100)-Oberfläche zugeordnet werden, da nach Abschnitt 13.1.1 eine wesentlich geringere Konzentration, etwa 1%, an Defektplätzen zu erwarten ist.

Diese Zuordnung stimmt mit den Strukturuntersuchungen anderer Autoren, die auf Seite 111 vorgestellt wurden, überein. Alle Autoren stellten ein Verschwinden der Überstrukturen, die sich notwendigerweise nur auf der regulären Oberfläche ausbilden können, bei ca. 58 K, etwa der Temperatur des Desorptionsmaximums in den vorliegenden TPD-Spektren, fest. Nach diesen Untersuchungen finden weitere Strukturwechsel zwischen Phasen unterschiedlicher CO-Dichte im Bereich zwischen 45 K und 51 K statt, welche die Desorption um 45 K in diesem Bereich erklären könnten. Die Intensität dieser Desorption beträgt, nach oben abgeschätzt als die Differenz zwischen den Spektren in Abb. 14.1 der Sättigung und des letzten ohne Desorption bei 45 K im Temperaturbereich 36...57 K, 40% der Intensität der Desorption.

Tabelle 14.1: Absolute Bedeckungen aus der Eichung nach Abschnitt 2.4.

System	Heizrata [K/s]	Reguläre Desorption [ $\text{cm}^{-2}$ ]	Bedeckung 1. zu 2. ML
CO/MgO	0,2	$5 \cdot 10^{14}$	$1,58 \hat{=} 1,0 \cdot 10^{15}$
CO/NiO	0,1	$9,2 \cdot 10^{14}$	$1,63 \hat{=} 1,1 \cdot 10^{15}$
CO/NiO	0,2	$8,9 \cdot 10^{14}$	$1,58 \hat{=} 1,0 \cdot 10^{15}$
CO/NiO	1,0	$5,9 \cdot 10^{14}$	$1,50 \hat{=} 1,0 \cdot 10^{15}$
NO/MgO	0.5	$1,7 \cdot 10^{15}$	-
NO/NiO	0,15	$4 \cdot 10^{14}$	-
NO/NiO	0,2	$< 6 \cdot 10^{13}$	$0,66 \hat{=} 6 \cdot 10^{14}$
NO/NiO	1,0	$1,6 \cdot 10^{15}$	-

Die Desorptionsenergie der regulären Desorption (c) konnte mit der Anstiegsflankenmethode (Glg. (2.9)) und, da die Desorptionstemperatur für kleine Bedeckungen sich nicht stark verschiebt, nach Redhead (Glg. (2.8)) ausgewertet werden. Die Analyse nach Redhead ist mit den aus der Anstiegsflankenmethode ermittelten Frequenzfaktoren sowie zum Vergleich mit dem Standardwert durchgeführt. Die Bedeckung ist relativ zu den Mg-Atomen angegeben, wobei die Bedeckung der c(4x2)-Struktur als maximale Bedeckung angenommen wird.

Methode	Frequenzfaktor	Bindungsenergie	Bedeckung ( $\theta_{max} = 0,75 \frac{\text{CO}}{\text{Mg}}$ )
Anstiegsflanke	$5 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$	0,150 eV	0,22
Anstiegsflanke	$3 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$	0,142 eV	0,37
Anstiegsflanke	$2 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$	0,139 eV	0,52
Anstiegsflanke	$2 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$	0,118 eV	0,60
Redhead	$(2 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1})$	0,141 eV	
Redhead	$(3 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1})$	0,142 eV	
Redhead	$(5 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1})$	0,145 eV	
Redhead	$(1 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1})$	0,148 eV	

Ein Frequenzfaktor in der Größenordnung  $1,5 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$ , wie ihn Nygren und Pettersson [175] aus der Berechnung der Schwingungsfrequenz des Moleküls gegen die Oberfläche errechnen<sup>1</sup>, wird experimentell nicht gefunden.

<sup>1</sup>Nygren und Pettersson benutzen einen Ausdruck von Goddard [192], der von klassischer stochastischer Diffusionstheorie ausgeht und Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen nicht berücksichtigt. Bei Vernachlässigung der kleinen Frequenz für die frustrierte Rotation erhalten sie für den Frequenzfak-

## Defektbehaftete MgO(100)-Oberfläche

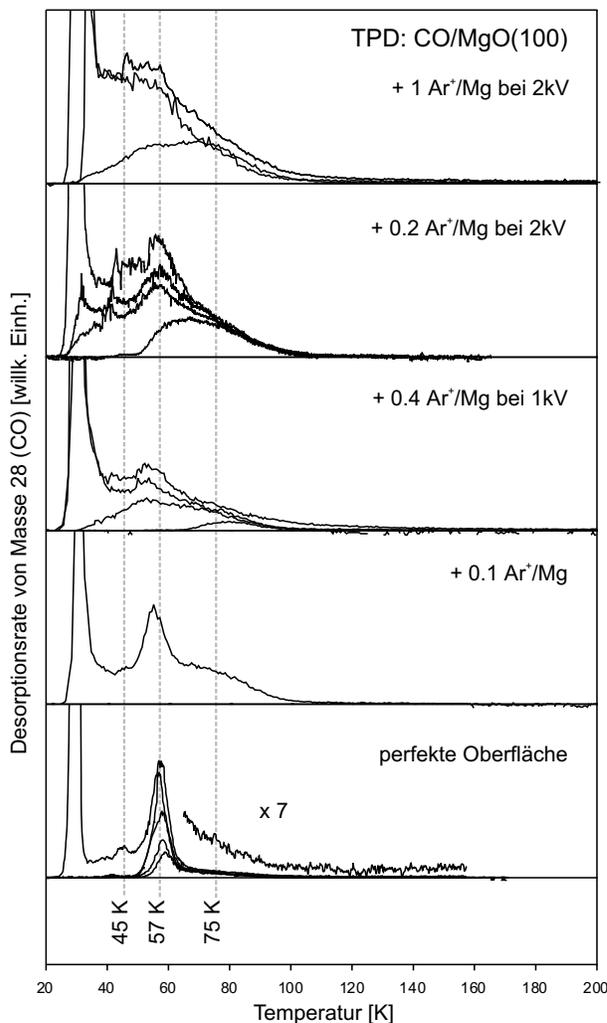


Abbildung 14.2: TPD-Spektren von CO auf MgO(100)-Oberflächen, von unten nach oben schrittweise zunehmenden Ionenbeschuss ausgesetzt. Die Ionen dosis ist in Ionen pro Oberflächen-Mg-Atom angegeben. Die Intensität der CO-Desorption ist in gleichen Einheiten für alle Spektren aufgetragen.

Aus der Literatur ist bekannt, dass bei Ionenbeschuss von MgO bevorzugt Sauerstoffatome aus dem Kristallverband gerissen werden [183]. Allerdings existieren keine genauen Informationen, wie diese Defekte mit dem nach dem Ionenbeschuss verbleibenden Restgas, insbesondere Wasser, reagieren. Der Kristall wurde zwischen der Aufnahme der Spektren kurz auf 550 K geheizt. Diese Spektren unterscheiden sich nicht von solchen Spektren, vor deren Aufnahme nur bis 300 K geheizt wurde. Auf den Seiten 136 ff. wird dargelegt, dass oberhalb von etwa 300 K auch von beschädigten Oberflächen keine Wasserdesorption mehr nachgewiesen werden kann .

Die Intensität der auslaufenden Flanke zwischen 65 und 100 K in den Spektren

---

tor  $\nu = \frac{\Omega}{2\pi}N$ , wobei  $\Omega$  die aus den ab initio-Rechnungen erhaltene Schwingungsfrequenz und  $N$  die Anzahl der Moleküle auf der Oberfläche ist [175]

der frisch gespaltenen Oberfläche wird durch den Ionenbeschuss stark erhöht und bleibt auch bei stark beschossenen Oberflächen erhalten. Dieser Adsorptionszustand von CO ist auf der Oberfläche sofort nach der Spaltung vorhanden und verändert sich dann nicht mehr, woraus geschlossen werden kann, dass CO direkt, ohne Koadsorption von Restgasmolekülen, mit dieser Defektspezies wechselwirkt.

Die Fähigkeit der Oberfläche, CO aufzunehmen, steigt mit zunehmender Zerstörung, möglicherweise durch Kraterbildung, stark an. Die Desorptionsmaxima verschmieren über ein breites Temperaturintervall. Beide Beobachtungen lassen sich mit einer relativ zur perfekten Oberfläche etwas stärkeren Bindung an den Defekten einsehen, die jedoch mit zunehmend dichter Packung der Moleküle durch deren starke repulsive Wechselwirkung herabgesetzt wird. Desorptionen möglicher koadsorbierteter Moleküle aus dem Restgas (NO, H<sub>2</sub>O, OH) konnten bis 550 K nicht festgestellt werden.

### Vergleich zu anderen Messungen

Desorption von CO oberhalb von 100 K bis 550 K konnte, im Gegensatz zu Daten von MgO/Mo-Filmen [15, 16] und Pulverproben [132] nicht festgestellt werden (siehe Abb. 14.3). Die Desorptionstemperaturen (180...225 K) auf diesen Proben entsprechen etwa der Desorptionstemperatur (170 K), die Nygren und Pettersson [175] für die Desorption aus Eckplätzen errechnen. So tiefe Temperaturen, wie sie in den vorliegenden Messungen für die Desorption aus den regulären Plätzen festgestellt wurde (57 K), bzw. theoretisch errechnet wurden [175] (regulärer Platz: 40 K, Stufe 77 K), wurden in den Vergleichsexperimenten [15, 16, 132] nicht erreicht.

## 14.1.2 NO-Adsorption

### Perfekte MgO(100)-Oberfläche

Zwei Serien von TPD-Spektren von einer frischen UHV-Spaltfläche zeigt die Abb. 14.4. Analog zur Reihenfolge der vorangegangenen Besprechung von CO/MgO kann folgendes festgestellt werden:

- Oberhalb von 120 K (bis 550 K) findet keine Desorption mehr statt.

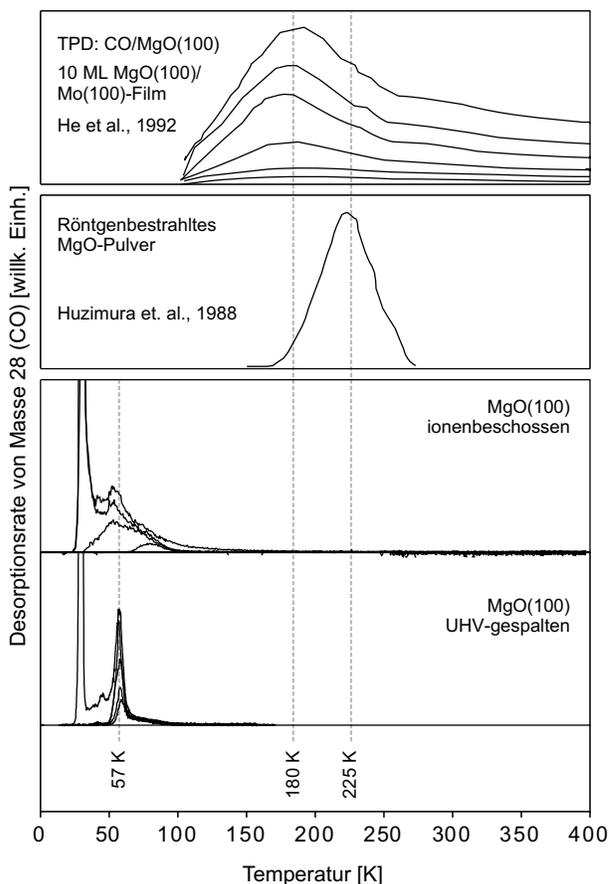


Abbildung 14.3: Gegenüberstellung von TPD-Spektren von CO auf MgO(100)/Mo(100)-Film [15], welche vermutlich nur Adsorption an Defekten zeigen [138] und von MgO-Pulver [132] zu den Messungen von der frischen und ionenbeschossenen MgO(100)-Einkristallspaltfläche.

- Aus der Bedeckungseichnung nach Tabelle 14.1 kann auch für NO/MgO das Haupt-Desorptionsmaximum (b) der regulären (100)-Oberfläche zugeordnet werden.
- Die Temperatur für dieses Desorptionsmaximum verschiebt sich nicht mit der Bedeckung. Zusammen mit den nicht zusammenfallenden Anstiegs- und Abfallflanken ist auf eine Desorption 1. Ordnung zu schließen.
- Die Spektren zeigen ebenfalls Intensität zwischen der Multilagen- und Monolagensorption. Inwieweit hier ebenfalls Desorption durch den Abbau einer Überstruktur mit größerer Bedeckung vorliegt, ist mangels Strukturuntersuchungen an diesem System nicht bekannt. Das sehr ähnliche, lediglich zu etwas höheren Temperaturen verschobene Desorptionsverhalten legt diesen Schluss nahe.

Die Desorption um 100 K zeigt ein besonderes Verhalten. Sie bildet sich erst deutlich aus, wenn bereits die Sättigungsbedeckung der Monolage bei niedrigerer Temperatur erreicht wurde. Durch das Messprinzip der temperaturprogrammierten Desorption

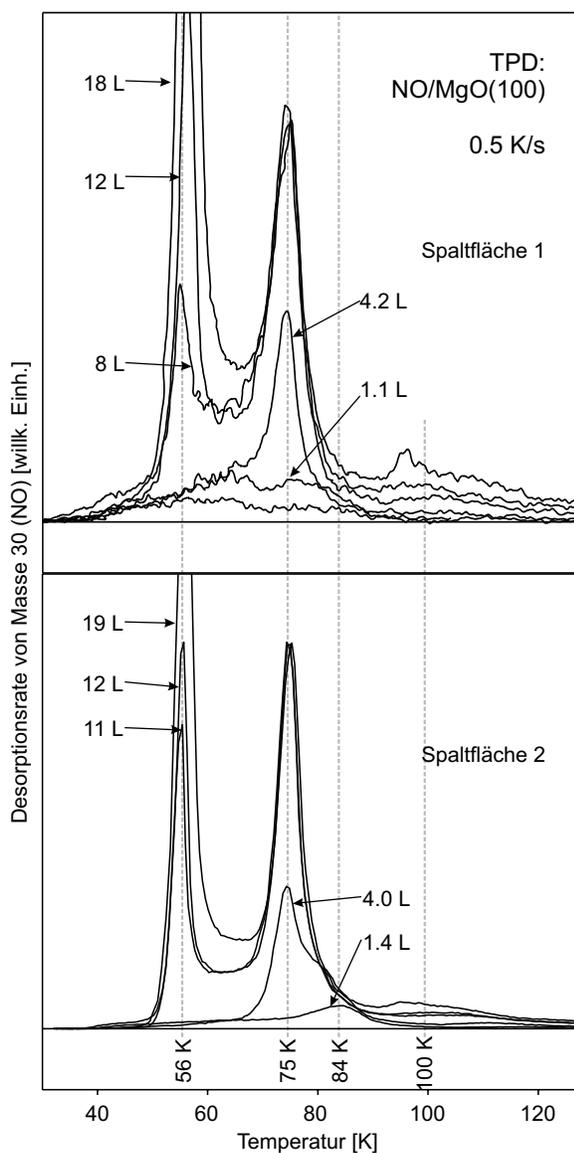


Abbildung 14.4: TPD NO/MgO, Serien von zwei im Vakuum gespalten (100)-Oberflächen. Sie unterscheiden sich in der Desorption bei 84 K.

wird der 100 K-Zustand nachgewiesen, nachdem die Monolage im Verlauf der Messung bereits desorbiert ist. Diese stabilste Phase adsorbierten NO's kann sich also nur bilden, wenn Wechselwirkungen benachbarter NO auf der Oberfläche möglich sind. Nachdem sich dieser Zustand gebildet hat, bleibt er stabil, auch wenn keine Nachbardsorbate auf der Oberfläche mehr vorhanden sind. Daher liegt die Vermutung nahe, ohne dies mit der verwendeten Messmethode eindeutig belegen zu können, dass es sich

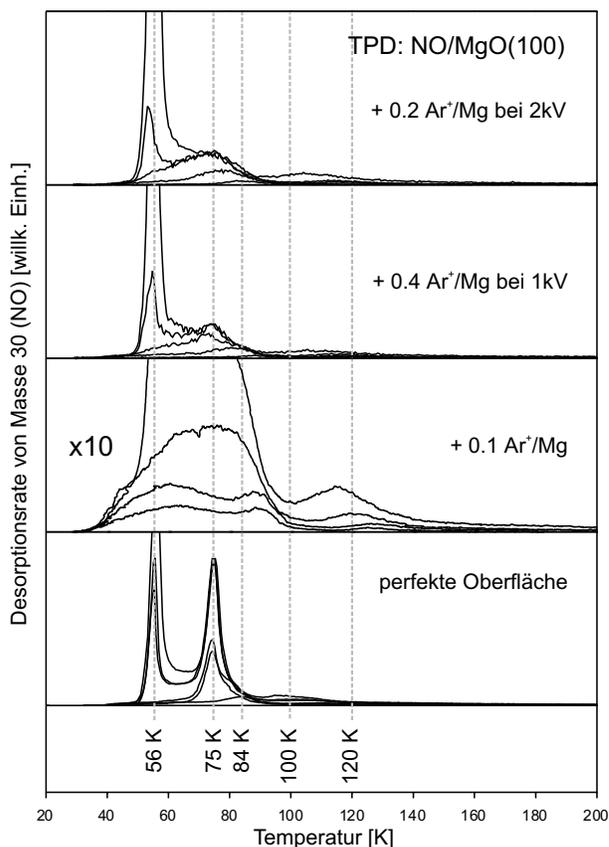


Abbildung 14.5: TPD-Spektren von NO auf MgO(100)-Oberflächen, schrittweise zunehmenden Ionenbeschuss ausgesetzt. Die Intensität der NO-Desorption ist in gleichen Einheiten für alle Spektren aufgetragen.

um ein adsorbiertes NO-Dimer handelt<sup>2</sup>. NO-Dimere wurden von Zecchina et al. bei IR-Untersuchungen an Mikrokristalliten bei 77 K [182], also oberhalb der hier festgestellten Desorptionstemperatur von den regulären Plätzen, als vorherrschend und auch schon bei kleinen Bedeckungen vorhanden erkannt.

Nach der Redhead-Analyse (Glg. (2.8)) ergibt sich für auf einer regulärer (100)-Oberfläche adsorbiertes NO eine Desorptionsenergie von 0,22 eV.

### Defektbehaftete MgO(100)-Oberfläche

Im Temperaturbereich um 84 K findet sich für eine der beiden in Abb. 14.4 verwendeten frischen Spaltflächen ein zusätzlicher Desorptionszustand. Dieser kann mit der im vorangegangenen Abschnitt schon verwendeten Argumentation einer reinen MgO-Oberfläche zugeordnet werden, da er sofort nach der Spaltung auftritt und sich auch

<sup>2</sup>Die Desorption von intakten (NO)<sub>2</sub> konnte nicht von dem relativ starken Hintergrundrauschen unterschieden werden. Allerdings wird auch nur ein geringer Anteil möglicher NO-Dimere als intaktes Molekül ionisiert werden, da wegen seiner geringen Bindungsenergie der Zerfall von (NO)<sub>2</sub> sehr wahrscheinlich ist.

nach längeren Expositionszeiten zum Restgas nicht verändert. Durch Ionenbeschuss kann die ihm zuzuordnende Intensität nicht erhöht werden, wie die Abb. 14.5 zeigt. Daher könnte dieser Zustand Stufen auf der (100)-Oberfläche zugeordnet werden; es ist leicht denkbar, dass ihre Dichte zwischen verschiedenen Spaltungen schwankt, wogegen Stufen bei Ionenbeschuss nicht bevorzugt entstehen sollten.

Eine Koadsorption von Restgasmolekülen auf der modifizierten Oberfläche kann wiederum nicht ausgeschlossen werden. Eine Desorption von O, OH, H<sub>2</sub>O, CO, und CO<sub>2</sub> parallel zu der dargestellten NO-Desorption wurde nicht beobachtet. Der Unterschied in der Aufnahmefähigkeit von NO und CO ist unabhängig von der Reihenfolge der Experimente. Eine teilweise irreversible Adsorption und Blockade von Adsorptionsplätzen von CO und NO kann daher ausgeschlossen werden.

Die Ausbildung der den Dimeren zugeordneten Desorption (100...120 K) kann auf der defektbehafteten Oberfläche schon bei kleinen Bedeckungen beobachtet werden, noch bevor die Sättigung der ersten Monolage erreicht ist.

### Vergleich zu anderen Messungen

Yanagisawa [184] erhält im Gegensatz zu den vorliegenden Spektren in TPD-Messungen an kommerziellem MgO-Pulver Desorptionen erst ab ca. 400 K. Zecchina stellt dagegen bei Raumtemperatur mit Mikrogravimetrie nur sehr kleine und daher nicht den (100)-Flächen zugeordnete Bedeckung auf Mikrokristalliten fest [182]. Übereinstimmend mit den vorliegenden Spektren wurden oberhalb von 77 K nur NO-Dimere auf anderen als den regulären (100)-Plätzen nachgewiesen. Messungen von NO/MgO(100) bei vergleichbar niedrigen Temperaturen wie in der vorliegenden Arbeit sind nicht bekannt.

### Rechnungen zu dem System NO/MgO(100)

Für das Adsorbatsystem NO/MgO(100) sind bisher noch keine Rechnungen veröffentlicht worden, daher wurde zusammen mit T. Klüner eine relativ einfache Rechnung auf HF-Niveau mit dem Bochumer Programmpaket [194] durchgeführt, um eine grundlegende Vorstellung von dem System zu erhalten.

Das Magnesiumoxid ist durch einen Mg<sub>5</sub>O<sub>5</sub>-Cluster repräsentiert (Abb. 14.6), eingebettet in ein Madelungfeld aus 10196 Punkten der alternierenden La-

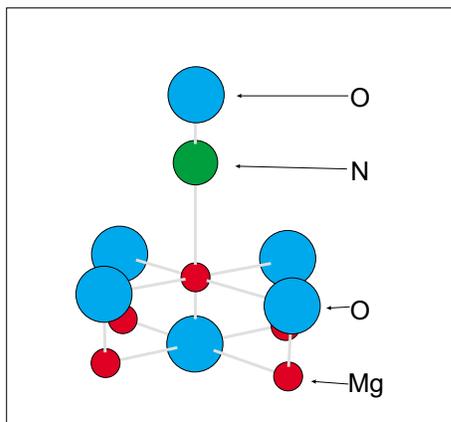


Abbildung 14.6: Der für die Rechnungen benutzte  $\text{Mg}_5\text{O}_5$ -Cluster. Er ist in 10196 Ladungen, alternierend  $\pm 2e$  an den Ionengitterplätzen, eingebettet.

dung  $\pm 2e$  an den Ionengitterplätzen. Die verwendete Basis ist Mg:  $12s5p(7s4p)$ , O:  $9s5p(5s3p)+1s(0.1)+1p(0.1)+1d(1.28)$ , N:  $9s5p(6s3p)+1p(0.3)+1p(1.0)$ , O:  $9s5p(6s3p)+1p(0.5)+1p(2.0)$  [195]. Es wurden die Abstände Mg-N und N-O variiert, da auch eine interne Variation des Abstandes im Adsorbat nach den Resultaten der Photoelektronenbeugung [205] nahegelegt wird. Die Korrektur des BSSE und Ermittlung der Bindungsenergie ist nach Glg.(3.9) durchgeführt.

Die Basis und die Einbettung wurden an  $\text{CO}/\text{MgO}(100)$  getestet und liefert in diesem System ähnliche Resultate wie veröffentlichte Rechnungen gleichen Niveaus. Eine leichte Kontraktion des CO-Moleküls gegenüber dem Gasphasen-Gleichgewichtsabstand bezüglich der in den Rechnungen verwendeten Basis führt dabei zu einer Erhöhung der Bindungsenergie.

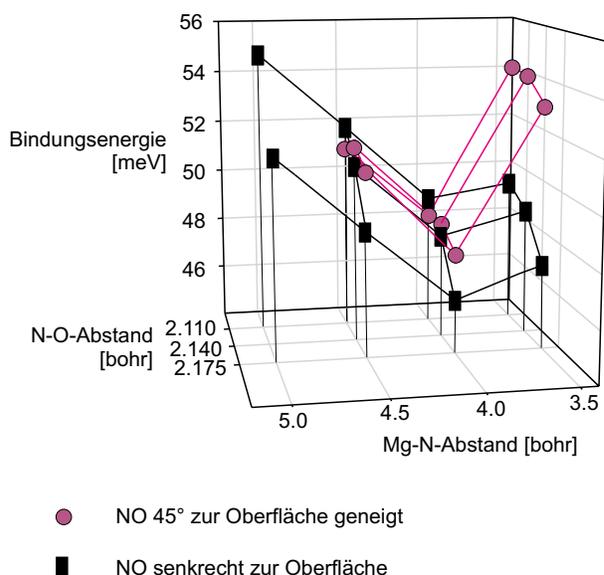


Abbildung 14.7: Potentialfläche für die Adsorption von  $\text{NO}/\text{MgO}(100)$ . Die Quadrate stehen für die senkrechte Geometrie auf einem Mg-Atom, die Kreise für eine  $45^\circ$ -Abwinkelung des Moleküls zum Sauerstoff.

Abb. 14.7 zeigt die errechnete Potentialfläche für  $\text{NO}/\text{MgO}(100)$ . Das Minimum

des Potentials liegt bei ca.  $2,12 \text{ \AA}$  Abstand des N-Endes des Moleküls *on top* eines Mg-Atoms und aufrechter Geometrie. Die errechnete Bindungsenergie ist sehr klein und positiv. Dieses Verhalten der Rechnungen ist von NO/NiO bekannt. Bisher wurden diese Schwierigkeiten den gegenüber Mg zusätzlichen Ni-3d-Elektronen zugeschrieben [131]. Die hochkorrelierte Beschreibung der ungepaarten Ni-3d-Elektronen brachte keine entscheidenden Verbesserungen [201], eine Rechnung mit Korrelation aller Ni-3d-Elektronen wird derzeit versucht [202]. Bei der gezeigten Rechnung kann dieses Problem mangels 3d-Elektronen des Mg-Ions keine Rolle spielen. Die Rechnungen werden derzeit auf dem Niveau der Møller-Plesset-Störungstheorie 2. Ordnung [196] mit dem Programmpaket GAUSSIAN 98 [197] fortgeführt, um Korrelationseffekte berücksichtigen zu können.

## 14.2 CO und NO auf NiO(100)

### 14.2.1 CO-Adsorption

Die temperaturprogrammierten Desorptionsspektren von CO sind in Abb. 14.8 dargestellt. Eine Desorption ausschließlich von Defekten kann ausgeschlossen werden, da bei hinreichendem CO-Hintergrunddruck unterhalb von ca. 125 K eine deutliche Überstruktur mit LEED beobachtet werden kann (Abb. 14.12). Die Struktur und Temperaturabhängigkeit wird unten noch eingehender diskutiert. Zudem kann aus der Eichung (siehe Tabelle 14.1) auf eine Bedeckung von 0,6 bis 1 CO-Molekülen pro Metallatom, und damit ebenfalls auf Adsorption an der regulären (100)-Oberfläche geschlossen werden. Der Vergleich der Desorptionen aus erster und zweiter Monolage ergibt dasselbe Verhältnis wie bei CO/MgO(100). Neben der Multilagendesorption lassen sich 3 Desorptionen bei 38 bis 47 K, 65 K, und um 115 K unterscheiden.

Im Gegensatz zu den bisher vorgestellten Systemen zeigt die Hauptdesorption eine Verschiebung der Maximumtemperatur linear mit zunehmender Bedeckung von 137 K zu 115 K. Alle Desorptionsspuren zeigen eine gemeinsame abfallende Flanke. Dieses Verhalten wird häufig bei adsorbiertem CO und anderen Physisorbaten beobachtet und auf eine effektiv repulsive laterale Wechselwirkung des Adsorbates zurückgeführt<sup>3</sup>. Eine Desorptionskinetik 2. Ordnung, die diese Form der Spektren ebenfalls erklären

---

<sup>3</sup>[111]: CO/Co(1010), [221]: CO/Rh(111), [222]: O<sub>2</sub>/Ag(100) mit theoretischer Modellierung

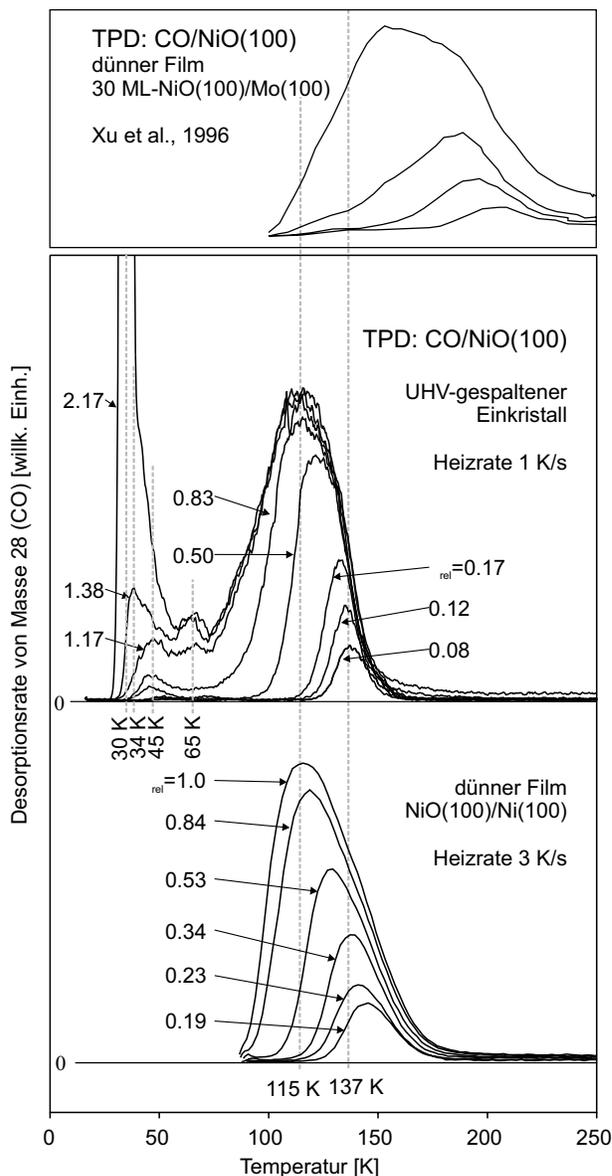


Abbildung 14.8: Temperaturprogrammierte Desorptionsspektren von CO auf UHV-gespaltene NiO(100). Das Massenspektrometer ist auf die Masse von CO (28) eingestellt. Zur Diskussion der einzelnen Desorptionen siehe Text. Zum Vergleich sind TPD-Spektren von CO auf NiO(100)/Ni(100)-Film [207] (unten) und auf NiO(100)/Mo(100) Filmen [210] (oben) aufgetragen.

könnte, würde eine rekombinative Desorption voraussetzen, für die jedoch keine weiteren Indizien vorliegen. Außerdem wird bei einer Desorptionskinetik 2. Ordnung keine lineare Verschiebung des Desorptionsmaximums mit der Bedeckung erwartet. Da bei diesem Verhalten die Voraussetzungen für eine Auswertung nach der Methode von Redhead nicht mehr gegeben sind, ist eine bedeckungsabhängige Desorptionsenergie mit der Isothermen-Analyse (Abschnitt 2.3) und Anstiegsflankenmethode ermittelt worden und in Abb. 14.10 aufgetragen. Für kleine Bedeckungen konvergiert die Desorptionsenergie gegen  $0,30 \pm 0,03$  eV. Die Fehlerangabe bezieht sich auf die Standardabweichung der gemittelten Werte. Für Bedeckungen im Bereich der Multilagen strebt die Energie gegen die Sublimationswärme des CO-Festkörpers von 0,0885 eV (siehe

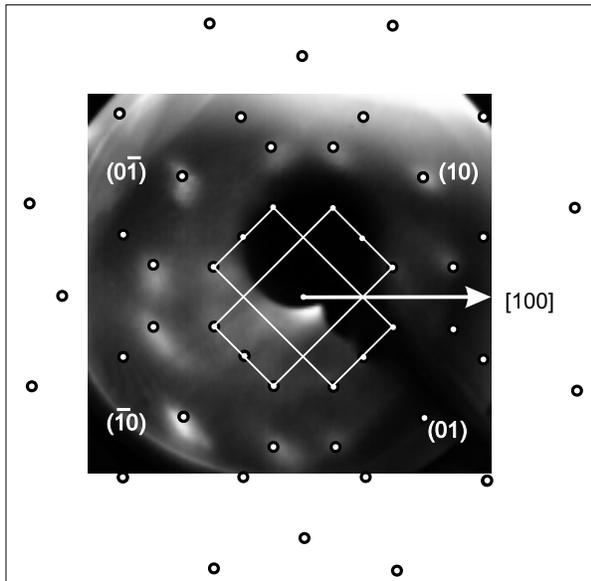


Abbildung 14.9: MCP-LEED Aufnahme der Überstruktur von CO/NiO(100) bei CO-Hintergrundpartialdruck von ca.  $5 \cdot 10^{-9}$  mbar, aufgenommen bei 75 K. Das reziproke Gitter der  $c(4 \times 2)$  Überstruktur [141] ist für beide  $90^\circ$  gegeneinander gedrehte Ausrichtungen (entlang der  $[10] \equiv [110]$  und  $[01] \equiv [1\bar{1}0]$ -Richtung) gezeichnet. Die beobachteten Beugungsreflexe können dieser Überstruktur zugeordnet werden.

Abs. 2.4). An diesem Wert wurde für die Spektren sehr hoher Bedeckung die Temperaturskala geeicht, siehe Seite 27. Mit der Anstiegsflankenmethode ergibt sich ein Frequenzfaktor im Bereich  $2 \cdot 10^{10} \dots 2 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$  für kleine Bedeckungen, übereinstimmend mit Werten aus der vollständigen Analyse,  $1 \cdot 10^9 \dots 4 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ . Im Rahmen der Messgenauigkeit stimmen diese Werte etwa mit Frequenzfaktoren für CO/MgO(100) überein.

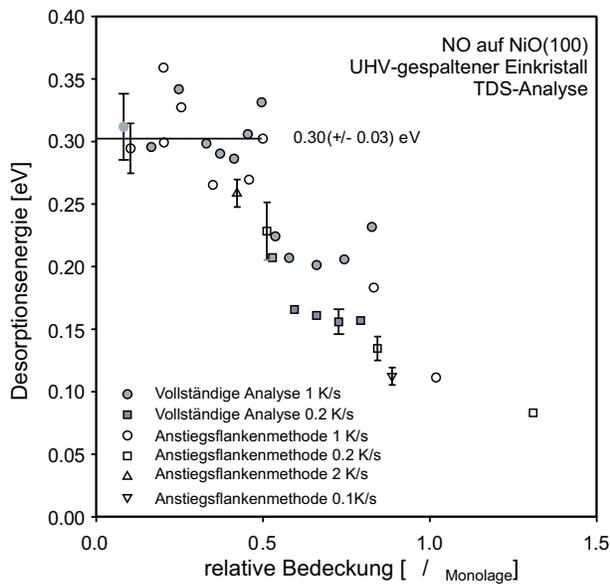


Abbildung 14.10: Desorptionsenergie von CO auf UHV-gespaltenen NiO(100). Die Daten wurden aus TPD-Spektren wie in Abb. 14.8 mit den Heizraten 0,1, 0,2, 1, 2 K/s gewonnen. Die Fehlerbalken zeigen die numerische Unsicherheit der Anpassungen bei der Isosteren-Analyse (Abschnitt 2.3) und Anstiegsflankenmethode (Glg. (2.9))

Die Multilagensdesorptionssignal lässt sich bei hinreichend langsamer Heizrate in zwei unterschiedliche Zustände trennen (siehe Abb. 14.11). Der Zustand bei der höheren Temperatur (33 K) bildet sich nach dem vollständigen Aufbau der Desorptionen

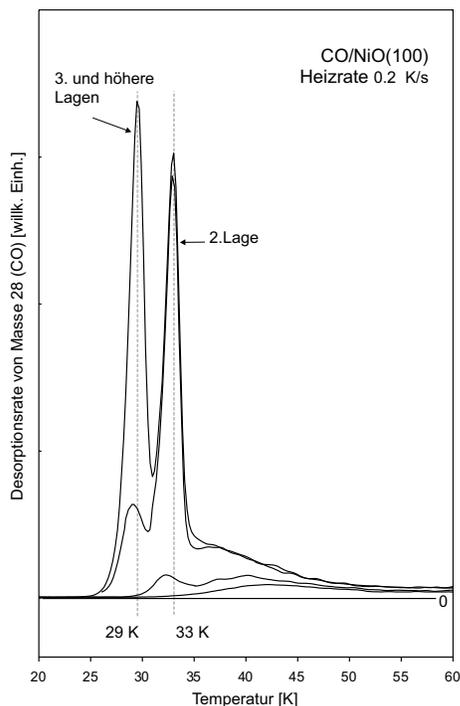


Abbildung 14.11: Aufspaltung der Multilagendesorption am Beispiel CO/NiO(100).

aus der Monolage aus und sättigt bei steigender CO-Exposition. Er wird daher der Desorption aus der zweiten Lage zugeordnet, wobei diese erst zu wachsen beginnt, wenn die Monolage vollständig aufgebaut ist.

Nach intensivem Ionenbeschuss nähern sich die TPD-Spektren einem von metallischen Nickel bekannten Desorptionsverhalten mit Maxima bei 240 und 330 K [223]. Hieraus wird, in Analogie zu den Beschreibungen für MgO in der Literatur (siehe Seite 122), auf ein bevorzugtes Herauslösen von Sauerstoffatomen geschlossen.

Aus älteren Untersuchungen [208] ist bekannt, dass sich an Defekten der NiO(100)-Oberfläche OH-Gruppen anlagern, die bei 680 K entfernt werden können.

Mit Wasser vorbelegte Oberflächen zeigen bei geringen CO-Bedeckungen eine einzige Desorption bei 47 K. Diese Eigenschaft der Oberfläche bleibt erhalten, auch wenn man sie zwischen der Aufnahme der Spektren auf Raumtemperatur erwärmt. Sie kann also nicht auf an regulären Plätzen adsorbiertes Wasser zurückgeführt werden, da dieses schon bei 225 K desorbiert, wie in Abb. 14.17 gezeigt. Heizen auf 400 K oder Angebot von Sauerstoff bei Raumtemperatur führt wieder auf ein von der perfekten Oberfläche nicht zu unterscheidendes CO-TPD. Die Desorption um 47 K in Abb. 14.8 wird daher CO koadsorbiert mit Wasser oder OH-Gruppen an Defekten zugeordnet.

Noch nicht eindeutig zugeordnet werden konnte die Desorption bei 65 K. Sie wird

bei einigen Spaltflächen erst ausgebildet, nachdem die Desorption bei 47 K auftritt. Die eindeutige Zuordnung zu einem Überstrukturübergang gelingt nicht, wie der folgende Abschnitt zeigt.

Karbylbildung (Massen 57 und 170) konnte nicht festgestellt werden.

### 14.2.2 LEED von CO/NiO(100)

Die Aufnahme von LEED-Bildern von NiO gestaltet sich außerordentlich schwierig, da unterhalb von etwa 220 K die Leitfähigkeit von NiO derart absinkt, dass durch lokale Aufladungen die Reflexe stark verbreitert sind. Diesem Effekt kann nur teilweise durch weitere Absenkung des Strahlstromes entgegengewirkt werden. Zu diesem Zweck wird ein MCP-LEED eingesetzt, da dieses Gerät mit einem  $10^4$ -fach geringeren Strahlstrom als herkömmliche LEED-Optiken betrieben werden kann. Die Sekundärelektronenausbeute bleibt mindestens bis 300 eV Primärstrahlenergie kleiner als 1, weshalb eine resultierende negative Aufladung der Probe nicht durch zusätzliches Angebot langsamer Elektronen (durch die *floodgun*) kompensiert werden kann.

Auf NiO(100)-Oberflächen bildet CO eine Überstruktur aus, die eine  $c(4 \times 2)$  Symmetrie wie die auf MgO(100)-Oberflächen beobachteten Strukturen besitzt. Das temperaturabhängige Verhalten der zugehörigen Überstrukturreflexe wurde während einer linearen Heizrampe mit 0,5 K/s bei einem Hintergrundgasdruck von ca.  $5 \cdot 10^{-9}$  mbar verfolgt. Ohne den Hintergrundgasdruck ist keine stabile Aufzeichnung des Beugungsbildes möglich. Die LEED-Messungen am System CO/MgO(100) [143] wurden unter vergleichbaren Bedingungen durchgeführt. Die Struktur verändert weder die internen Abstände, wie es bei einer kontinuierlichen Kompression der Adsicht zu erwarten wäre, noch bilden sich andere oder zusätzliche Reflexe aus.

Die Überstrukturreflexe verschwinden nicht bei einer scharf definierten Temperatur, wie aus der Analogie zu MgO zu erwarten wäre. Vielmehr nimmt ihre Intensität kontinuierlich zwischen 65 und 125 K ab. Dieses Verhalten zeigt Eigenschaften eines Phasenüberganges 2. Ordnung. Die Reversibilität des Überganges und seine Abhängigkeit vom Hintergrundgasdruck kann nicht diskutiert werden, da bei geringerem Hintergrundgasdruck auch bei tieferen Temperaturen die Überstruktur durch den Einfluss des Elektronenstrahls zerstört wird.

Die Intensität des (10)-Reflexes durchläuft bei 125 K ein Maximum. Dieses Ver-

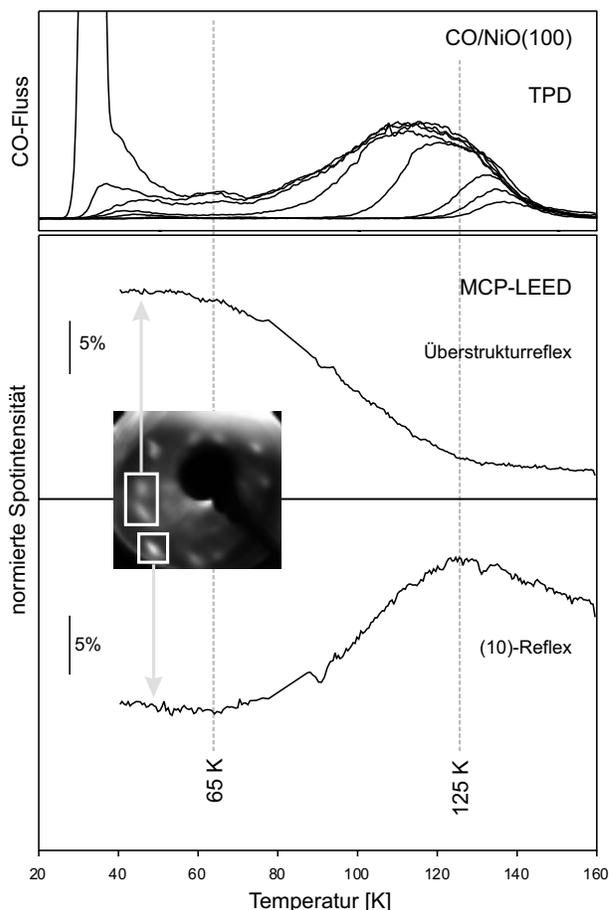


Abbildung 14.12: MCP-LEED der Überstruktur von CO/NiO(100). Die Entwicklung der relativen Intensität der Reflexe bezogen auf die Hintergrundintensität während des Aufheizens ist den entsprechenden TPD-Spektren gegenübergestellt.

halten kann nicht allein durch die Abnahme der Dämpfung des Substratreflexes erklärt werden und deutet auf eine weitere Adsorbatphase mit (1x1)-artiger Symmetrie hin. Eine ähnliche Beobachtung machen Gerlach et al. am System CO/MgO(100) mit HAS [141]. Auch sie finden nach Auflösung der  $c(4 \times 2)$ -Struktur ein Beugungsbild mit (1x1)-Symmetrie, obwohl eine (1x1)-Adsorbatstruktur eine größere Bedeckung als die  $c(4 \times 2)$ -Überstruktur hat. Der Widerspruch wird durch die Annahme eines zweidimensionalen Gittergases aufgelöst, bei dem die CO-Moleküle statistisch gleichartige Plätze einnehmen. Das Beugungsbild spiegelt dann nur die Symmetrie des Wirtsgitters wieder. Diese Deutung können auch die vorliegenden Messungen erklären.

### 14.2.3 NO-Adsorption

Die TPD-Spektren von NO/NiO(100)-Oberflächen im Vakuum gespaltener Einkristalle sind in Abb. 14.13 den Daten der NO-Desorption vom NiO(100)/Ni(100)-Film [14] gegenübergestellt.

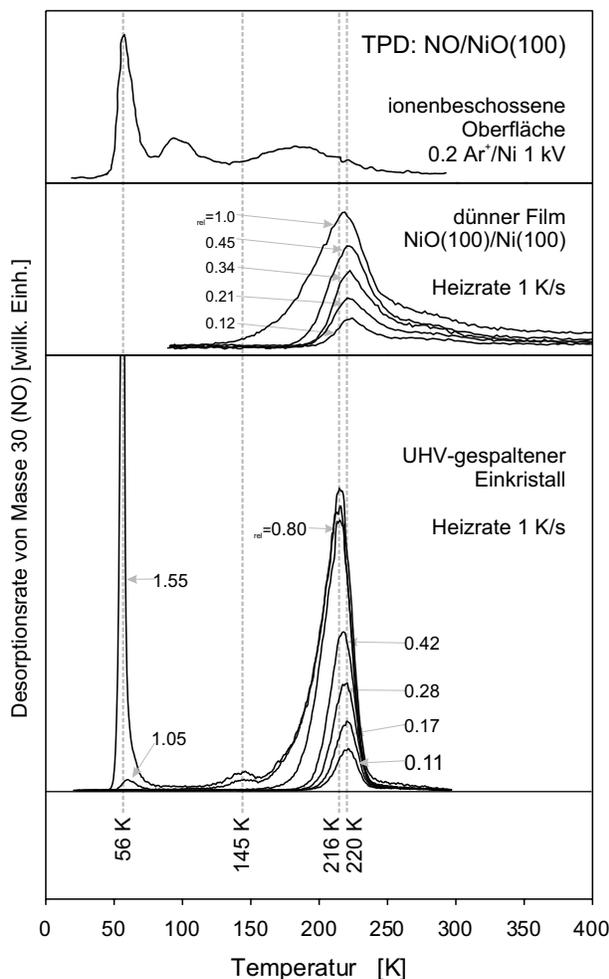


Abbildung 14.13: Temperaturprogrammierte Desorption von NO auf NiO(100) UHV-gespaltenem Einkristall (unten). Darüber sind zum Vergleich die Spektren von NO/NiO(100)/Ni(100)-Film [14] (Mitte) und einer ionenbeschossenen Einkristalloberfläche (oben) aufgetragen.

Die Hauptdesorption hat ihr Maximum bei 216 bis 220 K. Diese Desorptionstemperatur stimmt unter Berücksichtigung der etwas höheren Heizrate bei den Filmmessungen gut mit diesen überein. Beide Serien zeigen, etwa im Verhältnis der erwarteten Defektkonzentrationen von 20 % auf dem Film [208] und 1 % auf dem Einkristall, eine Desorption bei 250 bis 300 K. Auf der ionenbeschossenen Oberfläche wird diese im Gegensatz zu einem Desorptionssignal zwischen 150 und 200 K nicht reproduziert. Nach Ionenbeschuss entsteht ein Zustand bei ca. 80 K, der auf der perfekten Fläche nicht beobachtet wird.

Die Desorptionsenergie wurde wiederum mit Isosteren- und Anstiegsflankenmethode bestimmt (Abb. 14.14). Für kleine Bedeckungen konvergiert sie zu  $0,57 \pm 0,04$  eV. Mit der Anstiegsflankenmethode ergibt sich ein Frequenzfaktor im Bereich  $1,5 \cdot 10^{12} \dots 2 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$  für kleine Bedeckungen, übereinstimmend mit Werten aus der Vollständigen Analyse,  $5 \cdot 10^{11} \dots 2 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ .

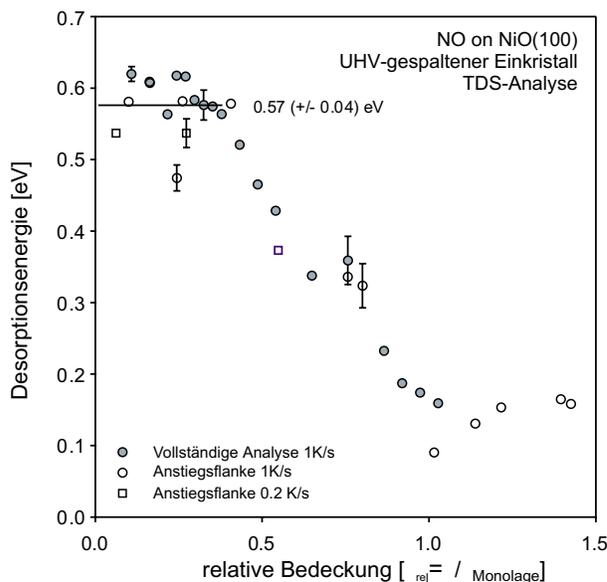


Abbildung 14.14: Desorptionsenergie von NO auf UHV-gespaltenen NiO(100). Die Daten wurden aus TPD-Spektren wie in Abb. 14.13 mit den Heizraten 0,2 und 1 K/s gewonnen. Die Fehlerbalken zeigen die numerische Unsicherheit der Anpassungen bei der Isosteren-Analyse (Abschnitt 2.3) und Anstiegsflankenmethode (Glg. (2.9))

## 14.3 Wasseradsorption auf MgO(100) und NiO(100)

Der guten Nachweisempfindlichkeit und den leicht erreichbaren Desorptionstemperaturen von den Metalloxiden desorbierenden Wassers steht die experimentelle Schwierigkeit gegenüber, dass Wasser sehr schlecht aus der Kammer zu entfernen ist, da es gut an den Edelmetallwänden haftet. Aus diesem Grund wurde der vordere Teil des Feulnercups innen vergoldet. Trotzdem benötigt das Abspülen der Umgebung des Massenspektrometers über eine Stunde, bis dort wieder ein  $\text{H}_2\text{O}$ -Partialdruck wie vor einem Desorptionsexperiment erreicht wird. In den Spektren wird dies durch ein langsames exponentielles Ausklingen eines Desorptionsmaximums sichtbar. Daher ist von den Spektren ein exponentiell fallender Untergrund abgezogen, der an den Tieftemperaturbereich vor der Desorption angepasst ist. Aus diesem Grund ist von der absoluten Kalibrierung des Massenflusses anhand der Multilagendesorption (vor „Verunreinigung“ des Massenspektrometerbereiches mit Wasser) eine Überschätzung des Molekülstromes zu erwarten.

### 14.3.1 $\text{H}_2\text{O}/\text{MgO}(100)$

Die TPD-Spektren der frisch gespaltenen MgO(100)-Oberfläche beinhalten neben der Multilagendesorption zwei scharfe Zustände, deren Maximumtemperatur sich nicht

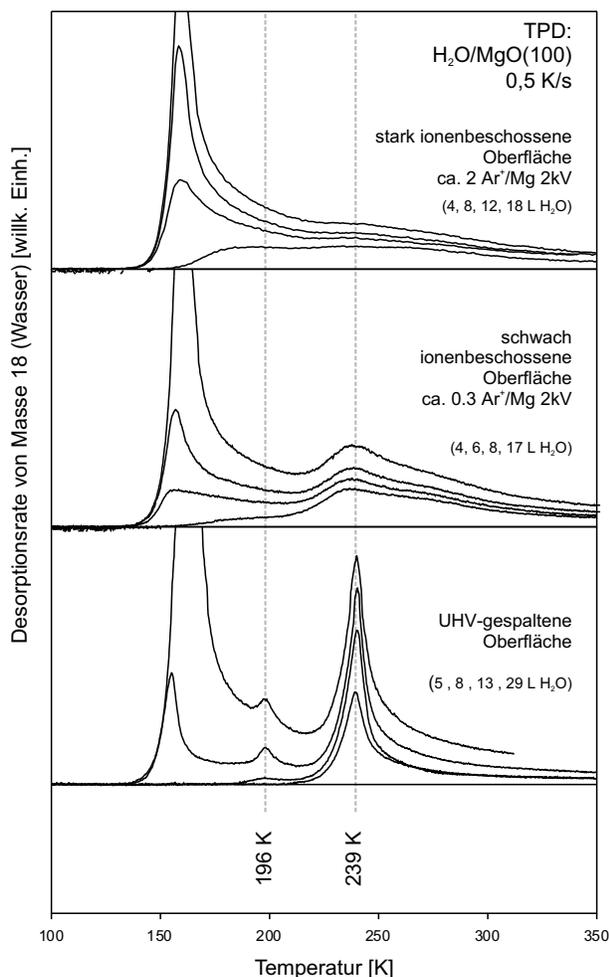


Abbildung 14.15: Temperatur-Programmierte Desorptionsspektren von H<sub>2</sub>O auf UHV-gespaltenen MgO(100) (unten). Intensitätstreu sind darüber Spektren ionenbeschossener Oberflächen aufgetragen. Das Massenspektrometer ist auf die Masse von H<sub>2</sub>O (18) eingestellt. Die Ionendosen sind im Vergleich zu einer leitenden Probe abgeschätzt und als Anzahl der Ar<sup>+</sup>-Ionen pro Mg-Atom auf der Oberfläche angegeben. Zur Diskussion der einzelnen Desorptionen siehe Text.

wesentlich verschiebt. Übereinstimmend mit den bisherigen Untersuchungen (siehe Seiten 112 und insbesondere [147]) können die Desorptionsmaxima bei 239 K der Desorption von der regulären (100)-Oberfläche und bei 196 K der Desorption überschüssiger Moleküle durch den Abbau einer geordneten Überstruktur der Adsorbatschicht identifiziert werden. Die letztgenannte Desorption aus dem Abbau der Überstruktur beinhaltet jedoch nicht, wie Stirniman [147] angibt, etwa  $\frac{1}{3}$  der Moleküle der Hauptdesorption, sondern deutlich weniger.

Aus den Spektren der perfekten Oberfläche ergeben sich für die Desorptionsenergie des Hauptmaximums nach Redhead ( $\nu = 10^{13} \text{ s}^{-1}$ ) 0,66 eV und nach der Anstiegsflankenmethode 0,73 eV ... 0,78, eV.

Die Abb. 14.15 zeigt die TPD-Spektren der reinen Oberfläche im Vergleich zu ionenbeschossenen Oberflächen. Bei den defektbehafteten Oberflächen ist die dem Überstrukturübergang zugeordnete Desorption bei 196 K sofort verschwunden. Der zurück-

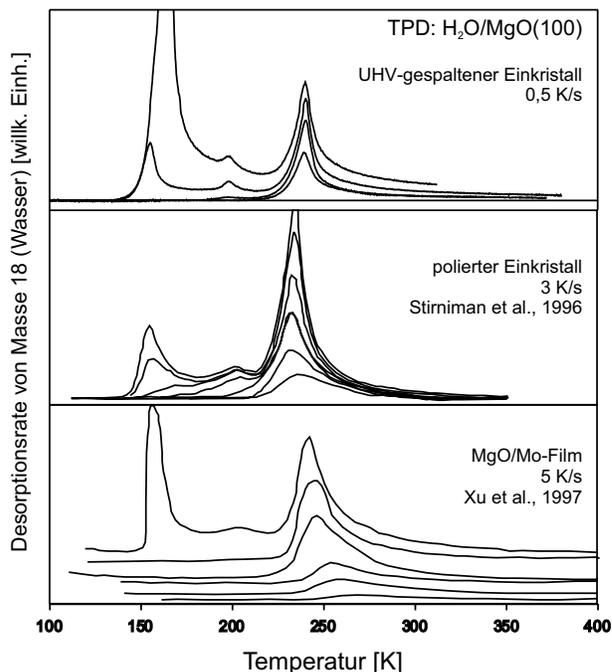


Abbildung 14.16: Temperaturprogrammierte Desorptionsspektren von Wasser auf UHV-gespaltenen MgO(100) wie in Abb. 14.15 (oben). Gegenübergestellt sind TPD-Spektren von H<sub>2</sub>O auf poliertem MgO(100) [147] (Mitte) und MgO(100)/Mo-Film [146] (unten).

gehenden Intensität der Desorption aus dem regulären Platz bei 239 K steht die zunehmende Ausbildung einer breiten Desorption von 170 K bis ca. 300 K gegenüber, also sowohl bei niedrigerer als auch höherer Desorptionstemperatur als auf der perfekten Oberfläche.

Abb. 14.16 stellt diese Spektren anderen Messungen auf polierten Oberflächen und Filmsubstrat gegenüber. Die TPD-Spektren von der UHV-gespaltenen und der polierten MgO(100)-Oberfläche [147] ähneln sich qualitativ sehr stark, allerdings tritt das auch in [147] dem Überstrukturübergang zugeordnete Maximum bei geringfügig höherer Temperatur, 205 K, und das Hauptdesorptionsmaximum bei niedrigerer Temperatur, 232 K, auf. Die TPD-Messungen auf dem MgO(100)/Mo-Film [146] zeigen für beide Maxima etwas höhere Desorptionstemperaturen, 205 K bzw. 242 K, die jedoch durch die zehnfach schnellere Heizrate erklärt werden. Die Hauptdesorption zeigt allerdings im Gegensatz zu den beiden anderen Messungen eine Verschiebung zu höheren Temperaturen mit abnehmender Belegung. Diese soll nicht weiter diskutiert werden, da die Genauigkeit der Temperaturmessung nicht bekannt ist.

### 14.3.2 H<sub>2</sub>O/NiO(100)

Die TPD-Spektren von H<sub>2</sub>O von der frisch gespaltenen NiO(100)-Oberfläche (Abb. 14.17) zeigen qualitativ einen sehr ähnlichen Verlauf wie H<sub>2</sub>O/MgO(100). Die Haupt-

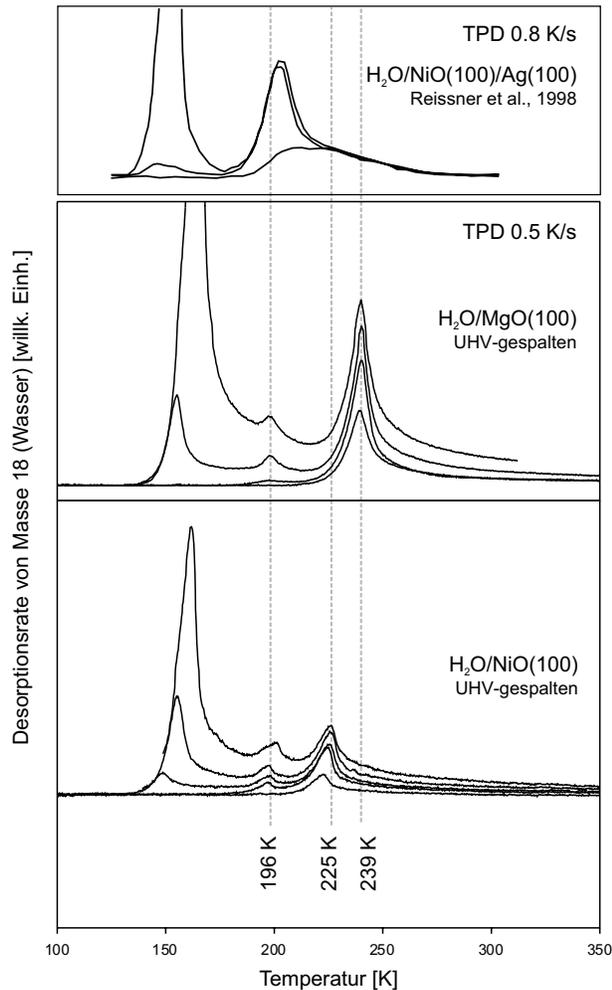


Abbildung 14.17: Temperaturprogrammierte Desorptionsspektren von H<sub>2</sub>O auf UHV-gespaltenen NiO(100) (unten). Mit gleicher Skalierung der Intensität sind die TPD-Spektren von Wasser auf UHV-gespaltenem MgO(100) aus Abb. 14.15 gegenübergestellt. Zum Vergleich sind die TPD-Spektren aus [224] auf einem NiO(100)/Ag(100)-Film mit angegeben (oben).

desorption ist allerdings wesentlich schwächer als bei H<sub>2</sub>O/MgO(100) und zu niedrigerer Temperatur (225 K) verschoben. Die Desorption bei 196 K ist dagegen in Intensität und Lage nicht verändert. Es ergibt sich nach Redhead ( $\nu = 10^{13} \text{ s}^{-1}$ ) 0,59 eV als Energie für die Hauptdesorption. Die etwas breitere Form des Maximums wird durch einen Fehler des Kristalls verursacht. Ein wegen eines Wachstumsfehlers abgespaltenen Kristallsplitter wird nicht mehr so gut gekühlt wie der Rest und zeigt daher bei scheinbar niedrigerer Temperatur die Desorptionen.

## 14.4 Diskussion

Ausgangspunkt der Messungen war die aus der Theorie neu gestellte Frage nach der Bindungsenergie von NO und CO auf den perfekten (100)-Oberflächen von MgO und NiO bei kleinen Bedeckungen. Es wurden für beide Substrate und beide Adsorbate

jeweils ähnliche und kleinere Energien als die bisher gemessenen Werte erwartet. Die Messwerte sollten auf Adsorption an Defekten beruhen, vergleiche Seiten 109 ff.

Die geforderten Messwerte für die Desorptionsenergien von regulären Plätzen auf den MgO(100)- und NiO(100)-Oberflächen liegen nun vor:

Substrat	CO	NO	H <sub>2</sub> O
MgO(100)	0,14 eV (13 kJ/mol)	0,22 eV (21 kJ/mol)	0,66 eV (63 kJ/mol)
NiO(100)	0,30 eV (28 kJ/mol)	0,57 eV (54 kJ/mol)	0,59 eV (57 kJ/mol)

NO und CO zeigen eine vergleichbar geringe Bindungsenergie auf MgO(100), wie sie für CO/MgO(100) auch nach dem bisherigen theoretischen Kenntnisstand erwartet wird, siehe Abschnitt 13.1.2.

Bedauerlicherweise sind bisher sämtliche spektroskopische Arbeiten, die weitere experimentelle Hinweise auf den vorliegenden Bindungsmechanismus liefern könnten, an den Physisorbatsystemen auf MgO(100) nicht unterhalb den nun für die Desorption aus dem regulären Platz festgestellten tiefen Temperaturen ( $< 77\text{ K}$ ) durchgeführt worden. Ebenso liegen bislang keine befriedigenden theoretischen Berechnungen von NO an der perfekten MgO(100)-Oberfläche vor, welche die etwa 50 % stärkere Bindung des NO im Vergleich zu CO an die MgO(100)-Oberfläche verstehen lassen.

Die Übereinstimmung der Desorptionsspektren von NiO(100)-Einkristallflächen und den NiO(100)/Ni(100)-Filmen ist sehr gut. Lediglich die CO-Desorption aus Bedeckungen nahe der Sättigung auf dem Einkristall zeigt eine zusätzliche Struktur, die sich möglicherweise wegen der zu hohen Adsorptionstemperatur auf dem Filmpräparat nicht ausbilden konnte. Für alle an den dünnen Filmen gemessenen Bedeckungen besteht daher keine Veranlassung, an der Gültigkeit der an den Filmen gesammelten experimentellen Informationen über den Bindungsmechanismus von CO und NO an NiO(100) und ihrem Adsorptionsplatz an der perfekten Oberfläche zu zweifeln. Insbesondere sind die Daten für kleine Bedeckungen bestätigt worden, die für den Grenzfall des isoliert adsorbierten Moleküls stehen, welchen die meisten theoretischen Ansätze zu erklären versuchen.

Von NO auf NiO(100) ist eine abgewinkelte Adsorptionsgeometrie bekannt [14]. In dieser Anordnung können die einfach besetzten Molekülorbitale mit den Ni-3d-Elektronen im chemischen Sinn wechselwirken, wie die Rechnungen von Pöhlchen zeigen [14]. Die Wechselwirkung findet hauptsächlich mit dem  $\pi_x$ -Molekülorbital statt

(wenn die Abwinklung des NO die xz-Ebene festlegt). Bei linearer Adsorption spannt dieses Molekülorbital und die beiden einfach besetzten d-Orbitale des Ni<sup>2+</sup>-Zentrums jeweils unterschiedliche Darstellungen der molekularen Punktgruppe C<sub>4v</sub> auf. Bei einer Abwinklung des NO wird die Symmetrie zu C<sub>s</sub> erniedrigt. Nun spannen die Ni-3d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>, Ni-3d<sub>z</sub><sup>2</sup> und π<sub>x</sub>-Orbitale dieselbe irreduzible Darstellung auf. Damit wird eine Wechselwirkung im Sinne der chemischen Bindung möglich [32].

Im Kontrast zu NiO besitzt das Kation im MgO keine Valenzelektronen. Eine kovalente Wechselwirkung des NO mit den Valenzelektronen MgO(100) wird daher nicht erwartet. Mangels Rechnungen für NO/MgO(100) wird auf eine Rechnung von NO/NiO(100) zurückgegriffen, bei der die (wichtige) kovalente Wechselwirkung mit den Ni-3d Elektronen vernachlässigt wurde, um ihren Einfluss auf die Adsorptionsgeometrie zu zeigen: Der Beitrag der Multipolmomente zur Bindungsenergie sind bei NO/NiO(100) mit denen von CO/NiO(100) vergleichbar, so dass sich eine senkrechte Adsorptionsgeometrie über dem Kation mit dem Stickstoffende zur Oberfläche ergeben würde [14]. Vor diesem Hintergrund wird eine senkrechte Adsorption des NO an MgO(100) vermutet. Weitere Hinweise auf diese Adsorptionsgeometrie geben die in Abschnitt 14.1.2 durchgeführten Rechnungen. Um verlässlichere Aussagen unter Einbeziehung von Korrelationseffekten zu erhalten, werden z. Zt. Rechnungen an diesem System auf dem Niveau der Møller-Plasset Störungstheorie 2. Ordnung [196] mit dem Programmpaket Gaussian98 [197] durchgeführt.

Im Vergleich zwischen den Systemen ist die Desorption des CO von NiO(100) durch die stetige Verschiebung der Desorptionsmaximums zu niedrigeren Temperaturen mit steigender Bedeckung auffällig. Dieser Trend ist bei CO/MgO(100) nur sehr schwach ausgeprägt.

Um den Einfluss der d-Elektronen abzuschätzen, wäre ein Vergleich mit der CO-Desorption von CoO(100) sehr interessant, da sich dieses bei einer ähnlichen Gitterkonstante und -struktur durch ein 3d-Elektron weniger vom NiO(100) unterscheidet. Solche Daten sind, obwohl spektroskopische und Strukturuntersuchungen [227] vorhanden sind, noch nicht verfügbar.

Als Ursache für die Verschiebung der Temperatur des Desorptionsmaximums hat Cappus [200] die sukzessive Desorption aus energetisch leicht unterschiedlichen regulären und Defektplätzen von CO an der NiO(100)-Oberfläche vorgeschlagen. Diese Ursache kann durch die vorliegenden Spektren ausgeschlossen werden, da ihre Form für

die Spaltfläche des Einkristalls (Defektkonzentration ca. 1 %) und für den dünnen Film (Defektkonzentration ca. 20 %) gleich ist. Zusätzlich zeigen die mit LEED beobachteten Beugungsbilder eine langreichweitige Ordnung des adsorbierten Kohlenmonoxids an, die zu einer defektgesteuerten Adsorption im Widerspruch steht.

Vielmehr ist nach einer lateralen, repulsiven Wechselwirkung der CO-Moleküle zu fragen. Da der CO-Bedeckungsgrad und die Geometrie der MgO(100)- und NiO(100)-Oberflächen fast identisch sind, das Desorptionsmaximum sich aber nur auf NiO(100) deutlich verschiebt, kommt eine allein in dem gegenüber kondensiertem Kohlenmonoxid in beiden Fällen sehr kleinen Molekülabstand von bis zu 3 Å begründete, adsorptionsunabhängig vorhandene Eigenschaft des CO nicht in Betracht. Es kann daher auf eine substratinduzierte oder substratvermittelte Wechselwirkung geschlossen werden. Dafür spricht ebenfalls, dass bei beiden Substraten die Wirkung der stark komprimierten adsorbierten Monolage<sup>4</sup> auf die zweiten Lage gleich ist, wie die identische leichte Verschiebung des Desorptionssignals der zweiten Lage gegenüber der Multilage zeigt. Der Einfluss der ersten auf die zweite Lage CO korreliert also nicht mit der Verschiebung des Desorptionsmaximums.

Eine repulsive Wechselwirkung ist beispielsweise vermittelt induzierter Dipol- und höherer Momente möglich. Gegenüber dem natürlichen Dipolmoment von  $3,7 \cdot 10^{-31}$  C/m sind die Beträge für die beiden bevorzugten Adsorptionsgeometrien MgO-CO und MgO-OC berechneten Momente  $1,64 \cdot 10^{-30}$  C/m und  $1,91 \cdot 10^{-30}$  C/m [190] deutlich vergrößert. Beide weisen in dieselbe Richtung und treten damit stets in repulsive Wechselwirkung miteinander<sup>5</sup>. Im Kontakt mit dem Substrat könnte der interne Abstand des Adsorbates verändert werden. Die Photoelektronenbeugung liefert Hinweise für die Verkürzung der NO-Bindungslänge bei der Adsorption an NiO [205]. Eine solche Verkürzung ist bisher bei den theoretischen Untersuchungen von CO auf NiO(100) noch nicht berücksichtigt worden.

Aus der Vorstellung in beiden möglichen Ausrichtungen<sup>6</sup> an MgO(100) adsorbierten Kohlenmonoxids, mit ihrem Unterschied in Bindungsenergie und Dipolmoment,

---

<sup>4</sup>In der ersten Lage befinden sich etwa 1,6 mal mehr Moleküle als in einer Schicht kondensierten Kohlenmonoxids, vgl. Tab. 14.1.

<sup>5</sup>Zecchina stellt vergleichend zum MgO mit IR stärkere induzierte Dipole auf NiO fest. Der induzierte Dipol ist für NO noch stärker als für CO. Die Messungen wurden allerdings bei Stickstofftemperatur durchgeführt und erfassen die Adsorption an regulären Plätzen auf MgO(100) daher nicht.

<sup>6</sup>Das Molekül ist immer mit seiner Achse senkrecht zur Oberfläche ausgerichtet, wobei das C- oder O-Ende zum Metallzentrum koordiniert sein kann.

entwickeln Burns und Dennison [190] die Thermodynamik einer solchen Adschicht und leiten daraus ein Phasendiagramm und bedeckungsabhängige Wechselwirkungsenergien ab. Sie orientieren sich am Modell eines antiferroelektrischen Spingases. Auf NiO(100) könnte dieser Ansatz die kontinuierliche Veränderung der Bindungsenergie und einen Phasenübergang zweiter Ordnung erklären. Bisher schließt die Untersuchung aber die beobachtete Überstruktur nicht ein und benutzt nach den vorliegenden Messungen nicht zutreffende Parameter.

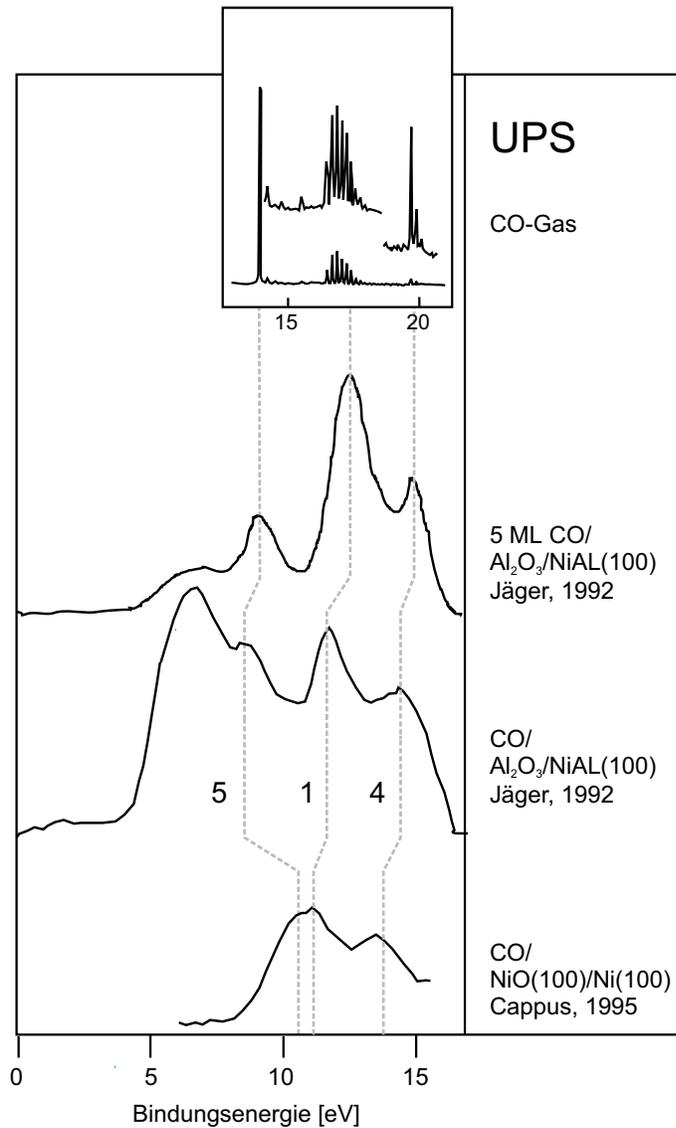


Abbildung 14.18: UPS von gasförmigem CO [229], an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110) [230] und NiO(100)/Ni(100) [200] adsorbiertem CO.

Unklar ist von experimenteller Sicht weiterhin der kovalente Anteil der Bindung von CO an NiO(100). Sowohl bei chemischer Bindung als auch bei elektrostatischer Wechselwirkung wird qualitativ eine Verringerung der Energiedifferenz zwischen den  $5\sigma$ - und den  $1\pi$ -Molekülorbitalen erwartet (vgl. Abb. 1.3). Quantitativ fällt diese

Annäherung nach UPS-Messungen bei CO/NiO(100) wesentlich stärker aus als bei CO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Trotz der unterschiedlichen Oberflächenstruktur liegt daher der Schluss nahe, dass die Verschiebung bei CO/NiO nicht ausschließlich durch Pauli-Repulsion, sondern auch durch kovalente Wechselwirkung mit den Ni-3d-Elektronen hervorgerufen wird. Sehr interessant wären hier Vergleichsmessungen von CO/MgO(100) oder CO/CoO(100).

Schließlich kommt noch eine Vermittlung der effektiven Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung durch eine Kommunikation der beteiligten Metallzentren in Betracht. Durch die Adsorption von CO an einem Kation wird die energetische Lage des Nachbarkations so verändert, dass dort ein weiteres CO-Molekül nur mit einer geringeren Bindungsenergie adsorbieren kann. Die notwendige Kopplung der Metallzentren könnte durch magnetischen Austausch<sup>7</sup> erfolgen oder durch eine Dispersion im Valenzband des Metalls angezeigt werden. Experimentell wird Letztere nicht gefunden.

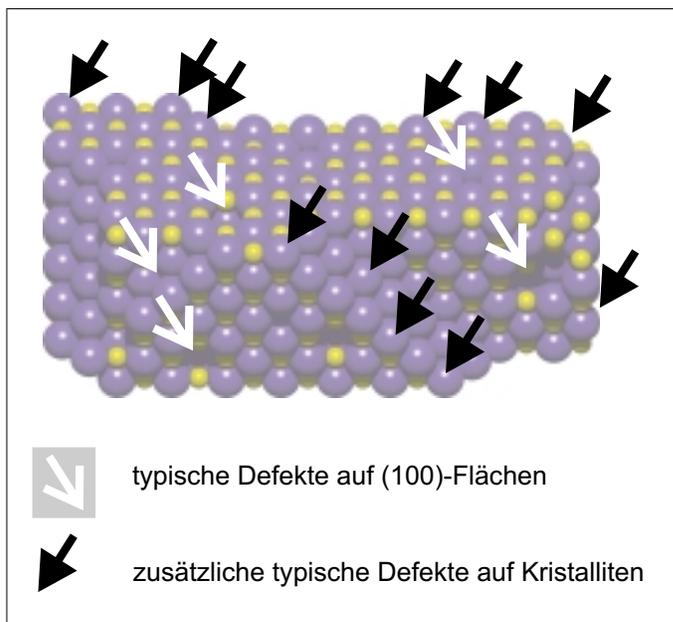


Abbildung 14.19: Modellvorstellung eines MgO bzw. NiO Kristalliten oder Pulverkorns. An den Ecken und Kanten sind in großer Zahl Defektplätze vorhanden, die selbst auf defektbehafteten Oberflächen unwahrscheinlich sind.

Atome an Defekten können in verschiedene Kategorien eingeteilt werden, je nachdem ob sie an Stufen, Fehlstellen, Kanten, Ecken oder besonderen Facetten liegen, und wie sie dort zu ihren Nachbarn (und nächsten Nachbarn) koordiniert sind. Auf den Spaltflächen sind in geringer Konzentration monoatomare Stufendefekte vorhanden (vgl. Abschnitt 13.1.1). Durch Ionenbeschuss werden auf ihnen bevorzugt Sauerstofffehlstellen gebildet. Die anderen genannten Defektarten sind auf den Einkristallober-

<sup>7</sup>NiO ist ein Antiferromagnet.

flächen sehr unwahrscheinlich. Abb. 14.19 illustriert diesen Sachverhalt. Damit ist eine Desorption aus diesen Defektplätzen weit unterhalb der Empfindlichkeit des Experiments. Auf feinem Pulver bzw. Kristalliten werden diese Defektsorten jedoch in deutlicher Anzahl erwartet [228]. Werden die im Vergleich zu den Messungen am Einkristall stets höheren Desorptionstemperaturen (vgl. Kap. 13) an den Pulverproben diesen Defekten zugeordnet, kann die theoretisch ermittelte Steigerung der Bindungsenergien von CO an den regulären Plätzen über Stufen und Kanten zu den Eckplätzen (vgl. Abs. 13.1.2) bestätigt werden. Die Pulvermessungen sind nicht bei Temperaturen der Desorption aus den regulären Plätzen durchgeführt worden, so dass ein quantitativer Vergleich der Anzahl der Adsorptionsplätze nicht möglich ist.

Entgegen der in Abschnitt 1 dargelegten einfachen Vermutung führt eine defektbehaftete Oberfläche scheinbar nicht zwangsläufig zu einer höheren Bindungsenergie des Adsorbates. Vielmehr wurden bei allen Systemen Zustände mit höherer und niedrigerer Desorptionstemperatur festgestellt. Es kann eine Blockade der Defektplätze durch OH-Gruppen, wie sie von Cappus et al. auf ionenbeschossenen NiO(100)-Flächen nachgewiesen wurde [208], nicht ausgeschlossen werden. In einer neueren theoretischen Studie von Pacchioni [9] wird eine repulsive Wechselwirkung von CO mit ungeladenen O-Fehlstellen errechnet. Auf der anderen Seite kann sich nach dieser Arbeit auch ein metastabiles  $\text{CO}^-$ -Radikal an paramagnetischen einfach positiv geladenen Fehlstellen ausbilden. Dieses Radikal kann als instabile Übergangsform IR- und ESR-Spektren erklären, die bei etwa 100 K an Mg-dotierten MgO-Mikrokristalliten gemessen wurden [187, 188].

Eine gänzlich anderes Verhalten zeigt die Wasseradsorption. Auf allen besprochenen Substraten, NiO(100) wie MgO(100) als gespaltener oder polierter Einkristall und als Film präpariert, ist ein Desorptionszustand bei ca. 200 K gemeinsam, der sich bei höheren Bedeckungen ausbildet. Auf MgO(100) ist diese Phase als eine dichte Wasserschicht identifiziert, die nach theoretischen Berechnungen untereinander Wasserstoffbrückenbindungen ausbildet. Der mittlere Abstand der Sauerstoffatome in der Überstruktur entspricht mit ca. 2,95 Å etwa dem Wert von 2,8 Å in Wasser. Für diese Ordnung ist das unterliegende Gitter notwendig, da dieser Zustand bei Ionenbeschussbeschädigten Oberflächen nicht mehr vorhanden ist, aber der Bindungszustand des einzelnen Moleküls noch erhalten bleibt. Aus dieser Analogie wird für NiO(100) dieselbe Überstruktur erwartet wie auf MgO(100).

