

Oktopolar rekonstruiert sich ein NiO(111)-Film auf einer Ni(111)-Unterlage, wie Elektronenbeugung und Elektronenenergieverlust-Spektroskopie eindeutig belegen (dunkle Ellipsen: Überstrukturreflexe; hellgraue Kreise: Hauptstrukturreflexe) und wie links im Modell gezeigt ist.

# Adsorption von Gasen an komplexen Festkörperoberflächen

Hans-Joachim Freund\*

*Professor Gerhard Ertl zum 60. Geburtstag gewidmet*

Während der vergangenen drei Jahrzehnte haben sich Oberflächenchemie und -physik mit ihren vielfältigen Bezügen auch zur Katalyse kräftig entwickelt. Im Zentrum der Studienaktivitäten standen über lange Zeit Metallocberflächen, auf die man die im Laufe der Zeit entwickelten oberflächenanalytischen Methoden in ihrer gesamten Breite anwenden konnte. Dies hat zu tiefen Einsichten in die Mechanismen katalytischer Reaktionen, z.B. im Fall der Ammoniaksynthese oder der CO-Oxida-

tion, insbesondere durch die Arbeiten von Gerhard Ertl geführt.<sup>[1, 2]</sup> Oberflächen realer Katalysatoren sind aber im Gegensatz zu reinen Metalloberflächen komplexe Gebilde, deren Struktur starken Einfluß auf das Geschehen an der Oberfläche nehmen kann. Es scheint daher konsequent, die typischen Strukturmerkmale und die Morphologie einer Katalysatoroberfläche zur Leitlinie für die Untersuchung komplexer Modellsysteme zu machen. Im folgenden werden Präparation sowie strukturelle und elek-

tronische Charakterisierung solcher Modellsysteme diskutiert. Reine Oberflächen von katalytisch aktiven Oxiden sowie Modellsysteme für disperse Übergangsmetall/Träger-Katalysatoren werden hinsichtlich ihrer Morphologie und elektronischen Struktur sowie ihres Adsorptions- und Reaktionsvermögens charakterisiert.

**Stichworte:** Adsorption · Heterogene Katalyse · Oberflächenanalytik · Oberflächenchemie

## 1. Einleitung

Oberflächen fester Stoffe sind nach wie vor interessante Untersuchungsobjekte.<sup>[3]</sup> Zwar kennt man heute für bestimmte Klassen von Materialien wie Metalle und elementare Halbleiter schon recht detailliert den Zusammenhang zwischen geometrischer und elektronischer Struktur und deren Konsequenzen für die chemische Reaktivität,<sup>[4]</sup> für viele recht einfache Verbindungssysteme wie Oxide, Carbide und Nitride dagegen sind die entsprechenden Kenntnisse noch sehr rudimentär.<sup>[5, 6]</sup> Dies ist um so erstaunlicher, als zum einen Verbindungssysteme selbst häufig hohe, auch technisch relevante Reaktivitäten an den Oberflächen aufweisen, und zum anderen etwa Oxide geeignete Trägermaterialien für disperse Metallkatalysatoren sind. In solchen Fällen kann es zu ausgeprägten Wechselwirkungen zwischen Metall und Oxid kommen, so daß dann das komplexe strukturelle und elektronische Geschehen an der Grenze zwischen Metall und Träger die chemische Reaktivität bestimmt. Vermutlich sind dies Gründe dafür, daß in der letzten Zeit die Aktivitäten auf diesem Gebiet zugenommen haben.<sup>[5–15]</sup>

In dem Buch *Surface Science of Oxide Surfaces* haben Henrich und Cox den Kenntnisstand Anfang der neunziger Jahre bei den reinen Substraten eindrucksvoll zusammengefaßt.<sup>[16]</sup> Es wird

deutlich, daß bei den Untersuchungen an Oxidoberflächen als einem typischen Beispiel für Verbindungsoberflächen die Präparation der Probe eine große Rolle spielt: Aus der Sicht der Thermodynamik bestimmt ein wohldefinierter Sauerstoffdruck in der Gasphase die Oxidstöchiometrie.<sup>[18]</sup> Dieser existiert aber unter den für Oberflächenuntersuchungen notwendigen Ultrahochvakuumbedingungen nicht. Die Stöchiometrie des Materials ist daher unter diesen Bedingungen manchmal nur über eine kinetische Hinderung bestimmt, und somit ist die Vorgehensweise bei der Probenherstellung von besonderer Bedeutung. Man kann für die Präparation der Oberflächen bei Untersuchungen an Verbindungsoberflächen im wesentlichen zwei Kategorien unterscheiden: 1. Oberflächen von Volumeneinkristallen;<sup>[5]</sup> 2. Oberflächen dünner, epitaktisch aufgewachsener Filme.<sup>[7]</sup>

Während man bei der Untersuchung dünner Filme immer fragen muß, ob das Substrat in seiner elektronischen Struktur dem eines Volumenkristalls entspricht, tritt dieses Problem bei Proben der ersten Kategorie naturgemäß nicht auf. Dafür können, wenn es sich bei dem Volumenkristall um einen elektrischen Isolator handelt, experimentelle Schwierigkeiten bei der Durchführung und Interpretation elektronenspektroskopischer Messungen auftreten (Aufladung etc.). Auch schnelles Aufheizen und Abkühlen der Probenoberfläche kann in solchen Fällen ein Problem sein. Bei Dünnschichtstudien sind diese Probleme über die Schichtdicke begrenzbar, über die man auch sicherstellen kann, daß die elektronische Struktur der Schicht der eines Volumenkristalls gleicht. Darüber hinaus gelingt es bei dünnen Schichten, Oberflächen unterschiedlicher kristallographischer Orienta-

[\*] Prof. Dr. H.-J. Freund

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft  
Faradayweg 4–6, D-14195 Berlin  
Telefax: Int. + 30/84134101  
E-mail: freund@fhi-berlin.mpg.de

tierung herzustellen. Dies kann ein entscheidender Vorteil gegenüber der Verwendung von Volumeneinkristallen sein, wenn man an die Untersuchung polarer Oberflächen ionischer Festkörper denkt. Auf diese Frage wird in Abschnitt 3.1 eingegangen werden.

Für eine umfassendere Untersuchung von Verbindungsoberflächen ist es natürlich sinnvoll, beide Strategien zu verbinden. Es zeichnet sich ab, daß man durch übergreifende Untersuchungen in Zukunft ähnlich detaillierte Informationen über Verbindungsoberflächen erhalten wird, wie sie uns derzeit von Metalloberflächen bekannt sind.<sup>[3]</sup>

Mit wachsender Kenntnis über Verbindungsoberflächen wie etwa Oxide wächst die Versuchung, noch den Schritt im Komplexitätsgrad des Systems hin zur Modellierung von dispersen Metallkatalysatoren<sup>[19]</sup> weiter zu gehen. Dabei können wir möglicherweise von mehreren eingangs erwähnten Forschungsrichtungen profitieren und schlagen bis zu einem gewissen Grad auch eine Brücke zur Anwendung. Man kann in diesem Bereich Erfahrungen an Metalloberflächen und an Verbindungsoberflächen einbringen. Zu vollziehen wäre die Modellierung von dispersen Modellkatalysatoren dadurch, daß auf die entsprechende Verbindungsoberfläche (z.B. Oxidoberfläche) Metalle aufgebracht werden.<sup>[20]</sup> Einige Beispiele sollen in dieser Übersicht diskutiert werden, wobei nicht nur auf Struktur und Morphologie dieser Systeme, sondern auch auf ihre elektronische Struktur, ihre Adsorptionseigenschaften und ihre chemische Reaktivität eingegangen werden soll.

Aufgrund dieser Überlegungen lassen wir hier einem Abschnitt über reine Oxidoberflächen einen über disperse Metallsysteme auf Oxidunterlagen folgen. Doch zunächst führen wir Begriffe ein und stellen die verwendeten Techniken zusammen.

reguläre Oberflächen begrenzt sind. Bei elementaren Festkörpern sind diese Oberflächen identisch, bei Verbindungen muß dies nicht der Fall sein. Man nennt die so entstehenden Oberflächen volumenterminiert. Die Oberflächenatome befinden sich in einer anderen Koordinationsumgebung als die Atome im Volumen. Dies führt zu einer Änderung der Atomabstände und äußert sich zum Beispiel in der Relaxation der Atomlagenabstände oder gar in einer Rekonstruktion, also einer völligen lateralen und vertikalen (buckling) Umstrukturierung der Atome in der Oberfläche und in oberflächennahen Bereichen.

Zur Strukturbestimmung verwendet man häufig Elektronenbeugung (low energy electron diffraction (LEED)) oder abbildende Verfahren (scanning tunelling microscopy (STM), atomic force microscopy (AFM)) und charakterisiert die Oberflächen-gitter durch Gittervektoren in Einheiten der Volumengittervektoren und bezogen auf deren Orientierung.<sup>[21, 22]</sup> Abbildung 1

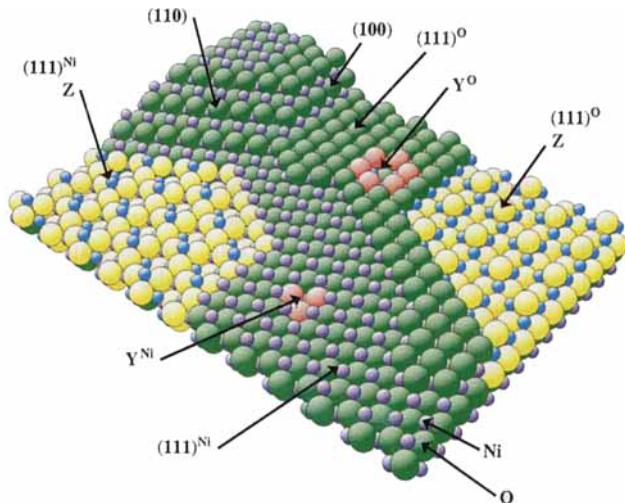


Abb. 1. Mögliche Defekte in einer vorwiegend (111)-orientierten NiO-Oberfläche. Die idealen (111)-Flächen können sauerstoff- oder nickelterminiert auftreten. Des Weiteren können Facetten mit (110)- oder (100)-Orientierung neben Fehlstellen Y und oktopolar rekonstruierten Bereichen Z vorliegen. Die rekonstruierte Fläche kann wiederum sowohl nickel- als auch sauerstoffterminiert sein.

## 2. Begriffe und Techniken

Spaltet man ein reguläres Gitter entlang einer kristallographischen Richtung, so entstehen zwei Teilgitter, die beide durch

Hans-Joachim Freund, Jahrgang 1951, studierte als Stipendiat der Studienstiftung des Deutschen Volkes Physik und Chemie an der Universität zu Köln und promovierte 1978 im Arbeitskreis von G. Hohlnreicher mit einem Thema zur quantenchemischen Berechnung und elektronenspektroskopischen Untersuchung von Carbonylkomplexen im Vergleich zu CO-Adsorbaten. Während seines Aufenthalts als Stipendiat der Deutschen Forschungsgemeinschaft am Physics Department der University of Pennsylvania bei E. W. Plummer (1979–1981) begann er mit Untersuchungen zur elektronischen Struktur von Oberflächen und Adsorbaten mittels Synchrotronstrahlung. Nach seiner Rückkehr an die Kölner Universität erhielt er 1983 die venia legendi für Chemische Physik und wechselte noch im gleichen Jahr als Professor an das Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg. Dort entstanden Arbeiten zur Kohlendioxid- und Stickstoff-Aktivierung. 1987 folgte er einem Ruf auf den Lehrstuhl für Physikalische Chemie I der Ruhr-Universität Bochum, an der er die DFG-Forschergruppe Modellkat gründete, deren Sprecher er bis 1995 war. Nachdem er zwei weitere Rufe auf Lehrstühle nicht angenommen hatte, entschied er sich 1996, einer Berufung als wissenschaftliches Mitglied und Direktor an das Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin zu folgen. Dort leitet er die Abteilung für Chemische Physik. 1995 erhielt er den Gottfried-Wilhelm-Leibniz-Förderpreis der Deutschen Forschungsgemeinschaft, und seit 1996 ist er ordentliches Mitglied der Sektion für Chemical Sciences der Academia Europaea. Er ist Mitglied zahlreicher wissenschaftlicher Gesellschaften und hat mehr als 200 wissenschaftliche Arbeiten publiziert.



(für eine weitergehende Diskussion siehe Abschnitt 3.1) zeigt Situationen, bei denen sich sowohl die laterale Anordnung der Atome als auch die Atomlagenabstände geändert haben. Die Gittervektoren der Oberflächenelementarzelle sind doppelt so lang wie die im Volumen und genauso orientiert. Man spricht von einer  $p(2 \times 2)$ -Struktur ( $p = \text{primitiv}$ ,  $(2 \times 2) = \text{doppelte Länge in beiden Richtungen auf der Oberfläche}$ ). Entsprechend bedeutet  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  eine Struktur mit Gittervektoren, die  $\sqrt{3}$  mal länger als im Volumen sind und die beide um  $30^\circ$  gegen den Uhrzeigersinn ( $R30^\circ$ ) gegenüber den Volumengittervektoren rotiert sind.

Um experimentell Atomabstände und Atomlagen zu bestimmen, wählt man bei der Elektronenbeugung an Oberflächen eine feste Geometrie und variiert die Wellenlänge der streuenden Elektronen einfach durch Änderung der Beschleunigungsspannung  $V$ . Die Zahl der in einem bestimmten Reflex gestreuten Elektronen, also den Strom  $I$ , bestimmt man dann als Funktion von  $V$ . Dadurch erhält man Strom-Spannungs-Kurven, kurz I/V-Kurven genannt, die zur Strukturbestimmung über Modellberechnungen angepaßt werden.<sup>[22]</sup> Durch die Oberflächenrekonstruktionen stabilisiert sich das System mit einer bestimmten Minimaloberflächenenergie.<sup>[23]</sup>

Eine besondere Rolle für die Stabilität von Oberflächen spielen Oberflächendefekte oder Inhomogenitäten. Durch Analyse der Reflexprofile in den Elektronenbeugungsdiagrammen kann man Defekte hinsichtlich ihrer Struktur und Verteilung charakterisieren. Um den Umgebungseinfluß auszuschalten und somit reine Oberflächen untersuchen zu können, präpariert man die Oberflächen unter Ultrahochvakuumbedingungen von  $10^{-8}$ – $10^{-9}$  Pa, so daß man nur mit einer vergleichsweise kleinen Zahl von Stößen pro Quadratzentimeter Oberfläche in etwa einer Stunde rechnen muß. Bringt man eine „saubere“ Oberfläche in eine Gasatmosphäre, so können die Oberflächenatome auf regulären Plätzen und an Defekten wegen ihrer nicht abgesättigten Valenzen Atome oder Moleküle aus der Gasphase binden und auch dadurch die Oberfläche stabilisieren.

Die sich nach Gasadsorption einstellenden Oberflächenstrukturen sind in der Regel von denen an reinen Oberflächen deutlich zu unterscheiden. Die Charakterisierung der Gittervektoren geschieht in derselben Weise wie oben beschrieben. Natürlich hängen die sich bildenden Strukturen auch von der gebundenen Gasmenge ab. Da die tatsächlich gebundene Menge über die Haftwahrscheinlichkeit bestimmt wird, gibt man häufig keine absoluten Oberflächenbedeckungen, sondern nur die angebotene Gasdosis an. Die Einheit für die Dosis heißt Langmuir (abgekürzt L) und entspricht dem Angebot eines Gases bei  $10^{-4}$  Pa in 1 Sekunde. Diese Einheit hat sich eingebürgert, weil man bei Haftwahrscheinlichkeit 1 und dieser Dosis auf einer  $1 \text{ cm}^2$  großen Oberfläche in einer Sekunde vollständige Bedeckung erhalten würde.

Auch wenn man üblicherweise keine Absolutbedeckungen angibt, so kann man diese doch experimentell bestimmen.<sup>[24]</sup> Ein übliches Verfahren basiert auf der thermischen Desorptionsspektroskopie (TDS), bei der man mit einem Quadrupol-massenspektrometer den Fluß der von der Oberfläche desorbierenden Teilchen bestimmt, während die Probentemperatur kontinuierlich erhöht wird. Aus der Form und dem Temperaturbereich der beobachteten Desorptionsstrukturen lassen sich ki-

netische Parameter wie die Aktivierungsenergie für die Desorption und die Desorptionsgeschwindigkeit und -ordnung bestimmen. Thermodynamische Daten sind unter Näherungen aus Adsorptionsthermen zugänglich. Kalorimetrische Messungen sind ebenfalls möglich.

Spektroskopische Eigenschaften werden mit einer Reihe oberflächenempfindlicher Verfahren ermittelt. Schema 1 enthält Akronyme und Verfahren, die in diesem Zusammenhang Anwendung finden. Für die Diskussion der Methoden sei auf die Literatur<sup>[4, 21–24]</sup> verwiesen. Eine Bemerkung noch zum Schluß: Der Grund für die Nutzung elektronenspektroskopischer Verfahren ist die starke Wechselwirkung zwischen Elektronen und kondensierter Materie. Dies begrenzt die Ausdringtiefe der Elektronen aus dem Festkörper und bewirkt die hohe Oberflächenempfindlichkeit der genannten Verfahren.

PES:	photoelectron spectroscopy Photoelektronenspektroskopie
XPS:	X-ray photoelectron spectroscopy Röntgen-Photoelektronenspektroskopie
(AR)UPS:	(angle resolved) ultraviolet photoelectron spectroscopy (winkelauflöste) UV-Photoelektronenspektroskopie
AES:	Auger electron spectroscopy Auger-Elektronen-Spektroskopie
(HR)EELS:	(high resolution) electron energy loss spectroscopy (hochauflösende) Elektronenenergieverlust-Spektroskopie
HAS:	Helium atom scattering He-Streuung
ISS:	ion scattering spectroscopy Ionenstreuungsspektroskopie
STM:	scanning tunneling microscopy Rasterstunnelmikroskopie
AFM:	atomic force microscopy Kraftmikroskopie
(SPA-)LEED:	(spot profile analysis) low energy electron diffraction Beugung niederenergetischer Elektronen (und Profilanalyse)
IRAS:	infrared reflection absorption spectroscopy IR-Reflexionsabsorptionspektroskopie

Schema 1. Oberflächenempfindliche spektroskopische Verfahren.

### 3. Untersuchungen an reinen Oxidoberflächen

#### 3.1. Strukturprinzipien und Energetik

Um Strukturprinzipien und Energetik von Verbindungsoberflächen einzuführen,<sup>[6]</sup> eignen sich insbesondere Systeme, die in einem einfachen Gittertyp kristallisieren. Hierzu gehören die ein Kochsalzgitter bildenden binären Oxide NiO,<sup>[23]</sup> CoO<sup>[24]</sup> und FeO.<sup>[25]</sup> In Abbildung 1 ist eine NiO-Oberfläche<sup>[25]</sup> mit verschiedenen orientierten Facetten schematisch dargestellt. In Tabelle 1 sind die entsprechenden Oberflächenenergien angegeben. Die folgende Diskussion wird zeigen, daß die großen Energieunterschiede, auf die noch näher eingegangen werden wird, wesentlich das Reaktionsverhalten bestimmen.

Tabelle 1. Oberflächenenergien im NiO-System.

Oberfläche	$E_{OF} [\text{J m}^{-2}]$
NiO(100)	1.74 [29]
NiO(110)	3.98 [29]
NiO(111)	$\infty$ [29]
NiO(111) fehlende Reihe	8.18 [30]
NiO(111) oktopolar	4.28 [30]
NiO(111) hydroxyliert	nicht bekannt, aber möglicherweise $< E_{OF}(110)$ [32]

Ausgehend von der unpolaren (100)-Oberfläche wird das Oberflächenpotential anhand der Schichtenfolge entlang der Oberflächennormalen<sup>[26]</sup> wie in Abbildung 2 gezeigt diskutiert. Dabei wird vom Grenzfall vollkommen ionischer Bindung ausgängen, d. h. auf die Berücksichtigung von kovalenten Anteilen an der Bindung und von Hybridisierungen zunächst völlig verzichtet. Auf einer unpolaren Oberfläche sind genauso viele Kationen wie Anionen vorhanden. Dies gilt aber nicht nur für die Oberfläche, sondern für jede Lage entlang der {001}-Richtung. Daraus resultiert ein verschwindendes Dipolmoment  $\mu$  senkrecht zur Oberfläche, unabhängig von der Zahl gestapelter Lagen. Das Potential direkt an der Oberfläche hat einen endlichen Wert und fällt exponentiell ins Vakuum ab.

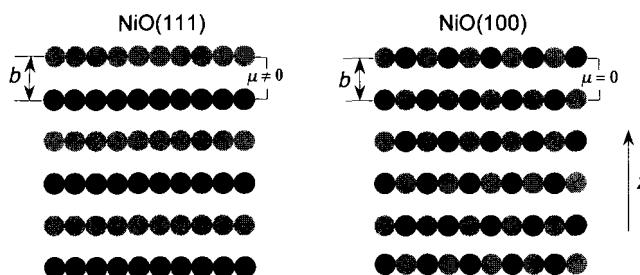


Abb. 2. Ladungsverteilung in polaren (links) und unpolaren Oxidoberflächen (rechts). Schnitt jeweils senkrecht zur Oberfläche.  $b$  = Atomlagenabstand.

An polaren Oberflächen findet man dagegen eine völlig andere Situation vor: Jede Lage ist mit einer einzigen Sorte von Ionen besetzt. Entsprechend der Stöchiometrie wechselt beim Übergang zur nächsten Lage die Ionensorte und damit die Ladung. Als Folge davon ergibt sich ein Dipolmoment senkrecht zur Oberfläche, das linear mit der Zahl  $N$  der Lagen zunimmt und für  $N \rightarrow \infty$  divergiert. Im einfachsten Fall einer vollständig ionischen Verbindung kann man das Potential  $V$  an der Oberfläche mit Gleichung (a) beschreiben.<sup>[27]</sup> Das Potential fällt hier

$$V = \frac{2\pi}{S} [Nb(2\sigma - 1) + b(1 - \sigma)] \quad (\text{a})$$

bei deutlicher Ausdehnung der Oberfläche ( $S$ : Größe der Oberflächenelementarzelle) nur sehr langsam ins Vakuum ab. Eine solche Situation führt also zu instabilen Oberflächen, die sich in der Regel nicht in guter Qualität durch das Spalten von Volumeneinkristallen herstellen lassen. Vielmehr entstehen stark facettierte Oberflächen, wobei die Facettenflächen wiederum aus den stabilen, unpolaren Flächen mit der dafür charakteristischen Koordination der Ionen bestehen. Lediglich an den Ecken und Spitzen der facettierten Bereiche findet man eine Koordination wie auf der polaren Oberfläche.<sup>[15, 28, 29]</sup>

Aus Gleichung (a) lassen sich Konzepte ableiten, wie eine solch instabile Situation stabilisiert werden kann: Wenn die relativ zu einer Referenzlage im Innern des Kristalls definierte Oberflächenladung  $\sigma$  nur halb so groß ist wie die Volumenladung ( $\sigma = 1/2$ ) verschwindet der linear in  $N$  divergierende Term. Diese Flächenladungsreduktion kann auf mehrere Arten erfolgen:

- durch das Entfernen von Ionen aus der ersten Lage der Oberfläche<sup>[30]</sup>
- durch eine Rekonstruktion der Oberfläche, bei der mehrere Lagen betroffen sind<sup>[28, 29]</sup>

- durch eine Terrassierung mit größeren Periodizitäten
- durch eine nur die halbe Ladung tragende Adschicht auf der Oberfläche.<sup>[31]</sup>

Abbildung 3 zeigt schematisch, wie sich bei diesen Ladungsreduktionen die Oberflächenstruktur ändert. In Abbildung 3a ist die Hälfte aller Ionen in der ersten Lage (und zwar willkürlich reihenweise) entfernt worden. Da es auf einer hexagonalen Oberfläche drei äquivalente Richtungen gibt, erwartet man eine

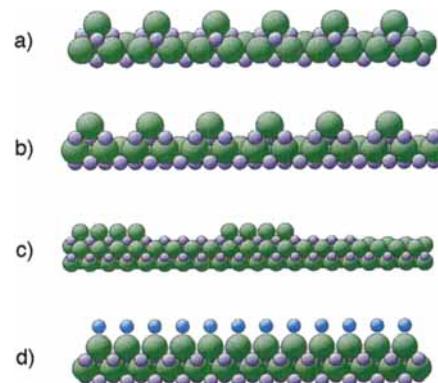


Abb. 3. Möglichkeiten zur Stabilisierung polarer Oxidoberflächen: a) Ladungsreduktion durch das Entfernen der  $\text{O}^{2-}$ -Ionen, b) oktopolare Rekonstruktion, c) Domänenbildung, d) Adsorption.

Domänenstruktur mit einem Elektronenbeugungsdiagramm, das einer  $p(2 \times 2)$ -Struktur entspricht. Abbildung 3b zeigt eine mehrere Lagen umfassende Rekonstruktion, die bereits sehr früh von Lacman<sup>[28]</sup> als mögliche Stabilisierung der polaren Kochsalzoberflächen diskutiert wurde. Kürzlich konnte Wolf<sup>[29]</sup> theoretisch zeigen, daß dies tatsächlich die stabilste Rekonstruktion ist (siehe auch Tabelle 1).<sup>[32]</sup> Man bezeichnet diese Oberflächenrekonstruktion als oktopolare Rekonstruktion, weil sich oktopolare Würfeleinheiten in der Oberfläche identifizieren lassen. Man kann diese Rekonstruktion auch als eine Facettierung mit (100)-Mikrofacetten auffassen. Eine kurze Betrachtung läßt uns aber auch das Konzept der Ladungsreduktion wiedererkennen:<sup>[6]</sup> Betrachten wir die erste Lage. Es fehlen 75% der Kationen, was einer Ladungsreduktion um 75% entspricht, also der Hälften mehr als nach der Stabilitätsberechnung erforderlich. In der zweiten, negativ geladenen Lage fehlen dagegen nur 25% der entsprechenden Gegenionen, also die Hälfte weniger als der Stabilitätsbedingung entspricht. Die dritte Lage ist bereits wieder komplett. Faßt man erste und zweite Lage zusammen, so ergibt sich insgesamt gerade eine Ladungsreduktion um 50%. Diese Rekonstruktion würde zu einer echten hexagonalen Struktur ebenfalls mit einem  $p(2 \times 2)$ -Elektronenbeugungsdiagramm führen.

Abbildung 3c zeigt eine Terrassierung, die die erste bis dritte Lage umfaßt und ebenfalls im Mittel zu einer Ladungshalbierung in der Oberfläche führt. Man darf aber nicht vergessen, daß oberhalb jeder einzelnen Terrasse das Oberflächenpotential divergiert und nur im Mittel die Stabilitätsbedingung erfüllt ist. Es ist daher davon auszugehen, daß, wenn eine derartige Situation vorliegt, die Terrassengröße sehr stark begrenzt sein muß. Das Beugungsdiagramm wäre in erster Näherung gegenüber dem des nicht rekonstruierten Falls unverändert. In Abbildung 3d ist die Terminierung der polaren Oberfläche mit einer

Adschicht dargestellt. Konkret könnte man sich eine Schicht aus OH<sup>-</sup>-Ionen vorstellen, die ja nur die Hälfte der Ladung einer reinen O<sup>2-</sup>-Schicht tragen würde. Die Bildung würde entweder durch Adsorption von Protonen auf einer sauerstoffterminierten Schicht oder durch Adsorption von OH<sup>-</sup>-Ionen auf einer nickelterminierten Schicht erfolgen.<sup>[31]</sup> Das Elektronenbeugungsdiagramm wäre von dem der nicht rekonstruierten Schicht hinsichtlich der Symmetrie nicht zu unterscheiden. Dagegen würden sich die geänderten Streuquerschnitte experimentell in den Strom-Spannungs-Kurven bemerkbar machen.

Experimentell lassen sich unpolare und polare Oberflächen auf mehrere Arten präparieren.<sup>[7-17]</sup> Diese Techniken sind vielfach beschrieben und sollen hier nicht detailliert diskutiert werden. Grob kann man drei unterscheiden: Bei der ersten werden die Volumenkristalle *in situ* im Ultrahochvakuum (UHV) gespalten und untersucht.<sup>[5]</sup> Bei der zweiten wird ein Volumenkristall *ex situ* gespalten und danach im UHV durch Zerstäuben und anschließendes Heizen in Sauerstoffatmosphäre gereinigt und präpariert.<sup>[5, 12-16]</sup> Die dritte ist die Herstellung dünner Filme durch epitaktisches Wachstum.<sup>[7]</sup> In der Einleitung wurde bereits kurz auf die Vor- und Nachteile der verschiedenen Arten von Proben hingewiesen.

### 3.2. Adsorption und Reaktivität: unpolare Oberflächen

Unpolare Oberflächen weisen mit perfekter werdender Präparation zunehmend geringere Adsorptionswärmen auf. Parallel dazu verschwindet die chemische Reaktivität der Oberfläche. Die perfekten Terrassen ähneln nach allen bisher vorliegenden Untersuchungen sehr stark einer volumenterminierten Oberfläche. LEED-Untersuchungen<sup>[33-38]</sup> und zunehmend auch H-Streuung<sup>[39, 40]</sup> enthüllen nur sehr kleine Relaxationen und ein geringfügiges vertikales Umstrukturieren der ersten Lage mit Auswärtsrelaxation der größeren Anionen. Die Effekte sind alle im Bereich weniger Prozente der Atomlagenabstände und sollen hier nicht detailliert besprochen werden. Im Idealfall perfekter Terrassen sind Moleküle wie CO und NO relativ schwach an die unpolaren Oberflächen gebunden. CO/MgO(100) hat eine Adsorptionsenergie von 0.2 eV und repräsentiert ein physisorbier tes System.<sup>[41-43]</sup> Bei CO/NiO(100)<sup>[44]</sup> und NO/NiO(100)<sup>[22]</sup> zeigen Adsorptionsenergien von 0.3 bzw. 0.5 eV eine etwas stärkere Wechselwirkung an, die man als starke Physisorption oder sehr schwache Chemisorption bezeichnen würde. Trotz der relativ schwachen Bindung sind die Moleküle auf der Oberfläche ausgerichtet.<sup>[40]</sup> Auf einer NiO(100)-Oberfläche ist CO mit seiner Achse senkrecht orientiert, wobei das Kohlenstoffatom an Ni koordiniert. Dagegen ist die Achse eines NO-Moleküls um 45° gegen die Oberflächennormale geneigt.<sup>[23]</sup> Wie bei CO findet Koordination an Ni statt, wobei die Bindung an die Oberfläche über das Stickstoffatom erfolgt.

Es sind mehrere theoretische Analysen der Bindung von CO an MgO und NiO durchgeführt worden.<sup>[23, 45-50]</sup> In allen Rechnungen erhält man viel zu kleine Bindungsenergien. Allerdings besteht Übereinstimmung darin, daß die Bindung im wesentlichen auf elektrostatischen Effekten beruht: Die ionische Oberfläche wechselwirkt mit den Multipolmomenten des Moleküls. Kovalente Bindungsanteile sind in den genannten Beispielen nicht gefunden worden. Insbesondere zeigte sich, daß man

für die Analyse der Bindung zwischen CO und einer Übergangsmetallocidoberfläche nicht das für Übergangsmetalle sehr bewährte Blyholder-Modell<sup>[51]</sup> verwenden darf. Dafür gibt es mehrere Gründe.<sup>[45-51]</sup> Der Hauptgrund liegt darin, daß z.B. in NiO die offene d-Schale nicht mit dem in Ni<sup>2+</sup> energetisch hoch liegenden s-Orbital hybridisieren kann und damit dem Metallatom(ion) im Oxid die Flexibilität der „Präparation“ geeigneter Bindungsorte, wie sie im Metall möglich ist, nicht erhalten bleibt. Die offene d-Schale ist daher sehr stark räumlich lokalisiert, so daß, zusätzlich behindert durch die „voluminösen“ Sauerstoffatome, ein Molekül nicht über eine σ-Donor-π-Acceptor-Wechselwirkung gebunden werden kann. In Abbildung 4 ist der klassische Blyholder-Bindungsmechanismus dem an den hier betrachteten Oxidoberflächen wirksamen Bindungsmechanismus gegenübergestellt.

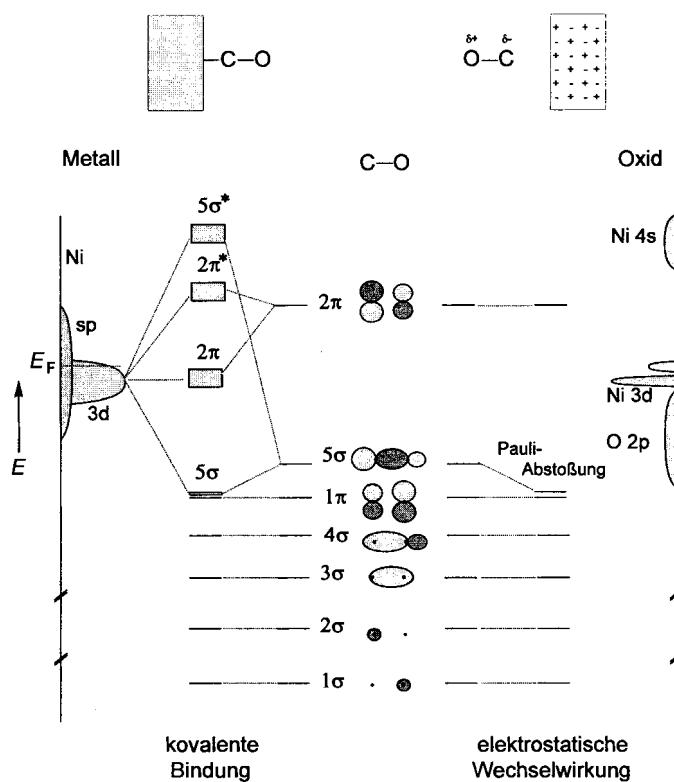


Abb. 4. Schematische Darstellung der Verhältnisse bei der Bindung von CO an Übergangsmetallocoberflächen (links) und Oxidoberflächen (rechts).

Im ersten Fall liegt ein Metallband mit erheblicher Dispersion vor. In dieser Metallbandstruktur sind s- und d-Metallatomorbitale hybridisiert, weil ihre Energien etwa im selben Bereich liegen. Leere Metallbänder wechselwirken mit dem gefüllten 5σ-Orbital des CO-Moleküls und tragen zur Bildung einer σ-Donor-Bindung bei. Besetzte Bänder können mit dem leeren 2π-Orbital des CO-Moleküls eine π-Acceptor-Bindung eingehen.

Im zweiten Fall sind die Metallatome oder -ionen durch die Sauerstoffnachbarn separiert, so daß man bei den resultierenden, stark lokalisierten d-Zuständen in erster Näherung Bandstruktureffekte vernachlässigen kann. Man findet die typische Ligandenfeldaufspaltung für eine quadratische Pyramide mit einem Triplett-Grundzustand. Natürlich bilden die Sauerstofforbitale eine Bandstruktur aus, deren energetische Lage eben-

falls angegeben ist ( $O-2p$ ). Rechnungen zeigen, daß die leeren s-Orbitale der Ni-Ionen sehr stark destabilisiert werden. Dadurch kann sich keine oder nur eine außerordentlich schwache  $5\sigma$ -d-Donor-Bindung entwickeln, zumal das relevante  $d_z^2$ -Orbital bei  $Ni^{2+}$  einfach besetzt ist. Für eine  $\pi$ -Acceptor-Rückbindung muß CO sehr nahe an die d-Orbitale heranrücken, was auf einer (100)-Ebene durch die vor der Oberfläche einsetzende Pauli-Abstoßung zwischen den  $5\sigma$ - und  $1\pi$ -Elektronen einerseits und den Elektronen der Sauerstoffatome andererseits verhindert wird. Bei MgO ist die Situation noch klarer, da  $Mg^{2+}$  formal gar keine Valenzelektronen besitzt.

Im Rahmen einer elektronisch dominierten Wechselwirkung kann man auch die Änderungen der Schwingungsfrequenzen von CO und NO gegenüber denen in der Gasphase verstehen. Dabei spielen drei Effekte eine Rolle. Der erste ist der „Wand“-Effekt,<sup>[48]</sup> der berücksichtigt, daß bei einer CO-Streckschwingung das C-Atom gegen eine mehr oder weniger starre Wand schwingt. Dies verschiebt die Schwingungsfrequenz zu höheren Werten. Der zweite ist die Dipol-Dipol-Kopplung: Eine chemische Wechselwirkung als dritter Effekt würde zu einer Erniedrigung der Schwingungsfrequenz führen, sofern durch diese Wechselwirkung das antibindende  $2\pi$ -Orbital des CO-Moleküls populiert würde. Eine solche Verschiebung tritt bei adsorbiertem NO auf.

Für CO auf MgO(100),<sup>[41–43]</sup> NiO(100)<sup>[44]</sup> und CoO(100)<sup>[47]</sup> findet man Streckschwingungsfrequenzen in der Nähe des Gasphasenwertes oder sogar leicht darüber. Dies ist vollständig in Einklang mit den oben vorgestellten Überlegungen zur elektronischen Struktur. Bei NO dagegen spricht vieles dafür, daß es nicht nur elektrostatisch mit NiO(100) und CoO(100) wechselwirkt, weil die NO-Streckschwingungsfrequenz gegenüber dem Gasphasenwert um 9–13 meV erniedrigt ist, was sich in übersichtlicher Weise zur Zeit nur durch chemische Wechselwirkungen erklären läßt.<sup>[23, 52]</sup>

Rechnungen stützen diese Aussage.<sup>[23]</sup> Sie nutzten die „Clusternäherung“, bei der das Molekül mit einem relativ kleinen Ausschnitt der NiO-Oberfläche, der möglichst vollständig und korrekt mit ab-initio-Methoden beschrieben wird, wechselwirkt. Dieser Cluster wird anschließend in eine halbunendliche Anordnung von Punktladungen eingebettet, um die Ankopp lung an das Kristallvolumen zu simulieren. Abbildung 5 zeigt ein stark vereinfachtes MO-Diagramm. Zwei Grenzfälle – senkrecht stehendes und gekipptes NO – werden verglichen.<sup>[23]</sup> Anders als bei CO ist hier das  $2\pi$ -Orbital besetzt, und es liegt energetisch deutlich niedriger, also näher an den Ni-d-Orbita-

len. Dennoch kann dieses Orbital bei senkrechter NO-Orientierung aus Symmetriegründen nicht mit den d-Orbitalen wechselwirken. Bricht man dagegen die Symmetrie durch Verkippung des Moleküls, so kann es wechselwirken, und es kommt zur Bildung einer bindenden und einer antibindenden Kombination und bei entsprechender Besetzung zur Sta-

bilisierung der Bindung. Detaillierte Rechnungen zeigen, daß die in Abbildung 5 rechts angegebene NO-Orientierung nur eine von mehreren möglichen ist. Dennoch erhält man auch aus Konfigurations-Wechselwirkungsrechnungen die gekippte Anordnung als die stabile. Natürlich muß man sich darüber im klaren sein, daß die Bindung an die Oxidunterlage, wenn überhaupt, nur im Grenzfall mit der Bindung in NO-Komplexen verglichen werden kann. Jedenfalls ist der berechnete Ladungs transfer zwischen den Systemen bei der Adsorption sehr klein.

### 3.3. Adsorption und Reaktivität: polare Oberflächen

Polare Oberflächen sind wesentlich reaktiver, auch wenn ihre Struktur sehr gut ausgeprägt ist.<sup>[10, 11, 31, 53–57]</sup> Ihre Präparation ist durch Epitaxie genauso gut möglich wie die unpolaren Oberflächen. Gründe für die höhere Reaktivität können relativ leicht angegeben werden.<sup>[45–51]</sup> Global ist zunächst das wesentlich höhere Oberflächenpotential eine Quelle der höheren Reaktivität und stärkeren Molekül-Substrat-Bindung. Dazu kommen aber auch lokale Effekte, wie die geänderte Koordination der Metallionen in der Oberfläche, ihre dadurch bedingte leichtere Erreichbarkeit für Moleküle aus der Gasphase und der höhere Einfluß lokaler Feldstärken. Die lokale Situation, die man auf einer polaren Oberfläche antrifft, findet man natürlich auch an Defekten auf unpolaren Oberflächen. Man denke nur an eine Sauerstoff-Fehlstelle in einer (100)-Oberfläche: Die Mikrofacetten sind in diesem Fall (111)-orientiert. Sozusagen die inverse Situation liegt an der Spitze eines (100)-orientierten Kristalls vor. Pacchioni und Bagus<sup>[45]</sup> haben mit Hilfe von SCF-Rechnungen den Trend gezeigt: Die Wechselwirkungsenergie an solchen Defekten nimmt gegenüber der an einer (100)-Terrasse zu, wenn man auch die berechneten Absolutwerte wegen der Schwierigkeiten, die bei der Berechnung von Adsorptionsenergien auftreten, noch mit einer gewissen Skepsis betrachten muß. Mit analogen Bedingungen muß man also sicherlich auch auf polaren Oberflächen rechnen. Hinzu kommt in diesem Fall aber noch das angesprochene globale Oberflächenpotential, das ausgeprägte Rekonstruktionen der Oberfläche induzieren kann. Wir möchten dies im folgenden an zwei Beispielen demonstrieren.

Zunächst betrachten wir die NiO(111)-Oberfläche. Sie ist in Form relativ dicker Filme ( $\geq 50 \text{ \AA}$ ) auf Ni(111)-Oberflächen durch Oxidation<sup>[31]</sup> oder in Form relativ dünner Filme ( $< 10 \text{ \AA}$ ) auf Au(111)-Oberflächen durch Oxidation von aufgedampftem Ni<sup>[58]</sup> erzeugt worden. Die auf Ni aufwachsenden Filme zeigen zunächst ein gut ausgebildetes  $p(1 \times 1)$ -LEED-Diagramm, unabhängig von ihrer aktuellen Dicke. Eine schwingungsspektroskopische Analyse, in diesem Fall mittels Elektronenenergielverlust-Spektroskopie (EELS), ergab, daß sich an der Oberfläche Hydroxygruppen befinden.<sup>[31]</sup> Dies bedeutet, daß sich die Oberfläche während des Wachstums mit im Restgas vorhandenen Verunreinigungen stabilisiert und damit eine Situation schafft, wie sie schematisch in Abbildung 3d dargestellt ist: Die erste Lage wird durch Hydroxygruppen abgesättigt, und so reduziert sich die Oberflächenladung um den Faktor 2, wie von der Stabilitätsbedingung verlangt. Entfernt man die OH-Bedeckung durch Heizen, entsteht intermediär im Idealfall eine OH-freie NiO(111)-Oberfläche, die, wie ausgeführt, elektrostatisch nicht

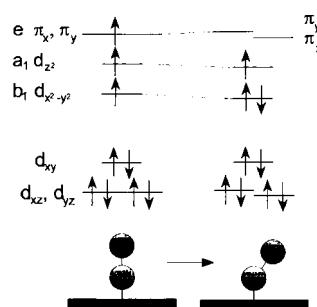


Abb. 5. Schematische Darstellung der Verhältnisse bei der adsorptiven Bindung von NO in senkrechter (links) und abgewinkelten Geometrie ( $C_s$ -Symmetrie, rechts) auf NiO(100) im Einelektronenbild.

stabil ist und sich daher rekonstruiert.<sup>[59]</sup> Beobachtet wird die oktopolare Rekonstruktion (siehe Abb. 3 b). Bietet man der rekonstruierten Fläche mit  $p(2 \times 2)$ -LEED-Bild Wasser an, so geht sie wieder in den Ausgangszustand mit  $p(1 \times 1)$ -LEED-Bild über. Wir haben diesen Vorgang sowohl in einer SPA-LEED-Apparatur<sup>[59]</sup> als auch mit einem fokussierten  $\mu$ -LEED-System<sup>[60]</sup> beobachten können. Ein dünner Film auf Au(111) zeigt dieses Phänomen nicht,<sup>[62]</sup> vielmehr bildet sich der Film in diesem Fall gleich in der rekonstruierten Form und kann durch Wasser nicht in die  $p(1 \times 1)$ -Struktur überführt werden.

Die Abbildungen 6 und 7 geben die zugehörigen experimentellen Daten wieder. Abbildung 6 zeigt die LEED- und Strukturdaten für den relativ dicken NiO-Film auf Ni.<sup>[9]</sup> Abbildung 7 die atomar aufgelöste Struktur des dünnen NiO-Films in

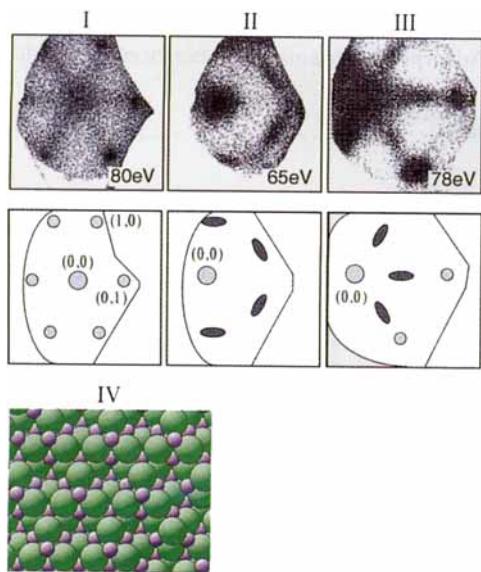


Abb. 6. LEED-Bilder des Systems NiO(111)/Ni(111) und ihre Schematisierung (dunkle Ellipsen: Überstrukturreflexe, leichte gerasterte Kreise: Hauptstrukturreflexe). I: Nicht rekonstruierte Oberfläche; II und III:  $p(2 \times 2)$ -rekonstruierte Oberfläche; IV: Modell der oktopolar rekonstruierten NiO(111)-Oberfläche.

einem STM-Bild.<sup>[58]</sup> Es besteht die Vermutung, daß der fehlende Einfluß von adsorbiertem Wasser beim sehr dünnen Film auf das Fehlen einer ausgeprägten Oberflächenpotentialdivergenz, die den Prozeß treiben könnte, zurückzuführen ist. Man findet die mit der Rekonstruktion einhergehende Bildung von (100)-Facetten, die unter einem Winkel von  $70^\circ$  relativ zur globalen (111)-Richtung angeordnet sind, auch über Adsorptionsexperimente bestätigt.<sup>[52]</sup> Adsorbiert man nämlich CO auf einer oktopolar rekonstruierten Fläche, so beobachtet man einen globalen Neigungswinkel der CO-Achse, der mit dem der Facetten übereinstimmt, wenn man für CO wie bei der Adsorption auf NiO(100) eine senkrechte Anordnung der Achse annimmt.

Diese mit der Adsorption von Wasser einhergehende Oberflächenrekonstruktion könnte Bedeutung in realen katalytischen Vorgängen haben, wie Helmut Papp und Mitarbeiter kürzlich zeigen konnten:<sup>[61]</sup> Durch topotaktische Zersetzung von  $\text{Ni(OH)}_2$  kann man NiO-Pulver herstellen, deren Kristallite vorwiegend (111)-Orientierung aufweisen. Die Aktivität dieser Pulver wurde mit der „DeNOx-Reaktion“, d.h. der Umsetzung

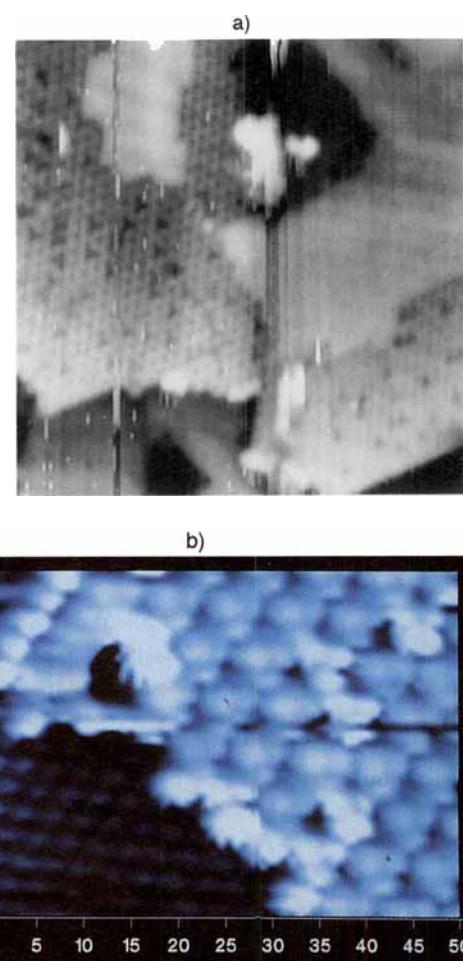


Abb. 7. a) STM-Bild der  $p(2 \times 2)$ -rekonstruierten NiO-Oberfläche, epitaktisch gewachsen auf Au(111) (constant current topography (CCT), Bildausschnitt entspricht  $250 \text{ \AA} \times 250 \text{ \AA}$ ,  $-5 \text{ V}, 0.5 \text{ nA}$ ). b) Probe wie in (a) (CCT,  $35 \text{ \AA} \times 35 \text{ \AA}$ ,  $-0.3 \text{ V}, 0.5 \text{ nA}$ ).

von NO mit  $\text{NH}_3$  zu  $\text{N}_2$  und Wasser, geprüft. Es zeigte sich, daß die Aktivität erst oberhalb von  $400 \text{ K}$  einsetzt. Bei dieser Temperatur findet ein letzter Schub von Wasserverlust statt, und bei dieser Temperatur werden die auf dem ursprünglich gebildeten NiO(111)-Film gebundenen Hydroxygruppen als Wasser abgespalten. Es liegt daher auf der Hand, die beiden Prozesse in Verbindung zu bringen, was zu dem Schluß führt, daß die wasserfreie, aber rekonstruierte Oberfläche genügend energiereich ist, um die DeNOx-Reaktion voranzutreiben, während dies auf die OH-bedeckte Oberfläche nicht zutrifft.

Als zweites Beispiel wählen wir die  $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche, eine polare Oberfläche des Korund-Typs.<sup>[5]</sup> Ein schematisches Bild der volumenterminierten möglichen Strukturen zeigt Abbildung 8.<sup>[62-64]</sup> Diese sind aus dem gleichen Grund instabil wie die entsprechenden Strukturen mit Kochsalzstruktur. An der  $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche läuft ein Typ von Rekonstruktion ab, der dem in Abbildung 3 a skizzierten ähnlich ist. Wir wissen nämlich aus ionenstreuspektroskopischen Messungen<sup>[65]</sup> sowie aus einer LEED- $I/V$ -Analyse,<sup>[66, 67]</sup> daß nur die Hälfte der nach Volumenterminierung zu erwartenden Chrom-Ionen an der Oberfläche vorliegen. Von der Honigwabenstruktur bleibt dann nur noch eine hexagonale Cr-Anordnung übrig (Abb. 9 a), die aber zum selben LEED-Beugungsbild wie die

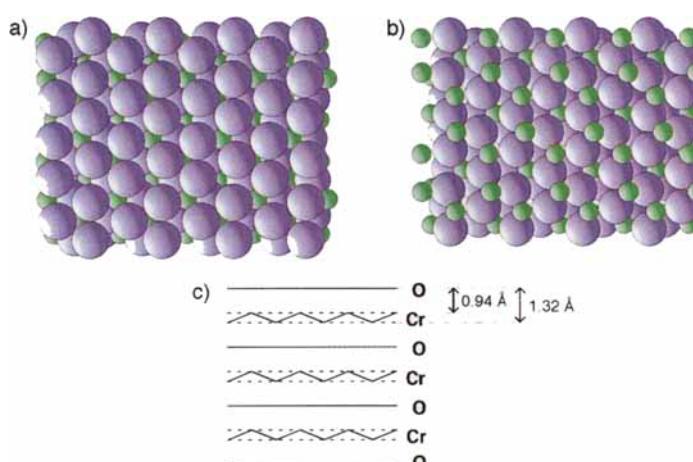


Abb. 8. Verschiedene Terminierungen einer  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Oberfläche: a) durch eine vollständige Lage von Sauerstoff-Ionen, b) durch eine vollständige Lage von Chrom-Ionen, c) Schichtenfolge (schematisch).

volle Lage führt. Dieses wird allerdings nur bei tiefer Temperatur (90 K) beobachtet.<sup>[64]</sup> Bei Temperaturerhöhung bildet sich ab 150 K das scharfe Beugungsbild einer  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur aus, das zu höherer Temperatur hin diffus wird.<sup>[64]</sup> Die Relaxation der Atomlagenabstände bei 90 K ist sehr ausgeprägt und reicht bis tief in den Festkörper hinein.<sup>[67]</sup> Dies führt dazu, wie Abbildung 9b zeigt, daß die Oberflächen-Chrom-Ionen fast in die Sauerstofflage eingebettet sind. Auf starke Relaxationen gibt es bei  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , das isostrukturrell zu  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ist, aus theoretischen Ansätzen ebenfalls einige Hinweise.<sup>[68, 69]</sup> Die Relaxationen betragen bis zu 50 % des Atomlagenabstands. Die beobachteten Strukturänderungen bei Temperaturerhöhung deuten darüber hinaus auf dynamische Prozesse hin. Aus der Temperaturabhängigkeit von EEL-Spektren gibt es Anzeichen, daß entweder die Ionen Platzwechsel vornehmen könnten, es zu magnetischer Streuung in dem antiferromagnetischen Material kommt oder kleine lokale Oberflächenverzerrungen auftreten;<sup>[64]</sup> über den genauen Mechanismus weiß man allerdings noch recht wenig.

Weitere Hinweise auf dynamische Prozesse im Film erhält man aus Adsorptionsuntersuchungen mit Sauerstoff.<sup>[57, 70, 71]</sup> Bietet man einer sauberen  $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche molekularen Sauerstoff an, wird dieser bei 90 K molekular adsorbiert. IR-Spektren (Abb. 10) enthalten eine Absorptionsbande bei ca.

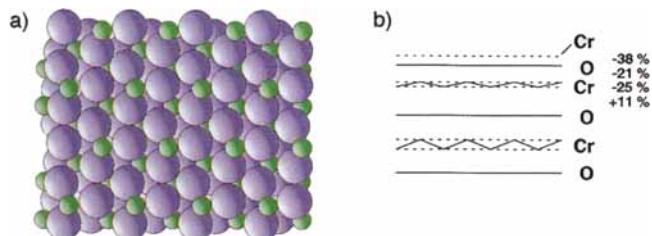


Abb. 9. a) Rekonstruierte, depolarisierte  $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche in Aufsicht. b) Relaxation im Schichtabstand nach der Oberflächenrekonstruktion (schematisch).

$1000 \text{ cm}^{-1}$ , die sich bei Austausch von  $^{16}\text{O}_2$  gegen  $^{18}\text{O}_2$  dem Isotopeneffekt entsprechend zu kleineren Frequenzen verschiebt.<sup>[71]</sup> Die Bande ist relativ breit, und Untersuchungen als Funktion der  $\text{O}_2$ -Bedeckung weisen darauf hin, daß mehrere Arten adsorbiertener  $\text{O}_2$ -Spezies vorliegen.<sup>[72]</sup> Erhöht man die Temperatur auf 415 K, so findet Dissoziation des Sauerstoffs unter Bildung von Chromylgruppen statt. Das IR-Spektrum enthält nun eine schärfere, leicht asymmetrische Bande. Führt man die Dissoziation mit isotopenmarkiertem  $^{18}\text{O}_2$  durch, findet man neben der durch den Isotopeneffekt verschobenen  $\text{Cr} = ^{18}\text{O}$ - auch die  $\text{Cr} = ^{16}\text{O}$ -Bande. Während also die molekulare  $\text{O}_2$ -Adsorption ohne Austausch mit dem Gittersauerstoff stattfindet, führt die  $\text{O}_2$ -Dissoziation und die Bildung der Chromylgruppen zum Austausch mit dem Gittersauerstoff.

Aus diesen Beobachtungen lassen sich einige Schlüsse auf den Bindungszustand des Sauerstoffs an der Oberfläche ziehen: Wir stellen zunächst fest, daß  $\text{O}_2$  in der Gasphase bekanntlich nicht IR-aktiv ist. Die Adsorption führt also offenbar zu einer merkli-

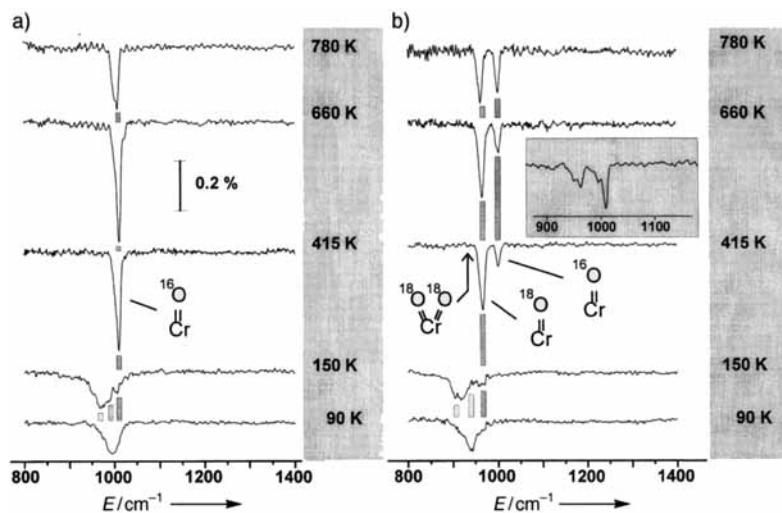


Abb. 10. IR-Spektren einer  $\text{Cr}_2^{16}\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche nach Dosieren mit  $6 \text{ L } ^{16}\text{O}_2$  (a) bzw.  $6 \text{ L } ^{18}\text{O}_2$  (b) bei 90 K und nachfolgendem Aufheizen auf die angegebenen Temperaturen. Der Einschub bei (b) zeigt das Spektrum einer anderen Präparation.

chen Änderung der elektronischen Struktur des nach wie vor intakten Moleküls. Aus Photoemissionsuntersuchungen wissen wir,<sup>[73]</sup> daß diese Änderungen mit einem vermutlich sehr kleinen Ladungstransfer von der Oberfläche auf das Molekül einhergehen. Man kann also nicht von einer vollständig ausgebildeten  $\text{O}_2^-$ -Spezies sprechen, obwohl die Verschiebung der Schwingungsfrequenz von  $1555$ <sup>[74]</sup> auf  $1010 \text{ cm}^{-1}$  damit kompatibel wäre.

Die Beobachtung der  $\text{O}_2$ -Schwingung im adsorbierten Zustand läßt auch Schlüsse auf die Bindungsgeometrie zu: Liegt ein Moleköl flach auf der Oberfläche, kann der induzierte Dipol von den Elektronen in der Unterlage abgeschirmt werden, sofern die Polarisierbarkeit hinreichend groß ist.<sup>[75]</sup> Dies führt zur Überlagerung zweier entgegengesetzter Dipole und damit zu einem verschwindenden Übergangsmoment. Steht dagegen das Moleköl im anderen Grenzfall senkrecht auf der Oberfläche, führt die Überlagerung zu einer Verstärkung des induzierten Dipolmoments. Für das hier betrachtete System müssen wir schließen, daß das adsorbierte  $\text{O}_2$ -Moleköl nicht flach auf der  $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche

liegt, sondern end-on an ein Chrom-Ion gebunden ist. Wie bereits angedeutet, kommt es nach der O<sub>2</sub>-Dissoziation zur Bildung von Chromylgruppen. Die IR-Absorption der Cr-O-Doppelbindung liegt etwa im gleichen Frequenzbereich wie die der modifizierten O<sub>2</sub>-Bindung. Dies folgt auch aus einem Vergleich mit dem IR-Spektrum von Chromylchlorid CrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.<sup>[76]</sup> Die beiden relativ schweren Cl-Atome repräsentieren in guter Näherung die „Oberfläche“, an die die Chromylgruppen gebunden sind. Die Chromylschwingungsbanden liegen bei 990 und 1000 cm<sup>-1</sup> für die symmetrische bzw. antisymmetrische Kombination der beiden Cr=O-Schwingungen.

Wir hatten zunächst vermutet, daß sich auch auf der Oberfläche pro Chrom-Ion zwei Chromylbindungen bilden, weil die Cr=O-Bande immer asymmetrisch und in manchen Fällen deutlich aufgespalten war. Diese Aufspaltung könnte auf entsprechende symmetrische und antisymmetrische Kombinationen zurückzuführen sein. Es könnten aber auch zwei verschiedene chemische Spezies mit einzelnen Cr=O-Bindungen an der Oberfläche nebeneinander vorliegen. Isotopenmarkierungsexperimente<sup>[70, 72]</sup> lassen hier den eindeutigen Schluß zu, daß sich nur einzelne Cr=O-Bindungen auf der Oberfläche bilden, es sich also um zwei verschiedene Spezies handeln muß. Vergleicht man nämlich die Situationen nach Dissoziation von <sup>16</sup>O<sub>2</sub> und von <sup>18</sup>O<sub>2</sub> auf einer Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)-Oberfläche, so findet man nie die für zwei Cr=<sup>18</sup>O-Bindungen in einem Molekül zu erwartende Bande. Dieses Resultat stimmt bemerkenswert gut mit Ergebnissen überein, die an polykristallinem Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erzielt wurden.<sup>[77–79]</sup> Interessanterweise treten Chromylgruppen an der Oberfläche nicht nur bei der Adsorption von O<sub>2</sub> aus der Gasphase auf, sondern auch bei mehrfachem Aufheizen der reinen Oberfläche. Isotopenmarkierungsexperimente sprechen dafür, daß sich diese Gruppen im zweiten Fall durch Sauerstoffdiffusion durch den Film bilden.<sup>[72]</sup>

Wie aus den diskutierten Untersuchungen hervorgeht, sind die Chrom-Ionen in der Oberfläche die aktiven Plätze der Adsorption. Dies wird noch deutlicher, wenn man versucht, nach einem Vorbelegen mit Sauerstoff eine weitere Verbindung wie Ethen oder CO an die Oberfläche zu binden.<sup>[70, 73]</sup> Untersuchungen zur thermischen Desorption zeigen, daß nach Sättigungsvorbelegung mit O<sub>2</sub> die Adsorption weiterer Teilchen sehr stark reduziert ist.

Bietet man dagegen Ethen oder CO der reinen, also nicht sauerstoffvorberelegten Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)-Oberfläche an, so findet eine Bindung an die Unterlage statt.<sup>[70, 73]</sup> Abbildung 11 zeigt das Ergebnis einer IR-spektroskopischen Studie zur Belegung mit C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> bei 90 K. Die Frequenzbereiche der CH-Kippschwingung  $\gamma_{\omega}(\text{CH})$  und der symmetrischen CH-Streckschwingung  $\nu_{\text{sym}}(\text{CH})$  sind gezeigt. Schon bei kleinen Belegungen findet man die Kippschwingung, wobei sich die Frequenz ab einem Angebot von 1 L zu verschieben beginnt. Ein meßbares Streckschwingungssignal tritt etwa ab dieser Belegung auf. Wie für den Fall der Sauerstoffadsorption exemplarisch diskutiert, weist das Fehlen des Streckschwingungssignals auf ein parallel zur Oberfläche orientiertes, vermutlich an ein Chrom-Ion gebundenes Ethenmolekül hin. Aus Photoemissionmessungen kann auf einen kleinen Ladungstransfer vom Molekül zur Oberfläche geschlossen werden. Bei größerem Angebot stellt sich die Population eines Physisorptionszustands ein, der, wie das Auftreten beider IR-Banden

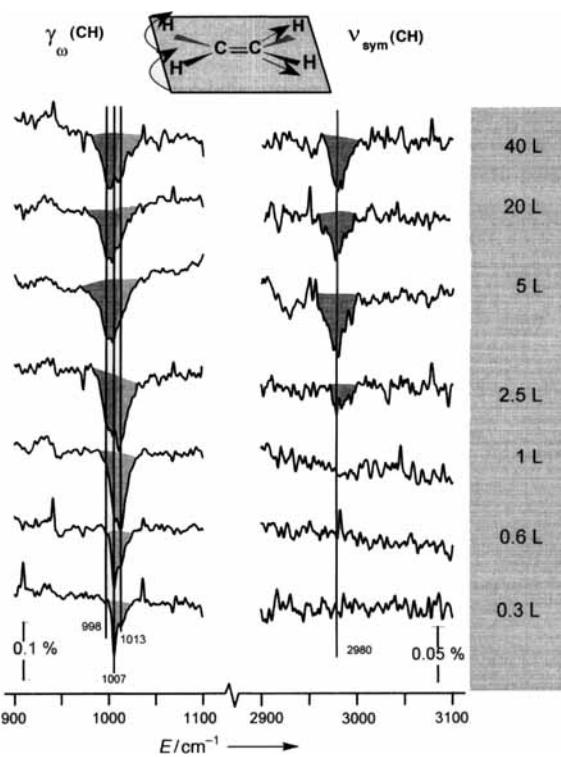


Abb. 11. IR-Spektren einer Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)-Oberfläche nach dem Anbieten unterschiedlicher Mengen C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> bei einer Oberflächentemperatur von 90 K.

belegt, keine nachweisbar bevorzugte Orientierung relativ zur Oberfläche einzunehmen scheint.

Werden diese Experimente unter Ultrahochvakuumbedingungen durchgeführt, sind sowohl Physis- als auch Chemisorption vollkommen reversibel, d. h. bei Temperaturerhöhung desorbiert Ethen vollständig. Bei ca. 1 bar und ca. 400 K dagegen läuft auf der Oberfläche eine Reaktion ab, die wir als eine Polymerisation des Ethen gedeutet haben;<sup>[73]</sup> dies ist in Einklang mit Daten aus der Zecchina-Gruppe.<sup>[80]</sup> Nach der Polymerisation bilden sich adsorbierte Hydroxygruppen. Ein solcher Befund kommt nicht völlig überraschend, ist Chromoxid doch Teil des bekannten Phillips-Katalysators für die Polyethylensynthese.<sup>[81, 82]</sup> Außerdem wurden mit polykristallinen Proben schon ähnliche Experimente durchgeführt.<sup>[80]</sup> Anhand der hier beschriebenen Resultate kann man nun etwas über einen möglichen Mechanismus dieser technisch wichtigen Reaktion aussagen: C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> adsorbiert unter geringem Ladungstransfer side-on an ein Cr<sup>3+</sup>-Ion und verändert dabei dessen elektronische Zustände, wie wir über EEL-spektroskopische Analyse der Oberflächenanregungen der Chrom-Ionen zeigen konnten.<sup>[73]</sup> Bisher spricht noch kein experimenteller Befund an den Dünnsfilmsystemen für eine direkte Bildung von Cr<sup>2+</sup> an der Oberfläche als Folge der Ethenadsorption. Vielmehr kommt wohl das Bild einer Wechselwirkung von Ethen mit einem koordinativ ungesättigten Chrom-Ion als aktivem Zentrum bei der Ethenpolymerisation der Realität am nächsten.<sup>[80–82]</sup> Dieses Resultat entspricht der klassischen Vorstellung eines  $\pi$ -gebundenen Ethenmoleküls.

CO dagegen wird in einer nichtklassischen Bindung an eine Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)-Unterlage gebunden. Winkelauflöste Photoelektronenspektren<sup>[66]</sup> sprechen für ein flach auf der Oberfläche

liegendes Molekül, wobei beide freien Elektronenpaare, das am Kohlenstoff ( $5\sigma$ ) und das am Sauerstoff ( $4\sigma$ ), an der Bindung beteiligt sind. Dies wird an der Verschiebung der Ionisierungsenergien der zugehörigen Zustände deutlich.<sup>[66, 83]</sup> CO/NiO(100),<sup>[48]</sup> bei dem die Wechselwirkung nur über das Kohlenstoffatom stattfindet, zeigt ein deutlich von CO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) abweichendes Verhalten.<sup>[83]</sup> NO dagegen scheint auf Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) in ähnlicher Weise abgeknickt gebunden zu sein wie auf NiO(100).<sup>[23]</sup> Wie kann man nun modellhaft die CO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)-Wechselwirkung verstehen?

Wir wissen jetzt, daß im Gegensatz zu bisherigen Annahmen die Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Oberfläche sehr stark relaxiert ist. Dies bedeutet, die Chrom-Ionen sind auf der Oberfläche nicht so exponiert wie bisher angenommen.<sup>[84]</sup> Es ist daher nicht wahrscheinlich, daß das CO-Moleköl mit zwei Cr-Ionen gleichzeitig verbrückend

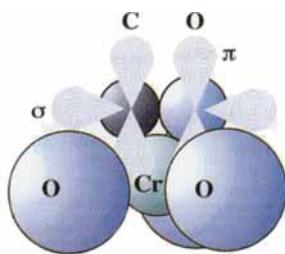


Abb. 12. Schematische Darstellung der Wechselwirkung von CO mit seinen  $p_z$ -Orbitalen mit einem Cr-Ion in der rekonstruierten Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)-Oberfläche.

flächenparallele einschließt, muß man von Hybridisierungseffekten ausgehen, so daß eine klare Trennung in zwei Komponenten nicht möglich ist. Die CO- $5\sigma$ - und - $4\sigma$ -Orbitale tragen bei dieser Anordnung nur wenig zu einer chemisch bindenden Wechselwirkung bei, spüren dafür aber die ausgeprägte Pauli-Abstoßung durch die geschlossenschaligen Sauerstoff-Ionen und werden deshalb zu höheren Energien verschoben. Diese Verschiebung ähnelt derjenigen des  $5\sigma$ -Orbitals im CO/NiO(100)-Systems (siehe Abb. 4).<sup>[44]</sup> Wegen der anderen Adsorptionsgeometrie sind hier beide  $\sigma$ -Orbitale beeinflußt.

Die Bindung von CO an die Unterlage setzt sich somit aus zwei gegenläufigen Beiträgen zusammen: aus der Stabilisierung durch die  $\pi$ -Donorbindung und aus der Destabilisierung durch die repulsiven  $\sigma$ -Wechselwirkungen mit dem Substrat (siehe Abb. 12). Der Versuch, aus dem Photoelektronenspektrum einen Ladungstransfer zwischen CO-Moleköl und Unterlage abzuleiten, ist nicht gelungen.<sup>[84]</sup> CO ist bisher das einzige molekulare Adsorbatsystem auf Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001), für das man eine geordnete Struktur gefunden hat. Das LEED-Bild hat ( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )R30°-Symmetrie und könnte mit dem durch den Phasenübergang des Substrats hervorgerufenen Beugungsmuster verwechselt werden. Allerdings unterscheiden sich die I/V-Verhalten der Überstruktureflexe der beiden Strukturen deutlich.<sup>[85]</sup> Außerdem läßt sich die CO-Überstruktur auch bei tiefen Temperaturen nachweisen, bei denen der Phasenübergang noch nicht aktiv ist. Ob die Wechselwirkung der CO-Moleküle mit den Cr-Ionen in der Oberfläche den Phasenübergang stabilisiert oder beeinflußt, ist noch nicht geklärt. Die Adsorption einer Reihe anderer Verbindungen führt jedoch zum Verschwinden des Phasenübergangs.

#### 4. Untersuchungen an durch Metalldeponate modifizierten Oxidoberflächen

Durch das Aufbringen zusätzlicher chemischer Komponenten können die im vorigen Abschnitt diskutierten binären Oxidsysteme modifiziert werden. Wir konzentrieren uns hier auf die Modifizierung durch das Aufdampfen ultradünner Metallfilme. Die auf diese Weise entstehenden Systeme<sup>[86–117]</sup> können als Modellsysteme für disperse Metallkatalysatoren betrachtet werden. Ihr Studium hat somit auch eine gewisse Relevanz für die Praxis.

Typische Metallträgersysteme sind solche, bei denen das Metall ein Übergangsmetall ist und der Träger z.B. aus SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder MgO besteht. Mit den im vorigen Abschnitt diskutierten Methoden gelingt es, wohlgeordnete Schichten von MgO<sup>[41–43, 118–120]</sup> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[121–129]</sup> herzustellen. Bei der Präparation von geordneten SiO<sub>2</sub>-Schichten ergeben sich noch Schwierigkeiten.<sup>[130]</sup> Wir haben uns bisher auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Trägersystem konzentriert, und es soll im folgenden zunächst auf Struktur und Eigenschaften des Trägers<sup>[121, 126]</sup> sowie auf die Möglichkeiten seiner chemischen Modifizierung durch Funktionalisierung<sup>[131]</sup> und danach auf Wachstum, Morphologie, Adsorptions- und Reaktionsverhalten von darauf deponierten Metallfilmen<sup>[131–142]</sup> eingegangen werden.

##### 4.1. Struktur eines Trägers

Ein wohlgeordneter, dünner Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Film kann durch Oxidation und Temvern bei 900 K auf der (110)-Oberfläche eines NiAl-Legierungseinkristalls erzeugt werden.<sup>[121, 126]</sup> Die Wahl dieses Systems hat mehrere Vorteile. Versuchte man etwa einen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Film auf einem Al-Substrat zu erzeugen, so würde man bei dem Versuch, einen dichten, die gesamte Oberfläche bedekkenden Film zu ordnen, so hoch heizen müssen, daß das Substrat schmilzt. NiAl dagegen hat einen hohen Schmelzpunkt von 1638 °C. Durch Oxidation erzeugt man an der Oberfläche Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Das dabei freigesetzte Ni löst sich im NiAl-Volumen beim Aufheizen auf, weil die thermodynamisch stabilste Phase im NiAl-System das nickelreiche Ni<sub>3</sub>Al ist. Das Auflösen von Nickel im Volumen kann man zum Beispiel ESR-spektroskopisch verfolgen.<sup>[143]</sup> Durch winkelabhängige Röntgenphotoelektronenspektroskopie<sup>[144]</sup> und durch Auger-Spektroskopie<sup>[145]</sup> ließ sich die Dicke des Films zu 4–5 Å bestimmen. Die Stöchiometrie des Films entspricht innerhalb des experimentellen Fehlers der von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.<sup>[121]</sup> Photoelektronenspektroskopie und Elektronenenergieverlust-Spektroskopie wurden genutzt, um zu zeigen, daß der Film kein metallisches Ni und auch kein NiO enthält.<sup>[121]</sup> Der Film ist chemisch nicht reaktiv, und CO adsorbiert an ihn nur bei tiefen Temperaturen (< 80 K),<sup>[123, 124]</sup> wohingegen es an das NiAl-Substrat bis zu deutlich höheren Temperaturen bindet.<sup>[146]</sup> Man kann also durch Studium der thermischen Desorption prüfen, ob der gebildete Film tatsächlich die gesamte Legierungsoberfläche bedeckt. Abbildung 13 zeigt ein rastertunnelmikroskopisches Bild<sup>[132]</sup> des wachsenden Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Films. Man erkennt zwei Terrassen des NiAl-Substrats und darüber sich ausbreitend eine Domäne des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Films, gekennzeichnet durch die in Richtung der Domänendrehung laufende Streifenstruktur. Bemerkenswerterweise ist der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Film in der Lage, sich wie ein „Teppich“ über die Stufen des Substrats hinweg auszubreiten,

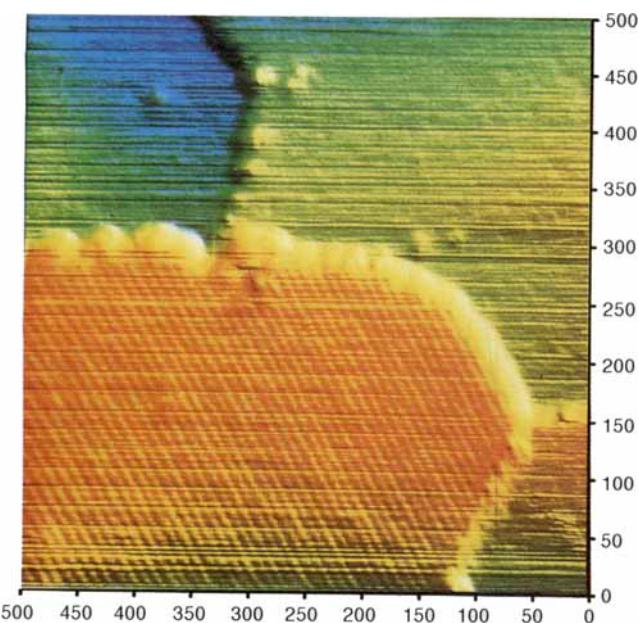


Abb. 13. STM-Bild (CCT,  $500 \text{ \AA} \times 500 \text{ \AA}$ , +4 V, 2 nA) einer teilweise oxidierten NiAl(110)-Oberfläche. Der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Film ist an der charakteristischen Streifenstruktur zu identifizieren (unten links). Oben ist eine Stufe des NiAl-Substrats zu erkennen [132]. Die Einheit der Achsenbeschriftung ist Å.

ein Phänomen, das man beispielsweise vom Wachstum von Alkalimetallhalogenidfilmen auf Elementalbleitern kennt.<sup>[147]</sup>

Abbildung 14 zeigt das Elektronenbeugungsdiagramm des Films und ein schematisches Strukturmodell.<sup>[121]</sup> Im LEED-

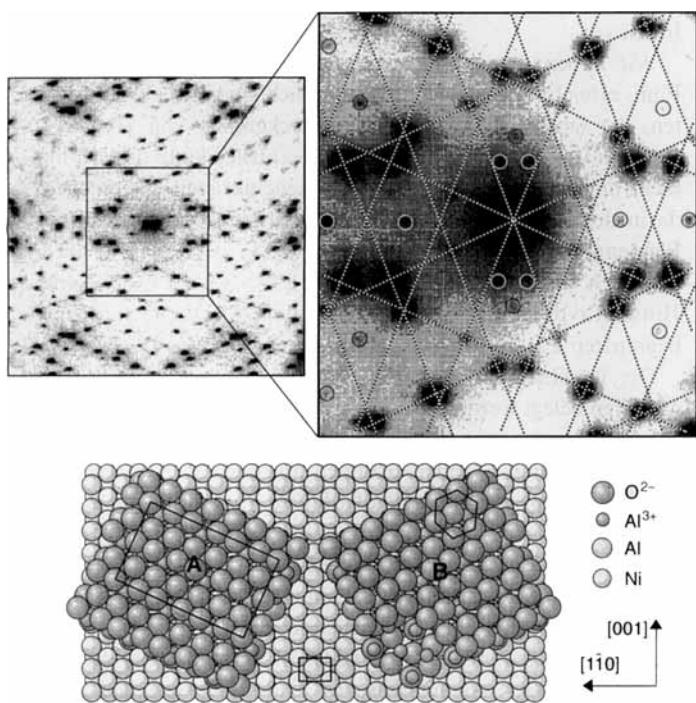


Abb. 14. Oben: Übersichts-LEED-Bild (85 eV) des Systems  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$  sowie vergrößerte Darstellung eines Bereiches um den (0,0)-Reflex. Die zusätzlich zu den Oxidreflexen (eingezzeichnete Gitter) auftretenden Reflexe sind auf Mehrfachbeugung an der Substrat- und der (entlang [001] inkommensurabel aufwachsenden) Oxidstruktur zurückzuführen. Unten: Schematisches, von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  abgeleitetes Strukturmodell. Eingezeichnet findet man die aus dem Beugungsbild ermittelte Größe der Elementarzelle der Oxidüberstruktur.

Bild erkennt man, wie angedeutet, immer noch die Reflexe des Substrats. Diesen überlagern lässt sich das LEED-Bild des Films als Superposition von zwei Domänenuntergittern, wie durch die Zuordnung im Diagramm angedeutet ist. Die Doppelbeugungsreflexe durch Streuung an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Film und Substrat existieren, sind aber intensitätsschwach (siehe Abb. 14).<sup>[122]</sup> Die beiden Domänenrichtungen A und B schließen einen Winkel von  $24^\circ$  ein. Diese Verdrehung wird durch die Anordnung der großen, fast rechteckigen Elementarzelle auf der (110)-NiAl-Oberfläche erzwungen. Substratzugehörig ist die Anordnung der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht in der (110)-Richtung kommensurabel, in der darauf senkrecht stehenden Richtung jedoch inkommensurabel.

Abbildung 15 zeigt ein STM-Bild einer Domänengrenze,<sup>[126]</sup> das keine atomare Auflösung hat, vielmehr weisen die Protrusionen auf eine globale Variation der elektronischen Struktur

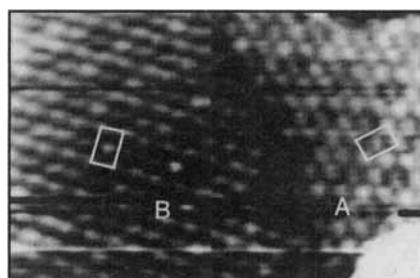


Abb. 15. STM-Bild des Systems  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$  (CCT,  $210 \text{ \AA} \times 130 \text{ \AA}$ , -2 V, 0.5 nA) mit Angabe der Elementarzellen der unterschiedlich orientierten Domänen A und B (vgl. Abb. 14).

über die eingezeichnete Elementarzelle hin. Das Bild wurde unter Bedingungen aufgenommen, bei denen Elektronen aus der Oxidschicht in die Spitze des Rastertunnelmikroskops tunneln. Da besetzte Zustände des Oxids bei ca. 4 eV unterhalb der Fermi-Energie des Legierungssubstrats beginnen, benötigt man dazu hohe Tunnelspannungen. Der Abstand zwischen Spalte und Substrat ist daher relativ groß und die laterale Auflösung begrenzt. Geht man zu kleinen Tunnelspannungen über, so tunneln hauptsächlich die Elektronen aus dem Substrat durch den Film hindurch in die Spalte. Man kann dies nutzen, um die atomare Struktur der NiAl-Schicht unmittelbar unterhalb des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Films abzubilden.

Abbildung 16a zeigt ein Bild der verborgenen, direkt an das Oxid angrenzenden Schicht der NiAl-Unterlage mit atomarer Auflösung, das unter den genannten Tunnelbedingungen aufgenommen wurde.<sup>[126]</sup> Zusammen mit der schematischen Darstellung in Abbildung 16b wird klar, daß durch regelmäßige Auslenkung jedes vierten Atoms die Inkommensurabilität der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Elementarzelle in der einen Richtung ausgeglichen wird. Die Existenz dieser Grenzfläche macht auch deutlich, warum die Doppelbeugungsreflexe im LEED-Bild so schwach ausgeprägt waren.

Die Dicke des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Films ist kompatibel mit zwei Al-O-Doppellagen, wie in Abbildung 17 schematisch dargestellt. Der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Film ist sauerstoffterminiert, wie wir aus ionenstreu-spektroskopischen Untersuchungen wissen.<sup>[133-135]</sup> Sowohl die Intensitätsverteilungen im Elektronenbeugungsbild als auch Messungen der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Bandstruktur mit winkelauflöster Photoelektronenspektroskopie deuten die Bildung von hexagonalen

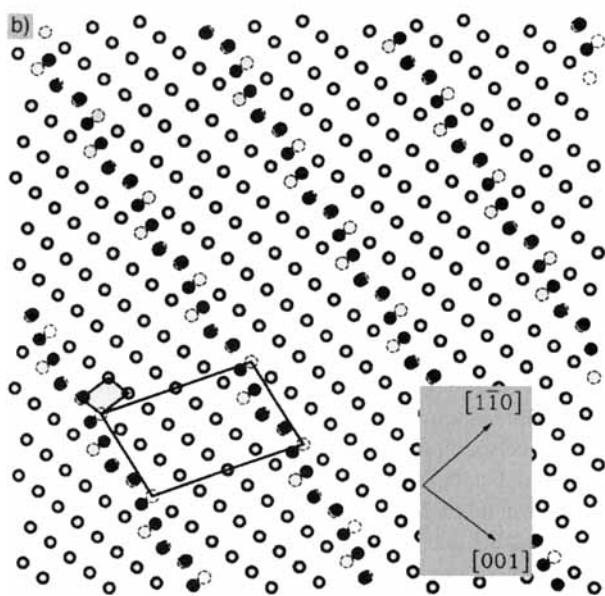
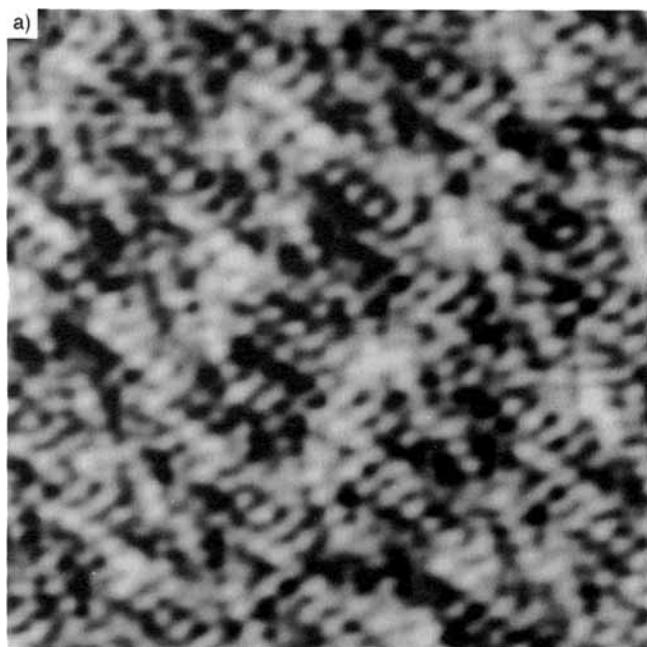


Abb. 16. a) STM-Bild des Systems  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$  (CCT,  $90 \text{ \AA} \times 90 \text{ \AA}$ ,  $-1 \text{ V}$ ,  $1.5 \text{ nA}$ ). b) schematische Darstellung der atomaren Struktur der  $\text{NiAl}(110)$ -Lage unterhalb der Oxidschicht (abgeleitet aus (a)).

Sauerstoffschichten an.<sup>[121]</sup> Weitere Indizien für den Aufbau der Schicht erhält man aus Photoelektronenspektren im Bereich der  $\text{Al}-2\text{p}$ -Rumpfelektronen.<sup>[121]</sup> In Abbildung 17 sind die XP-Signale einzelnen Schichten im Film zugeordnet: Das scharfe Dublett stammt zweifelsfrei aus der Legierungsunterlage; das schwache, als Schulter ausgebildete Signal bei ca.  $74 \text{ eV}$  muß aus dem Bereich der Zwischenschicht stammen, da es bei Detektion des Spektrums bei streifender Elektronenemission, also geringerer Ausdringtiefe der Elektronen, in der relativen Intensität stark zurückgeht;<sup>[144]</sup> das intensivste Signal im XP-Spektrum röhrt von den vollständig Sauerstoff-koordinierten  $\text{Al}$ -Ionen her. In welcher Koordinationsumgebung (oktaedrisch oder tetraedrisch) sich die  $\text{Al}$ -Ionen befinden, ist nur aus dieser Information schwer abzuleiten. Aufschluß gibt das in Abbildung 17

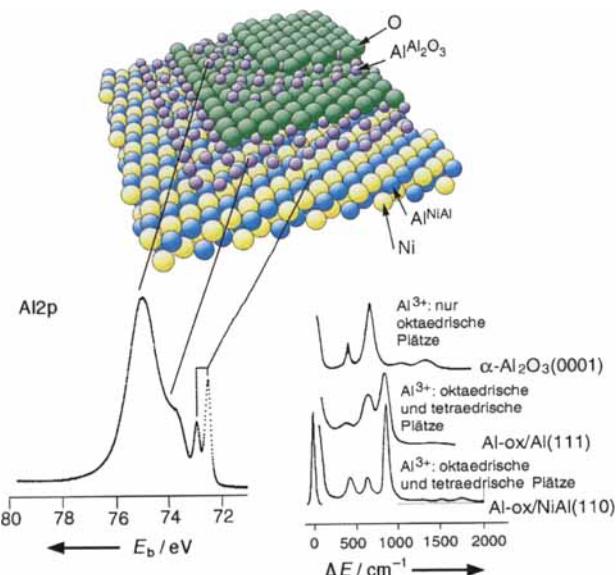


Abb. 17. Oben: Schematischer Aufbau des Systems  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$ . Unten: Hochauflöteses XP-Spektrum (links,  $h\nu = 150 \text{ eV}$ , senkrechte Emission) und HREEL-Spektrum (rechts). Substrat-, Interface- und oxidische Komponenten sind im XP-Spektrum deutlich getrennt ( $E_b$  = Bindungsenergie). Das HREEL-Spektrum des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Films auf  $\text{NiAl}(110)$  wird verglichen mit denen von  $\text{Al}(\text{ox})/\text{Al}$  und  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $\Delta E$  = Energieverlust).

unten rechts gezeigte Phononenspektrum des Films,<sup>[121]</sup> das mittels Elektronenenergieverlust-Spektroskopie aufgenommen wurde. Der Vergleich mit den Spektren von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}\text{-ox}/\text{Al}(111)$  und  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  legt den Schluß nahe, daß die Koordination eher der von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  als der von  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  entspricht. Dies bedeutet, es liegen tetraedrisch und oktaedrisch umgebene  $\text{Al}$ -Ionen vor.

Wir haben damit eine weitgehende Charakterisierung des Films erreicht und stellen fest, daß es sich um einen gut geordneten, die Oberfläche vollständig bedeckenden, von Hydroxygruppen freien  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Film handelt. Natürlich kann dieser Film nicht in jeder Hinsicht einem Volumeneinkristall entsprechen, da in der Richtung senkrecht zur Oberfläche die Dicke einer Elementarzelle von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  oder  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  nicht erreicht wird. Dennoch wird sich zeigen, daß seine Eigenschaften in vielerlei Hinsicht typisch für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sind und die Schichtdicke nur einen begrenzten Einfluß auf die beobachteten Eigenschaften hat.

Der in dieser Weise präparierte Film kann nun direkt mit Metallen belegt werden, man kann ihn aber auch chemisch modifizieren, bevor man Metalle aufbringt.<sup>[131]</sup> Damit gelingt es, den Einfluß funktioneller Gruppen auf der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche auf Wachstum und Reaktivität dünner Metallfilme gezielt zu studieren: Von besonderer Bedeutung sind hierbei Hydroxygruppen auf den  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Oberflächen, und es soll im folgenden daher kurz diskutiert werden, wie man bei der Präparation chemisch modifizierter Filme vorgehen kann.<sup>[131, 148 – 153]</sup>

Der Grundgedanke ist folgender: Man dampft auf den geordneten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Film metallisches Aluminium auf und kann dann durch Oxidation mit reinem Sauerstoff die Schichtdicke erhöhen oder durch Behandlung mit  $\text{H}_2\text{O}$  eine ebenfalls etwas dickere, hydroxylierte Aluminiumoxidschicht erzeugen. Dieser Prozeß läßt sich photoelektronenspektroskopisch verfolgen (Abb. 18).<sup>[154]</sup> Die untersten Spektren sind die des reinen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Films, auf der linken Seite bei senkrechter, auf

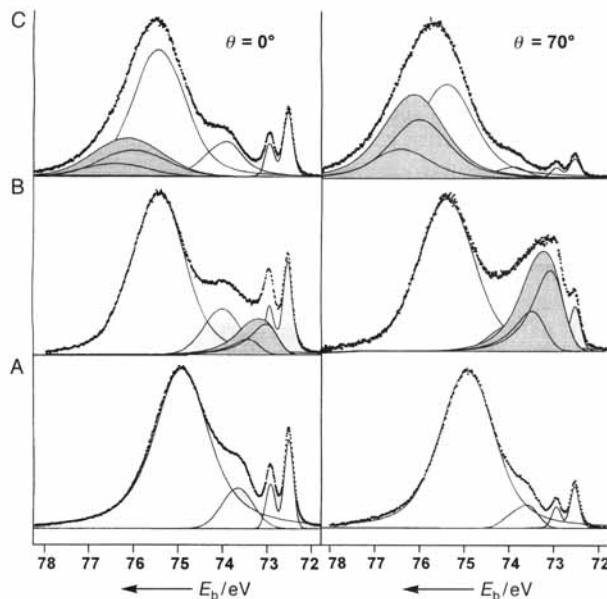


Abb. 18. Al-2p-PE-Spektren der chemisch modifizierten  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$ -Oberfläche ( $h\nu = 150 \text{ eV}$ , streifende ( $70^\circ$ ) und senkrechte Emission ( $0^\circ$ )). A: reiner  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Film; B: nach Deposition von  $1 \text{ \AA}$  Al bei  $300 \text{ K}$ ; C: nach  $\text{H}_2\text{O}$ -Exposition bei  $90 \text{ K}$  und anschließendem Erwärmen auf  $300 \text{ K}$ .

der rechten bei streifender Elektronenemission. Aufdampfen eines Teils einer Monolage Aluminium führt zu den Spektren B. Aus der Entfaltung und dem Vergleich der bei verschiedenen Emissionswinkeln aufgenommenen Spektren erkennt man sofort, daß das Aluminium auf der Oberfläche der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht vorliegt. Es fällt auf, daß nicht nur neue Banden auftreten, sondern außerdem das gesamte Spektrum um kleine Energiebeiträge verschoben wird. Dies ist darauf zurückzuführen, daß sich über der Isolatorschicht, abhängig von der Ladungspolarisation in den Grenzschichten, Potentialdifferenzen einstellen, die man auch im Sinne einer Bandverbiegung diskutieren kann<sup>[131]</sup> und die zu diesen Verschiebungen führen. Hydroxylierung mit Wasser führt zur Umwandlung des metallischen Aluminiums in die ionische Form und zu den obersten Spektren der Serie. Gleichzeitig findet man im O-1s-Spektrum die Ausbildung einer Schultter, die typisch für das Vorhandensein von Hydroxygruppen ist. Es liegt auf der Hand, daß durch diesen Prozeß die Ordnung der Oberfläche verändert wird, sie geht aber keineswegs vollständig verloren. Man kann nun durch Variation des Aluminiumangebots die Konzentration an funktionellen Gruppen steuern. Offensichtlich ist denkbar, die gebildeten Hydroxygruppen zu einer weiteren Funktionalisierung der Oberfläche zu nutzen.

## 4.2. Morphologie von Metaldeponaten

Auf der reinen wie auch auf der chemisch modifizierten Oberfläche können nun Metalle deponiert werden. Abbildung 19 zeigt zwei STM-Bilder von Metaldeponaten auf der reinen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche – einmal nach dem Abscheiden von  $1/3$  Monolage Silber,<sup>[132]</sup> einmal nach dem Aufdampfen etwa der gleichen Menge Platin.<sup>[133]</sup> Das Substrat befand sich auf Raumtemperatur. Wegen der relativ hohen Beweglichkeit von Ag bilden sich große Teilchen, die sich nur an den ausgeprägten Stufen-

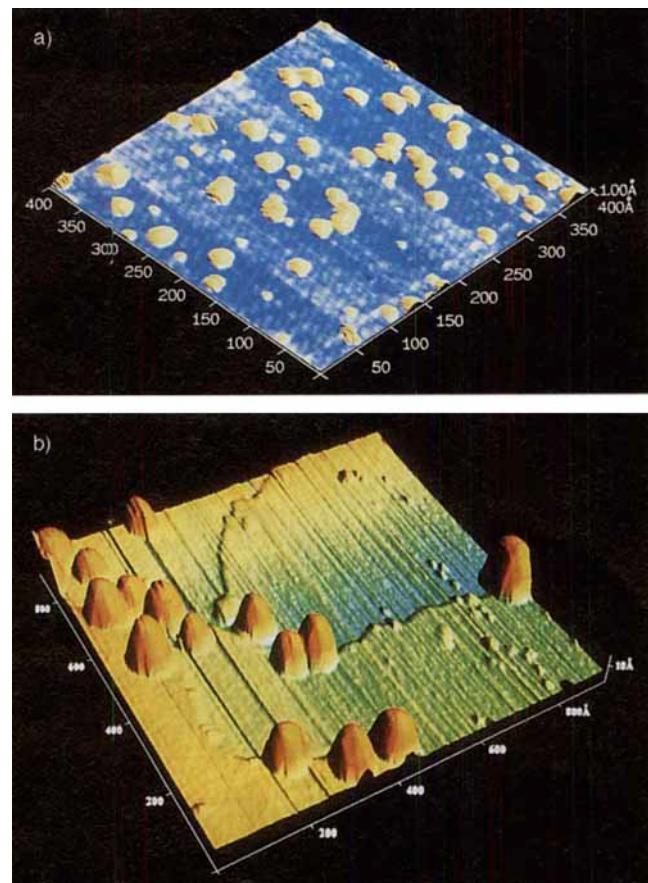


Abb. 19. STM-Bilder des Systems  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$  nach Metaldeposition: a) Pt-Wachstum bei  $300 \text{ K}$  (CCT,  $400 \text{ \AA} \times 400 \text{ \AA}$ ,  $-4 \text{ V}$ ,  $0.8 \text{ nA}$ ), b) Ag-Wachstum bei  $300 \text{ K}$  (CCT,  $900 \text{ \AA} \times 900 \text{ \AA}$ ,  $-0.6 \text{ V}$ ,  $0.5 \text{ nA}$ ).

defekten der Oberfläche ablagnern (Abb. 19 b). Bei Pt dagegen ist die Beweglichkeit so weit reduziert, daß die Platinteilchen auch auf den Terrassen nukleieren. Die Wechselwirkung zwischen Metall und Oxid in Konkurrenz zur thermischen Energie entscheidet natürlich über diese Vorgänge. Die Adsorptionsenergie  $E_{\text{ads}}$  lässt sich durch den klassischen Young-Ansatz beschreiben [Gl. (b)],<sup>[155–157]</sup> wobei die beiden ersten Wechselwirkungsenergien näherungsweise, wenn auch nicht exakt bekannt sind, der Oxid/Metall-Term in der Regel aber nicht bekannt ist.

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{Oxid/Gas}} + E_{\text{Metall/Gas}} - E_{\text{Oxid/Metall}} \quad (\text{b})$$

Ob sich die Metallteilchen bei einer gegebenen Temperatur bewegen, hängt von  $E_{\text{ads}}$  ab. Ist  $E_{\text{ads}} < 0$ , erhält man vollständige Benetzung, d. h. also Lagewachstum nach Frank und van der Merwe. Bei  $E_{\text{ads}} > 0$  entstehen dreidimensionale Inseln (Volmer-Weber-Wachstumsmodus).<sup>[157]</sup> Wird ein zunächst lageweises Wachstum bei einer bestimmten Schichtdicke durch ein dreidimensionales Wachstum abgelöst, spricht man vom Stranski-Krastanov-Modus. Natürlich spielen die detaillierten Defektstrukturen des Substrats und der aufgebrachten Teilchen für diese Vorgänge eine wichtige Rolle, denn die Defekte der Oxidschicht sind, wie aus Abbildung 19 ersichtlich, Nukleationszentren für die deponierten Teilchen.

Es kommt aber nicht nur auf die Existenz der Defekte per se an, sondern auch auf deren Art. Palladium zum Beispiel zeigt

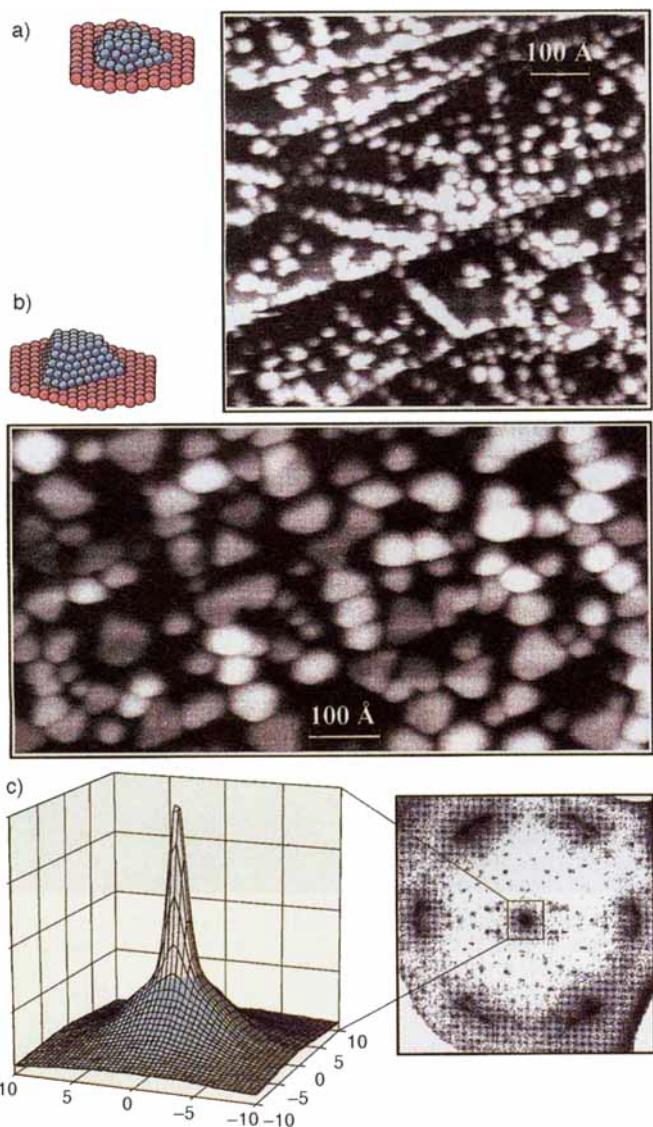


Abb. 20. Pd-Wachstum auf  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$ : a) STM-Bild für Wachstum bei 90 K (CCT, 1,6 V, 2,2 nA). b) STM-Bild für Wachstum bei 300 K (CCT, + 0,4 V, 0,5 nA). c) LEED-Bild nach Deposition von 20 Å Pd bei 300 K (rechts, Überblick, 85 eV) sowie Intensitätsprofil eines Bereiches um den (0,0)-Reflex (links, auf den Achsen ist  $k_{\parallel}$  aufgetragen (siehe Legende zu Abb. 21).

ein Wachstumsverhalten, das durch die Existenz von Domänengrenzen sowie durch Stufen im Substrat und Punktdefekte in der Oxidschicht beeinflußt wird.<sup>[137]</sup> Dies belegt Abbildung 20 a. Hier wurde Pd bei 90 K deponiert. Die Pd-Teilchen dekorieren

teilweise die Domänengrenzen, wie man aus den Abbildungen entnehmen kann. Daneben sind aber auch Teilchen auf Terrassen zu erkennen. Scheidet man etwa dieselbe Menge Pd bei Raumtemperatur ab – die Beweglichkeit ist dann erhöht –, bilden sich deutlich größere Aggregate. Die Aggregate in Abbildung 20 b weisen schon teilweise die Form kleiner Kristalle auf. Daß diese Kristalle von Ebenen mit (111)-Orientierung begrenzt sind, erkennt man in Elektronenbeugungsdiagrammen, wie in Abbildung 20c gezeigt:<sup>[137]</sup> Den Oxidreflexen sind zwei diffuse, aber klar erkennbare, um 12° gegeneinander gedrehte hexagonale (111)-Überstrukturreflexe überlagert. Die Doppelreflexe röhren vom Wachstum der Teilchen auf den beiden  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Domänen her.

Abbildung 21 zeigt anhand des (0,0)-Reflexes die sich nach dem Aufdampfen von Pd bei zwei Temperaturen bildenden Schultern des Reflexes, die bei logarithmischer Intensitätsskalierung besonders deutlich sichtbar werden. Aus der Form und der Energieabhängigkeit der Schulter in den LEED-Reflexprofilen, d. h. der Abhängigkeit von der Energie der gebeugten Elektronen, läßt sich über eine wohldokumentierte Analyse<sup>[158, 159]</sup> Information über mittlere Inselgröße, Inselabstand, Inseldichte und Zahl der Atome pro Insel gewinnen (Abb. 22). Für 300 K erreicht die Inselgröße nach einem Anstieg ein Plateau (Abb. 22 A, I). An diesem Punkt wird ein Gleichgewicht zwischen Nukleation, Diffusion und Wachstum erreicht. Nur wenn mehr als 12–15 Å Material deponiert werden, wächst die mittlere Inselgröße wieder, und zwar durch Koaleszenzprozesse, also das Zusammenwachsen der Inseln. Die Inseln haben dann eine reguläre Form mit gut ausgebildeten, kristallographisch wohlorientierten Facetten. Dies zeigt sich auch in der Energieabhängigkeit (Abb. 21 links). Man kann eindeutige In-Phase- und Außer-Phase-Beziehungen zwischen den an verschiedenen Terrassen des aufwachsenden Metallteilchens gebeugten Strahlen in den Reflexprofilen wiederfinden. Dies ist im Falle der Deposition bei 90 K (Abb. 21 rechts) nicht der Fall. Man findet zwar eine ausgeprägte Schulter im (0,0)-Reflex, aber eine Energieabhängigkeit wie bei dem 300-K-Deponat ist nicht erkennbar. Auch das Inselwachstum weist gegenüber dem bei 300 K deutliche Unterschiede auf. Besonders charakteristisch ist, daß man kein Einschwenken auf ein Plateau findet (Abb. 22 B, I). Dies ist vermutlich mit der bei 90 K beeinträchtigten Diffusion während des Aufdampfens verknüpft. Nukleationszentren sind unter anderem die Domänengrenzen in der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht, aber es findet auch ausgeprägte Nukleation auf den Terrassen statt.

In Abbildung 22 II und III sind die aus den oben diskutierten Befunden abgeleiteten Inseldichten bzw. Zahlen der Atome pro

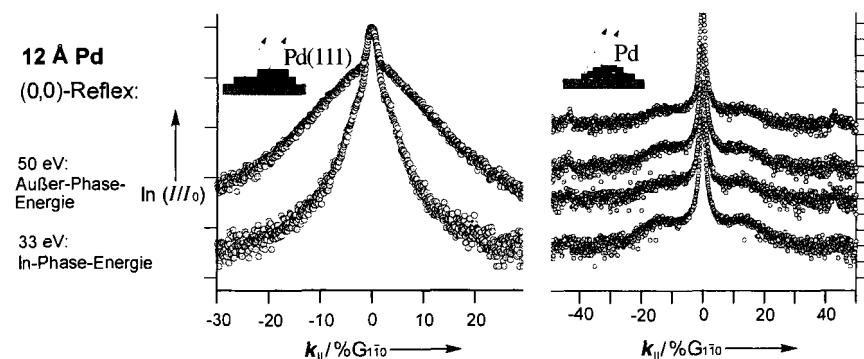


Abb. 21. Intensitätsprofile des LEED-(0,0)-Reflexes nach Pd-Deposition auf  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$  bei unterschiedlichen Temperaturen und Elektronenergien. Links: Wachstum bei 300 K, rechts: Wachstum bei 90 K.  $k_{\parallel}$  ist der Wellenvektor bezogen auf den Abstand der Beugungsreflexe von  $\text{NiAl}(110)$  (in  $\langle 110 \rangle$ -Richtung).

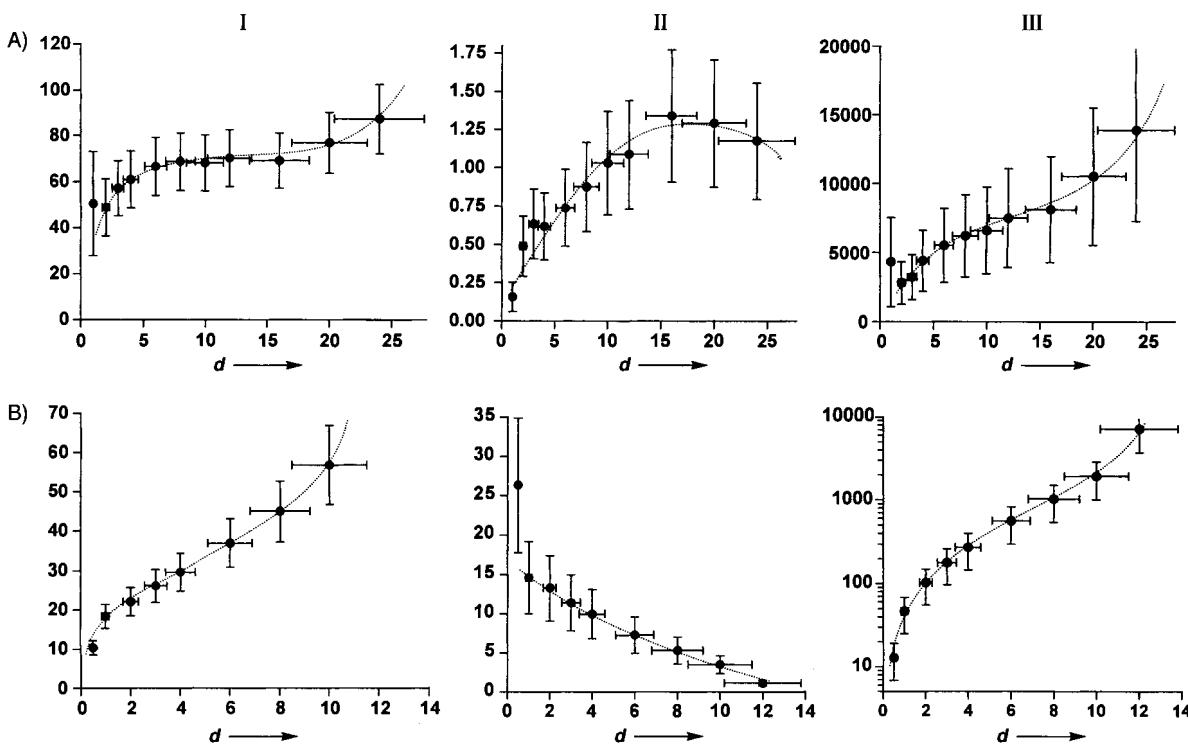


Abb. 22. Verlauf mehrerer für das Wachstumsverhalten charakteristischer Größen für das Aufwachsen von Pd auf  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$ , ermittelt über die LEED-Reflexprofilanalyse. A) Wachstum bei 300 K, B) Wachstum bei 90 K; I: mittlere Inselgröße in Å, II: Inseldichte in  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$ , III: mittlere Atomzahl pro Insel;  $d$  = nominelle Filmdicke in Å.

Insel einander gegenübergestellt. Wie schon erwähnt, nimmt bei 300 K im Bereich bis 10 Å Schichtdicke die Inseldichte stark zu (II). Ein wesentlicher Teil der Inseln wird offenbar nicht gleich zu Beginn des Wachstumsprozesses durch heterogene Nukleation an stark bevorzugten Zentren, sondern erst im späteren Verlauf entweder durch homogene Nukleation oder Nukleation an schwach bevorzugten Adsorptionsplätzen erzeugt. Auch die Zahl der Atome pro Insel (III) zeigt die diskutierten Wachstumsphasen an, wobei zu bemerken ist, daß selbst bei geringen Metallbedeckungen große Aggregate mit mehr als 1000 Atomen gebildet werden. Bei 90 K ist die Situation deutlich anders. Der Ursprung für den steilen Anstieg der Inselgröße liegt darin, daß die gesamte, mit  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$  sehr hohe Inseldichte schon bei sehr kleinen Bedeckungen erreicht wird. Bereits früh einsetzende Koaleszenzprozesse lassen anschließend die Inseldichte stetig fallen. Dieses Wachstumsverhalten hat zur Folge, daß die Atomzahl pro Insel als Funktion der deponierten Metallmenge über einen großen Bereich variiert. Unter diesen Bedingungen sind also sowohl kleinste Teilchen mit wenigen Atomen als auch sehr große Aggregate zugänglich.

In der für Pd ausführlich geschilderten Weise konnten mehrere Metaldeponate untersucht werden. So zeigt Rh ein ähnliches Wachstumsverhalten wie Pd.<sup>[131]</sup> Eine Besonderheit bei Rh ist die starke Nukleationstendenz entlang einer speziellen Defektstruktur, insbesondere den Antiphasedomänen des Oxidfilms.<sup>[131]</sup> Auf diesen Aspekt sei hier nicht weiter eingegangen.

In Abbildung 23 wird das Wachstumsverhalten der bisher untersuchten Metalle auf dem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Film anhand der Reflexprofile bei den Temperaturen 300 und 90 K verglichen. Ein Charakteristikum für das Wachstum von Ag bei 300 K ist die Bildung großer Aggregate, was sich in einer äußerst schmalen, kaum

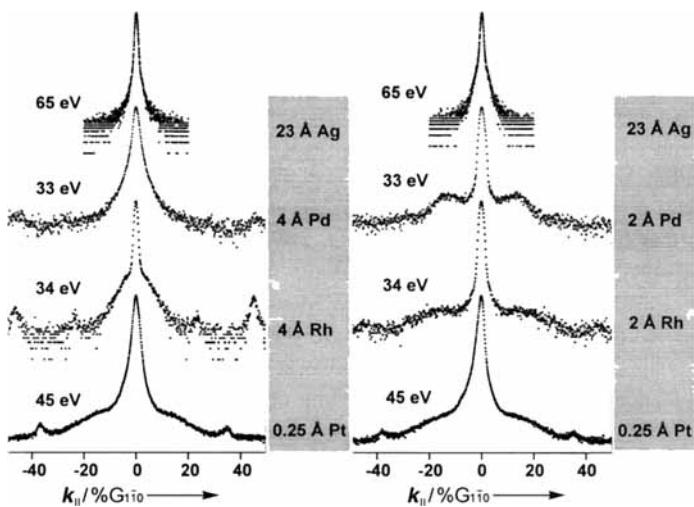


Abb. 23. Vergleich charakteristischer Intensitätsprofile des (0,0)-Reflexes für Ag-, Pd-, Rh- und Pt-Wachstum auf  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$ , jeweils für Wachstumstemperaturen von 300 (links) bzw. 90 K (rechts). Die Intensität ist logarithmisch aufgetragen.

vom Zentralreflex trennbaren Schulter niederschlägt. Die große Diffusionslänge von Ag führt selbst bei 90 K zu großen Aggregaten. Dieses Verhalten entspricht demjenigen von Ag auf massiven  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Einkristalloberflächen.<sup>[160]</sup> Den entgegengesetzten Extremfall mit ausgeprägter Schulter stellt das System Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  dar. Sowohl bei 90 K als auch bei 300 K bilden sich aufgrund der starken Wechselwirkung kleine, zweidimensionale Inseln. Hier bieten sich Möglichkeiten, substratinduzierte Veränderungen der Eigenschaften des Metallfilms zu untersuchen.<sup>[9, 132, 133]</sup> Pd und Rh sind zwischen den beiden Extremen

einzuordnen, wobei Rh etwas stärker mit dem Substrat wechselwirkt als Pd. Damit lassen sich die Metalle bezüglich der Stärke ihrer aus dem Wachstumsverhalten abgeleiteten Wechselwirkung mit dem Oxid wie folgt anordnen: Pt > Rh ≥ Pd > Ag. Diese Reihenfolge wäre im Einklang mit den Bildungsenthalpien der entsprechenden Oxide<sup>[161]</sup> ( $\Delta H_f^\ominus(\text{AgO})$ :  $-12.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta H_f^\ominus(\text{PdO})$ :  $-85.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta H_f^\ominus(\text{RhO})$ :  $-90.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $\Delta H_f^\ominus(\text{PtO}_2)$ :  $-172.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Dieser Vergleich kann aber nur als Anhaltspunkt für eine Stabilitätsbetrachtung verstanden werden.

#### 4.3. Elektronische Struktur und Adsorption

Von den morphologisch charakterisierten Systemen können Photoelektronenspektren aufgenommen werden.<sup>[138–140]</sup> Sowohl bei den Ionisierungsenergien von Valenzelektronen als auch bei denen von inneren Elektronen lassen sich Abhängigkeiten von der Teilchengröße feststellen. Wir diskutieren für die reinen, adsorbatfreien Teilchen nur die inneren Ionisationen. Abbildung 24 a faßt für Pd-Deponate einige 3d-Spektren, die mit Synchrotronstrahlung aufgenommen wurden, zusammen. Die Bindungsenergien und Signalbreiten der größten Aggregate sind nahezu deckungsgleich mit denen einer massiven Pd(111)-Oberfläche. Man beobachtet mit abnehmender Teilchengröße eine deutliche Verschiebung zu höheren Bindungsenergien und zugleich eine deutliche Signalverbreiterung. Zu beiden Beobachtungen können mehrere Effekte beitragen.<sup>[162–164]</sup> Generell ist zu sagen, daß sowohl Ladungstransferphänomene, also Anfangszustandseffekte, als auch Einflüsse, die erst im ionisierten Zustand des Systems zum Tragen kommen, mitwirken können. Die Diskussion der Signalbreiten erweist sich als besonders schwierig.<sup>[162, 163, 165–168]</sup> Man kann im Moment nur vermuten, daß die Nichtäquivalenz von Metallatomen innerhalb der verschiedenen großen Aggregate und die Wechselwirkung eines Teils der Metallatome mit dem Substrat, kombiniert mit Endzustandseffekten, für die Verbreiterung ursächlich sind.

Die Interpretation der Bindungsverschiebungen, die für Pd-Aggregate in Abbildung 24 a rechts und für Rh-Aggregate in Abbildung 24 b graphisch zusammengefaßt sind, erweist sich dagegen als etwas übersichtlicher:<sup>[164, 169]</sup> Bei den Anfangszustandseffekten können spezifische Metall-Träger-Wechselwirkungen<sup>[166]</sup> in dem Sinn, daß vom Metall Ladung auf den Träger übertragen wird, diskutiert werden. Die Diskussion von Endzustandseffekten ist aber auch hier zwingend notwendig, da die Abschirmung der durch die Ionisation gebildeten positiven Ladung zu deutlichen Bindungsenergieverschiebungen führt. Während bei einem Volumenkristall eine vollständig delokalisierte positive Ladung resultiert, ist in einem nicht leitend mit dem Substrat verbunden metallischen Aggregat die Ladungsdelokalisierung begrenzt. Daher baut sich auf dem Teilchen eine Ladungsverteilung auf, deren Größe vom mittleren Radius des Teilchens gemäß Gleichung (c)<sup>[164, 169]</sup> abhängt und die Bin-

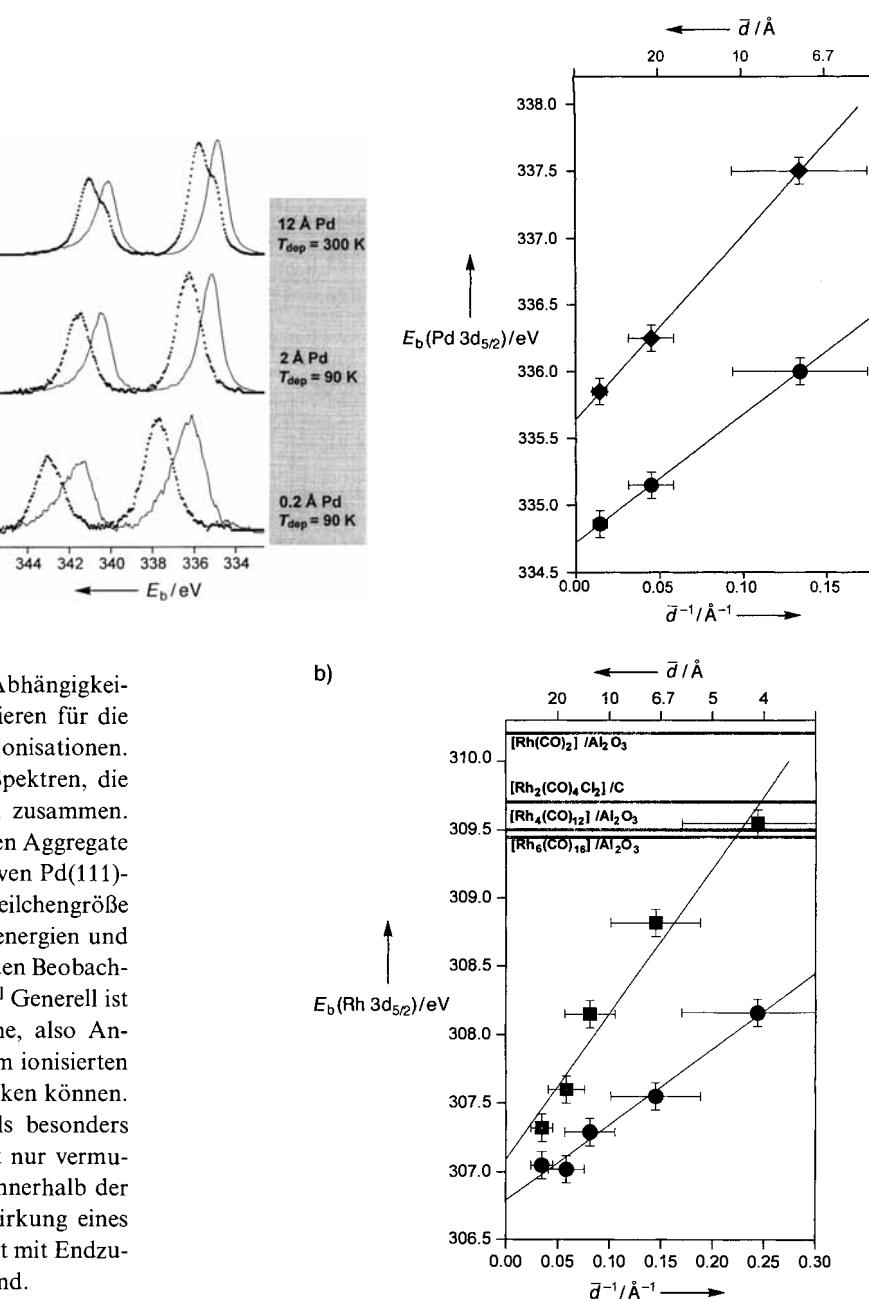


Abb. 24. a) Links: Pd-3d-PE-Spektren ( $h\nu = 420 \text{ eV}$ ) für verschiedene Pd-Deponate auf  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$ , jeweils vor (durchgezogene Linie) und nach Sättigung mit CO bei 90 K (punktzierte Linie; 20 L CO). Rechts: Verlauf der Bindungsenergie der Pd-Oberflächenkomponente als Funktion der gemittelten Partikelgröße  $\bar{d}$  für die CO-freien (Kreise) und die CO-sättigten Systeme (Rauten). b) Verlauf der Bindungsenergie der Oberflächenkomponente als Funktion der Partikelgröße für CO-freie (Kreise) und CO-sättigte Rh-Deponate (Rechtecke). Zum Vergleich sind Resultate für deponierte Carbonylkomplexe [179] eingetragen. Die Ausgleichsgeraden in (a, rechts) und in (b) basieren auf der Coulomb-Energie des Endzustandes.

dungsenergie mit kleiner werdendem Radius zu höheren Bindungsenergien verschiebt. Es gibt eine Reihe von experimentellen Befunden,<sup>[162–169]</sup> die mit einer Erklärung für die Bindungsenergieverschiebung wie in Abbildung 24 b mit Hilfe von Gleichung (c) in Einklang sind. Die Verschiebungen sind also wesentlich auf Endzustandseffekte zurückzuführen. Bei einem ausgeprägten Einfluß von Ladungstransfers im nichtionisierten System würde man einen starken Einfluß auf die Bindungsenergie des Substrats erwarten, der jedoch in unserem Fall nur bei

$$E_c \sim R^{-1}$$

(c)

10 % des Gesamteffekts liegt. Mögliche Gründe, warum ausgeprägte Ladungstransfereffekte bei Pd-[<sup>170–172</sup>] und Ni-Deponaten auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten, die auf Al-Substraten aufgebracht waren, beobachtet wurden, sind unterschiedliche Wechselwirkungen an der Metall/Oxid-Grenzfläche in Abhängigkeit von Defektdichte und Stöchiometrie des Filmes.

Bindungsenergieverschiebungen und Signalformen ändern sich beträchtlich, wenn man an den Metalldaponaten Kohlenmonoxid adsorbiert. Das Studium der CO-Adsorption bietet sich hier an, weil man über ein umfangreiches Vergleichsmaterial zur CO-Adsorption an Metalleinkristallen verfügt.<sup>[83, 173–175]</sup> In Abbildung 24 sind die Pd-3d-Spektren ohne und mit CO-Bedeckung für die Abscheidungen bei 90 und 300 K verglichen. Betrachtet man die nach CO-Sättigungsbelegung bei 90 K erhaltenen Spektren, so weist die höchste Pd-Bedeckung (sie entspricht einer mittleren Inselgröße von 70 Å) wiederum deutliche Parallelen zur Pd(111)-Oberfläche auf.<sup>[176–178]</sup> Das Pd-3d-Signal der reinen Oberfläche hat eine Volumen- und eine Oberflächenkomponente, die um etwa – 0.3 eV gegeneinander verschoben sind<sup>[176]</sup> und hier nicht aufgelöst werden können. CO-Adsorption führt zu einer Verschiebung der Oberflächenkomponente um ca. 1.1 eV zu höherer Bindungsenergie, wodurch die beiden Anteile (siehe Schulter im Spektrum) gut sichtbar werden. Der Volumenanteil beträgt in diesem Fall 40 %, nimmt bei 2 Å Pd (mittlere Inselgröße von 22 Å) auf 13 % ab und kann bei 0.2 Å Pd (mittlere Inselgröße 7.5 Å) nicht mehr nachgewiesen werden. Die CO-induzierte Bindungsenergieverschiebung wächst mit abnehmender Inselgröße auf ca. 1.5 eV. Nun zeigen Untersuchungen an Einkristallen, daß die Bindungsenergieverschiebung von der Zahl der koordinierten CO-Moleküle abhängt.<sup>[177, 178]</sup> Auch eine weitergehende Analyse der Daten<sup>[131]</sup> führte zu der Vermutung, daß für kleinere Aggregate die Zahl der pro Oberflächen-Pd-Atom koordinierten CO-Moleküle von eins auf zwei zunimmt. Die Koordinationszahlen von Übergangsmetallcarbynen wurden aber nie erreicht.<sup>[131]</sup> Dennoch stimmen in den Fällen, in denen man die Metallionisationen in Carbonylkomplexen mit denen von deponierten Teilchen vergleichen kann,<sup>[179]</sup> die beobachteten Ionisierungsentnergien der Komplexe mit denen kleinstster Aggregate überein. Für Rh-Ionisationen zeigt Abbildung 24 b einen Vergleich. Die für die kleinsten Aggregate erhaltenen Bindungsenergien liegen in Übereinstimmung mit den bestimmten Inselgrößen im Bereich zwei- bis sechskerniger Rhodiumcarbyne.<sup>[179]</sup> Die auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Oberflächen bekannte Spezies Rh(CO)<sub>2</sub> weist mit 310.2 eV eine noch höhere Bindungsenergie auf.<sup>[179]</sup> Bei diesen Vergleichen muß man jedoch die begrenzte Vergleichbarkeit der verwendeten Substrate berücksichtigen.

Weitere Hinweise auf die elektronische Struktur der Systeme können aus den Valenz- und C-1s-Ionisationen des adsorbierten CO sowie mit Hilfe der Thermodesorptionsspektroskopie (TDS) abgeleitet werden. In Abbildung 25 sind TD-Spektren mehrerer Pd-Deponate einander gegenübergestellt.<sup>[140]</sup> Bei starker Bedeckung findet man ein Desorptionsspektrum, das große Ähnlichkeit zum Spektrum eines Einkristalls aufweist.<sup>[180]</sup> Das relativ scharfe, wenig intensive Desorptionsmaximum bei 240 K röhrt von einer Wasserstoffverunreinigung her.<sup>[131]</sup> Bei abnehmender Größe der deponierten Teilchen wächst ein Desorptionsmaximum zwischen 250 und 300 K heraus. Ein möglicher Einwand gegen die Vergleichbarkeit des bei 90 K präparierten

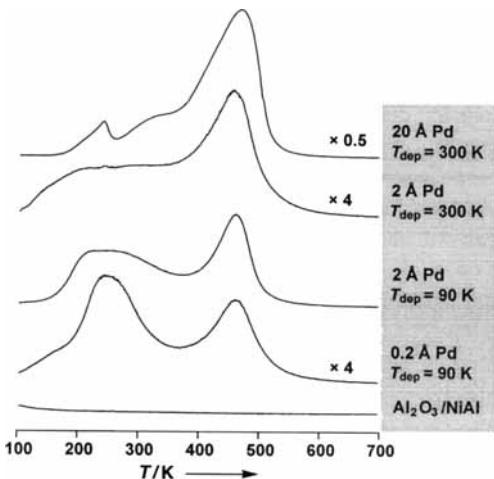


Abb. 25. TD-Spektren von CO ( $m/z = 28$ ) für das System CO/Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110) (Adsorptionstemperatur 90 K, Adsorbatmenge 20 L, Heizgeschwindigkeit ca.  $1.5 \text{ K s}^{-1}$ ). Die Reihenfolge der TD-Spektren entspricht von unten nach oben zunehmender Partikelgröße. Gegeben sind deponierte Mengen in Form von effektiven Schichtdicken.

Systems mit bei höherer Wachstumstemperatur hergestellten Filmen ist die begrenzte thermische Stabilität des Systems, die es möglich scheinen läßt, daß die zwischen 200 und 300 K beobachtete Desorption auf eine thermisch bedingte strukturelle Reorganisation der Metallaggregate allein als Folge der niedrigen Wachstumstemperatur zurückgeht. Ein entsprechendes Experiment, basierend auf der Erwärmung des CO-sättigten Systems auf 300 K und der anschließenden Sättigung mit CO bei 90 K, lieferte jedoch ein nahezu identisches Desorptionsspektrum.<sup>[131]</sup> Die Tieftemperaturdesorption im Bereich von 200 bis 300 K ist somit eine inhärente Eigenschaft sehr kleiner Pd-Aggregate.

Abbildung 26 vermittelt einen Eindruck von den durch CO-Adsorption im Bereich der Valenzelektronenionisation hervorgerufenen Veränderungen.<sup>[140]</sup> Zunächst erkennt man im Bereich um 11 und 8 eV Bindungsenergie die 4σ- bzw. 5σ/1π-Emissionen des chemisorbierten CO. Die deutlich höhere Intensität beim 90-K- gegenüber dem Raumtemperatur-Deponat ist

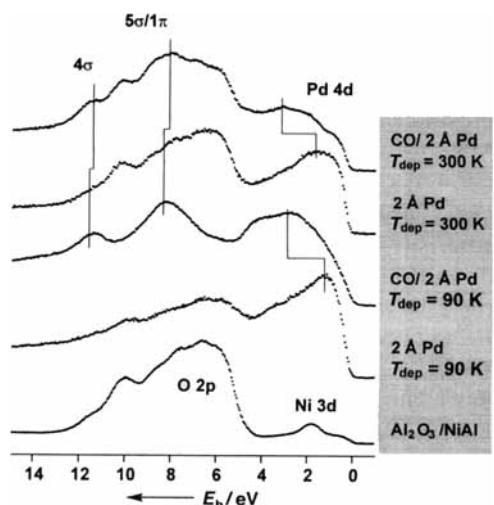


Abb. 26. Vergleich der PE-Spektren der Valenzelektronenionisationen von Pd-Deponaten auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110) vor und nach Sättigung mit CO;  $h\nu = 42 \text{ eV}$ .

unter Berücksichtigung des Wachstumsverhaltens leicht im Sinne eines deutlich größeren Oberflächenanteils im ersten Fall zu verstehen.<sup>[131]</sup> Die Wechselwirkung der Valenzzustände des Metalls mit denen des Adsorbats führt zu erheblichen Veränderungen im Bereich der Pd-4d-Emissionen. Auch hier zeigt sich der erhebliche Größenunterschied der Aggregate in Abhängigkeit von den Präparationsbedingungen deutlich: Wegen des geringen Anteils an Volumenatomen bei kleinen Bedeckungen führt CO-Sättigung beim 90-K-Deponat zu weitaus größeren Veränderungen im Bereich der Fermi-Kante.

Die C-1s-Spektren in Abbildung 27 sind typisch für molekular gebundenes CO und daher zu vergleichen mit den ebenfalls abgebildeten Spektren von Übergangsmetallcarbonylen<sup>[181–183]</sup>

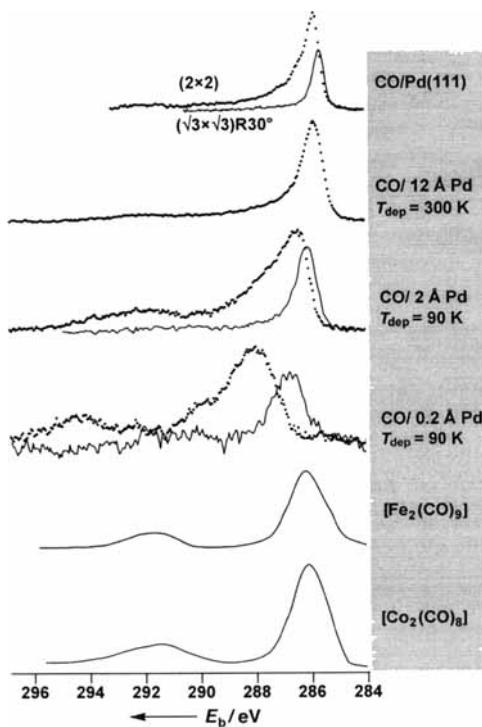


Abb. 27. C-1s-PE-Spektren ( $h\nu = 380$  eV) von Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110) nach CO-Sättigung bei 90 K (punktiert) sowie nach kurzzeitigem Erwärmen auf 300 K (durchgezogen). Zum Vergleich sind die C-1s-Spektren zweier geordneter CO-Überstrukturen auf Pd(111) (oben) sowie zweier Übergangsmetallcarbonyle (unten) wiedergegeben.

und von CO, adsorbiert auf Pd(111).<sup>[184]</sup> Die schwach ausgeprägte Feinstruktur im letztgenannten Spektrum ist auf CO-Moleküle an verschiedenen Adsorptionsplätzen zurückzuführen. Das C-1s-Spektrum für 12 Å Pd ist, abgesehen von einer geringfügigen Verbreiterung, mit dem Spektrum der Einkristalladsorbate identisch. Beim Übergang zu kleineren Aggregaten findet man eine deutliche Verschiebung zu höheren Bindungsenergien, eine Zunahme der Signalbreite und eine Zunahme der Intensität der „Shake-up“-Satelliten.<sup>[182, 185–191]</sup> Nach dem Entfernen des bei tiefer Temperatur desorbierenden CO-Anteils durch kurzzeitiges Erwärmen auf 300 K lässt sich eine Verschiebung zu niedrigeren Bindungsenergien sowie die Abnahme von Breite, Asymmetrie und Shake-up-Intensität des Signals beobachten (durchgezogene Linien).

Shake-up-Satelliten sind eine viel diskutierte und wohlverstandene Konsequenz der Tatsache, daß die Ionisation ein kom-

plexer Vielteilchenprozeß ist, der trotz der Emission nur eines Elektrons zur gleichzeitigen Anregung mehrerer Ionenzustände führt.<sup>[182, 185–191]</sup> Wie intensiv diese verschiedenen Ionenzustände im Spektrum eines Adsorbats auftreten, hängt unter anderem davon ab, wie stark die Bindung zwischen CO und Metall ist.<sup>[181, 182, 191]</sup> Eine detaillierte theoretische Analyse ergab, daß die besonders wichtigen Ladungstransfer-Satelliten bei einer schwachen Chemisorptionskopplung zwischen CO und Metall relativ große Intensitäten annehmen.<sup>[181, 182, 191]</sup> Das heißt, man kann in Übereinstimmung mit den TDS-Experimenten aus den Änderungen der Satellitenintensitäten auf eine wichtige, mit abnehmender Teilchengröße auftretende Veränderung schließen: Während die Stärke der Chemisorptionsbindung bei kleinen Aggregaten empfindlich von der Bedeckung abhängt, ist dies bei größeren Teilchen oder Einkristallflächen in geringerem Maße der Fall. Nun führt das Fehlen wohlgeordneter Kristallflächen bei kleineren Aggregaten zwangsläufig zu der Situation, daß mit dem Vorliegen unterschiedlicher Geometrien gerechnet werden muß, was zur beobachteten Signalverbreiterung maßgeblich beiträgt. Auch weitere Effekte können zur Signalbreite beitragen.<sup>[189, 192–194]</sup> Sollen aber hier nicht diskutiert werden.

Die beobachtete Bindungsenergieverschiebung muß, wie bei der Betrachtung der Pd-Ionisationen, wiederum im wesentlichen auf Abschirmungsprozesse im Endzustand der Ionisation zurückgeführt werden.<sup>[163]</sup> In Abbildung 28 zusammengestellte

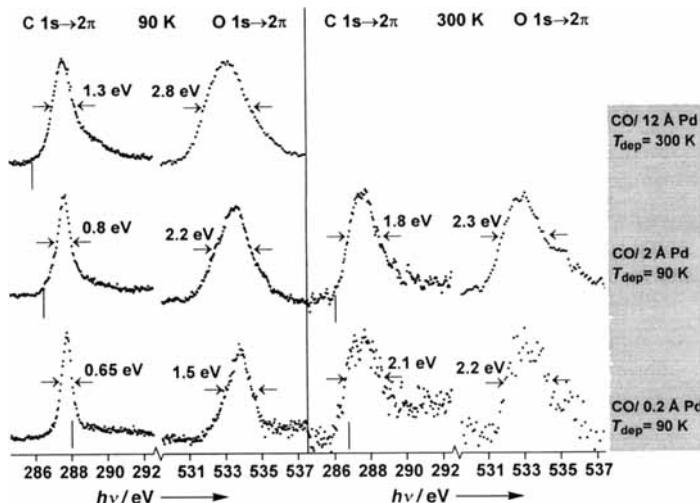


Abb. 28. Röntgenabsorptionsspektren der C- und O-1s → 2π-Anregungen von CO/Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110). Links: Nach CO-Sättigung bei 90 K; rechts: nach kurzzeitigem Erwärmen auf 300 K. Die senkrechten Markierungen zeigen die Lage der Photoemissionssignale auf einer Bindungsenergieskala.

Röntgenabsorptionsexperimente<sup>[131]</sup> belegen dies. Bei ihnen wurde die Anregung eines C- oder O-1s-Elektrons in das nichtbesetzte 2π-Orbital des CO-Moleküls betrachtet.<sup>[195–199]</sup> Da das angeregte Elektron am Molekül verbleibt, sorgt es selbst für einen großen Teil der Rumpflochabschirmung. Während also im Fall der C-1s-Ionisation die Abschirmung und damit die Bindungsenergieverschiebung stark von der Teilchengröße abhängig sind, erwartet man bei der Röntgenabsorption einen viel kleineren Einfluß der Teilchengröße auf das Signal. Dagegen sollte die Stärke der Bindungswechselwirkung zwischen CO und Metall das Signal in folgender Weise beeinflussen: Der synergie-

tische  $\sigma$ -Donor- $\pi$ -Acceptor-Bindungsmechanismus führt zu einer Wechselwirkung zwischen unbesetzten CO- $\pi$ -Orbitalen (zu den CO-Molekülorbitalen siehe Abb. 4) und besetzten Pd-4d-Orbitalen. Da die 4d-Orbitale ein Band bilden, führt die Wechselwirkung mit den  $2\pi$ -Orbitalen der CO-Moleküle zu einer  $2\pi$ -Zustandsdichtevertteilung, deren Breite außer von der Pd-4d-Bandbreite von der Stärke der CO-Metall-Wechselwirkung abhängt. Wie systematische Untersuchungen an Einkristalladsorbaten gezeigt haben, spielen Lebensdauer der Anregung, Vibrationsanregungen und intermolekulare Wechselwirkungen eine deutlich geringere Rolle.<sup>[199]</sup> Es dominieren zwei Effekte: Zum einen nimmt die Signalbreite für Systeme gleicher Geometrie mit steigender Chemisorptionsenergie zu, zum anderen nimmt sie mit steigender Koordination des CO-Moleküls zu, also etwa beim Übergang vom atop- zum Brücken- zum Muldenplatz. Man kann nun diese Überlegungen zur Interpretation der Signalpositionen und -breiten in Abbildung 28 verwenden.

Während sich die Ionisierungsenergie, angedeutet durch die senkrechten Markierungen in den C-1s $\rightarrow$ 2 $\pi$ -Spektren, als Funktion der abnehmenden Teilchengröße zu größeren Werten verschiebt, bleibt das C-1s $\rightarrow$ 2 $\pi$ -Signal mehr oder weniger bei derselben Energie. Zugleich wird es zu größeren Aggregaten hin breiter, wie man es bei steigender Chemisorptionsenergie erwartet. Das gleiche gilt für das O-1s $\rightarrow$ 2 $\pi$ -Signal im Fall der Deposition bei 90 K. Nach dem Aufwärmern auf 300 K wird, ebenfalls in Einklang mit der oben geführten Diskussion, das Signal breiter – ein deutlicher Hinweis auf die stärkere Bindung! Alle experimentellen Befunde sprechen also beim Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-System übereinstimmend für eine von der Inselgröße unabhängige starke Chemisorptionsbindung im Bereich *kleiner* CO-Bedeckungen. Für kleine Pd-Aggregate nimmt die Stärke jedoch mit steigender Bedeckung erheblich ab und liegt schließlich für kleinste Pd-Aggregate und CO-Sättigungsbelegung nur noch im Bereich schwach chemisorbierter Systeme.

Der Vergleich mit Rh-Deponaten ist hier interessant. Sowohl thermische Desorption als auch Röntgenabsorptionsspektroskopie deuten bei Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf sehr viel geringere Veränderungen der CO-Adsorptionseigenschaften in Abhängigkeit von der Aggregatgröße hin. So zeigen nur die kleinsten Inseln ein etwas abweichendes Desorptionsverhalten. Eine mögliche Erklärung für das unterschiedliche Verhalten von Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> könnte in Unterschieden der auf kleineren Aggregaten zulässigen CO-Adsorptionsteilgeometrien liegen. Bekanntlich neigt Rh an entsprechenden Adsorptionsplätzen zu insgesamt höherer Koordination durch das Adsorbat (Bildung von Dicarbonyl-Spezies).<sup>[179]</sup> Dies ist auch in Einklang mit den Ergebnissen hier nicht näher zu diskutierender Untersuchungen,<sup>[200–203]</sup> daß es bei CO-Exposition bei 300 K zu einer Restrukturierung von Rh-Inseln – nachweisbar über entsprechende LEED-Profil-Messungen – kommt, die dann ein erhöhtes CO-Adsorptionsvermögen bei 90 K zur Folge hat.<sup>[131]</sup>

#### 4.4. Teilchengrößenabhängige Reaktivität

Für die Rh-Deponate kommt aber im Gegensatz zu den Pd-Deponaten bei Erwärmung ein weiterer Reaktionskanal hinzu:<sup>[104, 204–207]</sup> die CO-Dissoziation, auf die im folgenden kurz eingegangen werden soll. Dieser Kanal wird zwischen 300 und 400 K aktiv, wie die Zusammenstellung der Spektren in Abbildung 29 a zeigt, die das Auftreten atomaren Kohlenstoffs beim Erwärmen durch ein Signal bei 284 eV belegen. Gleichzeitig desorbiert CO von der Oberfläche. Nach vollständiger Umsetzung bleibt atomarer Kohlenstoff zurück. In Röntgenabsorption ist dann die Anregung in das molekulare 2 $\pi$ -CO-Orbital nicht mehr zu detektieren.

Die vorliegenden Modellsysteme bieten nun die Möglichkeit, die Dissoziation als Funktion der Teilchengröße<sup>[205–207]</sup> zu

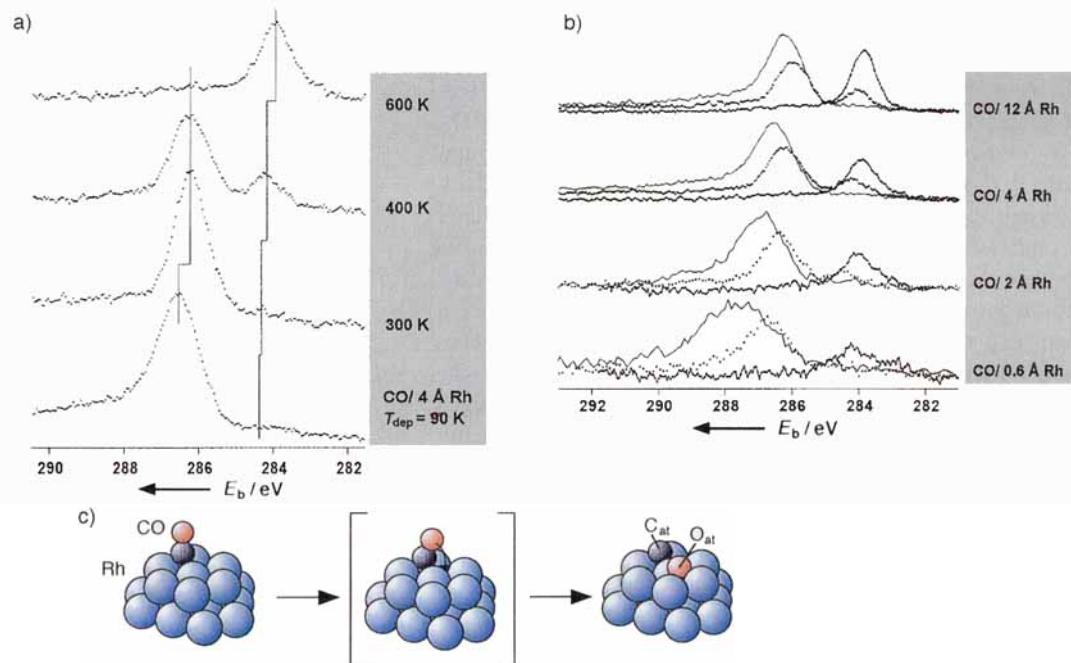


Abb. 29. a) Serie von C-1s-PE-Spektren ( $h\nu = 380$  eV) und C-1s  $\rightarrow$  2 $\pi$ -Röntgenabsorptionsspektren von Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110) nach CO-Sättigung bei 90 K sowie nach kurzeitigem Erwärmen auf die angegebenen Temperaturen. b) Vergleich der normierten C-1s-PE-Spektren ( $h\nu = 380$  eV) in Abhängigkeit von der Dicke der Rh-Schicht nach CO-Sättigung bei 90 K (durchgezogene Linie) sowie nach Erwärmen auf 400 (punktiert) und 600 K. c) Schematische Darstellung des CO-Dissoziationsprozesses.

studieren. Eine entsprechende Serie von C-1s-Photoelektronenspektren von bei 90 K deponierten Rh-Filmen zwischen 0.6 und 12 Å mittlerer Schichtdicke und damit für Inselgrößen zwischen 5 und 30 Å findet man in Abbildung 29b. Gegenübergestellt sind jeweils die C-1s-Signale nach CO-Sättigung (40 L) bei 90 K und nach kurzzeitigem Erwärmen auf 400 und 600 K. Betrachtet man für kleine und große Aggregate das Verhältnis von molekularen C-1s-Emission unmittelbar nach der Adsorption zum atomaren C-1s-Signal nach vollständiger CO-Desorption, so zeichnet sich letzteres durch eine erheblich geringere relative Intensität aus. Auch eine weitere quantitative Analyse<sup>[131]</sup> führt zu dem Schluß, der durch Abbildung 29b nahegelegt wird, daß tatsächlich die kleinsten Aggregate eine geringere Dissoziationsaktivität aufweisen.<sup>[205–207]</sup> Eine Rolle könnte dabei ein geometrischer Effekt spielen: Die Produkte des Dissoziationsprozesses, atomarer Kohlenstoff und Sauerstoff, bevorzugen hochkoordinierte Adsorptionsplätze. Rechnungen<sup>[208]</sup> legen nahe, daß diese Plätze hinreichend weit voneinander entfernt sein müssen. Ein solcher Reaktionspfad, in Abbildung 29c schematisch gezeigt, impliziert, daß die Rh-Aggregate eine erhebliche minimale Größe aufweisen müssen, um eine effiziente Dissoziation zu ermöglichen. Natürlich spielen darüber hinaus auch elektronische Effekte eine – vielleicht sogar dominierende Rolle.

Wir sind an einem Punkt der Diskussion angelangt, an dem man tatsächlich die Reaktivität mit der Teilchenmorphologie verknüpfen könnte. Für ein Verständnis von Effekten, die in der Katalysatorpräparation auftreten, muß man als nächstes versuchen, die Morphologie chemisch zu beeinflussen<sup>[200–203]</sup> und damit chemische Reaktivität zu steuern.

#### 4.5. Einfluß der Trägermodifikation auf die Morphologie

Anschließend an die in Abschnitt 4.1 gemachten Bemerkungen zur Modifizierung des Aluminiumoxidfilms durch Hydroxylierung<sup>[148–153]</sup> soll im folgenden kurz diskutiert werden, welche Auswirkungen die chemische Modifizierung auf die Teilchenmorphologie hat. Dies wurde in einer Studie, die LEED-, TD- und photoelektronenspektroskopische Experimente umfaßte,<sup>[131]</sup> untersucht. Dabei wurde offenbar, daß die Wechselwirkung von Rh mit der hydroxylierten Oberfläche gegenüber der mit der OH-freien Oberfläche verändert ist.<sup>[200–203]</sup> Insbesondere die Al-2p- und O-1s-PE-Spektren erfahren durch die Rh-Deposition Veränderungen,<sup>[131]</sup> die so zu interpretieren sind, daß spezifische Wechselwirkungen zwischen dem deponierten Metall und den hydroxylierten Bereichen der Oberfläche auftreten. Auf diese Weise resultiert aus der andersartigen Wechselwirkung mit dem modifizierten Film bei 300 K die Bildung eines hochdispersen Rh-Films, der hinsichtlich seines Wachstumsverhaltens eher mit den auf dem unveränderten Oxidfilm bei 90 K präparierten Metallfilmen vergleichbar scheint. Diese Aussage betrifft lediglich die Morphologie; dagegen ist selbstverständlich mit einer Änderung der Rh-Substrat-Bindung zu rechnen. Daß dem tatsächlich so ist, zeigt sich nach CO-Exposition bei 300 K. Beim modifizierten Aluminiumoxidfilm findet anders als beim nichtmodifizierten Substrat unter diesen Bedingungen keine Rekonstruktion der Rh-Inseln statt, die sich in einer Erhöhung des CO-Adsorptionsvermögens be-

merkbar machte.<sup>[131]</sup> Dies ist mit einer starken Metall-Substrat-Wechselwirkung vereinbar. Betrachtet man schließlich die Dissoziationsaktivität in den modifizierten Systemen, so ist sie etwa um die Hälfte reduziert, was mit der Bildung kleiner Rh-Aggregate auf dem modifizierten Film durchaus vereinbar ist. Zusammenfassend kann man also sagen, daß die Untersuchung von Modellsystemen das Studium von typischen, bei Katalysatorpräparationen auftretenden Fragestellungen und insbesondere die direkte spektroskopische Verfolgung der auftretenden Veränderungen ermöglicht. Die Untersuchungen lassen sich zwangsläufig an die wohldokumentierten Untersuchungen zur CO-induzierten Rh-Redisperzung auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[200–203]</sup> und anderen Substraten<sup>[209–211]</sup> anschließen. Bei diesen hatte sich gezeigt, daß bei ausreichend hohen CO-Partialdrücken eine Zerlegung metallischer Substrate unter Bildung einer Dicarbonylrhodium-Spezies möglich ist. Es deutet auch in den realen Modellsystemen einiges darauf hin, daß die Carbonylbildung unter Beteiligung von Hydroxygruppen der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche vorstatten geht.

#### 4.6. Metallabscheidung in Adsorbat-Atmosphäre

Wird das Adsorbat nicht nachträglich aufgebracht, sondern liegt es in der Gasphase während der Deposition, also als „Surfactant“, vor, kann es auch direkt in den Wachstumsprozeß eingreifen.<sup>[212–215]</sup> Ein Beispiel ist die Abscheidung von Pd-Aggregaten in einer CO-Atmosphäre.<sup>[136]</sup> Abbildung 30 zeigt die TD-Spektren nach dem Aufdampfen unterschiedlicher Mengen Pd. In allen Spektren dominiert ein recht scharfes Signal bei 200 K. Dieses ist typisch für die Zersetzung einer Verbindung, die sich auf der Oberfläche gebildet hat. Die schwachen Signale bei höheren Temperaturen (bis 500 K) sind auf die Desorption von Zwischenstufen, die sich im Laufe der Zersetzung bilden, zurückzuführen. Die Intensität des Signals der Verbindungszer-

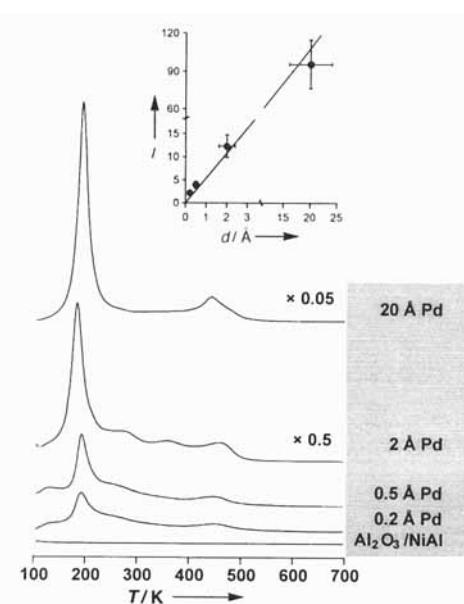


Abb. 30. TD-Spektren von CO ( $m/z = 28$ ) für verschiedene Pd-Bedeckungen auf  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$ , deponiert in CO-Atmosphäre ( $2 \times 10^{-6}$  mbar) bei 90 K (Aufheizgeschwindigkeit ca.  $1.5 \text{ K s}^{-1}$ ). Als Einschub ist die integrale Intensität  $I$  der Desorptionssignale in Abhängigkeit von der nominellen Pd-Schichtdicke  $d$  gezeigt.

setzung ist direkt der nominellen Schichtdicke  $d$  proportional, wie der Einschub in Abbildung 30 zeigt. Daß es sich bei dieser Verbindung um ein Übergangsmetallcarbonyl handelt, wird auch durch Valenzphotoelektronenspektren und Spektren der inneren Elektronen bestätigt.<sup>[83, 181, 182]</sup>

Abbildung 31 a zeigt PE-Spektren der Valenzelektronen, die nach schrittweiser Pd-Abscheidung in CO-Atmosphäre erhalten wurden. Durch Bildung von Differenzspektren können die Substratmissionen entfernt werden (Abb. 31 b). Nun wird deutlich,

im Bereich höchster Bedeckungen bleibt die Zustandsdichte hier verschwindend klein. In Übereinstimmung mit der vorgeschlagenen Bildung einer Metallcarbonylspezies kann daher selbst bei hohen Bedeckungen das Vorliegen großer metallischer Aggregate ausgeschlossen werden.

Schematisch kann man sich das Wachstum dieser Metallcarbonylspezies wie in Abbildung 31 c gezeigt vorstellen. Dieses Modell der Bildung verzweigter, niedrigdimensionaler Strukturen trägt den vielfältigen Beobachtungen aus LEED-, XPS- und TDS-Experimenten Rechnung. Die Bildung dieser Spezies ist durchaus unerwartet, da binäre Palladiumcarbonyle im allgemeinen sehr instabil sind.<sup>[217–224]</sup> Anders als beim System Pt/TiO<sub>2</sub>,<sup>[89]</sup> bei dem die CO-induzierten Veränderungen im wesentlichen auf thermodynamischer Basis diskutiert wurden, müssen hier kinetische Steuerungsmechanismen vorliegen.

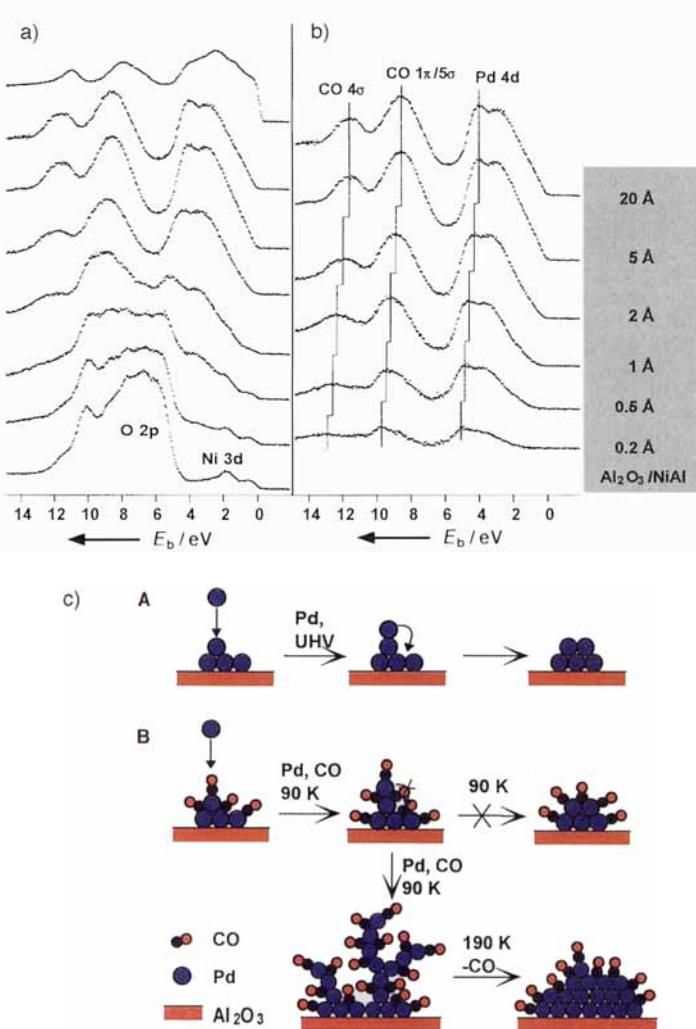


Abb. 31. a) Valenzelektronen-PE-Spektren ( $h\nu = 42$  eV) nach sukzessiver Pd-Abscheidung bei 90 K auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110) in CO-Atmosphäre ( $2 \times 10^{-6}$  mbar). Zum Vergleich ist als oberstes Spektrum das für 20 Å Pd, deponiert unter UHV-Bedingungen bei 300 K, nach CO-Sättigung dargestellt. b) PE-Differenzspektren nach Subtraktion der oxid- und substratinduzierten Emissionen. c) Ein denkbare Wachstumsmodell für Pd-Abscheidung in CO-Atmosphäre.

daß, abgesehen von einer Bindungsenergieverschiebung, die Valenzelektronenspektren über den gesamten Bedeckungsbereich nahezu unverändert sind. Bei 20 Å Pd dominieren die 1π/5σ-Emissionen bei 8.8 eV und die 4σ-Emissionen bei 11.9 eV,<sup>[83, 216]</sup> außerdem ist die Ligandenfeldaufspaltung der Pd-4d-Orbitale<sup>[181, 217]</sup> bei 4.1 und 3.3 eV deutlich zu erkennen. Mit abnehmender Bedeckung verschieben sich die Signale um etwa 1 eV zu niedrigeren Bindungsenergien. Eine bemerkenswerte Beobachtung betrifft den Bereich der Fermi-Energie ( $E_b = 0$ ). Selbst

## 5. Synopsis

Man kann heute Verbindungsüberflächen, z.B. die hier diskutierten Oxidoberflächen, mit einer Vielzahl kristallographischer Orientierungen präparieren. Die von der Orientierung abhängige chemische Reaktivität der Oberfläche läßt sich klar nachweisen. Dies belegt der vorgestellte Vergleich unpolarer und polarer Oberflächen von NiO und Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Die bei polaren Oberflächen mit der Reaktivität einhergehende Umstrukturierung kann durch Elektronenbeugungs- und Adsorptionsexperimente studiert werden. Mit einer Vielzahl oberflächenanalytischer Techniken wurde das Adsorptionsverhalten kleiner Moleküle an Oxidoberflächen untersucht sowie die Adsorptionsplätze und Adsorptionsgeometrien bestimmt. Über das reine Adsorptionsverhalten hinaus konnten auf einkristallinen Substraten auch Reaktionen untersucht werden, die eine gewisse technische Bedeutung haben, z.B. die DeNOx-Reaktion und die Ethenpolymerisation. Diese Reaktionen laufen auf reinen Oxidoberflächen ab. Darüber hinaus gibt es eine Reihe von Reaktionen, die ebenfalls von technischem Interesse sind und die an dispersen Metallsystemen auf einem oxidischen Träger ablaufen. Solche Systeme können zum Beispiel durch Aufdampfen von Metall auf dünne, wohlgeordnete Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten simuliert werden. Man kann mit STM und LEED die Morphologie und Struktur der Metalldeponate studieren. Auch das Studium der Adsorption von Molekülen an diesen komplexen Systemen ist über TD- und PE-Spektroskopie möglich. Hier haben Reaktivitätsstudien klare Hinweise auf teilchengrößeabhängiges Reaktionsverhalten geliefert, zum Beispiel bei der CO-Dissociation auf Rh.

Prozesse, die bei Katalysatorpräparation und -reaktion eine Rolle spielen, wie adsorbatinduzierte Restrukturierung oder durch Trägermodifizierung hervorgerufene Beeinflussung der Metalldispersion, können an den Modellsystemen untersucht werden. Ebenso werden die Modelle genutzt, um die Metalldeposition unter milden Bedingungen zu studieren. Insgesamt lassen die Studien an Modellverbindungsüberflächen für die Zukunft noch eine Reihe interessanter Einblicke in grundlegende Prinzipien katalytischer Reaktionen erwarten.

*Eine große Zahl von Mitarbeitern hat die Resultate, über die hier berichtet wurde, erzielt. Zugleich habe ich von der Zusammenarbeit und Diskussion mit Kollegen sehr profitiert. Einige Per-*

sonen möchte ich in alphabetischer Reihenfolge nennen: B. Adam, Priv.-Doz. Dr. K. Al-Shamery, Prof. P. Andresen (Bielefeld), Dr. M. Bäumer, Dr. B. Bartos, Dr. B. Baumeister, Dr. I. Beaufort, Dr. M. Beckendorf, M. Bender, Dr. D. Cappus, Dr. B. Dillmann, Dr. D. Ehrlich, Dr. C. Fischer, M. Frank, Dr. H. Geisler, Dr. H. Hamann, Dr. M. Hassel, Dr. I. Hemmerich, T. Hill, Dr. K. Homann, Dr. G. Illing, Dr. R. Jaeger, Dr. U. Katter, M. Klimenkov, Dr. J. Klinkmann, Dr. G. Klivenyi, T. Klüner, Priv.-Doz. Dr. H. Kuhlenbeck, Dr. J. Libuda, Dr. M. Menges, Dr. T. Mull, Prof. H. Neddermeyer (Halle), E. Neuhaus, Prof. M. Neumann (Osnabrück), Dr. G. Odörfer, Dr. T. Porwol, Dr. T. Risse, Dr. F. Rohr, Dr. A. Sandell, N. Sauerwald, H. Schlienz, O. Seiferth, Prof. V. Staemmler, S. Stempel, Dr. C. Ventrice, Dr. J. Wambach, M. Wilde, Dr. F. Winkelmann, K. Wirth, Dr. S. Wohlrab, Dr. C. Xu, Dr. I. Yakovkin (Kiev).

Ich bin einer Reihe von Forschungsförderungseinrichtungen für die Unterstützung unserer Arbeiten sehr dankbar: Deutsche Forschungsgemeinschaft, Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen, Bundesministerium für Forschung und Technologie, Europäische Union, German Israeli Foundation und Fonds der Chemischen Industrie. Mein Dank gebührt außerdem der Studienstiftung des Deutschen Volkes, die Doktorandenstipendien für einige meiner Mitarbeiter bereitgestellt hat. Last but not least möchte ich den technischen Angestellten der Physikalischen Chemie I der Ruhr-Universität Bochum für ihre exzellente Unterstützung während der vergangenen neun Jahre danken: H. Böhm, G. Humme, H. Messing, T. Michels, H. Rayess, C. Risse, U. Uhde und T. Wasmuth.

Eingegangen am 12. Juli 1996 [A 180]

- [1] G. Ertl, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1258; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1219.
- [2] G. Ertl, *Science*, **1991**, *254*, 1750.
- [3] *Surface Science: The first 30 years*, North Holland, Amsterdam, **1994**.
- [4] A. Zangwill, *Physics at Surfaces*, Cambridge University Press, Cambridge, **1988**.
- [5] V. E. Henrich, P. A. Cox, *The Surface Science of Metal Oxides*, Cambridge University Press, Cambridge, **1994**.
- [6] C. Noguera, *Physics and Chemistry at Oxide Surfaces*, Cambridge University Press, Cambridge, **1996**.
- [7] „Adsorption on Ordered Surfaces of Ionic Solids and Thin Films“: *Springer Ser. Surf. Sci.* **1993**, *33*, 3–289.
- [8] C. Xu, D. W. Goodman in *Handbook of Heterogenous Catalysis* (Hrsg.: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp), VCH, Weinheim, **1997**, Kap. 4.6.
- [9] H.-J. Freund, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 1261.
- [10] H.-J. Freund, H. Kuhlenbeck, V. Staemmler, *Rep. Progr. Phys.* **1996**, *59*, 283.
- [11] H.-J. Freund, *Phys. Status Solidi B* **1995**, *192*, 407.
- [12] H.-J. Freund, *NATO ASI Ser. Ser. C* **1996**, *232*, 474.
- [13] H. Kuhlenbeck, *Appl. Phys. A* **1994**, *59*, 469.
- [14] N. G. Condon, P. W. Murray, F. M. Leibslie, G. Thornton, A. R. Lennie, D. J. Vaughan, *Surf. Sci.* **1994**, *310*, 260; A. R. Lennie, N. G. Condon, F. M. Leibste, P. W. Murray, G. Thornton, D. J. Vaughan, *Phys. Rev. B* **1996**, *53*, 10244.
- [15] J.-W. He, P. J. Moller, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *129*; P. J. Moller in *Science of Ceramic Interfaces II* (Hrsg.: J. Nowotny), **1994**, S. 473.
- [16] T. E. Maday, U. Diebold, J.-M. Pan, *Springer Ser. Surf. Sci.* **1993**, *33*, 147.
- [17] W. Weiss, A. Barbieri, M. A. van Hove, G. A. Somorjai, *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *71*, 1848; A. Barbieri, W. Weiss, M. A. van Hove, G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **1994**, *302*, 259.
- [18] D. Schmalzried, *Chemical Kinetics of Solids*, VCH, Weinheim, **1995**.
- [19] *Catalyst Supports and Supported Catalysts* (Hrsg.: A. B. Stiles) Butterworth, Boston, **1987**.
- [20] *Metal Clusters in Catalysis* (Stud. Surf. Sci. Catal. B **1986**, 29).
- [21] M. Henzler, W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, Teubner, Stuttgart, **1991**.
- [22] G. Ertl, J. Küppers, *Laser Energy Electrons and Surface Chemistry*, 2. Aufl., VCH, Weinheim, **1985**.
- [23] H. Kuhlenbeck, G. Odörfer, R. Jäger, G. Illing, M. Menges, T. Mull, H.-J. Freund, M. Pöhlichen, V. Staemmler, S. Witzel, C. Scharfschwerdt, K. Wenemann, T. Liedtke, M. Neumann, *Phys. Rev. B* **1991**, *43*, 1669.
- [24] M. Haßel, H.-J. Freund, *Surf. Sci.* **1995**, *325*, 163.
- [25] D. Cappus, M. Haßel, E. Neuhaus, M. Heber, F. Rohr, H.-J. Freund, *Surf. Sci.* **1995**, *337*, 268.
- [26] P. W. Tasker, *J. Phys. C Solid State Phys.* **1979**, *12*, 4977.
- [27] J. W. Tasker, *Phil. Mag. A* **1979**, *39*, 119.
- [28] R. Lacman, *Colloq. Int. CNRS* **1965**, *152*, 195.
- [29] D. Wolf, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *68*, 3315.
- [30] A. Freitag, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, **1995**.
- [31] D. Cappus, X. Xu, D. Ehrlich, B. Dillmann, C. A. Ventrice, Jr., K. Al-Shamery, H. Kuhlenbeck, H.-J. Freund, *Chem. Phys.* **1993**, *177*, 533.
- [32] K. Refson, R. A. Wagelies, D. G. Fraser, M. C. Payne, M. H. Lee, V. Milan *Phys. Rev. B* **1995**, *52*, 10833.
- [33] C. G. Kinniburgh, *J. Phys. C Solid State Phys.* **1975**, *8*, 2382.
- [34] M. R. Welton-Cook, W. Berndt, *J. Phys. C Solid State Phys.* **1982**, *15*, 5691.
- [35] T. Urano, T. Kanaji, M. Kaburagi, *Surf. Sci.* **1983**, *134*, 109.
- [36] D. L. Blanchard, D. L. Lessor, J. P. LaFemina, D. R. Baer, W. K. Ford, T. Guo, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1991**, *9*, 1814.
- [37] C. G. Kinniburgh, J. A. Walker, *Surf. Sci.* **1977**, *63*, 274.
- [38] R. C. Felton, M. Prutton, S. P. Tear, M. R. Welton-Cook, *Surf. Sci.* **1979**, *88*, 474.
- [39] K. H. Rieder, *Surf. Sci.* **1982**, *148*, 37.
- [40] R. Gerlach, A. Glebov, G. Lange, J. P. Toennies, H. Weiss, *Surf. Sci.* **1995**, *331*–333, 2490.
- [41] a) S. M. Vesely, X. Xu, D. W. Goodman, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1994**, *12*, 2114; b) M. C. Wu, C. M. Truong, D. W. Goodman, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 4182; c) M. C. Truong, M. C. Wu, D. W. Goodman, *J. Am. Soc.* **1993**, *115*, 3647; d) J. W. He, J. S. Corneille, C. A. Estrada, M. C. Wu, D. W. Goodman, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1992**, *10*, 2248; e) M. C. Wu, C. A. Estrada, J. S. Corneille, D. W. Goodman, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 3892.
- [42] J. Heidberg, D. Meine, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 211.
- [43] A. Zecchina, D. Scarano, S. Bordiga, G. Ricciardi, G. Spoto, F. Geobaldo, *Catal. Today*, **1996**, *27*, 403.
- [44] D. Cappus, J. Klinkmann, H. Kuhlenbeck, H.-J. Freund, *Surf. Sci. Lett.* **1995**, *325*, L421.
- [45] „Adsorption on Ordered Surfaces of Ionic Solids and Thin Films“: G. Paccioni, P. S. Bagus, *Springer Ser. Surf. Sci.* **1993**, *33*, 180.
- [46] a) K. M. Neyman, N. Rösch, *J. Chem. Phys.* **1992**, *168*, 267; b) *Surf. Sci.* **1993**, *297*, 223; c) *Chem. Phys.* **1993**, *177*, 561;
- [47] C. Pisani, R. Dovesi, R. Nada, S. Tamiro, *Surf. Sci.* **1989**, *216*, 267.
- [48] H.-J. Freund, M. Neumann, *Appl. Phys. A* **1988**, *47*, 3.
- [49] G. Paccioni, G. Cogliandro, P. S. Bagus, *Surf. Sci.* **1991**, *255*, 344; G. Paccioni, P. S. Bagus, *NATO ASI Ser. Ser. B* **1992**, *283*, 305.
- [50] M. Pöhlichen, V. Staemmler, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2583.
- [51] G. Blyholder, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 2772.
- [52] M. Schönenbeck, D. Cappus, J. Klinkmann, H.-J. Freund, L. G. M. Pettersson, P. S. Bagus, *Surf. Sci.* **1996**, *347*, 337.
- [53] N. Floquet, I. C. Dufour, *Surf. Sci.* **1983**, *126*, 543.
- [54] V. E. Henrich, *Surf. Sci.* **1976**, *57*, 385.
- [55] H. Onishi, C. Egawa, T. Aruga, Y. Iwasawa, *Surf. Sci.* **1994**, *310*, 135.
- [56] C. R. Henry, H. Poppe, *Thin Sol. Films* **1990**, *189*, 303.
- [57] J. S. Foord, R. M. Lambert, *Surf. Sci.* **1986**, *169*, 327.
- [58] C. A. Ventrice Jr., H. Hannemann, A. Brodbeck, H. Neddermeyer, *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 5773; H. Hannemann, C. A. Ventrice, T. Bertrams, A. Brodbeck, H. Neddermeyer *Phys. Stat. Sol. A* **1994**, *146*, 289.
- [59] F. Rohr, K. Wirth, J. Libuda, D. Cappus, M. Bäumer, H.-J. Freund, *Surf. Sci.* **1994**, *315*, 1977.
- [60] H. Kuhlenbeck, M. Frank, G. Lilienkamp, C. Koziol, T. Schmidt, E. Bauer, H.-J. Freund, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [61] H. Papp, B. Egersdörfer, unveröffentlichte Ergebnisse; B. Egersdörfer, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, **1993**.
- [62] H. Kuhlenbeck, C. Xu, B. Dillmann, M. Haßel, B. Adam, D. Ehrlich, S. Wohlrab, H.-J. Freund, U. A. Dittinger, H. Neddermeyer, M. Neuber, M. Neumann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 15.
- [63] C. A. Ventrice, D. Ehrlich, E. L. Garfunkel, B. Dillmann, D. Heskett, H.-J. Freund, *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 12892.
- [64] M. Bender, D. Ehrlich, I. N. Yakovkin, F. Rohr, M. Bäumer, H. Kuhlenbeck, H.-J. Freund, V. Staemmler, *J. Phys. Condens. Matter.* **1995**, *7*, 5289.
- [65] C. Xu, M. Haßel, H. Kuhlenbeck, H.-J. Freund, *Surf. Sci.* **1991**, *258*, 23.
- [66] C. Xu, B. Dillmann, H. Kuhlenbeck, H.-J. Freund, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *67*, 3551.
- [67] F. Rohr, M. Bäumer, H.-J. Freund, S. Müller, L. Hammer, K. Heinz, *Surf. Sci. Lett.*, im Druck.
- [68] M. Causa, C. Pisani, *Surf. Sci.* **1989**, *215*, 271.
- [69] F. Manassidin, A. Devita, M. Gillan, *Surf. Sci. Lett.* **1993**, *285*, L517.
- [70] B. Dillmann, O. Seiferth, G. Klivenyi, F. Rohr, I. Hemmerich, M. Bender, I. Yakovkin, D. Ehrlich, H.-J. Freund, *Faraday Disc. Chem. Soc.*, im Druck.
- [71] H.-J. Freund, B. Dillmann, O. Seiferth, G. Klivenyi, M. Bender, D. Ehrlich, I. Hemmerich, D. Cappus, *Catal. Today*, im Druck.
- [72] B. Dillmann, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, **1996**.
- [73] I. Hemmerich, F. Rohr, O. Seiferth, B. Dillmann, H.-J. Freund, *Z. Phys. Chem.*, im Druck.

- [74] K. P. Huber, G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, IV: Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1979.
- [75] H. Ibach, D. L. Mills, *Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations*, Academic Press, New York, 1982.
- [76] F. A. Miller, G. L. Carlton, W. B. White, *Spectrochim. Acta* **1959**, *15*, 709; W. E. Hobbs, *J. Chem. Phys.* **1958**, *28*, 1220.
- [77] P. J. M. Carrott, N. Sheppard, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1983**, *79*, 2425.
- [78] A. A. Davydov, Y. M. Shchekochikhin, N. P. Klier **1983**, *79*, 2425; *Kinet. Katal.* **1992**, *13*, 1888.
- [79] I. E. Wachs, *Catal. Today*, im Druck.
- [80] A. Zecchina, G. Spoto, G. Ghiotti, *J. Mol. Catal.* **1992**, *74*, 175.
- [81] M. P. McDaniel, *Adv. Catal.* **1985**, *33*, 47.
- [82] D. D. Beck, J. H. Lunsford, *J. Catal.* **1981**, *68*, 121; D. L. Myers, J. H. Lunsford, *J. Catal.* **1985**, *92*, 260; *ibid.* **1986**, 99.
- [83] H.-J. Freund in *Handbook of Heterogenous Catalysis* (Hrsg.: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp), **1997**, Teil A, Kap. 5.1, Abschnitt 5.1.1.
- [84] C. Xu, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, **1991**.
- [85] F. Rohr, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, **1996**.
- [86] S. K. Purnell, X. Xu, D. W. Goodman, B. C. Gates, *Langmuir* **1994**, *10*, 3057; *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 4076.
- [87] M. C. Wu, W. S. Oh, D. W. Goodman, *Surf. Sci.* **1995**, *330*, 61.
- [88] D. W. Goodman, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 523; *Surf. Rev. Lett.* **1995**, *2*, 9.
- [89] H.-P. Steinrück, F. Pesty, L. Zhang, T. E. Madey, *Phys. Rev. B* **1995**, *51*, 2427.
- [90] M. C. Wu, P. J. Möller, *Surf. Sci.* **1989**, *221*, 250.
- [91] P. J. Möller, M. C. Wu, *Surf. Sci.* **1989**, *224*, 265.
- [92] M. C. Wu, P. J. Möller, *Surf. Sci.* **1990**, *235*, 228.
- [93] M. C. Wu, P. J. Möller in *The Structure of Surfaces III* (Hrsg.: S. Y. Tong, M. A. van Hove, K. Takayanaki, X. D. Xider), Springer, Berlin, **1991**, S. 652.
- [94] M. C. Wu, P. J. Möller, *Surf. Sci.* **1990**, *250*, 179.
- [95] Q. Guo, P. J. Möller, *Vacuum* **1990**, *41*, 1114.
- [96] P. J. Möller, Q. Guo, *Thin Sol. Films* **1991**, *201*, 267.
- [97] P. J. Möller, J. Nerlov, *Surf. Sci.* **1993**, *307*–*309*, 591.
- [98] O. Ge, P. J. Möller, *Appl. Surf. Sci.* **1994**, *82*–*83*, 305.
- [99] Q. Guo, P. J. Möller, *Surf. Sci. Lett.*, im Druck.
- [100] A. Ludviksson, K. H. Ernst, R. Zhang, C. T. Campbell, *J. Catal.* **1993**, *141*, 380.
- [101] K. H. Ernst, A. Ludviksson, R. Zhang, I. Yoshihara, C. T. Campbell, *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 13782.
- [102] E. I. Altman, R. J. Gorte, *Surf. Sci.* **1988**, *195*, 392; *J. Catal.* **1988**, *113*, 185.
- [103] H. Cordatas, T. Bunlnesin, R. J. Gorte, *Surf. Sci.* **1995**, *323*, 219.
- [104] E. I. Altman, R. J. Gorte, *Surf. Sci.* **1989**, *216*, 386.
- [105] J.-M. Pan, B. L. Maschhoff, U. Diebold, T. E. Madey, *Surf. Sci.* **1993**, *291*, 381.
- [106] U. Diebold, J.-M. Pan, T. E. Madey, *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 3868.
- [107] J.-M. Pan, T. E. Madey, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1993**, *11*, 1667.
- [108] C. Duriez, C. R. Henry, C. Chapon, *Surf. Sci.* **1991**, *253*, 190.
- [109] C. R. Henry, C. Chapon, C. Duriez, S. Giorgio, *Surf. Sci.* **1991**, *253*, 177.
- [110] C. R. Henry, C. Chapon, C. Goyhenex, R. Monot, *Surf. Sci.* **1992**, *272*, 283.
- [111] C. Goyhenex, M. Meunier, C. R. Henry, *Surf. Sci.* **1996**, *350*, 103.
- [112] C. Goyhenex, M. Croni, C. Claeys, C. R. Henry, *Surf. Sci.* **1996**, *352*–*354*, 475.
- [113] P. Légaré, B. R. Bilwes, *Surf. Sci.* **1992**, *279*, 159.
- [114] P. Légaré, F. Finck, R. Roche, G. Maire, *Z. Phys. D* **1989**, *12*, 19.
- [115] E. Gillet, V. Matolin, *Z. Phys. D* **1991**, *19*, 361.
- [116] B. Ealet, E. Gillet, *Surf. Sci.* **1993**, *281*, 91.
- [117] S. Ogawa, S. Ichikawa, *Phys. Rev. B* **1995**, *51*, 17231.
- [118] „Adsorption on Ordered Surfaces of Ionic Solids and Thin Films“: M. Henzler, A. Stock, M. Böhl, *Springer Ser. Surf. Sci.* **1993**, *33*, 15.
- [119] K. M. Schröder, F. Schäfer, J. Wollschläger, M. Henzler, *Surf. Sci.*, zur Veröffentlichung eingereicht.
- [120] C. Schwennicke, J. Schimmelpennig, H. Pfür, *Surf. Sci.* **1993**, *293*, 57.
- [121] R. M. Jaeger, H. Kuhlenbeck, H.-J. Freund, M. Wuttig, W. Hoffmann, R. Franchy, H. Ibach, *Surf. Sci.* **1991**, *259*, 235.
- [122] M. Wuttig, W. Hoffmann, R. Jaeger, H. Kuhlenbeck, H.-J. Freund, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **1991**, *221*, 143.
- [123] R. M. Jaeger, K. Homann, H. Kuhlenbeck, H.-J. Freund, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *203*, 41.
- [124] R. M. Jaeger, J. Libuda, M. Bäumer, K. Homann, H. Kuhlenbeck, H.-J. Freund, *J. Electron Spectros. Relat. Phenom.* **1993**, *64/65*, 217.
- [125] J. Libuda, M. Bäumer, H.-J. Freund, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1994**, *12*, 2259.
- [126] J. Libuda, F. Winkelmann, M. Bäumer, H.-J. Freund, T. Bertrams, H. Neddermeyer, K. Müller, *Surf. Sci.* **1994**, *318*, 61.
- [127] P. J. Chen, D. W. Goodman, *Surf. Sci. Lett.* **1994**, *312*, L767.
- [128] Y. Wu, H.-S. Tao, E. Garfunkel, T. E. Madey, N. D. Shinn, *Surf. Sci.* **1995**, *336*, 123.
- [129] Y. Wu, E. Garfunkel, T. E. Madey, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [130] S. Stempel, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, in Vorbereitung.
- [131] J. Libuda, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, **1996**.
- [132] H.-J. Freund, B. Dillmann, D. Ehrlich, M. Haßel, R. M. Jaeger, H. Kuhlenbeck, C. A. Ventrice, F. Winkelmann, S. Wohlrb, C. Xu, Th. Bertrams, A. Brodbeck, H. Neddermeyer, *J. Mol. Catal.* **1993**, *82*, 143.
- [133] F. Winkelmann, S. Wohlrb, J. Libuda, M. Bäumer, D. Cappus, M. Menges, K. Al-Shamery, H. Kuhlenbeck, H.-J. Freund, *Surf. Sci.* **1994**, *307*–*309*, 1148.
- [134] S. Wohlrb, F. Winkelmann, J. Libuda, M. Bäumer, H. Kuhlenbeck, H.-J. Freund in *Surface Science Principles and Applications* (Hrsg.: R. J. McDonald, E. C. Taglaner, K. Wandelt), Springer, Berlin, **1996**, S. 193–202.
- [135] T. Bertrams, F. Winkelmann, T. Uttich, H.-J. Freund, H. Neddermeyer, *Surf. Sci.* **1995**, *331*–*333*, 1515.
- [136] J. Libuda, A. Sandell, M. Bäumer, H.-J. Freund, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *240*, 429.
- [137] M. Bäumer, J. Libuda, A. Sandell, F. Winkelmann, H.-J. Freund, G. Graw, T. Bertrams, H. Neddermeyer, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 1381.
- [138] A. Sandell, J. Libuda, P. A. Brühwiler, S. Andersson, M. Bäumer, A. J. Maxwell, N. Martensson, H.-J. Freund, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1996**, *14*, 9242.
- [139] A. Sandell, J. Libuda, P. Brühwiler, S. Andersson, A. J. Maxwell, M. Bäumer, N. Martensson, H.-J. Freund, *J. Electron. Spectros. Relat. Phenom.* **1995**, *76*, 301.
- [140] A. Sandell, J. Libuda, M. Bäumer, H.-J. Freund, *Surf. Sci.* **1996**, *346*, 108.
- [141] „Elementary Processes in Excitations and Reactions on Solid Surfaces“: J. Libuda, M. Frank, A. Sandell, S. Andersson, M. Bäumer, N. Martensson, H.-J. Freund, *Springer Ser. Solid State Sci.* **1996**, *121*, 210.
- [142] A. Sandell, J. Libuda, P. A. Brühwiler, S. Andersson, M. Bäumer, A. J. Maxwell, N. Martensson, H.-J. Freund, *Phys. Rev. B*, im Druck.
- [143] U. J. Katter, H. Schlienz, M. Beckendorf, H.-J. Freund, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 340.
- [144] B. Adam, Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum, **1991**.
- [145] H. Isern, G. R. Castro, *Surf. Sci.* **1989**, *211/212*, 865.
- [146] J. M. Mundener, Dissertation, University of Pennsylvania, **1988**; R. H. Gaylord, Dissertation, University of Pennsylvania, **1987**.
- [147] H. Pfür, C. Schwennicke, J. Schimmelpennig, *Springer Ser. Surf. Sci.* **1993**, *33*, 124.
- [148] D. B. Almy, D. C. Foyt, J. M. White, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1977**, *11*, 129.
- [149] J. Paul, F. M. Hoffmann, *J. Phys. Chem.* **1986**, *21*, 5321.
- [150] J. G. Chen, J. E. Crowell, J. T. Yates, Jr., *J. Phys. Chem.* **1986**, *84*, 5906.
- [151] V. Coustet, J. Jupille, *Surf. Sci.* **1994**, *309*, 309; *Surf. Interface Anal.* **1994**, *22*, 280.
- [152] B. G. Frederick, G. Apai, T. N. Rhodin, *Surf. Sci.* **1991**, *244*, 67.
- [153] M. A. Schildbach, A. V. Hamza, *Surf. Sci.* **1993**, *282*, 306.
- [154] J. Libuda, A. Sandell, P. Brühwiler, M. Bäumer, H.-J. Freund, *Surf. Sci.*, eingereicht.
- [155] J. E. McDonald, J. G. Eberhart, *Trans. Met. Soc.* **1965**, AIME **233**, 512.
- [156] D. Chatain, I. Rivollet, N. Eustathopoulos, *J. Chim. Phys.* **1986**, *83*, 561; *ibid.* **1987**, *84*, 201.
- [157] E. Bauer, *Z. Kristallogr.* **1958**, *110*, 372.
- [158] J. Wollschläger, J. Falta, M. Henzler, *Appl. Phys. A* **1990**, *50*, 57.
- [159] P. Rukite, C. S. Lent, P. I. Cohen, *Surf. Sci.* **1985**, *161*, 39; C. S. Lent, P. I. Cohen, *ibid.* **1984**, *139*, 121.
- [160] G. Beitel, K. Markert, J. Wiechers, J. Hrbek, R. J. Behm, *Springer Ser. Surf. Sci.* **1993**, *33*, 7.
- [161] A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin, **1985**.
- [162] M. G. Mason, *Phys. Rev. B* **1983**, *27*, 748.
- [163] G. K. Wertheim, *Z. Phys. B* **1987**, *66*, 53.
- [164] G. K. Wertheim, *Z. Phys. D* **1989**, *12*, 319.
- [165] G. K. Wertheim, S. B. DiCenzo, D. N. E. Buchanan, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 5384.
- [166] F. A. Marks, I. Lindau, R. Browning, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1990**, *8*, 3437.
- [167] K. S. Schönhammer, O. Gunnarsson, *Z. Phys. B* **1978**, *30*, 297.
- [168] K. Schönhammer, O. Gunnarsson, *Solid State Commun.* **1977**, *23*, 691.
- [169] S. B. DiCenzo, G. K. Wertheim, *Commun. Solid State Phys.* **1985**, *11*, 203.
- [170] S. Ogawa, S. Ichikawa, *Phys. Rev. B* **1995**, *51*, 17231.
- [171] T. J. Sarapaka, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 11274.
- [172] T. J. Sarapaka, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *212*, 37.
- [173] *The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis, Vol. 3, Chemisorption Systems, Part A*, (Hrsg.: D. A. King, D. P. Woodruff) Elsevier, Amsterdam, **1990**.
- [174] „Applications of Synchrotron Radiation“: N. Martensson, A. Nilsson, *Springer Ser. Surf. Sci.* **1995**, *35*, 65.
- [175] H.-J. Freund, M. Neumann, *Appl. Phys. A* **1988**, *47*, 3.
- [176] J. N. Andersen, D. Hennig, E. Lundgren, M. Methfessel, R. Nyholm, M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 17525.
- [177] J. N. Andersen, M. Quarford, R. Nyholm, S. L. Sorensen, C. Wigren, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *67*, 2822.
- [178] O. Björneholm, A. Nilsson, H. Tillborg, P. Bennich, A. Sandell, B. Hernnäs, C. Puglia, N. Martensson, *Surf. Sci.* **1994**, *315*, L983.
- [179] B. G. Frederick, G. Apai, T. N. Rhodin, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4797.
- [180] X. Guo, J. T. Yates, Jr., *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 6761.
- [181] E. W. Plummer, W. R. Salaneck, J. S. Miller, *Phys. Rev. B* **1978**, *18*, 1673.
- [182] H.-J. Freund, E. W. Plummer, *Phys. Rev. B* **1981**, *23*, 4859.
- [183] H.-J. Freund, E. W. Plummer, W. R. Salaneck, R. W. Bigelow, *J. Chem. Phys.* **1981**, *75*, 4275.

- [184] J. N. Andersen, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [185] J. C. Fuggle, E. Umbach, D. Menzel, K. Brundle, *Solid State Commun.* **1978**, 27, 65.
- [186] K. Schönhammer, O. Gunnarsson, *Phys. Scr.* **1980**, 21, 575.
- [187] O. Gunnarsson, K. Schönhammer, *Phys. Rev. Lett.* **1978**, 41, 1608.
- [188] E. Umbach, *Surf. Sci.* **1982**, 117, 482.
- [189] A. Nilsson, N. Martensson, *Phys. Rev. B* **1989**, 40, 10249.
- [190] H. Tillborg, A. Nilsson, N. Martensson, *J. Electron Spectr. Relat. Phenom.* **1993**, 62, 73.
- [191] P. S. Bagus, M. Seel, *Phys. Rev. B* **1981**, 23, 2065.
- [192] A. Nilsson, N. Martensson, S. Svensson, L. Karlsson, D. Nordfors, U. Gelius, H. Ågren, *J. Chem. Phys.* **1992**, 96, 8770.
- [193] A. Sandell, J. Libuda, P. A. Brühwiler, S. Andersson, M. Bäumer, A. J. Maxwell, N. Martensson, H.-J. Freund, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [194] J. Bustad, C. Enkvist, S. Lunell, S. Svensson, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1995**, 70, 233.
- [195] „NEXAFS Spectroscopy“: J. Stöhr, *Springer Ser. Surf. Sci.* **1991**, 25.
- [196] U. von Barth, G. Grassmann, *Phys. Rev. B* **1982**, 25, 5150.
- [197] A. Nilsson, N. Martensson, *Physica B* **1995**, 209, 19.
- [198] A. Nilsson, O. Björneholm, E. O. F. Zdansky, H. Tillborg, N. Martensson, J. N. Andersen, R. Nyholm, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 197, 12.
- [199] O. Björneholm, A. Nilsson, E. O. F. Zdansky, A. Sandell, B. Herrnäs, H. Tillborg, J. N. Andersen, N. Martensson, *Phys. Rev. B* **1992**, 46, 10353.
- [200] H. F. J. van't Bilk, J. B. A. D. van Zon, T. Huizinga, J. C. Vis, D. C. Koningsberger, *J. Phys. Chem.* **1983**, 87, 2264; *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 3139.
- [201] F. Solymosi, M. Pásztor, *J. Phys. Chem.* **1985**, 89, 4789.
- [202] P. Basu, D. Panayotov, J. T. Yates, Jr., *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 3133; *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 2074.
- [203] F. Solymosi, H. Knözinger, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1990**, 86, 389.
- [204] D. N. Belton, S. J. Schmieg, *Surf. Sci.* **1988**, 202, 238.
- [205] V. Nehasil, I. Stará, V. Matolín, *Surf. Sci.* **1995**, 331–333, 105.
- [206] M. Rebholz, R. Prins, N. Kruse, *Surf. Sci.* **1991**, 259, L797; *ibid.* **1992**, 269/270, 293.
- [207] V. Matolín, K. Másek, M. H. Elyakhloύi, E. Gillet, *J. Catal.* **1993**, 143, 492.
- [208] A. de Koster, R. A. van Santen, *Surf. Sci.* **1990**, 233, 366.
- [209] A. Ludviksson, K. H. Ernst, R. Zhang, C. T. Campbell, *J. Catal.* **1993**, 141, 380.
- [210] N. Kruse, A. Gaussmann, *J. Catal.* **1993**, 144, 525.
- [211] M. H. El-yakhloufi, E. Gillet, *Catal. Lett.* **1993**, 17, 11.
- [212] H. A. van der Vegt, H. M. van Pinxteren, M. Lohmeier, E. Vlieg, J. M. C. Thornton, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, 68, 3335.
- [213] M. Horn-von Hoegen, M. Pook, A. Al-Falou, B. H. Müller, M. Henzler, *Surf. Sci.* **1993**, 284, 53.
- [214] H. Wolter, M. Schmidt, K. Wandelt, *Surf. Sci.* **1993**, 298, 173.
- [215] S. Esch, M. Hohage, T. Michely, G. Comsa, *Phys. Rev. Lett.* **1994**, 72, 518.
- [216] „Applications of Synchrotron Radiation“: H.-J. Freund, H. Kuhlenbeck, *Springer Ser. Surf. Sci.* **1995**, 35, 9.
- [217] J. E. Reutt, L. S. Wang, Y. T. Lee, D. A. Shirley, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, 126, 399.
- [218] J. H. Darling, J. S. Ogden, *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 666; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 2496.
- [219] P. Kuendig, M. Moskovits, G. A. Ozin, *Can. J. Chem.* **1972**, 50, 3587; *J. Mol. Struct.* **1972**, 14, 137.
- [220] H. Huber, P. Kuendig, M. Moskovits, G. A. Ozin, *Nature PS* **1972**, 235, 98.
- [221] L.-L. Sheu, H. Knözinger, W. M. H. Sachtler, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 8125.
- [222] Z. Zhang, H. Chen, W. M. H. Sachtler, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1991**, 87, 1413.
- [223] Z. Zhang, F. A. P. Cavalcanti, W. M. H. Sachtler, *Catal. Lett.* **1992**, 12, 157.
- [224] P. A. Hintz, K. M. Ervin, *J. Chem. Phys.* **1994**, 100, 5715.