

**Struktur und Reaktivität ultradünner Ceroxidschichten  
auf Pt(111)-Einkristalloberflächen:  
Untersuchungen mit Rastertunnelmikroskopie,  
Photoemission und IR-Reflexions-Absorptions-  
Spektroskopie**

In a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n

zur

**Erlangung des Doktorgrades der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf**

vorgelegt von

**Ulrich Berner**

aus Esslingen a. N.

2002

Gedruckt mit der Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der  
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referent:

Prof. K. D. Schierbaum

Korreferent:

Prof. Dr. R. Franchy

Tag der mündlichen Prüfung:

3. Mai 2002

# Inhaltsverzeichnis

<b>1 Einleitung</b>	1
<b>2 Grundlagen der experimentellen Techniken</b>	5
2.1 Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)	5
2.2 Photoemissionsspektroskopie	8
2.2.1 Resonante Photoemission	10
2.3 Infrarot-Reflexions-Absorptionsspektroskopie	12
2.4 Rastertunnelmikroskopie (RTM/STM)	16
2.4.1 Der Tunneleffekt	17
2.4.2 Der Tunnelprozeß nach Bardeen	19
2.4.3 Der Tunnelprozeß nach Tersoff-Hamann	20
2.4.4 Rastertunnelmikroskopie bei hohen Biasspannungen	22
<b>3 Aufbauten und Probenpräparation</b>	23
3.1 Eigener Versuchsaufbau	23
3.1.1 Probenhalterung und Heizung	25
3.1.2 Aufbau der STM-Messköpfe	26
3.2 Aufbauten in Daresbury	28
3.2.1 Das Synchrotron	28
3.2.2 Beamline 4.1 am Synchrotron in Daresbury	29
3.3 Aufbauten in Liverpool	31
3.4 Präparation von epitaktischen ultradünnen $\text{CeO}_{2-x}$ -Schichten auf Pt(111)	32
3.4.1 Epitaktische $\text{CeO}_{2-x}$ -Schichten durch Elektronenstrahl- verdampfung von polykristallinem $\text{CeO}_2$	33
3.4.2 Epitaktische $\text{CeO}_{2-x}$ -Filme durch thermische Verdampfung von metallischem Cer	35
<b>4 Ergebnisse und Diskussion</b>	36
4.1 Rastertunnelmikroskopische Untersuchungen am Pt(111)/ $\text{CeO}_{2-x}$	36
4.1.1 Pt(111)-Oberflächen	36
4.1.2 Cer-belegte Pt(111)-Oberflächen	38
4.1.3 Geordnete $\text{Pt}_5\text{Ce}$ -Legierungen	40
4.1.4 Zweidimensionale Pt/Ce-Inseln an Stufenkanten	45
4.1.5 Ceroxide auf Pt(111)-Oberflächen	48
4.1.6 Zwischenschritte der Oxidzersetzung: "Oberflächen- $\text{Ce}_2\text{O}_3$ "	52

4.2 Spektroskopische Untersuchungen	59
4.2.1 Elektronische Volumenstruktur von CeO <sub>2</sub>	59
4.2.2 Resonante Photoemission an CeO <sub>2-x</sub> /Pt(111)-Proben	61
4.2.3 Adsorptionsexperimente von NO <sub>2</sub> und NO mit CeO <sub>2-x</sub> /Pt(111)	64
4.2.3.1 Änderung der Valenzbandstruktur bei NO <sub>2</sub> und NO-Angebot	64
4.2.3.2 Infrarot-Reflexions-Absorptionsspektroskopie bei NO <sub>2</sub> und NO-Angebot	65
4.2.3.3 Identifikation der Adsorbate	67
4.2.3.4 Geometrische Struktur	68
4.2.3.5 Bestimmung der Ce <sup>3+</sup> -Konzentration	69
4.2.3.6 Die Wechselwirkung von NO <sub>2</sub> und NO mit CeO <sub>2-x</sub> /Pt(111)	70
4.2.4 Adsorptionsexperimente von H <sub>2</sub> O mit CeO <sub>2-x</sub> /Pt(111)	72
4.2.4.1 Deutung der Adsorptionsexperimente mit H <sub>2</sub> O	74
4.2.5 Adsorptionsexperimente von CO mit CeO <sub>2-x</sub> /Pt(111)	76
4.2.5.1 Änderung der Valenzbandstruktur bei CO-Angebot	76
4.2.5.2 Infrarot-Reflexions-Absorptionsspektroskopie bei CO-Angebot	78
4.2.5.3 Deutung der Adsorptionsexperimente mit CO	79
<b>5 Zusammenfassung</b>	<b>81</b>
<b>6 Literaturverzeichnis</b>	<b>84</b>
<b>7 Anhang</b>	<b>89</b>

## 1 Einleitung

Epitaktische Metalloxidfilme, die auf Metallsubstraten im Ultrahochvakuum (UHV) präpariert werden, werden seit vielen Jahren intensiv untersucht. Eine Vielzahl solcher Experimente hatte zunächst die Herstellung wohl definierter Oberflächen von Metalloxiden zum Ziel. Dies gilt insbesondere für Oxide, deren Einkristalle schwierig in-situ zu spalten sind oder deren elektrische Leitfähigkeit für elektronenspektroskopische Untersuchungen unzureichend ist. Sehr gut charakterisierte Modellsysteme sind  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) auf Cr(110) /Mau 01/ und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) auf NiAl(110) /Bäu 00/; an ihnen wurde das ganze Spektrum von "Surface-Science"-Techniken eingesetzt /Fre 99/.

Epitaktisches Wachstum durch Oxidation des Metalls ist in der Regel dann unmöglich, wenn die Gitterabweichung zwischen Metall und Oxid oder die räumliche Änderung der Sauerstoffaktivität senkrecht zur Grenzfläche groß ist. Für solche Systeme können niedrigindizierte Oberflächen von Edelmetallen wie Pt, Au, Pd, Rh und Ru als perfekte Substrate für Oxide verwendet werden. Die Oxide erhält man z.B. durch reaktives Aufdampfen von Metallen bei Anwesenheit von Sauerstoff oder durch Zyklen aus Metallverdampfung und Oxidation. So wurden dünne Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(111)-Filme auf Pt(111) /Sha 99/, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf Au(111) /Lew 90/ und auf Pd(111) /Sur 00/ präpariert. Mit Rastertunnelmikroskopie wurde gezeigt, daß diese epitaktischen ultradünnen Oxidfilme zum Teil sehr komplizierte Oberflächen ausbilden, so z.B. koexistierende Domänen mit unterschiedlicher Terminierung und Struktur. Dies findet man besonders für Metalle, deren Oxide unterschiedliche Oxidationsstufen zeigen. Die Koexistenz von Inseln aus  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) und FeO(111) auf Pt(111)-Oberflächen und deren Anordnung bei der Ausbildung von Überstrukturen wird "biphase ordering" genannt /Con 95/. An  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)-Filmen auf Pt(111) fand man sowohl Domänen mit Fe-Terminierung, als auch eine unerwartete-O-Terminierung /Wan 98/. In Rastertunnelexperimenten an Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(111)-Filmen auf Pt(111) beobachtete man geordnete Biphasen aus Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> und FeO(111); dies hängt stark von den Beschichtungsparametern ab. Vanadiumoxid auf Pd(111) ist ein Beispiel für eine Oxidschicht, die neue, im Volumen nicht bekannte Strukturen ausbildet. Surnev et al. zeigten, daß sehr dünne Vanadiumoxidfilme koexistierende Oberflächenphasen besitzen (hexagonales V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2 × 2), hexagonales VO<sub>2</sub> und rechteckiges VO<sub>2</sub>), die als Volumenphasen nicht stabil sind /Sur 01/. Diese Oxidschichten wandeln sich bei einer kritischen Schichtdicke von mehr als 3 Monolagen in die Volumenphase V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> um.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit Ceroxidfilmen auf Pt(111)-Einkristalloberflächen. Deshalb wird das System CeO<sub>2-x</sub> im folgenden näher beschrieben. In /Har 95/ wird von geordneten

Ceroxidfilmen berichtet, die durch Oxidation von reinem Cer auf Pt(111) entstehen; die Struktur des Oxids hängt vom oxidierenden Gas ab. Die Autoren finden nach Adsorption von  $N_2O$  geordnetes  $Ce_2O_3$  und defektes  $CeO_2$  an mit  $O_2$  gesättigten Ce/Pt(111)-Oberflächen.

$CeO_{2-x}$  gehört zur Klasse der stark unterstöchiometrischen Oxide und kristallisiert in der Fluorid-Struktur, wobei  $x$  durch die Bildung von zweifach positiv geladenen Sauerstoffleerstellen  $V_O^{\bullet\bullet}$  als dominierender Defekttyp von 0 bis 0,5 variieren kann /Sor 81/. Ihre Ladung wird durch Elektronen, die an Cerionen lokalisiert sind, kompensiert; dadurch werden  $Ce^{3+}$ -Ionen gebildet ( $Ce'_{Ce}$ ). In dieser Arbeit wird die Kröger-Vink-Notation verwendet, um Ladungen und Gitterplätze zu bezeichnen /Kof 72/. Die Formel  $Ce_{1-2x}^{4+}Ce_{2x}^{3+}O_{2-x}$  stellt die Zusammensetzung des  $CeO_{2-x}$  unter Berücksichtigung der Oxidationsstufen  $Ce^{IV}$  und  $Ce^{III}$  als Funktion von der Abweichung von der idealen Stöchiometrie  $x$  dar. Bei hinreichend hohen Temperaturen ist  $CeO_{2-x}$  ein Sauerstoffionenleiter und der Wert von  $x$  wird durch den Sauerstoffpartialdruck  $p_{O_2}$  festgelegt.

Ceroxid findet breite Anwendung als ausgezeichneter Promotor in Drei-Wege-Autoabgaskonvertern, in denen es heute mit bis zu 30 Gew.-% enthalten ist /Kas 00/. Erste Modelle schreiben diese Eigenschaft der verbesserten Dispersivität der eigentlichen, katalytisch aktiven Platingruppe-Elementen und der Stabilisierung des  $\gamma-Al_2O_3$ -Trägeroxids gegenüber thermischer Sinterung zu. Später wurde nachgewiesen, daß Ceroxid eine Sauerstoffspeicherfähigkeit hat, da das System Ce-O als Oxid mit Fluoritstruktur und mehreren Metall-Valenzzuständen eine große Stöchiometriebreite und bei hohen Temperaturen hohe Sauerstoffdiffusivität zeigt. Da wegen der Regelungscharakteristik im Motor das Luft-Kraftstoff-("A/F")-Verhältnis typischerweise mit einer Frequenz von 1 – 4 Hz in einem engen Arbeitsfenster um den Sollwert für stöchiometrische Verbrennung schwankt und dabei der Sauerstoff-Partialdruck zwischen ca.  $10^{-15}$  und  $10^{-2}$  mbar variiert, verbessert Ceroxid aufgrund dieser Eigenschaften die CO- und HC-Konversion bei  $O_2$ -Unterschuß bzw. die  $NO_x$ -Konversion bei  $O_2$ -Überschuß<sup>1</sup> /Mar 98, Smi 95/. Direkt kann Ceroxid die "water-gas-shift"-Reaktion ( $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ ) und das "steam reforming" ( $C_3H_8 + 3 H_2O \rightarrow 3 CO + 7 H_2$ ) beschleunigen; durch diese Reaktionswege können CO und HC bei  $O_2$ -Mangel bei hohen Temperaturen oxidiert werden, was einer Erweiterung des A/F-Fensters in Gegenwart von  $H_2O$  zu fetteren Gemischen entspricht /Whi 95/.

---

<sup>1</sup> Als Reduktionsmittel von  $NO_x$  wird CO angesehen, z.B. nach  $NO + CO \rightarrow \frac{1}{2} N_2 + CO_2$ . Diese Reaktion wird v.a. durch Rh katalysiert, an dem NO dissoziiert.

Für Cerdioxid-Katalysatoren, die durch chemische Oxidation von Pt-Ce-Legierungen hergestellt werden, findet man eine hohe Aktivität für die CO-Oxidation /Har 96/. Dieser Effekt wird einer hohen Konzentration an Sauerstoffleerstellen und somit  $\text{Ce}^{3+}$ -Ionen im Gitter zugeschrieben.

Ultradünne geordnete Ceroxidschichten können durch Oxidation von geordneten Oberflächenlegierungen zwischen Pt und Ce erhalten werden /Sie 98/. Die Pt-Ce-Oberflächenlegierungen können durch Heizen amorpher Ceroxidschichten auf Pt(111) bei 1000 K aufgrund der Zersetzung des Oxids und anschließender Mischung von Pt und Ce präpariert werden und zeigen im LEED eine  $(2 \times 2) + (2 \times 2)R30^\circ$  Überstruktur. Die Ausbildung von Oberflächenlegierungen in der obersten atomaren Ebene ist ein bekanntes Phänomen, das für volumenmischbare Metalle wie das Pd-Cu auftritt, aber auch für unmischbare Metalle wie Au-Ni beobachtet wird /Bes 97/. Platin bildet mit einigen Systemen Oberflächenlegierungen aus, so z.B. mit Cr /Zha 98/ und Ag /Bru 94/. Frühere LEED- und STM-Untersuchungen haben gezeigt, daß Ce-Schichten auf Pt(111) nach dem Heizen im UHV zweidimensionale  $\text{Pt}_5\text{Ce}$ -Inseln ausbilden /Bad 97/. Die Oxidation von geordneten Pt-Ce-Legierungen in Sauerstoff bei 1000 K führt zur Ausbildung geordneter unterstöchiometrischer  $\text{CeO}_{2-x}$ -Schichten mit Dicken von wenigen Angström, die im LEED-Bild eine  $(1.4 \times 1.4)$ -Überstruktur zeigen /Sie 98/. XPS der Ce  $3d$  Zustände und Valenzbandspektroskopie des Ce  $4f$ -Bandlücken-Zustands des dünnen Ceroxidfilms mit Photoemission zeigen nach dem Heizen in Sauerstoff ( $6 \cdot 10^{-5}$  mbar, 1000 K) eine große Abweichung von der idealen Stöchiometrie ( $x \approx 0.2$ ). Dieser Wert ist um einiges größer als der Wert (0.02) für dicke polykristalline Filme ( $\geq 10$  nm), die auf rekristallisierten Pt-Folien präpariert und anschließend in Sauerstoff ( $10^{-4}$  mbar, 973 K) geheizt wurden /Pfau 94/. Ähnlich wie beim  $\text{V}_2\text{O}_3/\text{Pt}(111)$ -System wurde dieses Verhalten den reduzierenden Eigenschaften des Metallsubstrates zugeschrieben. Zersetzung des  $\text{CeO}_2/\text{Pt}(111)$  tritt beim Heizen der Probe im UHV auf und hat die Ausbildung einer geordneten Oberflächenlegierung zur Folge, die wieder zu einer  $(1.4 \times 1.4)$ -Oxidphase auf der Oberfläche reoxidiert werden kann.

Wegen der hohen lateralen Auflösung und den damit verbundenen Bildgebungsmöglichkeiten im Realraum, wurde Rastertunnelmikroskopie (RTM auch STM, Scanning Tunneling Microscopy) verwendet, um die verschiedenen Oberflächen während des Wachstums von metallischem Cer auf Pt(111) und die anschließende Oberflächenlegierungsbildung sowie die Umwandlung in eine Ceroxidphase zu charakterisieren.

Es wurde die Wechselwirkung zwischen unterschiedlichen Gasen und dem System  $\text{CeO}_2/\text{Pt}(111)$  untersucht. Zum Nachweis der dabei auftretenden Elektronentransferreaktionen, die mit einer Änderung der Konzentration der  $\text{Ce}^{3+}$  Ionen im Oxidgitter korreliert sind, wurde Resonante Photoemissionsspektroskopie (RESPES) bei 120 eV Photonenenergie verwendet. Die RESPES ermöglicht den besetzten Ce  $4f$ -Zustand in der Bandlücke, der 1.5 eV unterhalb der Fermienergie lokalisiert ist, empfindlich nachzuweisen. Um die dabei auftretenden Adsorbate zu bestimmen, wurde Infrarot-Reflexions-Absorptionsspektroskopie (IRAS) am  $\text{CeO}_{2-x}/\text{Pt}(111)$  durchgeführt, da sich damit die Adsorbatmoleküle aufgrund ihrer charakteristischen Schwingungsbanden identifizieren lassen.

## 2 Grundlagen der experimentellen Techniken

### 2.1 Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)

Die Beugung langsamer Elektronen ermöglicht die Untersuchung der geometrischen Struktur, bei der präparativen Herstellung geometrisch definierter Oberflächen.

Im einfachsten Fall bilden alle Oberflächenatome ein vollständiges, kristallographisch definiertes Gitter, das durch die Periodizität im Kristallinnern vorgegeben ist. Analog zur Röntgenbeugung an den Kristallebenen können Elektronen aufgrund ihrer Welleneigenschaften an periodischen Oberflächen gebeugt werden. Bei der Reflexion von langsamen Elektronen an Ni-Kristallen beobachteten Davisson und Germer (1919) erstmalig Interferenzen, dies lieferte eine erste Bestätigung für die von De Broglie (1924) aufgestellte Hypothese der Materiewellen. Elektronen mit einer kinetischen Energie zwischen 10-500 eV werden als langsame Elektronen bezeichnet, sie haben De Broglie-Wellenlängen von  $\lambda \sim 0.4\text{-}0.05\text{ nm}$ , die im Bereich der Abstände von Oberflächenatomen liegen. Beugungsexperimente mit langsamen Elektronen (low energy electron diffraction, LEED) lassen sich demnach an geordneten Festkörperoberflächen durchführen.

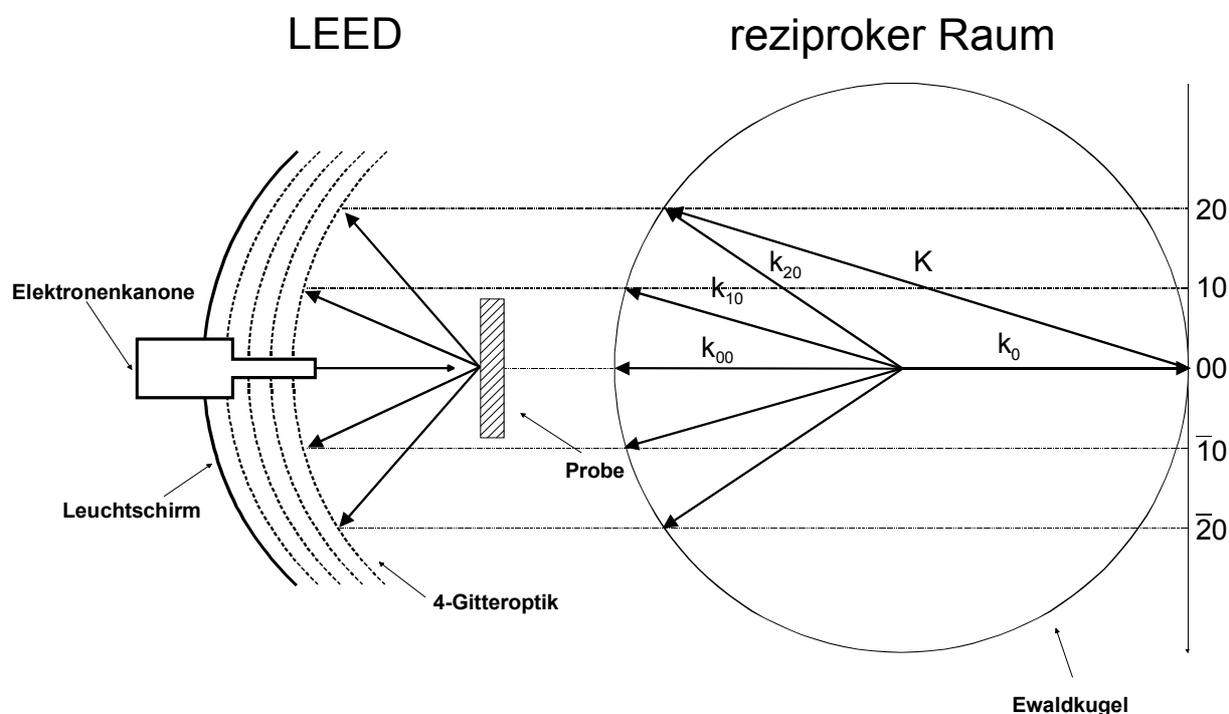


Abb. 2.1: Aufbau eines LEED-Systems und Bildentstehung: Ein Elektronenstrahl wird von der Elektronenkanone auf die Kristalloberfläche fokussiert. Die am Kristall gebeugten Elektronen werden im Gittersystem nachbeschleunigt und erzeugen auf dem Fluoreszenzschirm das LEED-Bild (links). Die Richtung der Beugungsreflexe ergibt sich aus der Ewaldkonstruktion am reziproken Gitter der Kristalloberfläche (rechts).

Da langsame Elektronen nur eine sehr geringe Eindringtiefe in den Festkörper haben, werden die Beugungsexperimente in Reflexion durchgeführt ( $\sim 5\text{-}10 \text{ \AA}$ ). Aus einer Elektronenkanone werden Elektronen mit einstellbarer Energie senkrecht auf eine Probenoberfläche geschossen (Abb. 2.1), wo sie am periodischen Gitter gebeugt werden. In den Richtungen konstruktiver Interferenz treten Beugungsreflexe auf: Die von der Probe ausgehenden Elektronen werden an einem Gittersystem, das konzentrisch um die Probe angeordnet ist, nachbeschleunigt und erzeugen auf einem dahinterliegenden Fluoreszenzschirm in den Richtungen der Reflexe leuchtende Punkte. Durch eine Bremsspannung können im Gittersystem die inelastisch gestreuten Elektronen herausgefiltert und so der diffuse Bilduntergrund verringert werden (Supressor).

Die Entstehung des Beugungsbildes läßt sich durch Streuung am gitterperiodischen Potential der Festkörperoberfläche verstehen (1. Born'sche Näherung). Die Wechselwirkung der Elektronen mit der Festkörperoberfläche wird dabei als elastische Streuung einer ebenen Welle an einem zweidimensionalen Gitter behandelt, dabei wird die dritte Dimension aufgrund der geringen Eindringtiefe der Elektronen vernachlässigt. In dieser kinematischen Näherung, in der nur Einfachstreuungsprozesse berücksichtigt werden, kann die Geometrie des Beugungsbildes erklärt werden /Hov 80/.

Für den differentiellen elastischen Wirkungsquerschnitt der Streuung einer ebenen Welle im Potential eines Atoms  $i$  gilt,

$$\frac{d\sigma_{el,i}}{d\Omega}(E,\Omega) = |f_i(E,\Omega)|^2 \quad (2.1)$$

dabei ist  $f_i(E,\Omega)$  die Atomstreuamplitude, die durch das von der Ladungsverteilung der Elektronenhülle und der Kernladung des  $i$ -ten Atoms erzeugte Potential bestimmt ist. Besteht eine Oberfläche aus einer periodischen Anordnung der Atome, so findet an diesem Oberflächengitter Elektronenbeugung statt, und es entstehen durch Interferenz nur in bestimmten Richtungen Maxima. Das LEED-Bild auf dem Leuchtschirm gibt die Geometrie des reziproken Oberflächengitters wieder. Im Realraum wird ein zweidimensionales Oberflächengitter durch zwei linear voneinander unabhängige Basisvektoren  $(\vec{a}_1, \vec{a}_2)$ , die per Definition einen Winkel  $\gamma \geq 90^\circ$  einschließen, beschrieben. Die dazugehörigen reziproken Basisvektoren  $\vec{a}_1^*, \vec{a}_2^*$  liegen in der Elementarzellebene (Realraum) und sind durch

$$\begin{aligned} \vec{a}_i^* \cdot \vec{a}_j &= 2\pi\delta_{ij} & i,j &= 1,2 & a_i^* &= \frac{2\pi}{a_i \sin \gamma} & i &= 1,2 \\ \vec{a}_i^* &\perp \vec{a}_j & i \neq j &= 1,2 & \gamma^* &= 180^\circ - \gamma \end{aligned} \quad (2.2)$$

definiert.

Das reziproke Netz wird dabei von dem Vektor

$$\vec{g}_{hk} = h\vec{a}_1^* + k\vec{a}_2^* \quad (h, k \text{ ganzzahlig}) \quad (2.3)$$

aufgespannt, so daß das reziproke Gitter der zweidimensionalen Oberfläche infolge  $\vec{a}_3^* = 0$  (d.h. reziproke Gittervektoren in Richtung der Oberflächennormalen liegen unendlich dicht) eine parallele Geradenschar durch alle Punkte des Netzes  $\vec{g}_{hk}$  darstellt, die senkrecht auf der Netzebene steht.

Konstruktive Interferenz der Elektronenwellen tritt nach Laue nun genau dann auf, wenn der Impulsübertrag  $\vec{K} = \vec{k}_1 - \vec{k}_0$  gleich einem reziproken Gittervektor ist:

$$\vec{K} = \vec{g}_{hkl} = h\vec{a}_1^* + k\vec{a}_2^* + l\vec{a}_3^* \quad (h, k, l \text{ ganzzahlig}) \quad (2.4).$$

Für den Betrag der Impulsvektoren gilt nach de Broglie  $|\vec{k}_0| = |\vec{k}_1| = \frac{2\pi}{\lambda}$ , dies führt zur Ewaldschen Beugungsbedingung, die er ursprünglich für die Röntgenbeugung an Kristallen formuliert hatte. Diese lassen sich am besten über die Konstruktion der Ewaldkugel beschreiben: Trifft ein Röntgenstrahl der Wellenlänge  $\lambda$  in Richtung  $\vec{k}_0$  auf einen Kristall, so lege man eine Kugel mit dem Radius  $1/\lambda$  um den punktförmig gedachten Kristall. Dort wo der Primärstrahl die Kugel wieder verläßt, ist der Ursprung des reziproken Gitters (Abb. 2.1), dieser berührt die Kugel nur in diesem Punkt. Dies entspricht genau der geometrischen Anordnung, die in LEED-Apparaturen gegeben ist, d.h. der Leuchtschirm entspricht einem Kugelsegment der Ewaldkugel.

Eine der Lauebedingung äquivalente Formulierung stellt die Bragg-Gleichung dar:

$$2d_{hkl} \sin\vartheta = n\lambda \quad (2.5)$$

Dabei ist  $d_{hkl}$  der Netzebenenabstand der (hkl)-Ebenen,  $\vartheta$  der Beugungswinkel,  $\lambda$  die Wellenlänge der einfallenden Strahlung und  $n$  die Beugungsordnung. Alle bisher behandelten Beugungsbedingungen gelten für den 3-dimensionalen Fall, im zweidimensionalen Fall entfällt die Interferenzbedingung in einer Dimension, sie ist immer erfüllt.

Die LEED-Experimente dieser Arbeit dienten ausschließlich der Kontrolle von Oberflächenstrukturen bei der Präparation von geometrisch geordneten Oberflächen. Aus Auswertungen der Intensitätsprofile einzelner LEED-Reflexe lassen sich die Atompositionen innerhalb einer Elementarzelle bestimmen. Dies erfordert jedoch die Anwendung der dynamischen LEED-Theorie, die Mehrfachstreuung mitberücksichtigt und hier nicht weiter besprochen werden soll.

## 2.2 Photoemissionsspektroskopie

Bei der Photoemissionsspektroskopie (PES auch Photoelektronenspektroskopie) werden mit monochromatischer, energiereicher Ultraviolettstrahlung (UPS, Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie) oder mit weicher Röntgenstrahlung (XPS, Röntgenphotoemissionsspektroskopie) Elektronen aus einer Festkörperoberfläche entfernt und deren Energieverteilung  $N(E)$  bestimmt. Die Oberflächenempfindlichkeit ergibt sich aus der mittleren freien Weglänge (Austrittstiefe) der Elektronen im Festkörper. Für kinetische Energien der Elektronen von 20-1500 eV ist sie ca. 5 bis 100 Å /Sea 79/.

Der Photostrom in eine bestimmte Richtung  $\vec{R}$  bei einer gegebenen Energie des Endzustandes  $E_f$  und Photonenenergie  $h\nu$  läßt sich bei Vernachlässigung der Relaxation der Lochzustände entsprechend der Goldenen Regel der Quantenmechanik beschreiben als

$$I(\vec{R}, E_f, h\nu) = \frac{2\pi e}{\hbar} \left( \frac{e}{m_e \cdot c} \right) \sum_i |M_{fi}| \delta(E_f - E_i - h\nu) \quad (2.6).$$

Summiert wird über alle besetzten Zustände  $i$ ,  $\delta(E_f - E_i - h\nu)$  beschreibt die Energieerhaltung, das Matrixelement  $M_{fi}$  ist für Übergänge mit einer Anfangszustandsenergie  $E_i$  und einer Endzustandsenergie  $E_f$

$$M_{fi} = \sqrt{|\langle f | \vec{A} \cdot \vec{p} + \vec{p} \cdot \vec{A} | i \rangle|^2} \quad (2.7)$$

mit  $\vec{A}$  dem Vektorpotential,  $\vec{p}$  als dem Impulsoperator des photoemittierten Elektrons mit der Masse  $m_e$ . Nimmt man an, daß man die Endzustandsenergie  $E_f$  über die kinetische Energie der Photoelektronen bestimmen kann, so erhält man bei der Photonenenergie  $h\nu$  die Anfangszustandsenergie

$$E_i = E_f - h\nu \quad (2.8).$$

Im einfachsten Fall (Koopmansches Theorem) wird angenommen, daß während des Emissionsprozesses die elektronische Struktur der Festkörperoberfläche unverändert bleibt, dann ist die Einteilchenenergie des Anfangszustandes  $E_i$  eine gute Näherung für die Bindungsenergie oder Ionisierungsenergie des Elektrons und  $E_f$  entspricht der kinetischen Energie  $E_{kin}$  des Photoelektrons.

Die Abb. 2.2 zeigt ein schematisches Energiediagramm des Photoemissionsprozesses an einer Festkörperoberfläche mit Adsorbaten. Links ist die elektronische Struktur gezeigt ( $N(E)$  ist die Zustandsdichte als Funktion der Energie mit Valenzband und lokalisierten Rumpfständen als Funktion der Energie), sowie die entsprechende kinetische Energieverteilung der Photoelektronen im Vakuum ( $N(E)$  als Funktion der kinetischen

Energie). Rechts wird die tatsächliche bestimmte Energieverteilungskurve im Analysator dargestellt (Intensität als Funktion der kinetischen Energie  $E_{kin}^A$ ,  $E_{kin,1}^A$ ; z. B. gehört zu dem Zustand  $E_{B,1}$ ). Die Austrittsarbeit des Festkörpers  $\phi_S$  und die des Analysators  $\phi_A$  stimmen in der Regel nicht überein, so daß sich für die Bindungsenergie

$$E_B = h\nu - E_{kin}^A - \phi_A - eV_R \quad (2.9)$$

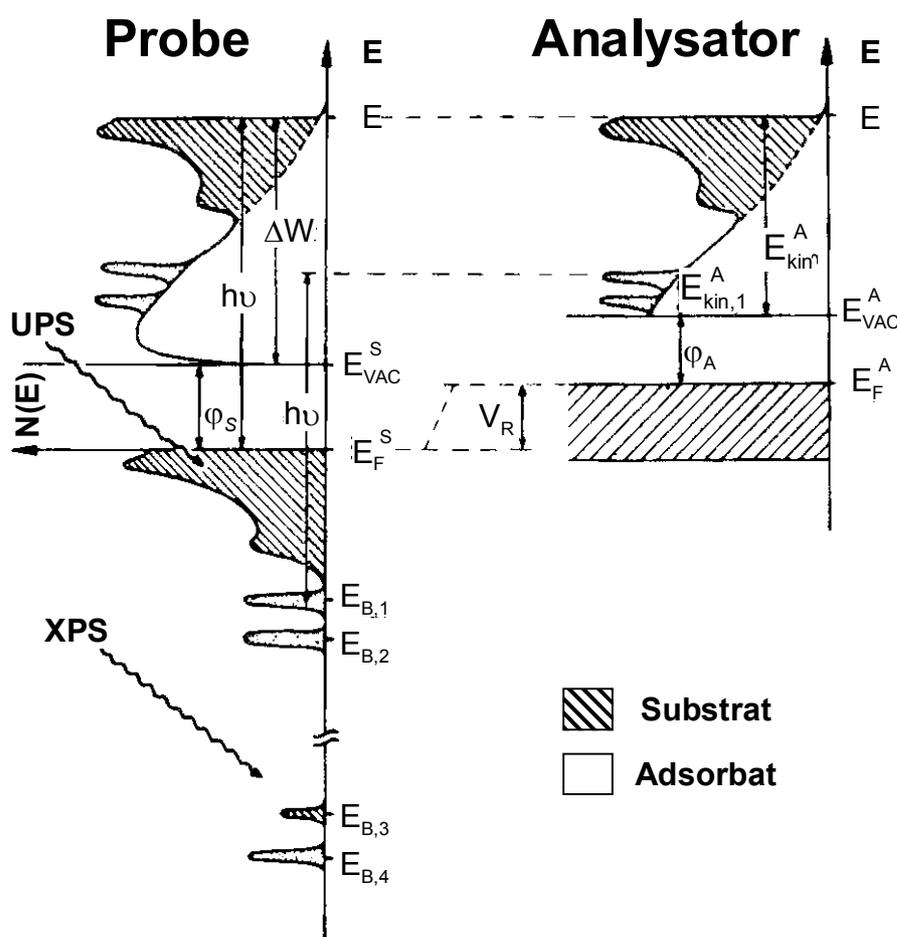


Abb.2.2: Schematisches Energiediagramm des Photoemissionsprozesses an einer Festkörperoberfläche mit Adsorbaten.

ergibt, wenn eine Biasspannung  $V_R$  zwischen Probe und Analysator angelegt wird. Dies ist notwendig, wenn man die Austrittsarbeit des Festkörpers aus der Spektrenweite  $\Delta W$  bestimmen möchte

$$\phi_S = h\nu - \Delta W \quad (2.10).$$

### 2.2.1 Resonante Photoemission

Ein in dieser Arbeit ausgenutzter Effekt, der zu einer besonders drastischen Abhängigkeit des Photoemissionswirkungsquerschnittes von  $h\nu$  führt, ist die resonante Photoemission (RESPES). Hier wird eine Photonenenergie verwendet, die nahe an einer "optischen" Absorptionskante liegt, mit der ein Rumpfelektron in unbesetzte Zustände direkt oberhalb der Fermikante angeregt wird. Dabei tritt ein Resonanzeffekt auf, der zu einer Verstärkung aber auch zu einer Dämpfung der Photoemission führen kann. Dieser Effekt wurde erstmals von Length et al. /Len 78/ bei Nickel und von Allen et al. /All 78/ an Elementen der Seltenen Erden beobachtet. Zur Durchführung der RESPES werden durchstimmbare Photonenquellen benötigt, z.B. Synchrotronstrahlungsquellen.

Im folgenden wird die resonante Photoemission am Beispiel der  $4d \rightarrow 4f$ -Resonanz am  $\text{CeO}_{2-x}$  (Elektronenkonfiguration von  $\text{Ce}^{3+}$ :  $4d^{10} 4f^1$ ) dargestellt, wie sie in der vorliegenden Arbeit zur Anwendung kommt. Bei Photonenenergien im Bereich der  $4d \rightarrow 4f$ -Absorptionskante, gibt es zwei mögliche Kanäle für den Photoemissionsendzustand (Abb. 2.3). Neben dem direkten Kanal (normaler Photoemissionsprozeß)

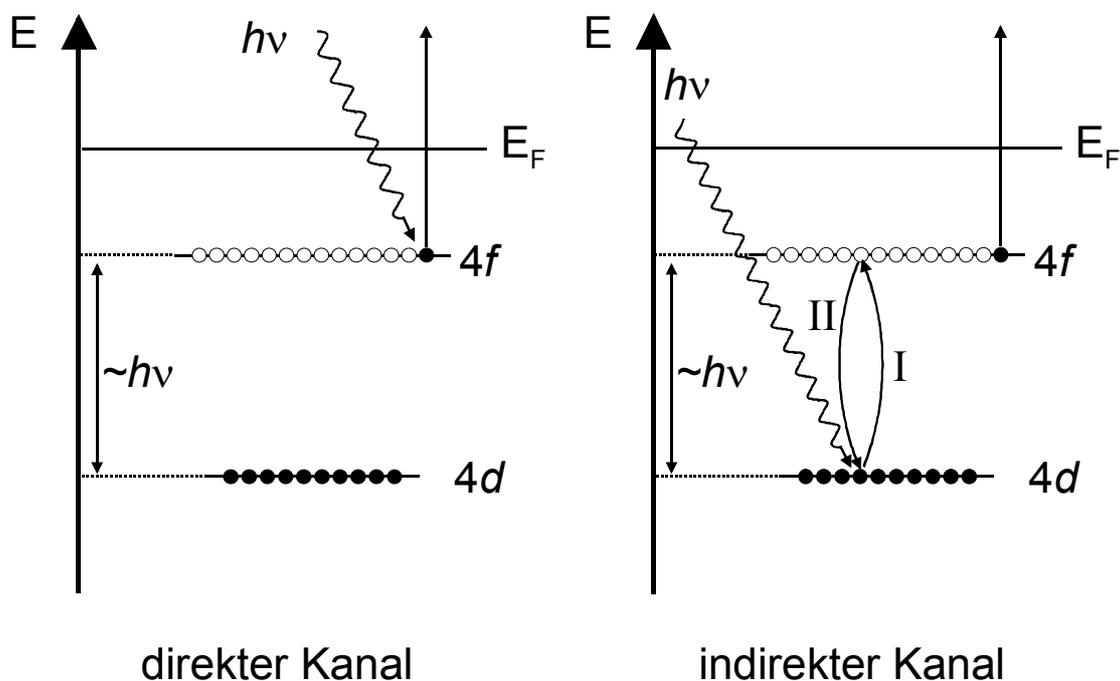
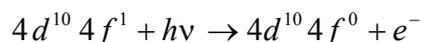
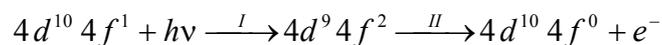


Abb. 2.3: Resonante Photoemission an der  $4d \rightarrow 4f$ -Resonanz der  $\text{Ce}^{3+}$ -Ionen im  $\text{CeO}_{2-x}$ .

gibt es einen indirekten, bei dem in einem ersten Schritt (I) ein  $4d$ -Elektron durch Absorption eines Photons in die  $4f$ -Schale angeregt wird. Dieser Zwischenzustand zerfällt über einen sogenannten Super-Coster-Kronig-Prozeß in den Endzustand (II).



Die bei der Relaxation des photoangeregten Zustandes freiwerdende Energie führt zu einer zusätzlichen Emission eines Elektrons (Augereffekt, auch als Autoionisationsprozeß bezeichnet). Die Elektronen der beiden Kanäle können je nach Wahl der Photonenenergie konstruktiv oder destruktiv miteinander interferieren, da gleiche Anfangs- und gleiche Endzustände des Photoemissions- und des Autoionisationsprozesses beteiligt sind. Sie wird auch als Fano-Resonanz bezeichnet und kann im Fano-Modell behandelt werden /Fan 61/. Für die Intensität einer Linie in Abhängigkeit von der Photonenenergie  $h\nu$  gilt dabei

$$I(h\nu) \cong \frac{(\varepsilon + q)^2}{\varepsilon^2 + 1} \quad (2.11)$$

mit

$$\varepsilon = \frac{h\nu - h\nu_j}{\Delta(h\nu_j)/2}$$

$h\nu_j$  ist die Bindungsenergie des Zustandes,  $q$  beschreibt die Asymmetrie der Fano-Linie,  $\Delta h\nu_j$  ist die Halbwertsbreite der Linie.

### 2.3 Infrarot-Reflexions-Absorptionsspektroskopie (IRAS)

Adsorbierte Moleküle auf  $\text{CeO}_2/\text{Pt}(111)$  können mit Reflexions-Absorptions-Infrarotspektroskopie untersucht werden, womit sich die Schwingungsspektren erfassen lassen. Sie sind zum Teil sehr charakteristisch und stellen einen "Fingerabdruck" zur Identifizierung von Molekülen und Adsorbaten dar. Damit lassen sich dissoziative Adsorptionsprozesse von z.B.  $\text{NO}_2$  auf  $\text{Pt}(111)$  untersuchen. Oberflächen können unterschiedliche Adsorptionsplätze haben; da durch die Bindung zum Substrat die elektronische Struktur und damit die „Federkonstante“ der Bindungen des Moleküls verändert wird, kann das Schwingungsspektrum auch Aussagen zu bestimmten Adsorptionsplätzen treffen.

Reflexions-Absorptions-Infrarotspektroskopie an Metallsubstraten wird durch das dielektrische Verhalten der Metalle bestimmt, das im Rahmen der klassischen Elektrodynamik behandelt wird. Unter Berücksichtigung der optischen Eigenschaften der Metalle mit ihrer komplexen Brechzahl  $\tilde{n} = n - ik = n(1 - i\kappa)$  (mit den optischen Konstanten  $n$ ,  $k$  bzw. dem Absorptionsindex  $\kappa$ ) im mittleren Infrarot-Bereich der elektromagnetischen Strahlung ( $2 \leq \lambda \leq 50 \mu\text{m}$ ,) ergeben sich die (komplexen) Reflexionsverhältnisse der einfallenden ( $E_e$ ) und reflektierten ( $E_r$ ) Wellen für parallel ( $\tilde{q}_{||}$ ) bzw. senkrecht polarisiertes Licht ( $\tilde{q}_{\perp}$ ) nach den Fresnel-Gleichungen (Abb. 2.4).

$$\tilde{q}_{||} = \frac{E_{e||}}{E_{r||}} = + \frac{\tan(\alpha - \tilde{\beta})}{\tan(\alpha + \tilde{\beta})} \quad (2.12)$$

bzw.

$$\tilde{q}_{\perp} = \frac{E_{e\perp}}{E_{r\perp}} = - \frac{\sin(\alpha - \tilde{\beta})}{\sin(\alpha + \tilde{\beta})} \quad (2.13),$$

wobei sich der (komplexe) Brechungswinkel bei formaler Anwendung des Snelliusschen Brechungsgesetzes aus

$$\tilde{\beta} = \arcsin \left\{ \sin \alpha \left( \frac{n}{n^2 + k^2} + i \frac{k}{n^2 + k^2} \right) \right\} \quad (2.14)$$

ergibt.

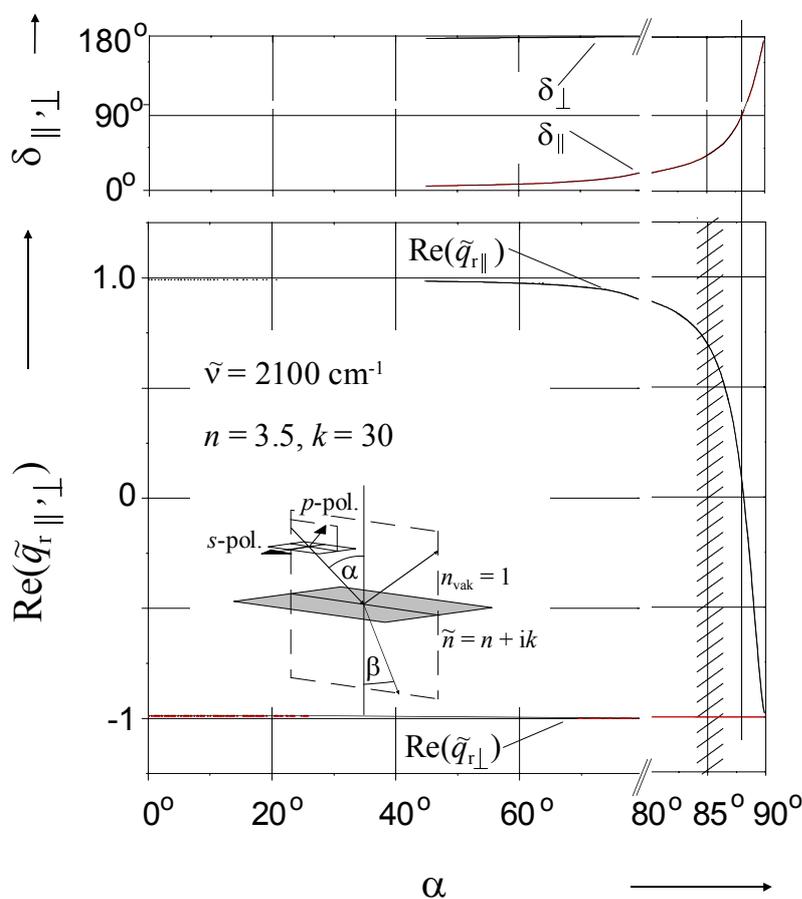


Abb. 2.4. Für Au ( $n = 3.5$ ,  $n_k = 30$ ) für eine Wellenzahl  $\tilde{\nu} = 2100 \text{ cm}^{-1}$  berechnete Realanteile der Amplitudenverhältnisse  $\tilde{q}_{||}$  und  $\tilde{q}_{\perp}$  der elektrischen Feldvektoren bei Reflexion von Infrarotlicht an Au (unten) sowie die zugehörigen Phasenwinkel  $\delta_{||}$  und  $\delta_{\perp}$  (oben). Der markierte Bereich zeigt typische IRAS-Bedingungen.

Die Quadrate der Reflexionsverhältnisse sind die Reflexionsgrade  $R$ . Die Abb. 2.4 zeigt die berechneten Realanteile der Amplitudenverhältnisse  $\tilde{q}_{||}$  und  $\tilde{q}_{\perp}$  der elektrischen Feldvektoren bei Reflexion von Infrarotlicht an Au (unten) sowie die zugehörigen Phasenwinkel  $\delta_{||}$  und  $\delta_{\perp}$  (oben) unter typischen IRAS-Bedingungen.

Für senkrecht zur Einfallsebene polarisiertes Licht (s-polarisiert) folgt, daß unabhängig vom Einfallswinkel  $\alpha$  der elektrische Feldvektor  $\mathbf{E}_{\perp}$  bei Reflexion einen Phasensprung um  $\sim \pi$  macht. Dies führt aber bei destruktiver Interferenz der einfallenden mit der ausfallenden Teilwelle nahezu zur Auslöschung des elektrischen Feldes an der Oberfläche des Metalls (Abb. 2.5)

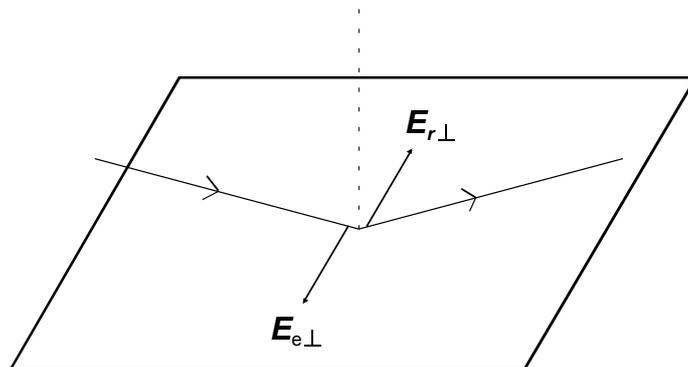


Abb. 2.5: Relative Phase des  $s$ -polarisierten elektrischen Feldvektors vor und nach der Reflexion.

Für parallel zur Einfallsebene polarisiertes Licht findet man ein Maximum der Absorption für große Winkel  $\alpha$ , bei fast streifendem Einfall und einer Phasenverschiebung von  $\pi/2$ . Dabei interferieren beide Teilwellen konstruktiv unter Ausbildung einer stehenden Welle an der Oberfläche des Metalls. Für Au ergibt sich ein „Pseudo-Brewster“-Winkel von  $87^\circ$  mit verschwindender Reflektivität für  $p$ -polarisiertes IR-Licht und eine Phasenverschiebung von  $\pi/2$ . Die in das Metall eintretende IR-Strahlung wird nach dem Lambert-Beer-Gesetz  $\Phi = \Phi_0 e^{-\frac{4\pi n\kappa}{\lambda} \cdot x}$  bei den hohen Werten von  $n\kappa$  stark gedämpft (hier ist die Eindringtiefe bei senkrechter Inzidenz  $\lambda / 4\pi n\kappa = 126 \text{ \AA}$  für  $\tilde{\nu} = 2100 \text{ cm}^{-1}$ ). Darüberhinaus ergibt sich aus den Phasenbeziehungen auch, daß nur die  $z$ -Komponente des elektrischen Feldvektors an der Oberfläche groß ist.

Adsorbate, insbesondere Schichten mit makroskopisch gegebenen dielektrischen Eigenschaften, werden dann im „Dreischichtmodell“ (mit  $\epsilon_{\text{vak}} = 1$  im Vakuum,  $\tilde{\epsilon}_a = \epsilon'_a - i\epsilon''_a$  der Adsorbatschicht mit der Dicke  $d$ ,  $\tilde{\epsilon} = \epsilon' - i\epsilon''$  des Metalls) diskutiert [13,14]. In diesem makroskopischen Bild ergibt sich, daß das IRAS-Experiment bei sehr streifendem Einfall durchgeführt werden muß und eine strenge Dipolauswahlregel (nur das  $z$ -Matrixelement des Übergangsdipolmoments einer Normalschwingung parallel zur Oberflächennormalen ist von Null verschieden) existiert.

Im konkreten Fall einer Adsorbatschicht auf dem Metall mit isotroper dielektrischer Funktion  $\tilde{\epsilon}_a = \epsilon'_a - i\epsilon''_a$  (wobei im Infraroten der Wert  $|\tilde{\epsilon}|$  des Metalls sehr viel größer ist als  $|\tilde{\epsilon}_a| \sim 1$  und weiterhin die Schichtdicke kleiner ist als  $\lambda$ ), deren Moleküle als schwingende Dipole IR-Strahlung emittieren, ergibt sich die maximale Änderung der Reflektivität des Metalls durch das Adsorbat für parallel polarisiertes Licht in der Nähe des Pseudo-Brewster-Winkels. Damit ergibt sich die Oberflächenauswahlregel durch die destruktive Interferenz der beiden

Teilwellen, die ein senkrecht zur Oberflächennormalen schwingender Hertzscher Dipol direkt und nach Reflexion an der Metalloberfläche in Reflexionsrichtung emittiert. Letzteres resultiert aus dem Phasensprung  $\pi$  bei Reflexion. Darüberhinaus sind die  $x$  und  $y$ -Komponente des elektrischen Feldvektors der anregenden IR-Strahlung an der Oberfläche minimal. Entsprechende Teilwellen eines parallel zur Oberflächennormalen schwingenden Hertschen Dipols überlagern nicht destruktiv (vgl. Abb.2.4, oben).

Dies ergibt sich aus den Beziehungen

$$\frac{\Delta R_{||}}{R_{||}} = \frac{8\pi d \cos\alpha}{\lambda} \cdot \text{Im} \left( \frac{\tilde{\epsilon}_a - \tilde{\epsilon}}{1 - \tilde{\epsilon}} \cdot \frac{1 - (\tilde{\epsilon}_a \tilde{\epsilon})^{-1} (\tilde{\epsilon}_a + \tilde{\epsilon}) \sin^2 \alpha}{1 - \tilde{\epsilon}^{-1} (1 + \tilde{\epsilon}) \sin^2 \alpha} \right) \quad (2.15)$$

bzw.

$$\frac{\Delta R_{\perp}}{R_{\perp}} = \frac{8\pi d \cos\alpha}{\lambda} \cdot \text{Im} \left( \frac{\tilde{\epsilon}_a - \tilde{\epsilon}}{1 - \tilde{\epsilon}} \right) \quad (2.16)$$

wobei die Absorption  $A$ , die im Experiment tatsächlich zugängliche Größe, als

$$A = \frac{\Delta R}{R} = \frac{R(0) - R(d)}{R(0)} \quad (2.17)$$

definiert wird. Darin ist  $R(0)$  der gemessene Reflexionsgrad des reinen Metalls und  $R(d)$  entspricht dem Reflexionsgrad eines mit Adsorbat belegten Metalls der Schichtdicke  $d$ .  $\Delta R_{\perp} / R_{\perp}$  ist nach den obigen Ausführungen zu vernachlässigen.

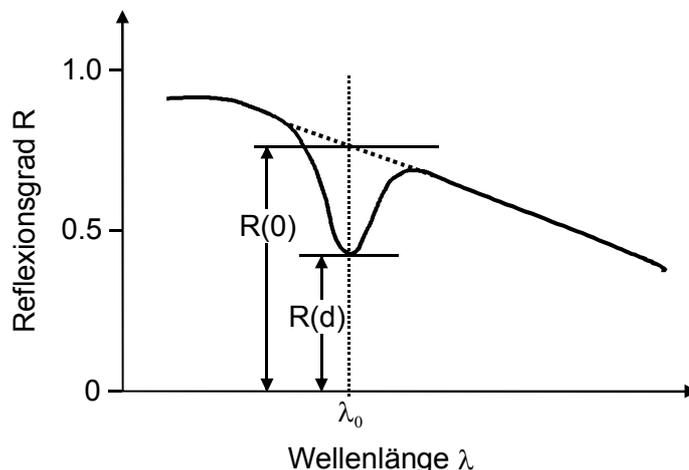


Abb.2.6: Zur Definition der Absorption  $A$ ; aufgetragen ist der Reflexionsgrad in Abhängigkeit von der Wellenlänge  $\lambda$ , vor (gestrichelt) und nach Adsorption eines Moleküls mit infrarotaktiver Bande bei  $\lambda_0$ .

## 2.4 Rastertunnelmikroskopie (RTM/STM)

Das Rastertunnelmikroskop wurde im Jahre 1982 von Binnig und Rohrer entwickelt (Nobelpreis für Physik: 1986) und erstmals zur Abbildung atomar aufgelöster Oberflächenstrukturen eingesetzt /Bin 82, Bin 83/. Durch Anlegen von Steuerspannungen an eine Piezokeramik (z.B. Röhrenscanner, s. Abb. 2.7) in x-, y-, z-Richtung wird dabei eine kleine metallische Spitze im Abstand von wenigen Ångström über eine Oberfläche gerastert.

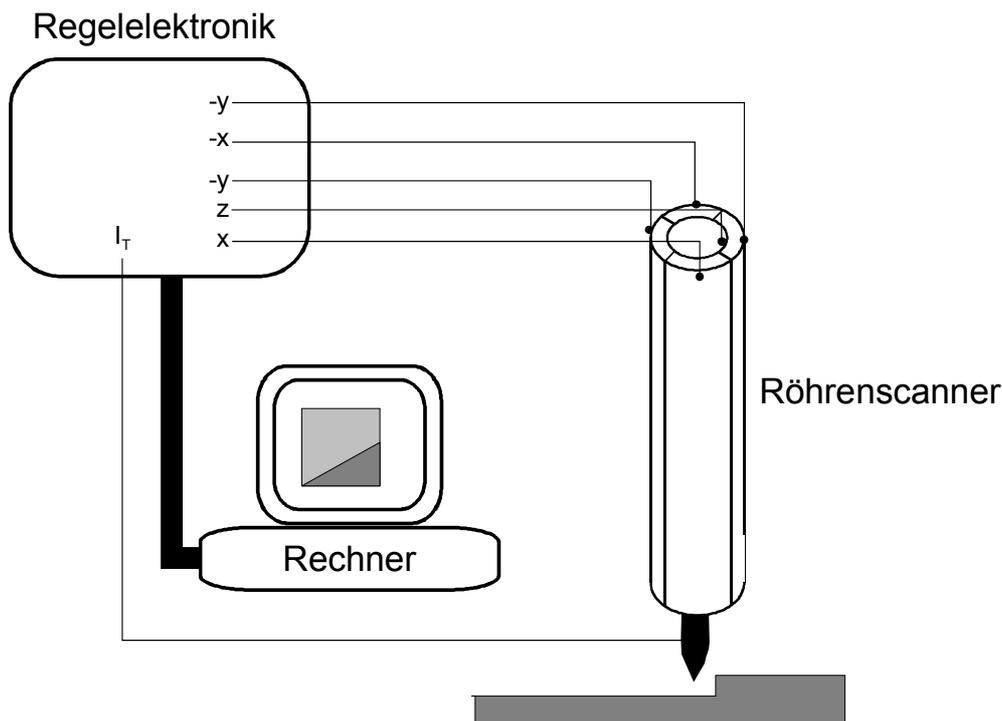


Abb. 2.7: Schematische Darstellung des Funktionsprinzips eines RTM im constant current mode.

Zwischen Spitze und Oberfläche wird eine Spannung angelegt (im folgenden als Biasspannung bezeichnet). Obwohl sich die Oberfläche und die Spitze nicht in direktem Kontakt befinden, sondern durch eine Vakuumbarrriere getrennt sind, fließt ein Strom; er wird durch den quantenmechanischen Tunneleffekt verursacht, weshalb dieses Verfahren als Rastertunnelmikroskopie bezeichnet wird. Die RTM ist eine direkt abbildende Methode, d.h. sie liefert Abbildungen von Oberflächen im Realraum.

Allerdings stellt das RTM-Bild nicht die Oberflächenstruktur im gewöhnlichen Sinne dar, sondern eine Fläche konstanter lokaler Zustandsdichte (LDOS). Diese hängt außer von der Topographie auch von der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen an der Oberfläche

sowie deren Verteilung auf verschiedene Zustände ab, so daß im allgemeinen in RTM-Abbildungen strukturelle und chemische Bild-Informationen überlagert sind.

Prinzipiell unterscheidet man zwei unterschiedliche Abbildungsmodi; das Rastern mit konstantem Strom (constant current mode) oder das Rastern bei konstanter Höhe (constant height mode). Im CC-Mode wird ein Referenzstrom (Sollwert) vorgegeben, die Regelelektronik korrigiert Abweichungen des Istwerts vom Sollwert durch Änderung des Tunnelabstands (Probe-Spitze) durch Nachregelung der z-Steuerspannung am Röhrenscanner. Die RTM-Abbildung entsteht dabei durch Aufzeichnung der nachgeregelten Spannung in jedem Punkt des Bildes. Dieses Signal wird an einen Computer weitergeleitet, in dem die Bildgebung durch Zuordnung von Grauwerten erfolgt. Alle in dieser Arbeit präsentierten RTM-Abbildungen wurden in diesem Mode aufgezeichnet.

Im CH-Mode wird der Tunnelabstand nicht nachgeregelt, sondern einmalig bei ausgeschalteter z-Regelung vorgegeben. Die RTM-Abbildung ist dann ein Abbild des gemessenen Stromes in jedem Punkt der Abbildung. Da bei diesem Mode keine z-Regelung vorhanden ist, eignet sie sich nur für kleine, atomar glatte Bereiche auf der Oberfläche.

#### **2.4.1 Der Tunneleffekt**

Im klassischen Teilchenbild wird das Verhalten eines Elektron mit der Energie  $E$ , das sich im Potential  $V(x)$  bewegt, durch den Energieerhaltungssatz beschrieben. Im eindimensionalen Fall gilt:

$$E = \frac{p_x^2}{2m} + V(x). \quad (2.18)$$

Dabei ist  $m$  die Masse und  $p_x$  der Impuls des Elektrons. Gilt  $V(x) < E$ , dann kann sich das Elektron im gesamten  $x$ -Raum aufhalten. Ist die kinetische Energie  $E$  des Elektrons jedoch kleiner als die Potentialbarriere  $V(x)$ , so wird das Elektron mit der Wahrscheinlichkeit 1 reflektiert ( $e^-$  kann sich nur im Bereich  $x < 0$  aufhalten).

Quantenmechanisch wird ein Elektron durch eine Wellenfunktion  $\psi(x)$ , die im einfachsten Falle der eindimensionalen stationären, zeitunabhängigen Schrödingergleichung gehorcht, beschrieben:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{d^2}{dx^2} \cdot \psi(x) + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad (2.19)$$

Im Falle einer Potentialbarriere endlicher Höhe (einlaufende ebene Welle von links, vgl. Abb. 2.8) ist die allgemeine Lösung durch

$$\psi(x) = \begin{cases} A_1 e^{-ikx} + A_2 e^{ikx}, & \text{falls } x \leq 0, \text{ (I)} \\ B_1 e^{-\kappa x} + B_2 e^{\kappa x}, & \text{falls } 0 < x \leq a, \text{ (II)} \\ C_1 e^{-ikx}, & \text{falls } x > a, \text{ (III)} \end{cases} \quad (2.20)$$

mit

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \text{ für die Bereiche (I,III) und } \kappa = \frac{\sqrt{2m(V-E)}}{\hbar} \text{ für (II) gegeben.}$$

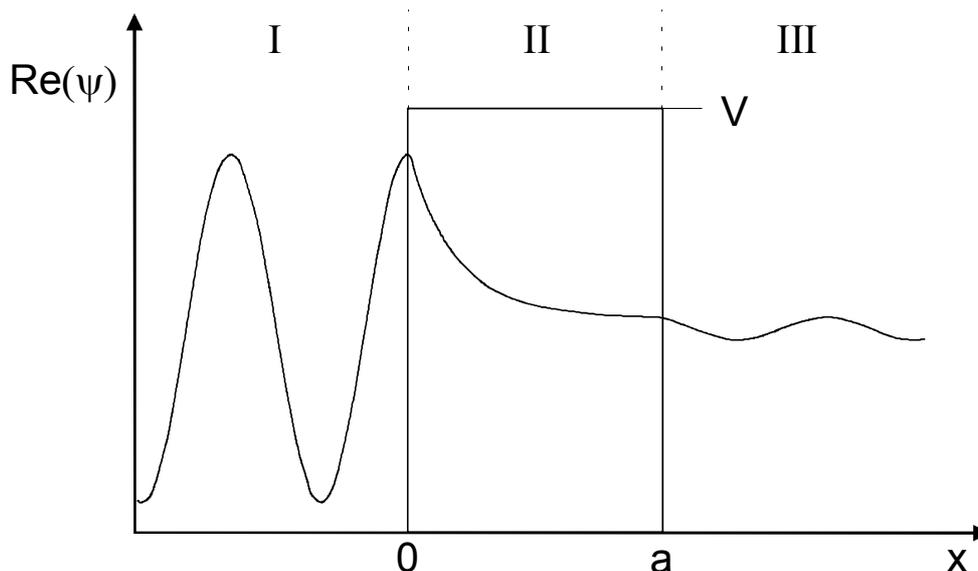


Abb. 2.8: Eindimensionaler rechteckiger Potentialtopf ( $E < V$ ), der Realteil der Wellenfunktion einer von links einlaufenden ebenen Welle ist skizziert.

Unter Berücksichtigung der Stetigkeitsbedingungen der Wellenfunktion und ihrer Ableitung hat die Schrödingergleichung im klassisch verbotenen Bereich (II) jedoch eine von Null verschiedene Lösung:

$$\psi(x) = \psi(0) \cdot e^{-\kappa x} \quad (2.21)$$

Die Wahrscheinlichkeit, ein Elektron an der Stelle  $x$  zu beobachten, ist dann proportional zu  $|\psi(0)|^2 e^{-2\kappa x}$  (in II). Daraus folgt, daß das Elektron eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Bereich der Potentialbarriere hat und sie durchdringen kann (Tunneleffekt).

### 2.4.2 Der Tunnelprozeß nach Bardeen

Bardeen entwickelte eine einfache theoretische Beschreibung des Vakuumtunnels zwischen Spitze und Probe mit Hilfe eines zeitabhängigen, störungstheoretischen Ansatzes erster Ordnung [Bar 61]. Zunächst teilt er einen Metall-Isolator-Metall-Kontakt (MIM) in zwei Untersysteme mit Wellenfunktionen  $\Psi_v$  (Metall, z.B. Probe) und  $\Psi_\mu$  (Spitze) auf (Abb. 2.9).

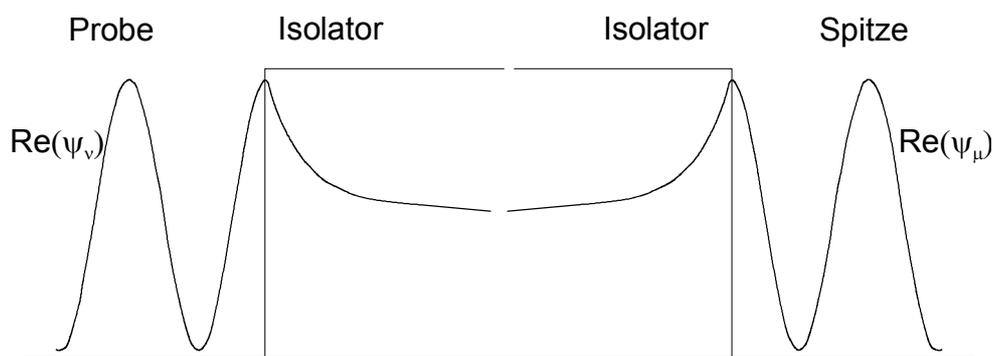


Abb. 2.9: Beschreibung des MIM-Kontaktes nach Bardeen, dargestellt sind die Realteile der ungestörten stationären Wellenfunktionen der Metallelektroden.

Für jedes der beiden Teilsysteme wird die stationäre Schrödingergleichung zur Bestimmung der stationären Zustände  $\Psi_v$  und  $\Psi_\mu$  gelöst. Der Tunnelprozeß wird dann als zeitliche Störung behandelt, bei dem es zu einem Übergang eines Elektrons im Anfangszustand  $\Psi_v$  der Probe in den Endzustand  $\Psi_\mu$  der Spitze kommt. Für den Hamilton-Operator des Gesamtsystems  $H_G$  gilt dann:

$$H_G = (H_v + H_\mu) + H_t \quad (2.22)$$

dabei sind  $H_v$  und  $H_\mu$  die Hamilton-Operatoren der ungestörten Teilsysteme und  $H_t$  der Störoperator. Mit Fermi's Goldener Regel findet man für den Tunnelstrom:

$$I_T = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu,\nu} |M_{\mu\nu}|^2 \cdot \rho(E_\mu) \quad (2.23)$$

mit  $\rho(E_\mu)$  als Endzustandsdichte und  $M_{\mu\nu} = \langle \Psi_\mu | H_t | \Psi_\nu \rangle$  dem sogenannten Tunnelmatrixelement.

### 2.4.3 Der Tunnelprozess nach Tersoff-Hamann

Ausgehend von dem eindimensionalen störungstheoretischen Ansatz von Bardeen finden Tersoff und Hamann /Ter 83,84/ für den Tunnelstrom im dreidimensionalen Fall:

$$I_T = \frac{2e\pi}{\hbar} \sum_{\mu,\nu} f(E_\mu) [1 - f(E_\nu + eU_T)] |M_{\mu\nu}|^2 \cdot \delta(E_\mu - E_\nu) \quad (2.24)$$

$E_\nu$  ist die Energie des Zustandes  $\Psi_\nu$  der Probe in Abwesenheit der Spitze und  $E_\mu$  ist die Energie des Zustandes  $\Psi_\mu$  der Spitze in Abwesenheit der Probe.  $f(E_\mu)$  ist die Wahrscheinlichkeit für die Besetzung des Zustandes  $\Psi_\mu$  (Fermi-Verteilungsfunktion),  $1-f(E_\nu + eU_T)$  ist die Wahrscheinlichkeit für die Nichtbesetzung des Zustandes  $\Psi_\nu$ ,  $U_T$  ist die Größe der angelegten Biasspannung und  $M_{\mu\nu}$  ist das Tunnelmatrixelement. Für den Bereich kleiner Spannung und niedriger Temperatur vereinfacht sich diese Gleichung zu:

$$I_T = \frac{2\pi}{\hbar} e^2 U_T \sum_{\mu,\nu} |M_{\mu\nu}|^2 \cdot \delta(E_\nu - E_F) \delta(E_\mu - E_F) \quad (2.25)$$

Dabei ist  $E_F$  die Fermienergie. Für das Tunnelmatrixelement  $M_{\mu\nu}$  gilt:

$$M_{\mu\nu} = \frac{\hbar^2}{2m} \int (\psi_\mu^* \nabla \psi_\nu - \psi_\nu \nabla \psi_\mu^*) d\vec{A} \quad (2.26)$$

Integriert wird über eine beliebige Fläche im Raum zwischen Spitze und Probe, d.h. eine Fläche innerhalb der Vakuumbarriere.

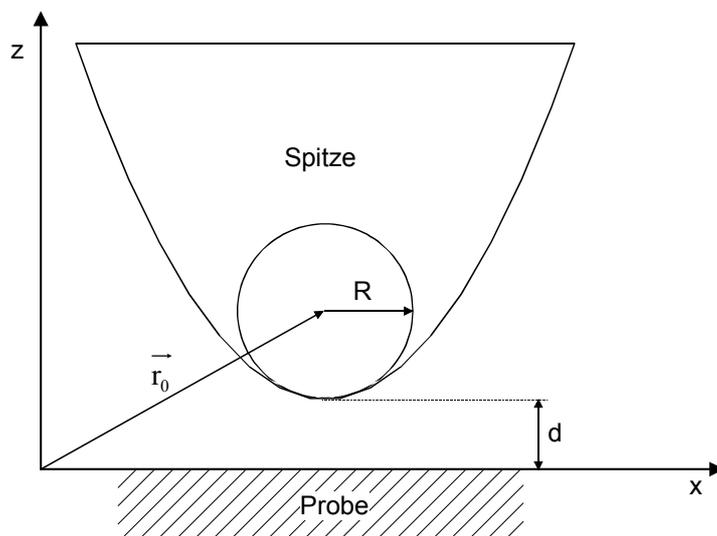


Abb. 2.10: Spitze-Probe Modell nach Tersoff und Hamann.  $R$  entspricht dem effektiven Krümmungsradius der Tunnelspitze,  $d$  dem Spitze-Probe Abstand und  $\vec{r}_0$  dem Ortsvektor des effektiven Spitzen-Kreismittelpunkts.

Bis hierher ist die Herleitung noch für beliebige Geometrien von Probe und Spitze gültig, allerdings sind diese während des Tunnelprozesses nicht bekannt. Tersoff und Hamann schlagen eine kugelsymmetrische Spitzengeometrie vor mit einer räumlich isotropen Spitzenwellenfunktion (s-Orbital). Damit ergibt sich für kleine Biasspannungen  $U_T$  und tiefe Temperaturen, sowie der Annahme gleicher Austrittsarbeiten von Spitze und Probe folgender Ausdruck für den Tunnelstrom:

$$I_T = \frac{32\pi^3}{\hbar} \cdot e^2 \phi^2 U_T D_{IS} \frac{R^2}{\kappa^4} \cdot e^{2\kappa R} \cdot \sum_{\nu} \left| \Psi_{\nu}(\vec{r}_0) \right|^2 \delta(E_{\nu} - E_F) \quad (2.27)$$

$D_{IS}$  ist die Zustandsdichte pro Einheitsvolumen der Spitze,  $\phi$  die Austrittsarbeit und  $\kappa$  die schon erwähnte Abklingkonstante.

Aus dieser Gleichung folgt, daß der Tunnelstrom proportional zur Zustandsdichte:

$$\rho_{\nu}(E_F, \vec{r}_0) = \sum_{\nu} \left| \Psi_{\nu}(\vec{r}_0) \right|^2 \delta(E_{\nu} - E_F) \quad (2.28)$$

der Probenoberfläche am Fermi-niveau  $E_F$  ist. RTM-Aufnahmen, die bei konstanter Biasspannung und konstantem Tunnelstrom erfolgen (konstanter Leitfähigkeit), kontuieren somit die Topographie der konstanten, lokalen Zustandsdichte der Probenoberfläche.

Der Tunnelleitwert  $\sigma_T$  ist dabei proportional zu  $\exp(-2\kappa d)$ , d.h. er hängt exponentiell vom Abstand ab. Diese Abhängigkeit bildet die Grundlage für das hohe vertikale Auflösungsvermögen des RTM's. Eine Abstandsverringern von 1 Å führt unter typischen Tunnelbedingungen nahezu zur Verzehnfachung des Tunnelstromes!

Erweiterungen des Tersoff-Hamann-Modells beruhen auf der Einführung realistischer Spitzen-Wellenfunktionen. So ist der s-Orbitalanteil an der Spitzen-Wellenfunktion von Wolframspitzen tatsächlich vergleichsweise gering (~3%). Die elektronische Zustandsdichte der Spitze am Fermi-niveau wird praktisch durch d-Orbital-Zustände dominiert (~85%, /Che 90/). Dies führt im Ergebnis dazu, daß die Tunnelmatrixelemente, die für s-Zustände proportional zur Spitzenwellenfunktion  $\Psi_{\mu}(\vec{r}_0)$  sind, für andere Zustände proportional zu einer Ableitung der Wellenfunktion werden (z.B. für  $p_x$ -Orbitale  $\sim \partial \Psi_{\mu}(\vec{r}_0) / \partial x$ ). Deshalb wird in RTM-Abbildungen nicht mehr die konstante, lokale Zustandsdichte der Probe dargestellt, sondern vielmehr eine ihrer Ableitungen. Dadurch erhält man in RTM-Aufnahmen eine weitaus stärkere atomare Korugation, als sie der Kontuierung der reinen lokalen Zustandsdichte der Oberfläche entsprechen würde.

#### 2.4.4 Rastertunnelmikroskopie bei hohen Biasspannungen

Die Theorie von Tersoff und Hamann ist nur für kleine Spannungen gültig, bei Untersuchungen von Halbleitern oder Isolatoren müssen aber je nach Größe der Bandlücke höhere Biasspannungen angelegt werden. Für diesen Fall hat Hamers auf der Basis der WKB-Näherung (WKB: Wentzel-Kramers-Brillouin) /Pri 92/ für planare Tunnelkontakte folgenden Ausdruck für den Tunnelstrom  $I_T$  abgeleitet /Ham 94/:

$$I_T = \int_0^{eU_T} \rho_v(\vec{r}, E) \cdot \rho_\mu(\vec{r}, -eU_T) \cdot T(E, eU_T, \vec{r}) dE \rho \quad (2.29)$$

mit  $\rho_\mu(r, -eU_T)$  und  $\rho_v(r, E)$  als Zustandsdichte von Spitze (Index  $\mu$ ) bzw. Probe (Index  $v$ ) am Ort  $\vec{r}$  mit der Energie  $E$ , bezogen auf die jeweiligen Fermi-niveaus. Für negative (positive) Probenspannung ist  $eU_T < = 0$  ( $eU_T > = 0$ ). Der Transmissionskoeffizient  $T(E, eU_T, \vec{r})$  ergibt sich zu:

$$T(E, eU_T, \vec{r}) = \exp\left\{ \frac{2d\sqrt{2m}}{\hbar} \cdot \sqrt{\frac{\varphi_\mu + \varphi_v}{2} + \frac{eU_T}{2} - E} \right\} \quad (2.30)$$

Bei konstantem Tunnelstrom folgt die RTM-Spitze einer Kontur, die von der lokalen Zustandsdichte von Sonde und Probe sowie dem Transmissionskoeffizienten abhängig ist.

Beim Tunneln an Isolatoren könnte es zu Aufladungseffekten kommen. Ist die Schichtdicke jedoch kleiner als die mittlere freie Weglänge der Elektronen (typischerweise 100 Å), dann lädt sich die Schicht nicht auf /Vie 99/.

### 3 Aufbauten und Probenpräparation

#### 3.1 Eigener Versuchsaufbau

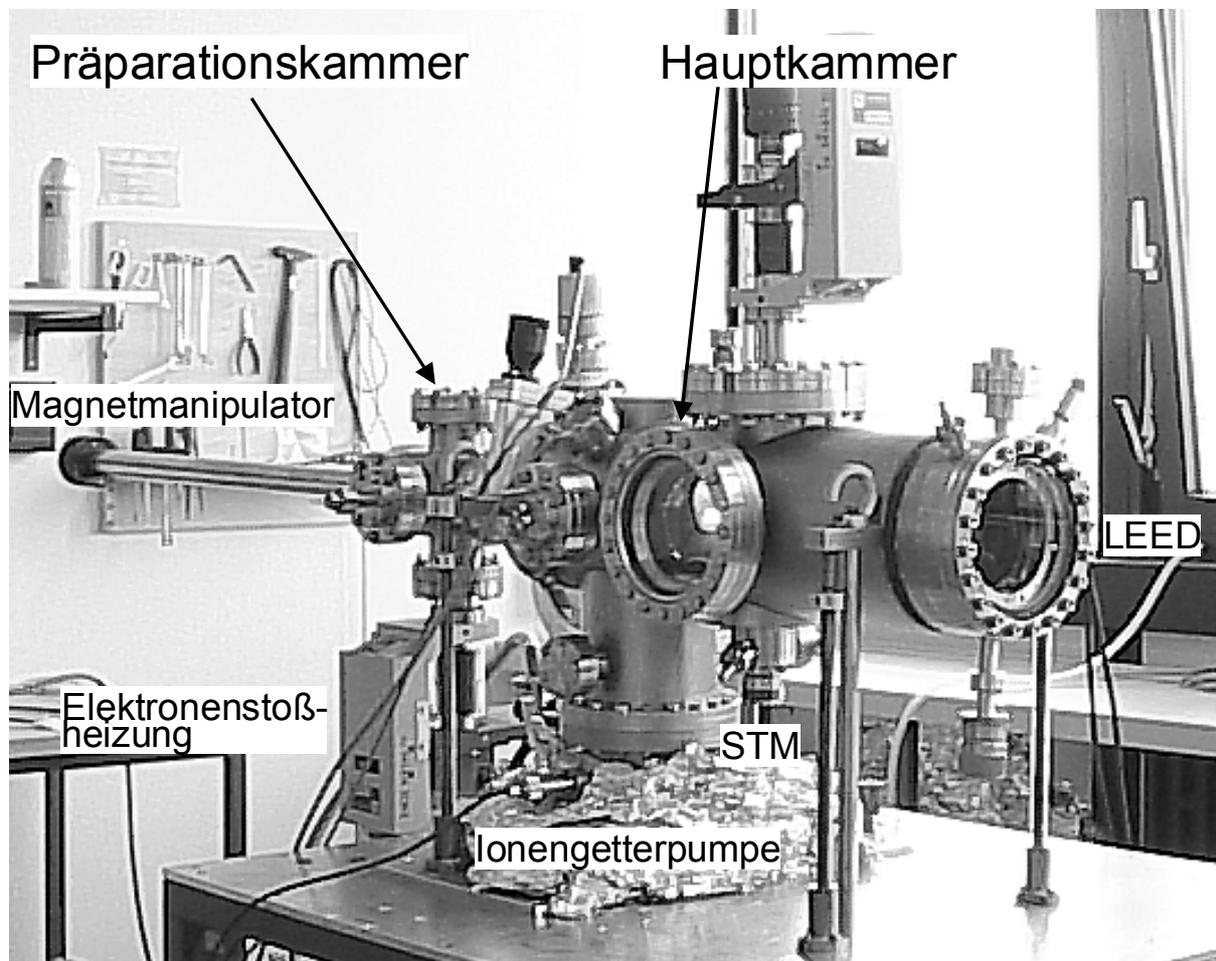


Abb. 3.1: Photographie der STM/LEED- Ultrahochvakuumapparatur

Die Abb. 3.1 zeigt eine Photographie der neu aufgebauten Ultrahochvakuumapparatur mit dem Rastertunnelmikroskop, die mit einer Kombination aus STM/LEED bestückt ist. Sie besteht aus einer Präparationskammer (PK), die im wesentlichen aus einem CF63-Doppelkreuz aufgebaut ist, und der Hauptkammer (HK), in der die STM/LEED-Experimente durchgeführt werden. Zum Pumpen der PK wird eine Turbomolekularpumpe (Pfeiffer Vacuum; TMU 071) mit vorgeschalteter Drehschieberpumpe (Edwards, E2M0.7) verwendet. Wegen ihrer Vibrationen werden diese Pumpen im STM-Betrieb ausgeschaltet. Dabei wird der ganze Pumpstand durch ein Plattenventil von der PK abgeschottet und belüftet. Die ganze Apparatur kann, um Tritt- und -Gebäudeschwingungen zu dämpfen, auf mit Luft gefüllte Gummireifen abgesenkt werden. Die HK wird durch eine Iongetterpumpe (Varian, 140L

Diode) und zwei zugeschaltete Titansublimatoren (Eigenbau) gepumpt. Die PK kann durch ein zusätzliches Plattenventil von der HK abgetrennt werden.

Die Druckmessung erfolgt in der PK durch eine Kaltkathode (Balzers Instruments) und in der HK durch ein Ionisationsmanometer vom Bayard-Alpert-Typ (AML). Für höhere Drücke ( $>1 \cdot 10^{-9}$  mbar) kann der Druck in der HK zusätzlich über den Getterpumpenstrom ermittelt werden. Zwischen Drehschieberpumpe und Turbomolekularpumpe ist ein Pirani-Druckmessgerät installiert (AML), so daß der Vordruck gemessen werden kann.

Für die Probenpräparation in der PK stehen dort eine Elektronenstoßheizung, ein Gaseinlaßventil und eine Sputterkanone zur Verfügung. Die Manipulation zwischen den einzelnen Positionen in der PK und HK wird durch einen Magnetmanipulator, an dessen Ende sich eine Gabel zur Aufnahme der Probe befindet, ermöglicht. Der dazu entwickelte Probenhalter wird im Detail später beschrieben. In der HK befindet sich die 4-Gitter-LEED-Optik (WA Technology) und ein Eigenbau-STM vom Beetle-Typ, das bei Raumtemperatur mit einer Elektronik der Firma RHK (SPM 100) betrieben wird. Um Cer zu verdampfen, befindet sich eine kleine Knudsenzelle in der HK.

Um sehr gute Kammerenddrücke ( $<1 \cdot 10^{-10}$  mbar) zu erzielen, ist es notwendig, eine spezielle Ausheizprozedur durchzuführen. Als Heizkörper haben sich keramische Infrarot-Heizelemente als äußerst günstige Methode bewährt, zusätzlich benötigt man Heizbänder für die PK und den Magnetmanipulator und die Ionengetterpumpe, an der diese fest installiert sind. Zunächst müssen die Heizelemente möglichst homogen unter der HK verteilt werden, ihre Gesamtleistung soll bei mindestens 1500 W liegen. Bei gutem thermischen Abschluß, der durch Einhüllen der Kammer in Alufolie erzielt wird, erreicht man dabei Außenhauttemperaturen um  $120^{\circ}\text{C}$  während des Ausheizens.

Die Ausheizdauer beträgt 36 h, wobei die Ionengetterpumpe erst nach 24 h zugeschaltet wird. Beim Abschalten der Heizungen wurde darauf geachtet, daß das Heizband am Manipulator über den Zeitraum der Entgasung aller Filamente, die unmittelbar nach dem Abschalten erfolgen muß, noch in Betrieb bleibt. Gelegentlich (~6 Monate), wenn diese Vorgehensweise nicht erfolgreich war, mußte die Achse des Magnetmanipulators vom Abrieb gereinigt werden.

### 3.1.1 Probenhalterung und Heizung

Für das Heizen bei Temperaturen  $T > 1000\text{K}$  wurde ein spezieller Probenhalter aus Molybdän und Aluminiumoxid verwendet (Abb. 3.2). Proben, die eine laterale Ausdehnung von  $5 \times 5 \text{ mm}^2$  besitzen, können in einer runden Mo-Scheibe gefaßt werden, die über drei massive  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Röhren ( $\varnothing = 2\text{mm}$ , Fa. Friatec) auf dem zur Manipulation dienenden "Probenböckchen" gehalten werden.

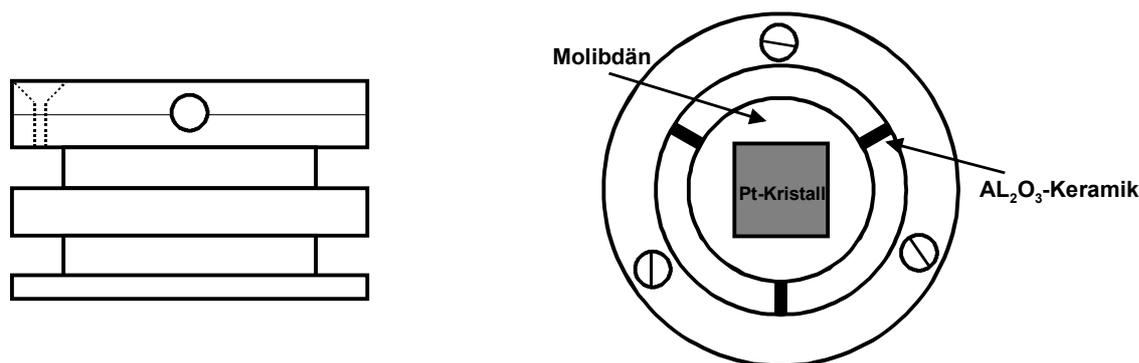


Abb. 3.2: Es wird das "Probenböckchen" in Seitenansicht und Aufsicht gezeigt. Der gefaßte Kristall ist nur über die Keramiken mit dem Halter verbunden, diese werden über die Deckplatte durch Verschraubung am Halter fixiert.

Das Probenböckchen besteht aus zwei Edelstahlteilen (Abb. 3.2). Die Lochplatte besitzt drei gesenkte Bohrungen, der Rumpf besitzt M 1.4-Gewinde, so daß die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramiken, die in  $120^\circ$  Anordnung in Bohrungen der MO-Scheibe stecken, durch den bei der Verschraubung entstehenden Anpreßdruck, fixiert werden. Eine dieser Keramiken besitzt eine Tantalummantelung, da eine isolierte Probe, bei Annäherung an den STM-Tip unweigerlich zu dessen Zerstörung führen würde.

Die seitlichen, radialen Nuten dienen zur Halterung des "Böckchens" in der Gabel des Magnetmanipulators. Nach erfolgter Aufnahme des "Böckchens", d.h. nach präziser Einführung der Gabel in eine der radialen Nuten, kann das Böckchen manipuliert werden. Die Ablage auf dem STM-Teller erfolgt dann, indem man den gesamten Halter gegen einen horizontalen, mechanischen Widerstand abstreift. Dazu muß sowohl die Elektronenstoßheizung als auch der STM-Teller vertikal zu manipulieren sein.

Die Elektronenstoßheizung ist deshalb auf einem linearen Manipulator montiert, dessen Hub 10 cm beträgt. Ihr Aufbau besteht aus einem Edelstahlzylinder mit einem etwas kleineren Durchmesser als der des "Böckchens", der auf positive Hochspannung gelegt werden kann (0-1200 V) und einem Filament aus Wolframdraht ( $\varnothing = 0.2\text{mm}$ , 99.99%), das über ein separates

Netzteil betrieben wird. Vor dem Einschalten der Hochspannung wurde darauf geachtet, daß kein Kontakt bei aufliegender Probe zwischen dem Zylinder und dem Filament besteht und der Kontakt zwischen Filament und Masse gewährleistet ist. Die Temperaturmessung erfolgte durch Kalibrierung des Stromes ( $U=1200\text{ V}$ , konstant) durch das Filament, mit Hilfe eines Ni/NiCr Thermoelementes, das direkt auf eine "Dummy-Probe" aus Titan gepunktet wurde.

### 3.1.2 Aufbau der STM-Messköpfe

Die im Rahmen dieser Arbeit aufgebauten STM-Köpfe (BEETLE-Typ) sind modifizierte Nachbauten eines kommerziellen Gerätes (Delta PHI ELEKTRONIK), das im Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumtechnik in Jülich entwickelt wurde /Bes87,88/. Der Messkopf besteht aus einer Basisplatte, auf der vier Piezoröhrchen aufgebaut sind (Abb. 3.3). Die Basisplatte wird über 3 Vitonpuffer auf einem zylindrischen Hohlkörper, der direkt mit einer elektrischen zwanzigfach-Durchführung (CF-35) verbunden ist, gelagert. Der käfigartige Hohlkörper besitzt seitliche Aussparungen, so daß alle steckbaren elektrischen Zuleitungen, die von den Piezokeramiken kommen, problemlos zu lösen sind.

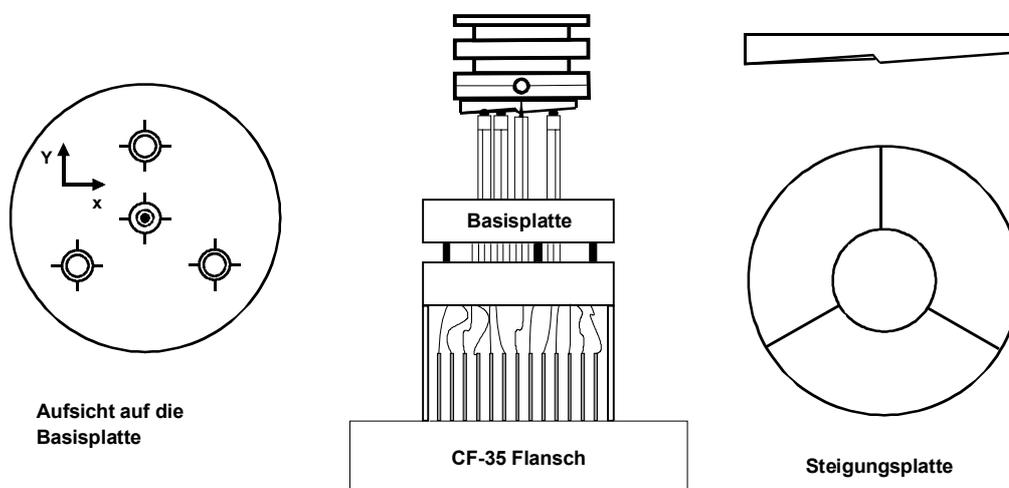


Abb. 3.3: Schematische Zeichnung des STM-Messkopfes mit aufliegender Probe, links in der Aufsicht auf die Basisplatte ist die Segmentierung der Piezokeramiken angedeutet. Rechts wird die Steigungsplatte (Tripel-Helix-Ring) gezeigt.

Die dabei verwendeten Piezokeramiken (Siemens, Vibrit 420) wurden zum Aufbau des Rohrscanners segmentiert, d.h. ihre Außenelektrode, die aus einer Silberummantelung besteht, wird in 4 gleich große Segmente senkrecht zur Achse des Piezoröhrchens geteilt. Dies erfolgte an einer "Minidrehbank" mit Teile-Apparat. An diesen segmentierten Keramiken wurden nun verschiedene Modifikationen durchgeführt. Die drei äußeren Piezos, die in einem

gleichseitigen Dreieck angeordnet sind, tragen an ihrem oberen Ende eine Metallkugel, die elektrisch abgeschirmt von der Innenelektrode des Piezoröhrchen aufgebaut wurde. Zu diesem Zwecke wurden hohle, zylindrische Macor-Träger auf die Piezoröhrchen geklebt (Abb. 3.4). Anschließend erfolgte die Klebung der Kugeln, wobei auf eine möglichst kleine Variation ( $<5 \cdot 10^{-5}$  m) der Gesamtlänge dieser drei Piezokeramiken geachtet wurde. Im späteren STM-Betrieb wird die Steigungsplatte (Tripel-Helix-Ring; siehe Abb. 3.3), auf der die Probe liegt, unter Anwendung des Trägheitsprinzips in Rotation versetzt, so daß auf diese Weise die Oberfläche der Probe in Nanometer-Schritten an die Spitze angenähert werden kann.

Der Aufbau des zentralen Piezos, der die aus Wolfram geätzte Tunnelspitze trägt, und der die spätere Scanner-Einheit bildet, erfordert im ersten Schritt die Herstellung einer Spitzenhalters. Dieser Halter wurde aus einer medizinischen Einwegkanüle (Innendurchmesser 0.6 mm) und einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramik (Friatec,  $\varnothing = 1\text{mm}$ ) gebaut. Dazu mußte die Kanüle konisch angeschliffen werden, um in die Keramik eingeklebt werden zu können. Dieser Spitzenhalter ist dann mit einem aus der UHV-Technik bekannten Klebstoff (Varian, Torr Seal), nachdem ein Kaptondraht an der Kanüle befestigt worden war, in die Piezokeramik eingeklebt worden.

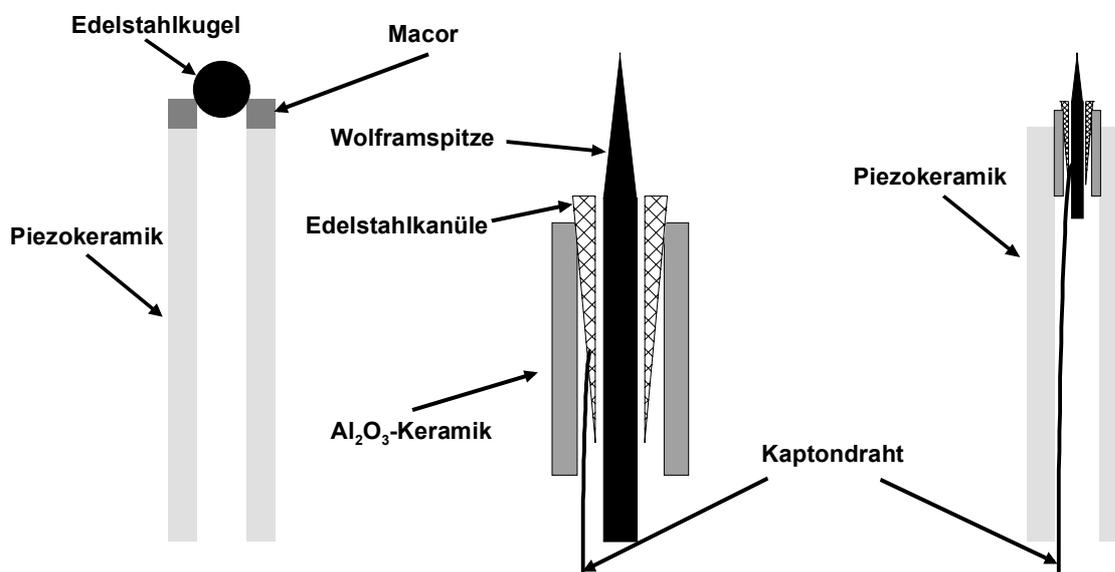


Abb. 3.4: Im linken Teil wird der Aufbau einer der drei äußeren Piezos dargestellt. In der Mitte ist eine stark vergrößerte Skizze des Spitzenhalters gezeigt. Rechts ist der fertig aufgebaute Scanner abgebildet.

Die so hergestellten funktionalen Piezoröhrchen wurden mit dem zentralen Scanner beginnend in die Basisplatte eingeklebt. Zu diesem Zwecke sind verschiedene Lehren entwickelt worden, so daß eine bezüglich der Segmentierung und Höhe exakte Orientierung

beim Einklebevorgang möglich war. Die Kontaktierung der einzelnen Piezoelektroden wurde mit dünnen Kaptondrähten (Caburn, KAPO012) durchgeführt. Alle Klebungen bis auf die des Spitzenhalters fanden in einem Ofen (160°C, 40 min) mit einem Kleber auf Epoxidharzbasis statt (Ablestik, Ablebond 84-1LMIT). Eine detaillierte Beschreibung der Beschaltung des Messkopfes ist in den Abb.7.1-7.3 des Anhangs gegeben.

## 3.2 Aufbauten in Daresbury

### 3.2.1 Das Synchrotron

Ein Synchrotron beschleunigt geladene Teilchen auf nahezu Lichtgeschwindigkeit, bei Ablenkung der Teilchen in einem definierten Magnetfeld entsteht linear polarisierte, hochbrillante und gepulste Strahlung. Man verwendet üblicherweise Elektronen oder Positronen, da der Energieaufwand zur Beschleunigung schwerer geladener Teilchen und die damit verbundenen Kosten zu hoch sind.

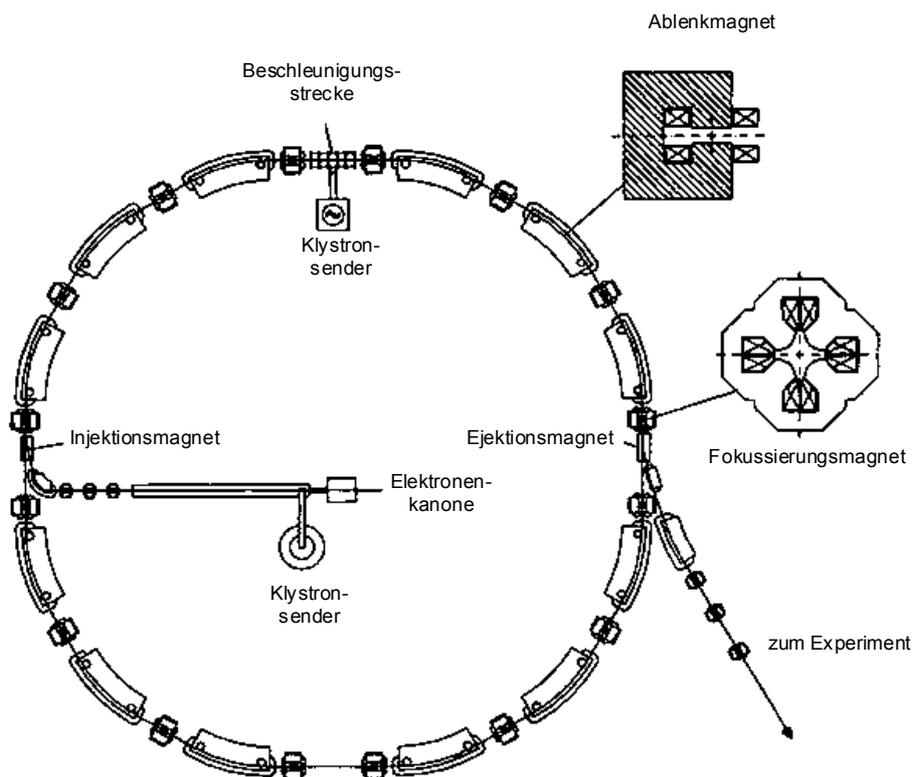


Abb. 3.5: Es wird der prinzipielle Aufbau eines Synchrotrons gezeigt.

Abb. 3.5 zeigt den prinzipiellen Aufbau eines modernen Synchrotrons, das mit Elektronen betrieben wird. Nach der Erzeugung der Elektronen in einer Elektronenkanone werden diese in einem langen Linearbeschleuniger (Linac) oder in einem kurzen Linearbeschleuniger und

anschließend in einem Ringbeschleuniger (Cyclotron oder Booster) auf die gewünschte Injektionsenergie beschleunigt. Danach erfolgt die Einspeisung der vorbeschleunigten Elektronen über den Injektionsmagneten. Im Ring selbst werden die Elektronen durch Ablenkmagnete (Dipole) auf der Bahn gehalten und durch Fokussierungsmagnete (Quadrupole) fokussiert. Die Beschleunigung im Ring erfolgt durch eine oder mehrere Beschleunigungsstrecken, die mit einem Hochfrequenzsender (Klystron) betrieben werden.

Alle resonanten Photoemissionsexperimente dieser Arbeit wurden am Synchrotron in den Daresbury Laboratorien an der Beamline 4.1 durchgeführt. Die Vorbeschleunigung erfolgt dort durch eine Kombination von Linac und Booster, so daß die Elektronen mit einer Energie von 600 MeV injiziert werden. Im Speicherring werden sie auf eine Energie von 2 GeV beschleunigt. Die Ejektion der Strahlung erfolgt auf geraden Abschnitten des Rings über Dipolablenkmagnete, einen 5T Wiggler, einen 6T Wiggler und ein Undulator, das sind in beiden Fällen aneinandergereihte Dipolmagnete, die den Strahl von seiner geraden Bahn periodisch ablenken, ohne dabei die Nettorichtung zu verändern. Der wesentliche Unterschied zwischen Wiggler und Undulatoren besteht darin, daß bei letzteren Anordnung und Größe der Magnete so gewählt ist, daß die austretende Strahlung in Phase ist und interferieren kann, wodurch sehr intensitätsstarke Strahlungsmaxima entstehen. Das so erzeugte „weiße Licht“, wird dann über Monochromatoren, die den gewünschten Wellenlängenbereich auskoppeln, einzelnen Messplätzen (Beamlines) zugeführt.

Es können bis zu 160 Elektronenpakete mit einer Lebensdauer von 20-30 h in den Ring (Durchmesser 96 m) injiziert werden, so daß üblicherweise nur eine Injektion am Tag durchgeführt wird.

### **3.2.2 Beamline 4.1 am Synchrotron in Daresbury**

Die Experimente mit resonanter Photoemission (RESPES) erfolgten an der Beamline 4.1 in Daresbury. Die Abb. 3.6 zeigt einen schematischen Aufbau dieser Beamline. Der horizontale und der vertikale zylindrische Spiegel fokussieren den vom Synchrotron kommenden Photonenstrahl auf den Eingangsspalt des Gittermonochromators, der aus drei goldbeschichteten sphärischen Beugungsgittern aufgebaut ist. Diese können je nach gewünschter Photonenenergie durch horizontale Verschiebung gewechselt werden. Für Messungen bei 120 eV Photonenenergie wird das Gitter 2 (597 Linien/mm) verwendet, da es in diesem Energiebereich den höchsten Photonenstrom ermöglicht. Die erste Beugungsordnung der einfallenden Strahlung wird vom sphärischen Beugungsgitter auf den Ausgangsspalt fokussiert. Die Einstellung der Energie der Photonen, die den Monochromator verlassen, erfolgt durch Rotation des Gitters (Rowland-Kreis). Nach Verlassen des

Ausgangsspalt werden die Photonen durch einen elliptischen Spiegel auf die Probe in der UHV-Experimentierkammer fokussiert. Eine detaillierte Darstellung des Aufbaus und der Leistung der Beamline wird von Dhanak et al. gegeben /Dha 92/.

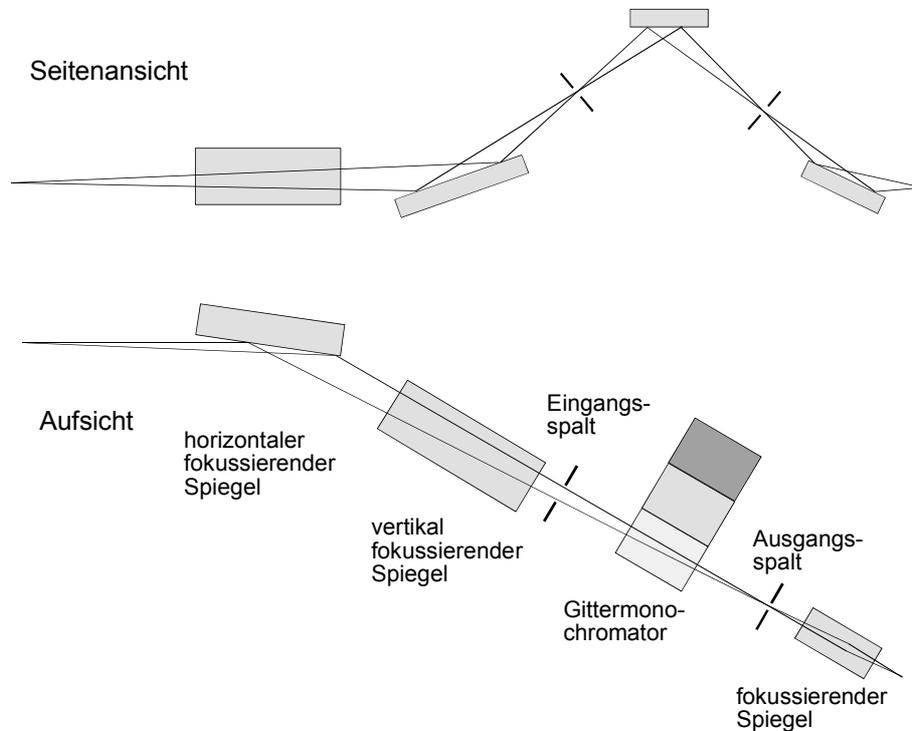


Abb. 3.6: Schematische Darstellung des Photonenstrahlengangs der Beamline 4.1, gezeigt wird die Seitenansicht und die Aufsicht.

Die bei der Bestrahlung der Probe ausgelösten Photoelektronen werden mit einem hemisphärischen Analysator (Scienta SES200) detektiert. In der Kammer befindet sich zusätzlich ein LEED/Auger-System, mit dem Probenpräparation überwacht wird. Für Experimente mit Gasangebot steht ein Quadrupolmassenspektrometer zur Detektion der Reinheit der Gase, die aus einem separat gepumpten Dosierrechen stammen, zur Verfügung. Die Probe selbst befindet sich dabei auf einem rotierbaren xyz-Manipulator, auf dem sie durch Elektronenstoßheizung geheizt werden kann. Die Kammer wird durch eine Kombination von verschiedenen Turbomolekularpumpen, einer Getterpumpe, einem N<sub>2</sub>-gekühlten Titansublimator sowie einer N<sub>2</sub>-gekühlten Kühlfalle gepumpt, man erreicht dabei einen Basisdruck von ungefähr  $1 \cdot 10^{-10}$  mbar.

### 3.3 Aufbauten in Liverpool

Die Abb. 3.7 zeigt den prinzipiellen Aufbau der UHV-Apparatur der Universität Liverpool, an der die IRAS-Experimente durchgeführt wurden, in Aufsicht. In der Hauptkammer befindet sich eine 4-Gitter-LEED-Optik, die zur Kontrolle der geometrischen Struktur verwendet wird. Mit einem Quadrupolmassenspektrometer wird die Reinheit der beim Adsorptionsexperiment angebotenen Gase analysiert.

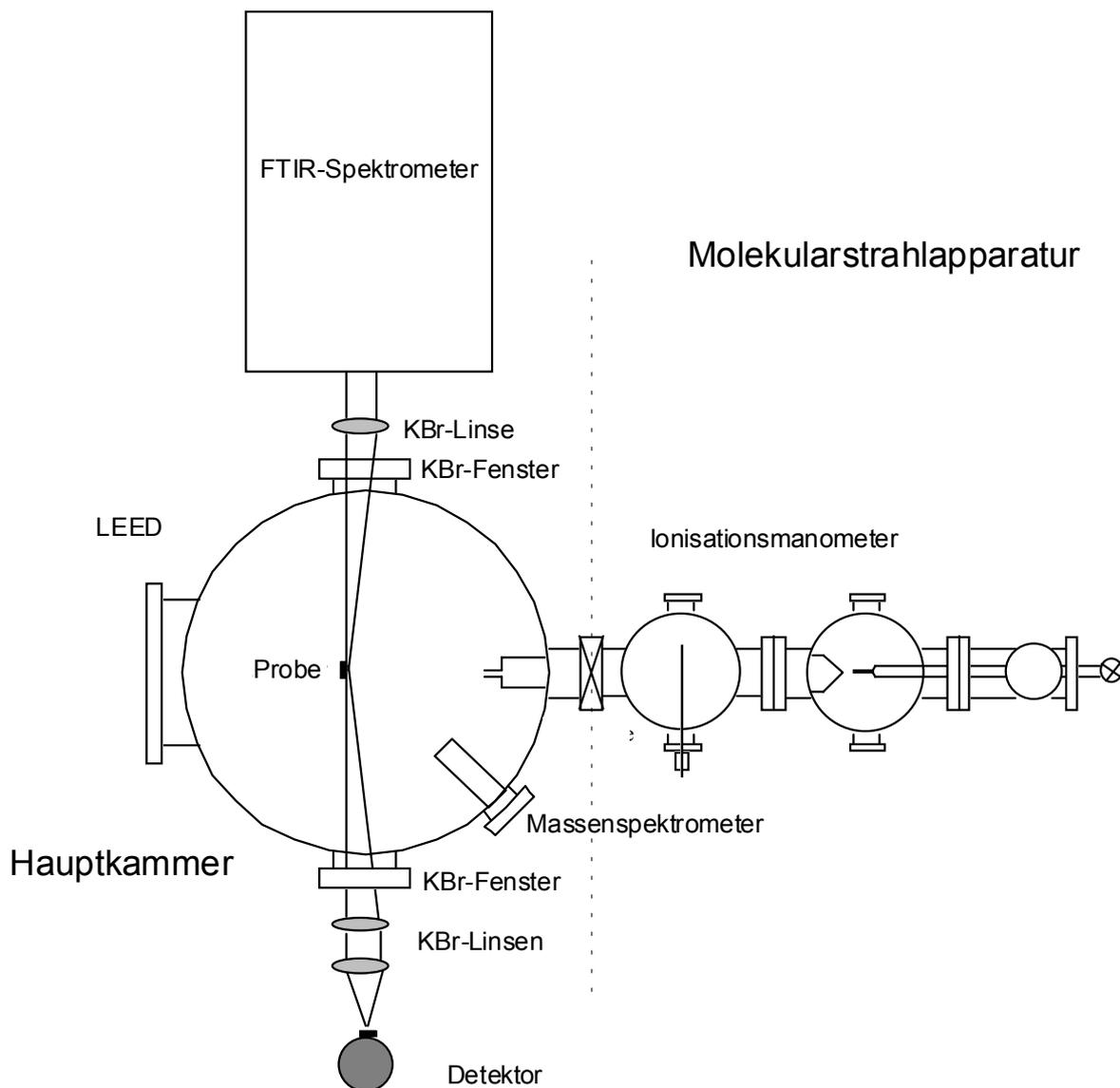


Abb. 3.7: Aufsicht auf die UHV-Kammer in der die IRAS Adsorptionsexperimente durchgeführt werden.

Zur Kontrolle des Drucks dienen verschiedene Ionisationsmanometer (Herpert-Alpert-Typ). Das ganze System wird von einer Kombination aus Turbomolekularpumpe und Titan-Sublimator gepumpt. Nach eintägigem Ausheizen (410 K) stellt sich ein Basisdruck von

$1 \cdot 10^{-10}$  mbar ein. Die Probe ist an einem drehbaren Kühlfinger ( $N_2$ ), der auf einem x-y-z-Manipulator (Vacuum Generators) aufgebaut ist, mit Tantalklammern befestigt und kann resistiv geheizt werden. Damit lassen sich Temperaturen bis 1100 K erreichen, die mit einem Thermoelement (N-Typ), das direkt an der Probe befestigt ist, gemessen werden. An die Hauptkammer ist eine Molekularstrahlapparatur angekoppelt, deren Ventilsystem in den IRAS-Experimenten als Gasdosiereinheit, die differentiell gepumpt werden kann, verwendet wird.

Die Infrarotstrahlung des externen FTIR-Spektrometers (Mattson Galaxy) wird über eine KBr-Linse durch ein differentiell gepumptes KBr-Fenster auf die Probe fokussiert; dabei beträgt der Pseudo-Brewsterwinkel ungefähr  $82^\circ$ . Der von der Probe reflektierte Strahl verläßt die Kammer über ein baugleiches KBr-Fenster und wird über ein KBr-Linsensystem auf den mit  $N_2$  gekühlten Halbleiterdetektor fokussiert.

Mit einem Detektor und einer Rechneinheit werden die Interferogramme aufgezeichnet. Das eigentliche Spektrum, in dem die Intensität über die Wellenzahl dargestellt wird, ist dann die vom Rechner berechnete Fouriertransformierte des Interferogramms.

Alle so aufgezeichneten Einzelspektren haben eine Auflösung von  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Um ein gutes Signal zu Rauschverhältnis zu erzielen, werden 256 Einzelspektren zu einem Spektrum addiert. Der Rechner errechnet daraus nach der in der Abb. 2.6 gezeigten Subtraktionsmethode die Absorption in Abhängigkeit von der Wellenzahl.

### **3.4 Präparation von epitaktischen ultradünnen $CeO_{2-x}$ -Schichten auf Pt(111)**

$CeO_2$  zeigt bei Raumtemperatur eine so geringe Leitfähigkeit ( $\sigma < 2 \cdot 10^{-8} \text{ 1}/(\Omega \cdot \text{cm})$ ) /Wan 80/, daß Elektronenspektroskopie an  $CeO_2$ -Einkristallen und -Pulverpreßlingen wegen starker Aufladung erschwert ist und insbesondere Valenzband-Photoelektronenspektroskopie nicht möglich ist. Daraus ergibt sich der Zwang zur Herstellung dünner Schichten auf Metallen: Die Präparation von  $CeO_2$ -Dünnschichten durch Oxidation metallischer Ce-Folie (nach deren Reinigung durch Ionensputtern im UHV) mit  $O_2$  hat den entscheidenden Nachteil, daß sich auf diese Weise ideale Stöchiometrie nicht erreichen läßt /Pla 78/. Die Raumtemperatur-Oxidation von Ce-Monolagen ( $\Theta = 0.8-10$ ) auf Pd(111) durch  $O_2$  führt bei geringer Gitteraufweitung (zur Kompensation der etwa 7%igen Gitterabweichung gegenüber der  $(3 \times 3)$ -Masche des Palladiums) zur Bildung defekter (111)-orientierter  $CeO_2$ -Schichten, die in Abhängigkeit nachfolgender Temperprozesse im UHV bei 573-973 K zu  $(1.4 \times 1.4)$ -,  $(2 \times 2)$ - und  $(4 \times 4)$ -LEED-Überstrukturen führen /Ale 94/.

Die Raumtemperatur-Oxidation von Ce-Submonolagen ( $\Theta = 0.7$ ) auf Pt(111) durch  $N_2O$  führt zur Bildung von  $\{0001\}$ -orientiertem  $Ce_2O_3$ , die Raumtemperatur-Oxidation durch  $O_2$  führt zu defekten  $\{111\}$ -orientierten  $CeO_2$ -Schichten, die beim nachfolgenden Tempern bei Temperaturen  $T \leq 1100$  K im UHV zu  $(2 \times 2)$  und  $(2 \times 2)R30^\circ$ -LEED-Strukturen führen /Har 95/. XPS zeigt dabei immer die Anwesenheit von  $Ce^{3+}$ -Ionen, d.h. nicht vollständige Oxidation an. In dieser Arbeit wurde jedoch nicht über die Herstellung defektfreier Oberflächen berichtet.

In Sauerstoffatmosphäre ( $p_{O_2} \approx 1 \cdot 10^{-5}$  mbar) verdampftes metallisches Cer bildet auf Ru(0001) und Ni(111) (Probentemperatur 600-700 K) geordnete  $CeO_2(111)$ -Schichten aus /Mul 99/. Die auf Ru(0001) präparierten Filme sind stabil bis zu  $T = 1000$  K, während die auf Ni(111) schon bei  $T = 600$  K reduziert werden.

Epitaktisches Wachstum von  $CeO_2(111)$  und  $Ce_2O_3(0001)$  wird auf dünnen Schichten ( $d = 500-1000$  Å) von V(110) auf  $\alpha-Al_2O_3(1\bar{1}02)$  gefunden, wobei folgende epitaktische Beziehungen bezüglich der nichtrekonstruierten V(110)-Oberfläche auftreten:  $CeO_2(111) \parallel V(110)$  mit  $[1\bar{1}0] \parallel [001]_V$  und  $Ce_2O_3(0001) \parallel V(110)$  mit  $[11\bar{2}0] \parallel [001]_V$ . Eine Unterscheidung zwischen beiden Ceroxiden auf der Basis von RHEED-Experimenten ist nicht möglich /Kie 94/.

### ***3.4.1 Epitaktische $CeO_{2-x}$ -Schichten durch Elektronenstrahlverdampfung von polykristallinem $CeO_2$***

Erste Experimente zur Herstellung von  $CeO_{2-x}/Pt(111)$ , an dem später Photoemissions- und IRAS-Messungen durchgeführt werden, sind am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Tübingen begonnen worden /Sci 98/. Der verwendete UHV-Rezipient ist mit verschiedenen Oberflächenuntersuchungsmethoden (LEED, XPS, UPS und ISS) ausgestattet. Für den Pt(111)-Einkristall (Durchmesser von 10 mm, Dicke von 1 mm) gibt der Hersteller (PI-KEM, GB) eine maximale Abweichung  $< 1^\circ$  von der (111)-Oberfläche an. Die Reinigung des Pt(111) im UHV erfolgt durch mehrmalige Zyklen aus Sputtern (2 KV,  $I_{Probe} = 0.25$   $\mu A$ ,  $t < 40$  min) und Heizen ( $T = 600$  K) in  $O_2$  ( $p_{O_2} = 6 \cdot 10^{-5}$  mbar). Nach anschließendem Tempern bei  $T = 1000$  K (20 min) zeigen solche Proben im LEED (Micro LEED, WA Technolgy, GB), die hexagonalen Beugungsreflexe der nichtrekonstruierten Pt(111)-Oberfläche (Abb. 3.8a). In XPS- und ISS-Spektren können danach keine Verunreinigungen mehr festgestellt werden /Sci 98/.

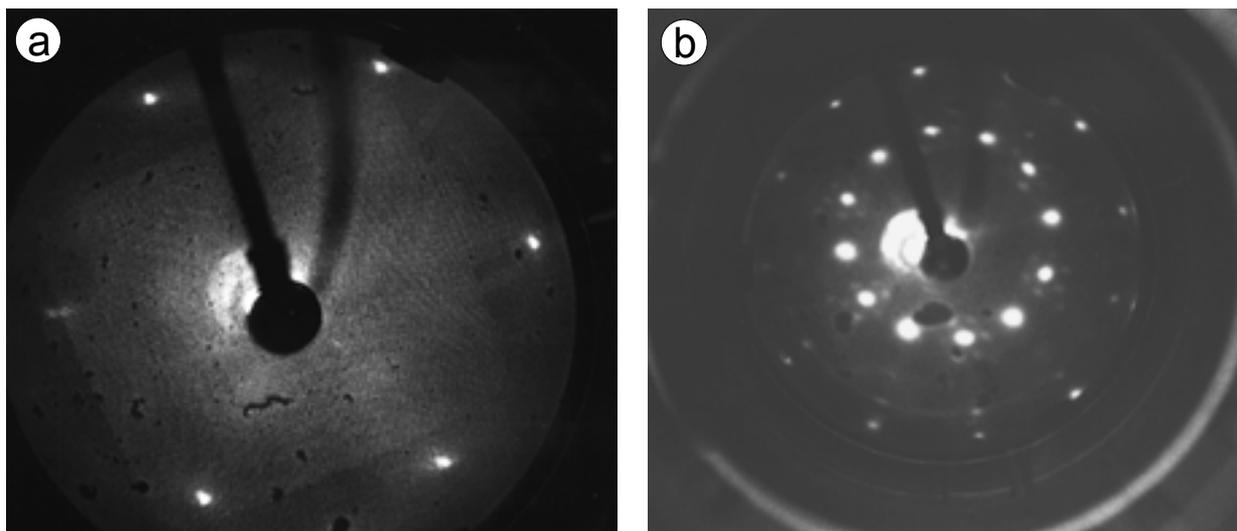


Abb. 3.8: a.) LEED-Aufnahme (Elektronen-Primärenergie 66 eV) der sauberen  $1 \times 1$  Pt(111)-Oberfläche; b.) LEED-Bild der  $(2 \times 2) + (2 \times 2)R30^\circ$  Pt<sub>5</sub>Ce-Legierung (69 eV)

Der so präparierte Pt(111)-Einkristall, wird durch Verdampfen von CeO<sub>2</sub> (99.95%) in einem wassergekühlten Elektronenstrahlverdampfer (ESV 2, Leybold) mit CeO<sub>2</sub> belegt. In anschließenden LEED-Untersuchungen der Probe findet man keine Beugungsreflexe; CeO<sub>2</sub> wächst unter diesen Bedingungen amorph auf dem Pt(111)-Einkristall auf. Dieser CeO<sub>2</sub>-Film bildet beim Heizen im Vakuum ( $T = 1000$  K) eine Pt<sub>5</sub>Ce-Oberflächenlegierung, die im LEED eine  $(2 \times 2) + (2 \times 2)R30^\circ$ -Überstruktur zeigt (Abb. 3.8b).

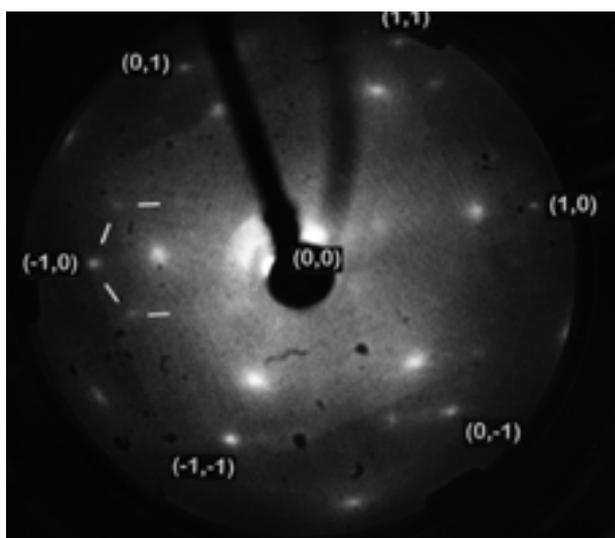


Abb. 3.9: LEED-Aufnahme der geordneten CeO<sub>2-x</sub>-Schicht ( $d = 6.3$  Å) auf Pt(111). Die Beugungsreflexe der ersten Ordnung im Bild gekennzeichnet.

Oxidation mit O<sub>2</sub> ( $6 \cdot 10^{-5}$  mbar) bei 1000 K führt zu einer geordneten Ce<sup>3+</sup>-haltigen CeO<sub>2</sub>-Schicht mit einer  $(1.4 \times 1.4)$ -Überstruktur auf Pt(111)  $1 \times 1$  (Abb. 3.9). Die Analyse der mit XPS bestimmten Ce3d-Rumpfniveaus ergibt eine Unterstöchiometrie von 0.21 /Sci 98/. Die

Schichtdicke dieser epitaktischen Filme kann über die Variation der CeO<sub>2</sub>-Aufdampfzeiten oder durch erneutes Aufdampfen auf einen vorhandenen Oxidfilm eingestellt werden.

Die Schichtdickenbestimmung erfolgt durch quantitative Auswertung der Abschwächung des Pt4f-Dubletts /Sci 98/. Der in dieser Arbeit spektroskopisch untersuchte CeO<sub>2-x</sub>-Film auf Pt(111) hat eine so bestimmte Schichtdicke von 6.3 Å.

### 3.4.2 Epitaktische CeO<sub>2-x</sub>-Filme durch thermische Verdampfung von metallischem Cer

Um die Wachstumsprozesse sowohl bei der Legierungsbildung als auch bei der Ausbildung des Oxides näher zu untersuchen, werden Proben mit deutlich geringeren Bedeckungsgraden (< 1 Monolage) in der hier aufgebauten LEED/STM-Apparatur hergestellt. Dazu wird eine zweite Präparationsmethode angewendet, die ebenfalls über eine geordnete Pt<sub>5</sub>Ce-Oberflächenlegierung durch Oxidation CeO<sub>2</sub>/Pt(111) liefert. Die Präparation beginnt mit der Herstellung der reinen Pt(111)-Oberfläche eines Einkristalls (PI-KEM, GB, Abmessungen 5·5·1 mm) durch Sputtern/Heizen. Der Temperprozess wird bei 1300 K durchgeführt. Die Reinheit der Oberfläche wird unter STM und LEED-Kontrolle überwacht (s. Kap 4.1.1). Aus einer Knudsenzelle wird dann Cer aufgedampft; dabei bilden sich dreidimensionale Cercluster (Kap. 4.1.2).

Der Bedeckungsgrad  $\theta$  kann als das Verhältnis der Zahl adsorbierter Fremdatome zur Zahl der Substratome definiert werden /Hen 91/. Für ihn gilt im Falle von Cerclustern auf einem Pt(111) Substrat:

$$\theta = \frac{(V_{Gesamt}^{Cluster} / 137 \text{ \AA}^3) \cdot 4}{A_{Pt} / 6,65 \text{ \AA}^2} \quad (3.1)$$

mit  $V_{Gesamt}^{Cluster}$ , dem Gesamtvolumen aller Cluster auf der Pt(111)-Oberfläche  $A_{Pt}$  ( $6.65 \text{ \AA}^2$  ist die Fläche der Oberflächeneinheit, die ein Atom enthält), dem Einheitszellenvolumen von  $137 \text{ \AA}^3$  des Cers (4 Atome pro Einheitszelle). Die Clustervolumen werden näherungsweise durch einen Zylinder approximiert (Höhe: maximale Höhe des Clusters; Grundfläche: Clustergrundfläche), sie lassen sich dann einfach aus den gemessenen Daten bestimmen.

Beim Heizen des mit Ce im Submonolagenbereich bedeckten Pt(111)-Kristalls auf 1000 K bildet sich auch die Pt<sub>5</sub>Ce-Legierung aus, die im LEED eine (2×2)+ (2×2)R30°-Überstruktur zeigt; zusätzlich findet man Reflexe einer (5.2×5.2)-Überstruktur (Kap. 4.1.3).

Die Oxidation mit O<sub>2</sub> ( $6 \cdot 10^{-5}$  mbar) bei 1000 K des Pt<sub>5</sub>Ce führt zur Ausbildung des Oxids; dies läßt sich im LEED durch die (1.4 × 1.4)-Überstruktur nachweisen. Für Oxidfilme, die aus sehr kleinen Ce-Bedeckungsgraden (<0.1) gebildet werden, findet man im LEED ausschließlich Pt(111)-Reflexe.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Rastertunnelmikroskopische Untersuchungen am Pt(111)/CeO<sub>2-x</sub>

#### 4.1.1 Pt(111)-Oberflächen

Nach Präparation zeigt die Pt(111)-Einkristallprobe im STM eine atomar glatte und saubere Oberfläche mit Terrassengrößen von mehreren 100 Å, wenn der Totaldruck im UHV-Rezipienten niedrig ist ( $p_{tot} \leq 1 \cdot 10^{-10}$  mbar) und schnell von der Präparationskammer in die STM-Kammer transferiert wird (Abb. 4.1).

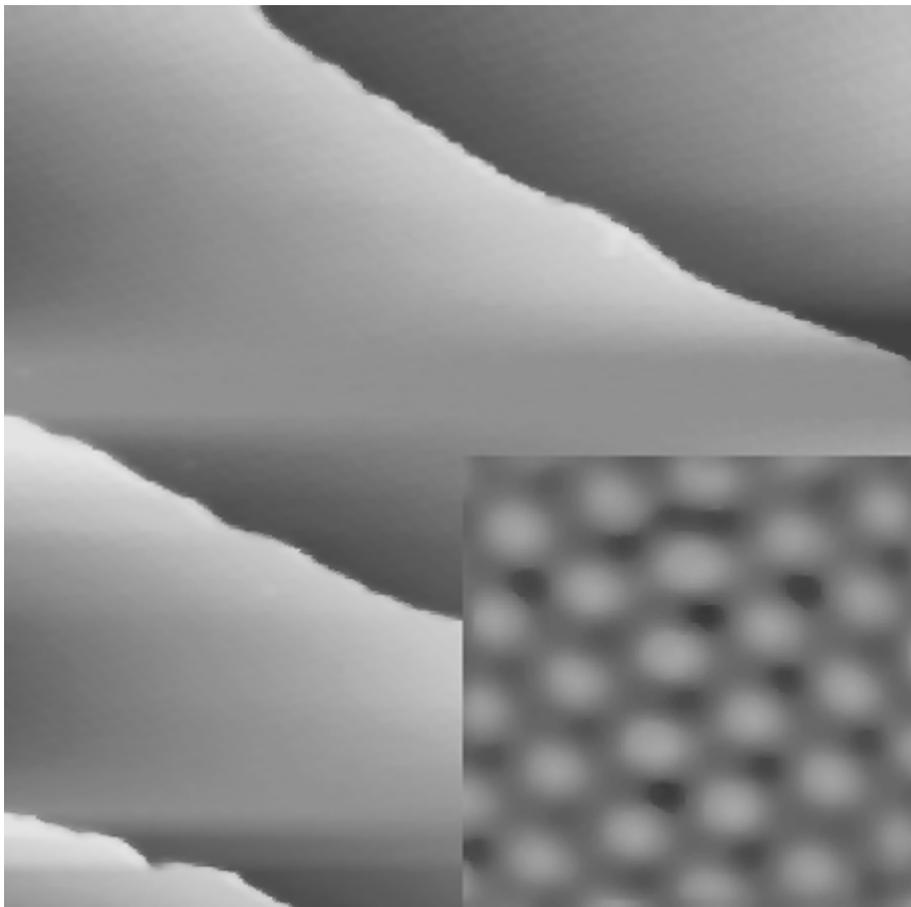
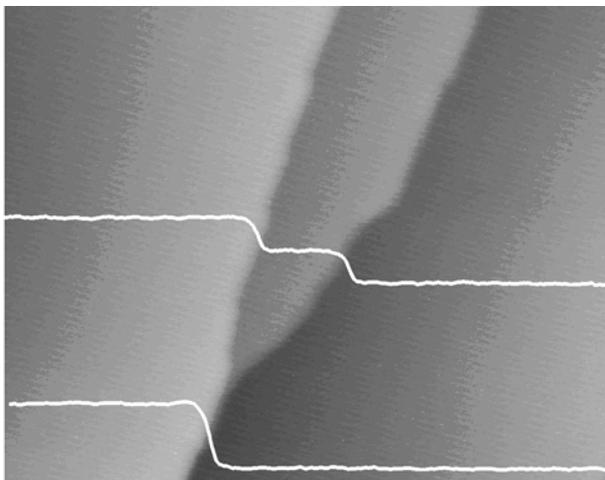


Abb. 4.1: STM-Abbildung ( $V_{BIAS} = -0.61$  V,  $I = 3.31$  nA) einer  $610 \times 610$  Å<sup>2</sup> großen sauberen Pt(111)-Oberfläche. Der Ausschnitt unten rechts,  $12.8 \times 12.8$  Å<sup>2</sup>, ( $V_{BIAS} = -0.187$  V,  $I = 0.109$  nA) zeigt atomare Auflösung.

Der interatomare Abstand beträgt 2.8 Å, in Übereinstimmung mit dem Wert von 2.77 Å aus [Wyc 64b]. Der Abstand entspricht einer nicht relaxierten Oberfläche des Pt-*fcc*-Gitters (Gitterkonstante  $d = 3.92$  Å,  $a = d/\sqrt{2}$ ). Die Terrassen sind durch monoatomare Stufen mit einer Höhe von 2.26 Å getrennt. Deren Kanten laufen bevorzugt in Richtung dichtester

Atomreihen, d.h. parallel zur  $\langle 110 \rangle$ -Richtung. Zusätzlich werden nach dem Tempern bei 1300 K oft Bereiche auf der Oberfläche gefunden, in denen Zweifachstufen dominieren. Dieses Phänomen führen Grütter et al. /Gru94/ auf ein zu schnelles Abkühlen und den damit verbundenen Stress auf den Pt(111)-Einkristall zurück. Platin zeigt hohe Haftkoeffizienten für Restgasmoleküle. Da bei der Präparation des Pt-Einkristalls Temperaturen von bis zu 1300 K auftreten, und der Druck in der PK dabei über einen längeren Zeitraum (1h) im Bereich von  $10^{-9}$  mbar bleibt, muß ein Kompromiß zwischen Abkühlzeit und Adsorbatbelegung aus dem Restgas eingegangen werden.

LEED-Aufnahmen solcher Proben zeigen helle, scharfe,  $(1 \times 1)$ -Reflexe ohne diffusen Untergrund. Durch Bestimmung der Anzahl der Punktdefekte und Adsorbate aus STM-Abbildungen von Terrassen läßt sich deren Konzentration auf ungefähr 0.2% abschätzen. Eine niedrige Konzentration ist für die nachfolgenden Aufdampfexperimente von Ce nicht wichtig. Aus Untersuchungen des Wachstums von Cr auf Pt(111) ist bekannt, daß Defekte, wie Stufenkanten und Punktdefekte auf den Pt(111)-Terrassen, als Nukleationszentren /Zha97/ wirken und eine Erhöhung der Punktdefektkonzentration (z.B. durch Sputtern) zu einer deutlichen Abnahme der Diffusionslängen von aufgedampften Metallatomen führt.



*Abb. 4.2: STM-Bild ( $V_{BIAS} = -0.82$  V,  $I = 0.58$  nA) einer  $216 \times 185 \text{ \AA}^2$  Pt(111)-Oberfläche, zusätzlich dargestellt sind die Linescans über zwei Einfachstufen und eine Doppelstufe des Pt(111)-Einkristalls.*

In seltenen Fällen werden auf der Pt(111)-Oberfläche "pinning centers" gefunden; dort laufen zwei monoatomare Stufen zu einer Zweifachstufe zusammen (siehe Abb. 4.2).

An Pt(111)-Proben, die nach erfolgter Präparation für mehrere Stunden im UHV bleiben, werden die Stufenkanten langsam mit Adsorbaten dekoriert; diese können jedoch leicht durch Heizen wieder entfernt werden.

#### 4.1.2 Cer-belegte Pt(111)-Oberflächen

Die Raumtemperatur-Belegung der Pt(111)-Oberfläche mit reinem Cer führt zur Ausbildung isotrop verteilter Cer-Cluster. Man findet keine bevorzugte Aggregation an Stufenkanten (Abb. 4.3). Die dreidimensionale Darstellung zeigt große flache Pt-Terrassen, die hier zum größten Teil durch Zweifach-Stufen getrennt sind.

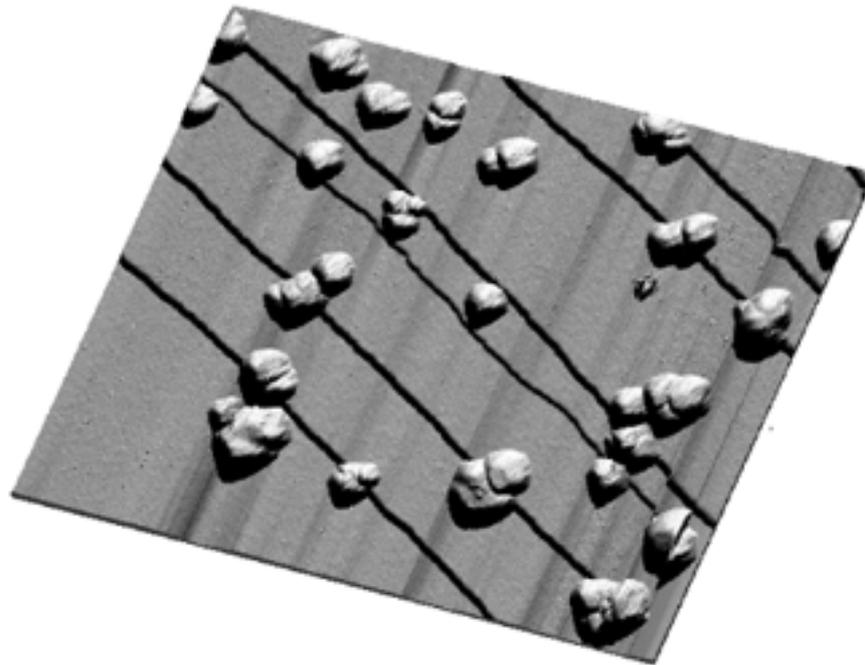


Abb. 4.3: 3D-Plot eines STM-Bildes ( $V_{BIAS} = -0.87 \text{ V}$ ,  $I = 0.61 \text{ nA}$ ) einer  $700 \times 700 \text{ \AA}^2$  großen Pt(111)-Oberfläche nach Raumtemperaturbelegung mit Cer.

Die Cer-Cluster benetzen die Pt-Oberfläche nur unvollständig, und haben eine abgeflachte tropfenförmige Gestalt mit einem mittleren Randwinkel  $\vartheta$  von  $37 \pm 4^\circ$ . Quantitative Auswertung ergibt für ihre laterale Ausdehnung einen mittleren Radius von  $60 \text{ \AA}$  und eine mittlere Höhe von  $15 \text{ \AA}$  bei geringer Variation. Nimmt man an, daß die Cer-Cluster bei Raumtemperatur die *fcc*-Volumenstruktur von  $\gamma$ -Ce mit einer Gitterkonstanten von  $5.16 \text{ \AA}$  ausbilden /Pre93/, ist das Volumen der Einheitszelle  $137 \text{ \AA}^3$ ; sie enthält vier Atome. Daraus bestimmt man einen Bedeckungsgrad  $\theta$  von ungefähr 0.3. Atomar aufgelöste STM-Bilder dieser Cluster und dem dazwischenliegenden Substrat konnten nicht erzielt werden.

Baddeley et al. berichtete in einer früheren LEED, TDS, AES und STM-Studie über Untersuchungen zum Wachstum von Ce auf Pt(111) /Bad 97/. Sie fanden eine lineare Abhängigkeit der Ce- und Pt-Augerelektronenintensitäten von der Aufdampfzeit. Daraus wurde gefolgert, daß die erste Monolage Cer als geschlossene Lage aufwächst und alle

weiteren als 3D-Inseln (Stranski-Krastanov-Wachstum). Aus der inelastischen Dämpfung der der Pt-Augerelektronen bei 64eV berechnen sie die Packungsdichte der ersten Ce-Monolage zu  $7.2 \times 10^{18}$  Atome  $\text{m}^{-2}$ ; diese ist kleiner als der für metallisches Cer beobachtete Wert ( $8.9 \times 10^{18}$  Atome  $\text{m}^{-2}$ ). In davon unabhängigen STM/LEED-Untersuchungen finden sie bei Ce-Bedeckungen im Submonolagenbereich dichtest gepackte Cer-Inseln mit statistisch gleichverteilter Orientierung bezüglich des Pt(111)-Substrates. Der Abstand der Ce-Atome, ist ungefähr 40% ( $3.88 \text{ \AA}$ ) größer als der Pt-Pt Abstand im Substrat. LEED und STM-Daten werden allerdings in dieser Veröffentlichung nicht präsentiert.

Aus dem in Abb. 4.3. gezeigten STM-Bild läßt sich ein derartiger Wachstumsprozeß nicht ableiten. Aus einem thermodynamischen Kontinuumsmodell von E. Bauer /Bau58/ läßt sich anhand der freien Grenzflächenenergien der Wachstumsmodus eines Elementes auf einem Substrat für Submonolagenwachstum abschätzen. Venachlässigt man kinetische Effekte, so läßt sich die Grenzflächenenergie,  $\gamma_{Grenz}$  zwischen den Cer-Clustern und dem Pt(111)-Substrat bei Kenntnis der freien Oberflächenenergien der reinen Substanzen und des Randwinkels mit Hilfe der Young'schen Gleichung  $\gamma_{Pt(111)} - \gamma_{Grenz} = \gamma_{Ce} \cos \vartheta$  bestimmen. Für flüssiges Cer bei  $T=1083 \text{ K}$  (Schmelzpunkt  $1071 \text{ K}$ ) wird ein Wert von  $\gamma_{Ce} = 0.74 \text{ J/m}^2$  berichtet /Gme74/. Platin besitzt eine sehr hohe Oberflächenenergie von  $\gamma_{Pt(111)} = 2.35 \text{ J/m}^2$  /Skr92/, die ein Aufspreizen begünstigen sollte. Bei einem Randwinkel  $\vartheta$  von  $37^\circ$  ergibt sich somit eine Grenzflächenenergie  $\gamma_{Grenz} = 1.76 \text{ J/m}^2$ . Dieses Ergebnis entspricht dem Bauer-Kriterium  $\gamma_{Ce} + \gamma_{Grenz} - \gamma_{Pt(111)} = 0.15 \text{ J/m}^2 > 0$  für dreidimensionales Inselwachstum (Volmer-Weber-Wachstum). Allerdings gilt diese Abschätzung streng genommen nur im thermodynamischen Gleichgewicht.

In STM-Experimenten an Ag auf Pt(111), das im Stranski-Krastanov-Modus aufwächst, wird Ostwald-Reifung der zweidimensionalen Inseln schon für  $T > 100 \text{ K}$  beobachtet /Bru94/. Aus diesem Grunde ist es wahrscheinlich, daß schon während des Aufdampfens und Probentransfers bei  $300 \text{ K}$  die ursprünglich gebildeten Ce-Keime deutlich gewachsen sind, bevor die Probe mit dem STM abgebildet wird.

Der 3D-Plott in Abb. 4.3 zeigt an einigen Clustern eine deutliche "Einkerbung", offensichtlich bilden die Cluster nicht sofort eine kompakte Form. Man kann annehmen, daß die Oberflächendiffusion der Cluster bei  $300 \text{ K}$  nicht ausreichend ist, um vollständige Koaleszenz der Cer-Cluster im Zeitraum des Experiments zu ermöglichen.

### 4.1.3 Geordnete $Pt_5Ce$ -Legierungen

Werden Ce-bedeckte ( $\theta < 1$ ) Pt(111)-Einkristalle 10 min bei 1000 K getempert, bildet sich eine intermetallische Verbindung zwischen Ce und Pt. Die Abb. 4.4 zeigt eine STM-Aufnahme dieser zweidimensionalen Schicht.

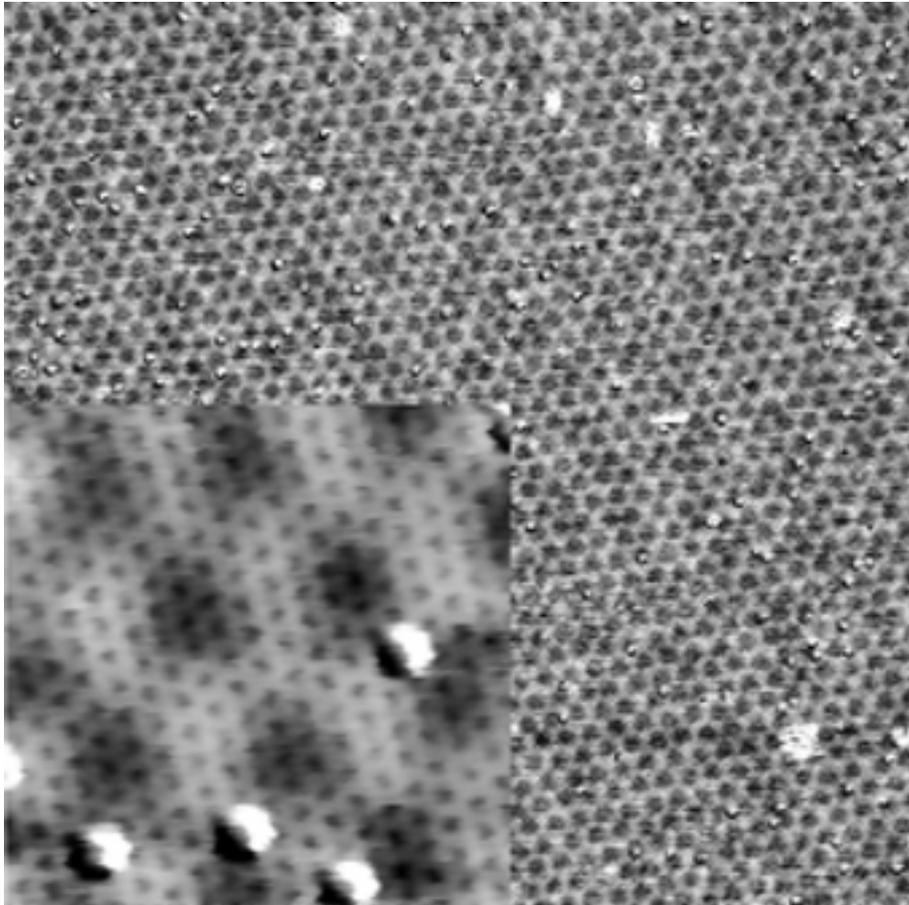
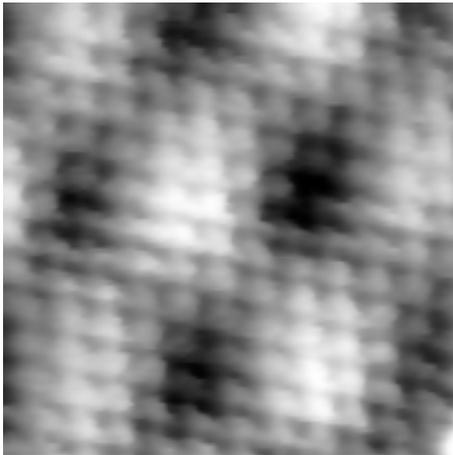


Abb. 4.4: STM-Abbildung der  $Pt_5Ce$ -Oberflächenlegierung, ( $V_{BIAS} = -0.08$  V,  $I = 1.37$  nA;  $534 \times 534$  Å<sup>2</sup>), Der eingefügte Ausschnitt zeigt atomare Auflösung ( $V_{BIAS} = -0.08$  V,  $I = 0.67$  nA;  $42 \times 42$  Å<sup>2</sup>).

Man findet einen interatomaren Abstand der dunklen Punkte von 2.7 Å mit einer Korrugation von 0.1 Å; diese erscheinen gelegentlich in nachfolgend bestimmten Bildern als Erhebungen (vergleiche Abb. 4.5). Diese Erscheinung lässt sich so erklären: Beim Scan-Vorgang kommt es zur Ad- bzw. Desorption des "tunnelnden" Atoms an bzw. von der STM-Spitze. Dabei ändert sich die elektronische Zustandsdichte der Spitze am Fermi-niveau und dies bewirkt die Kontrastumkehr. Die in Abb. 4.4 gezeigte Moiré-Struktur hat einen langreichweitigen Abstand von 13.7 Å mit einer Korrugation von 0.3 Å. Zusätzlich findet man an anderen Stellen der Oberfläche ähnliche Strukturen, deren Moiré-Struktur eine Periodizität von 14,8 Å hat.



*Abb 4.5: Gezeigt wird die im Text beschriebene Kontrastumkehr. ( $V_{BIAS} = -0.063$  V,  $I = 0.57$  nA;  $42 \times 42 \text{ \AA}^2$ )*

Für das System Pt/Ce sind vier verschiedene Verbindungen unterschiedlicher Stöchiometrie bekannt ( $\text{PtCe}$ ,  $\text{Pt}_2\text{Ce}$ ,  $\text{Pt}_3\text{Ce}$  und  $\text{Pt}_5\text{Ce}$ ). Aufgrund der hexagonalen Symmetrie der LEED-Reflexe ist nur die  $\text{Pt}_5\text{Ce}$ -Legierung konsistent mit den hier und in einer früheren kombinierten Untersuchung /Bad 97/ mit LEED, STM, TDS und AES.

Die  $\text{Pt}_5\text{Ce}$ -Legierung ( $a = 5.3685 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.3830 \text{ \AA}$ ) kristallisiert in der hexagonalen  $\text{CaCu}_5$ -Struktur (Abb 4.6), die eine schichtenweise Packung von einer  $\text{Pt}_2\text{Ce}$ -Schicht und zwei Kagoménetzen zeigt (Schichtenfolge ABAB...). Diese Kagoménetze sind dabei aus einer hexagonal dichtest gepackten Pt-Schicht, in der ein Viertel der Plätze in regelmäßiger Anordnung nicht besetzt ist, aufgebaut. Der interatomare Abstand beträgt  $2.685 \text{ \AA}$ . Die Ce-Atome der  $\text{Pt}_2\text{Ce}$ -Schicht sitzen dabei genau zwischen zwei Löchern des oberen und unteren Kagoménetzes entlang der  $\langle 0001 \rangle$ -Richtung, mit einem Abstand von  $5.369 \text{ \AA}$ , in  $\langle \bar{1}000 \rangle$ -Richtung.

Baddeley et al. berichten von fünf unterschiedlichen Oberflächenstrukturen /Bad97/, die alle zur Struktur  $\text{Pt}_5\text{Ce}$  gehören. Nach Tempern einer Ce-Pt(111)-Oberfläche ( $\theta = 0.5$ ) auf  $1000 \text{ K}$  wird nur eine Struktur (genannt Struktur A) beobachtet. Sie hat einen interatomaren Abstand von  $2.53 \pm 0.08 \text{ \AA}$  und eine Moiré-Periodizität von  $14.9 \pm 0.4 \text{ \AA}$ . Sie zeigt im LEED Reflexe von  $(5.6 \times 5.6)R30^\circ$ ,  $(2 \times 2)$ ,  $(2 \times 2)R30^\circ$  bezüglich des Pt-Substrates. Die Struktur A wird von ihnen als  $5.5\%$  kontrahiertes Pt-Kagoménetz bezeichnet. Pt(111)-Proben, die mit größeren Ce-Bedeckungen ( $> 1 \text{ ML}$ ) belegt werden, zeigen verschiedene Oberflächenmodifikationen von  $\text{Pt}_5\text{Ce}$ , diese unterscheiden sich in der Terminierung, Gitter-Kontraktion und ihrer Orientierung zum Pt(111)-Substrat. Der interatomare Abstand liegt bei all diesen Typen ungefähr bei dem doppelten Pt-Pt-Abstand. Dabei variieren die Abstände der Moiré-Periodizität zwischen  $26.9 \pm 0.8 \text{ \AA}$  und ungefähr  $100 \text{ \AA}$ . Aus dem interatomaren Abstand von  $2.7 \text{ \AA}$  (Abb 4.4) läßt sich schließen, daß es sich hierbei nur um Struktur A handeln kann.

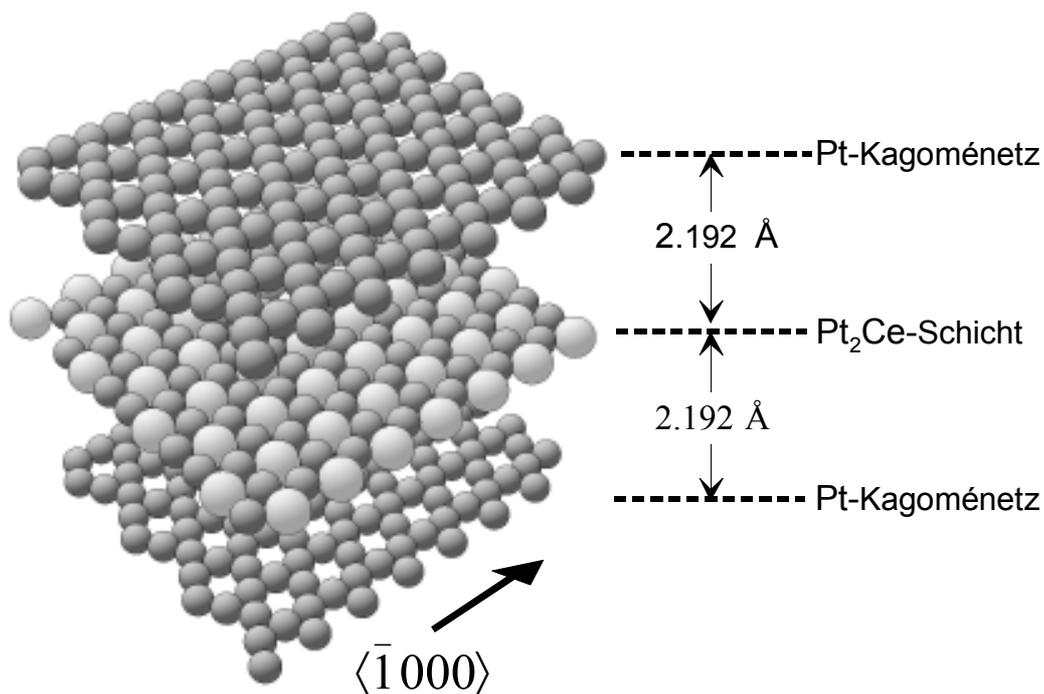


Abb. 4.6: Volumenkristallstruktur der Pt<sub>5</sub>Ce-Legierung, dieses Bild ist mit dem Programm Latuse erstellt worden.

Sowohl in den von Baddeley et al. präsentierten Daten, als auch in den Abb. 4.4 und Abb. 4.5, die alle das um 30° rotierte Pt-Kagoménetz zeigen, findet man keine Periodizität der hexagonalen Überstruktur der unbesetzten Platinplätze von 5.369 Å. Die gemessenen Korugationen entlang der  $\langle 110 \rangle$  variieren für zwei nebeneinanderliegende, parallele Reihen nicht, d.h., daß die Lücken in dem Kagoménetz nicht abgebildet werden. In einer theoretischen Abhandlung von Tersoff und Hamann /Wie 94/ wird die Intensität des Tunnelstromes proportional zur Elektronendichte am Fermieniveau  $E_F$  angegeben. Somit ist es wahrscheinlich, daß elektronische Zustände der unter den Pt-Lücken liegenden Ce-Atome einen Beitrag zur lokalen Dichteverteilung der Oberfläche an den Lückenpositionen liefern.

Im folgenden sollen beide Moiré-Strukturen (13.7 Å, (4.9×4.9)R30° und 14.8 Å, (5.6×5.6)R30°), die inkommensurat bezüglich der Pt(111)-Oberfläche sind, geometrisch näher diskutiert werden. Seien  $\mathbf{a}_1$  und  $\mathbf{a}_2$  die Basisvektoren des hexagonalen Oberflächengitters des Pt(111)-Substrates und  $[[n,m]]$  sei ein beliebiger Gitterpunkt, dann folgt für den Abstand  $d_i$  eines beliebigen Gitterpunktes entlang des Gittervektors  $[n,m]$  zum Ursprung  $[[0,0]]$  folgende Beziehung:  $d_i = i \cdot a \cdot \sqrt{n^2 + nm + m^2}$ , wobei  $a$  die Länge der Basisvektoren  $\|\mathbf{a}_1\| = \|\mathbf{a}_2\|$  darstellt, und  $i$  eine ganze Zahl ist. Ohne Beschränkung der Allgemeinheit sei

$n > m$  und  $m \geq 0$ , dann ist der Winkel zwischen den Vektoren  $[n,m]$  und  $\mathbf{a}_1 = [1,0]$  durch die

$$\text{Formel: } \varphi_{(n,m)} = \arctan \frac{\frac{m}{2} \sqrt{3}}{n + \frac{m}{2}} \quad (4.1)$$

gegeben. Für den Gitterpunkt  $[[1,1]]$  ergibt sich  $d_i = i \cdot a \cdot \sqrt{3}$  und  $\varphi_{(1,1)} = 30^\circ$ .

Entsprechend läßt sich das Kagoménetz durch eine inkommensurate, hexagonale, dichtest gepackte  $\{111\}$  Überstruktur mit Basisvektoren  $\mathbf{b}_1$  und  $\mathbf{b}_2$  ( $\|\mathbf{b}_1\| = \|\mathbf{b}_2\| = b = 2.685 \text{ \AA}$ ) beschreiben. Analog ergibt sich  $d_j = j \cdot b \cdot \sqrt{s^2 + st + t^2}$  als Abstand zu  $[[0,0]]$  für Gitterpunkte, die auf dem Vektor  $[s,t]$  liegen.

Man findet für die  $(2 \times 2)$ -Überstruktur der unbesetzten Pt-Plätze im Kagoménetz große Oberflächeneinheitenzellen auf dem Pt(111)-Substrat. Exemplarisch werden nun zwei gefundene Koinzidenzen beschrieben. Im einzelnen findet man Koinzidenz zwischen  $[s,t] = [3,3]$  mit einem Abstand  $d_j = j \cdot b \cdot \sqrt{27} = j \cdot 13.9517 \text{ \AA}$  und einem Winkel  $\varphi_{(s=3,t=3)} = 30^\circ$  zwischen  $[0,1]$  und  $[3,3]$  für die Überstruktur, und dem Substratgittervektor  $[5,0]$  ( $d_i = i \cdot a \cdot \sqrt{25} = i \cdot 13,87 \text{ \AA}$ ,  $\varphi_{(n=5,m=0)} = 0^\circ$ ), wenn man eine Kontraktion der Überstruktur um den Faktor 0.994 annimmt (Abb. 4.7a), von dieser Oberflächenrekonstruktion wurde in der Literatur bisher noch nicht berichtet.

Für die in Abb 4.7b beschriebene Koinzidenz ergibt sich,  $[s,t] = [5,1]$ ,  $d_j = j \cdot b \cdot \sqrt{31} = j \cdot 14.9494 \text{ \AA}$ ,  $\varphi_{(s=5,t=1)} = 8,95^\circ$  und  $[n,m] = [3,3]$  ( $\varphi_{(n=3,m=3)} = 30^\circ$ ) bei einer Kontraktion um den Faktor 0.964 oder für  $[n,m] = [4,2]$  ( $d_i = i \cdot a \cdot \sqrt{28} = i \cdot 14,6786 \text{ \AA}$ ,  $\varphi_{(n=4,m=2)} = 19.1^\circ$ ) bei einer Kontraktion der Überstruktur von 0.982, die etwas geringer ausfällt als für  $[3,3]$ . Offensichtlich existieren verschiedene koinzidente Oberflächenrekonstruktionen, die sogar auf einer Terrasse gefunden werden können.

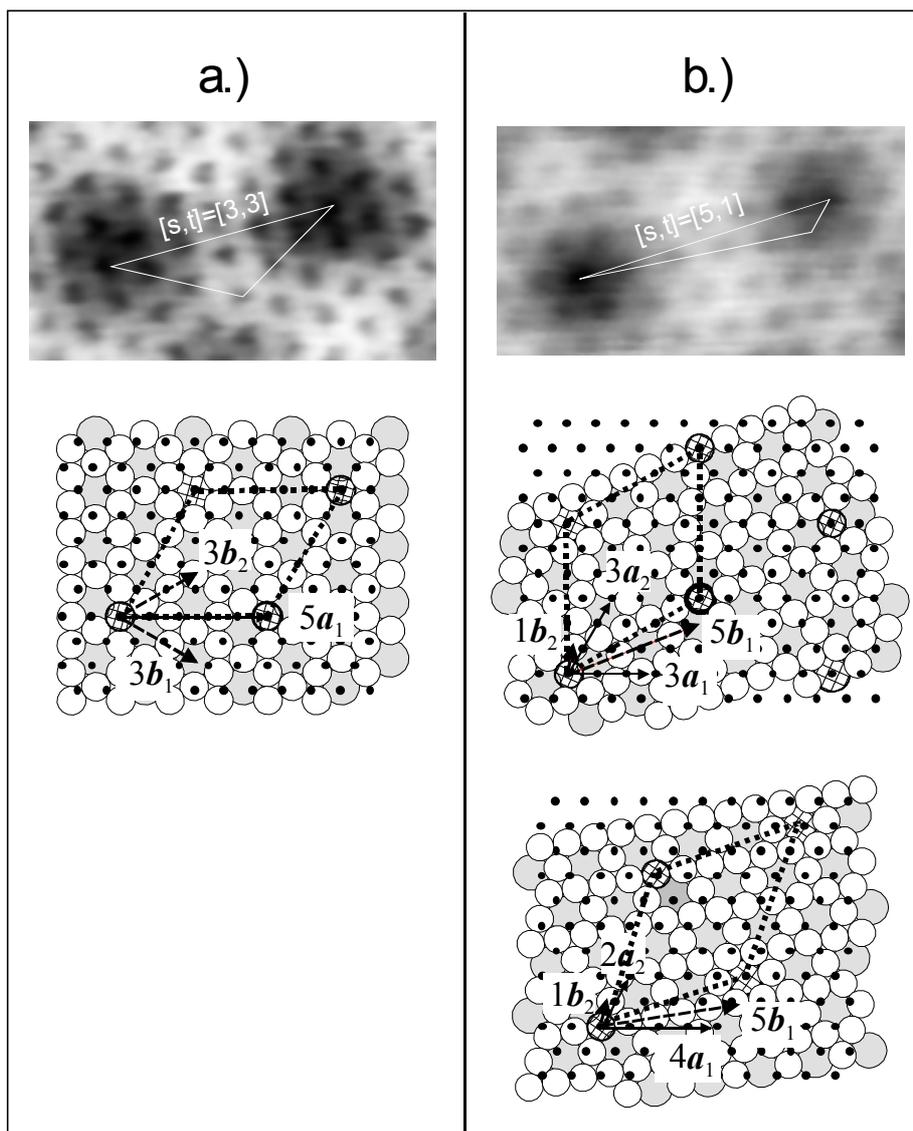


Abb. 4.7: Dargestellt werden zwei Modelle einer  $Pt_5Ce(0001)$ -Domäne auf  $Pt(111)$ , die schwarzen Punkte stellen die Atome des  $Pt$ -Substrates dar. Die weißen Kreise sind die  $Pt$ -Atome in der obersten Lage des  $Pt$ -Kagoménetzes. Die grau markierten Kreise repräsentieren  $Ce$ -Atome der darunterliegenden  $Pt_2Ce$ -Schicht. Gitterpunkte, die Koinzidenz zeigen, sind schraffiert dargestellt. Die zu den Modellen gehörenden STM-Bilder werden darüber gezeigt.

a.) Koinzidenzpunkte der Überstruktur ( $[3,3]$ ):  $[[0,0]]$ ,  $[[3,3]]$ ,  $[[0,9]]$  und  $[[3,6]]$ ; die entsprechenden des Substrats lauten:  $[[0,0]]$ ,  $[[5,0]]$ ,  $[[0,5]]$  und  $[[5,5]]$ . Sie sind in Bezug auf das  $Pt$ -Gitter in Richtung  $[1,1]$ ,  $[0,1]$  und  $[1,0]$  orientiert. Die Einheitszelle der Überstruktur ist gestrichelt gezeichnet

b.) Koinzidenzpunkte der Überstruktur ( $[5,1]$ ):  $[[0,0]]$ ,  $[[5,1]]$ ,  $[[7,4]]$  und  $[[6,-1]]$ ; die entsprechenden des Substrats lauten:  $[[0,0]]$ ,  $[[3,3]]$ ,  $[[0,9]]$  und  $[[3,6]]$ . Sie sind in Bezug auf das  $Pt$ -Gitter in Richtung  $[0,1]$ ,  $[1,1]$  und  $[-1,1]$  orientiert.

Koinzidenzpunkte der Überstruktur ( $[5,1]$ ):  $[[0,0]]$ ,  $[[5,1]]$ ,  $[[7,5]]$  und  $[[6,0]]$ ; die entsprechenden des Substrats lauten:  $[[0,0]]$ ,  $[[4,2]]$ ,  $[[3,8]]$  und  $[[3,6]]$ .

#### 4.1.4 Zweidimensionale Pt/Ce-Inseln an Stufenkanten

Heizt man die mit Cer bedeckten Platin (111)-Proben für wenige Minuten auf 1000 K, so bildet sich eine Pt<sub>5</sub>Ce-Legierung /Bad97/. Um Zwischenschritte dieser Legierungsbildung zu untersuchen, wird eine mit Cerclustern bedeckte Pt(111)-Oberfläche (vergleichbar wie in Abb. 4.3) mit einem Bedeckungsgrad  $\theta \approx 0.1$  auf  $T = 900$  K 15 min geheizt. Die Temperatur von 900 K wird gewählt, da sie knapp über dem Schmelzpunkt von 880 K des Pt-Ce-Eutektikums auf der cerreichen Seite im Phasendiagramms liegt /Lan92/.

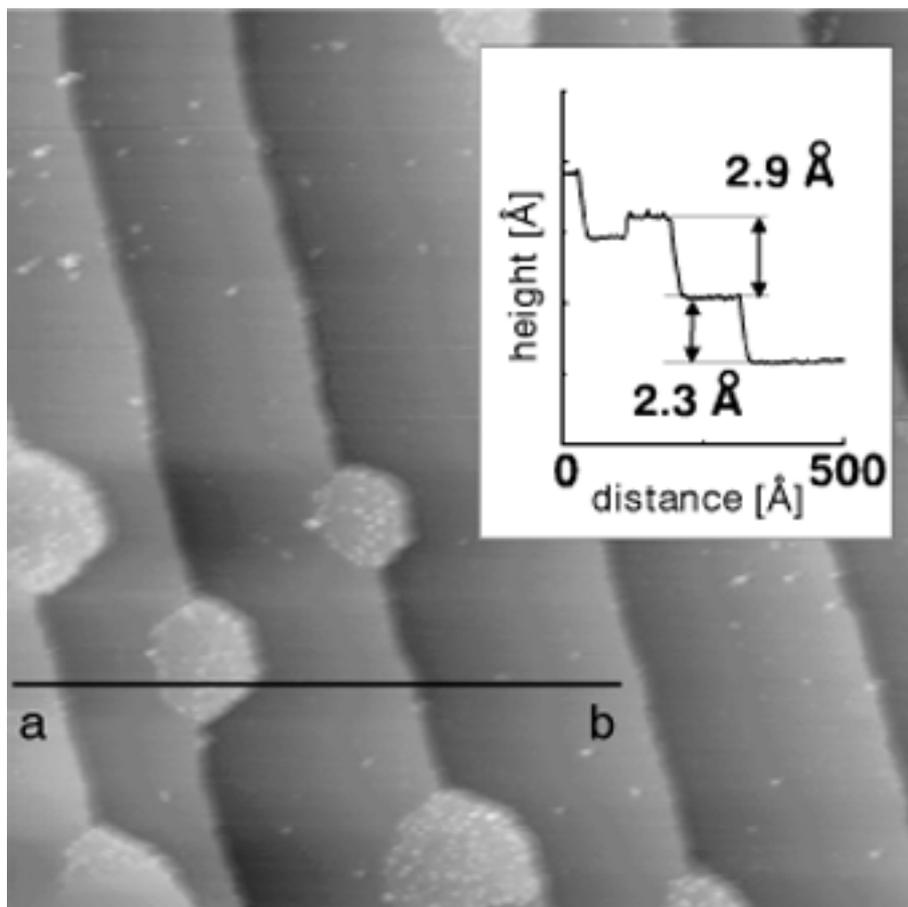
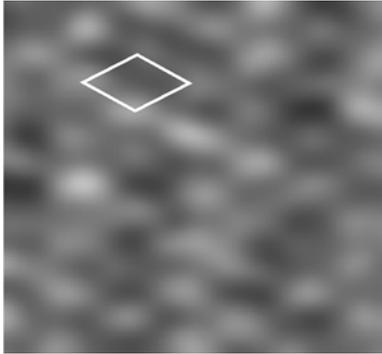


Abb. 4.8: STM-Abbildung einer 15min bei 900 K geheizten,  $806 \times 806 \text{ \AA}^2$  großen Ce/Pt(111)-Probe ( $V_{\text{BIAS}} = -0.19 \text{ V}$ ,  $I = 0.38 \text{ nA}$ ). Der Graph zeigt einen Linescan entlang a-b.

Die Abb. 4.8 zeigt, daß diese Temperaturbehandlung zu einer deutlichen Änderung der Oberflächenmorphologie führt. Dabei lösen sich die ursprünglichen dreidimensionalen Ce-Cluster vollständig auf; stattdessen findet man zweidimensionale, hexagonale Inseln die symmetrisch entlang der Pt(111)-Stufenkanten, in Richtung  $\langle 110 \rangle$ , angeordnet sind. Zwei gegenüberliegende Ecken dieser Inseln schneiden dabei genau eine Stufenkante. Der Winkel zwischen den Ecken und Stufenkanten ist ungefähr  $120^\circ$ .



*Abb. 4.9: Atomar aufgelöstes STM-Bild der 2D-Inseln. ( $12.8 \times 12.8 \text{ \AA}^2$   $V_{BLAS} = -0.209V$ ,  $I = 0.58 \text{ nA}$ ), die Oberflächeneinheit zelle ist weiß eingrahmt.*

In STM-Aufnahmen dieser Inseln findet man nur wenige atomar abbildbare Bereiche mit geringer lateraler Ausdehnung. In der hexagonalen Oberflächeneinheit zelle (Abb. 4.9) findet man einen interatomaren Abstand von  $5.4 \text{ \AA}$ . Dies entspricht einer  $2 \times 2$  Überstruktur von Ce Atomen auf Pt(111). Der größte Teil der 2D-Insel ist jedoch nicht atomar abbildbar und zeigt nur eine kleine Korrugation ( $< 0.05 \text{ \AA}$ ). Kalibriert man die Höhe anhand der Platineinfachstufen ( $2.26 \text{ \AA}$ ), dann folgt aus dem Linienprofil in der Abb. 4.8 entlang a - b eine Inselhöhe von  $2.9 \text{ \AA}$ .

Der Wachstumsprozeß von 2D-Inseln, die zur Hälfte in Pt(111)-Terrassen hineinragen, kann nur bei gleichzeitiger Ablösung von Platinatomen von den Stufenkanten erfolgen. Die Ablösung von Platinatomen erfolgt dabei genauso schnell wie das Wachstum der Insel auf der tieferliegenden Terrasse. Während dieses Prozesses kommt es auf (111)-Oberflächen von *fcc*-Metallen zur Ausbildung von (100) und (111) Mikrofacetten mit der darunterliegenden Schicht. Diese werden auch als A- und B-Stufen bezeichnet [Mic93]. Dies erklärt die hexagonale Form der Inseln, da zwischen A- und B-Stufen ein Winkel von  $120^\circ$  auftritt.

Die Bildung von adsorbiertem Ce, das  $(2 \times 2)$ -rekonstruiert, kann aufgrund des Temperprozesses bei  $900 \text{ K}$  ausgeschlossen werden, da es bei dieser Temperatur sicherlich zur Clusterbildung kommen würde.

Aufgrund der STM-Daten wird der in Abb. 4.10 skizzierte Wachstumsprozeß der zweidimensionalen Inseln vorgeschlagen. Anfangs lösen sich aus den dreidimensionalen Ce-Clustern Atome, die bei  $900 \text{ K}$  über die Oberfläche diffundieren und sich an den Pt-Stufenkanten ansammeln. Dabei kommt es zu einer Reaktion, bei der Pt Atome aus der Stufenkante der oberen Terrasse herausgelöst werden und die Ce-Atome eine lokale  $(2 \times 2)$ -Überstruktur bilden. Die entstehende Insel würde dann einer verdrehten  $\text{Pt}_2\text{Ce}$ -Schicht entsprechen (s. Abb. 4.6), deren hexagonale Oberflächeneinheit zelle ein Ce-Atom und zwei Pt-Atome enthält.

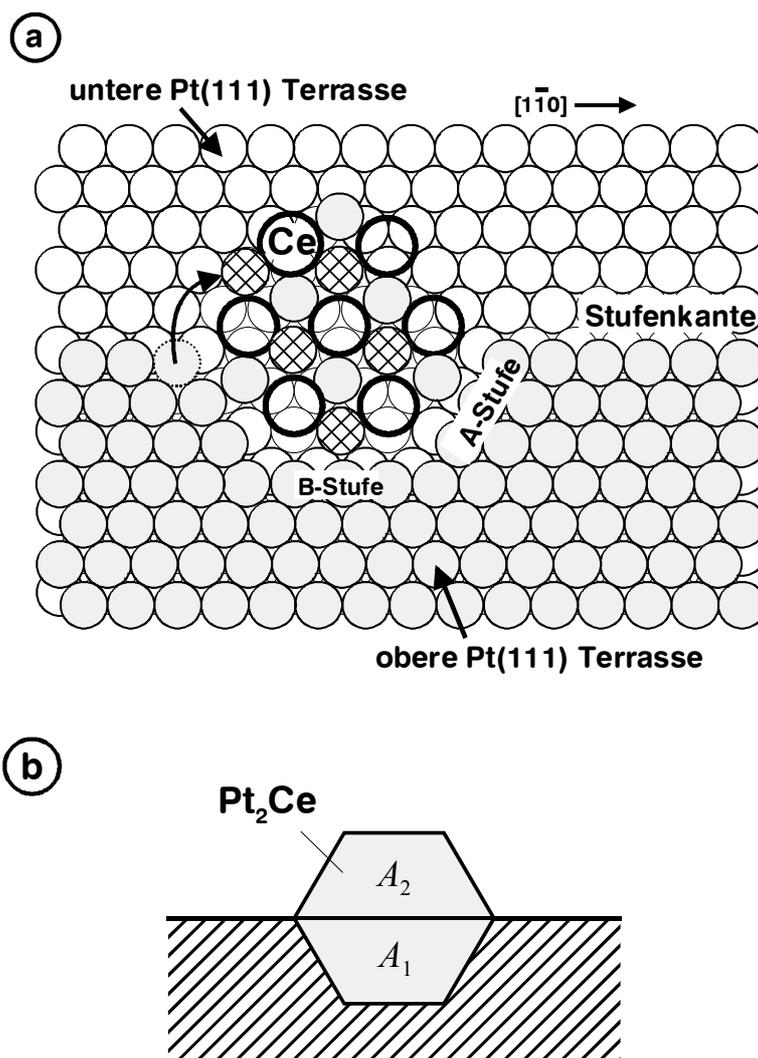


Abb. 4.10: a) Schematisches Modell des Wachstums-Mechanismus der zweidimensionalen Inseln an Pt-Stufenkanten. Der Keim besteht aus Cer-Atomen (große leere Kreise), die sich in *fcc*-Lückenpositionen der unteren Pt-Terrasse befinden mit ihrer (2×2)-Überstruktur und Pt-Atomen die aus der oberen Terrasse herausgelöst wurden. Diese Pt-Atome befinden sich sowohl auf *fcc*-Lückenpositionen (graue Kreise) als auch auf *on top*-Plätzen (schraffierte Kreise) der unteren Pt-Terrasse. Der Keim wächst über die ursprüngliche Stufenkante bei Platzwechsel von Pt-Atomen aus der oberen Terrasse, die an der Korngrenze lokalisiert sind, und Ce-Atomen, die bei der Auflösung der dreidimensionalen Inseln entstehen.

b) Schematische Darstellung der hexagonalen Pt<sub>2</sub>Ce-Insel, die symmetrisch entlang einer Stufenkante zwischen zwei Pt-Terrassen ist ( $A_1=A_2$ ).

Die Pt-Atome nehmen hier sowohl *fcc*-Lückenpositionen als auch *on-top*-Plätze auf der darunterliegenden Pt-Schicht ein, dies führt, zu einer Verschiebung der Pt-Atome senkrecht zur Ce-Schicht im Unterschied zu den Pt<sub>2</sub>Ce-Schichten in der Volumenphase der Pt<sub>5</sub>Ce-Legierung, wo beide Ionen in einer Ebene liegen. Diese verdrehte Pt<sub>2</sub>Ce-Schicht besitzt einen geringfügig größeren Oberflächengittereinheitsvektor (5.548 Å) als im Pt<sub>5</sub>Ce (5.369 Å).

Die Oberflächendichte von Pt-Atomen in einer Pt(111)-Schicht ( $1/6.66 \text{ \AA}^{-2}$ ) ist doppelt so groß wie die der Pt-Atome in der Pt<sub>2</sub>Ce-Schicht ( $2/26.66 \text{ \AA}^{-2}$ ). Folglich wird bei Auslösung einer Fläche  $A_1$  von Pt-Atomen der oberen Terasse eine doppelte Fläche  $2A_1$  aus Pt<sub>2</sub>Ce gebildet; dies erklärt das symmetrische Aussehen der Inseln ( $A_1 = A_2$ ). Somit läßt sich mit diesem Modell sowohl die hexagonale Form als auch die lokale (2×2)-Überstruktur erklären. In der Abb. 4.10 werden die (100)- und (111)-Mikrofacetten (A- und B-Stufe) gezeigt, die in der STM-Abbildung (Abb. 4.8) nahezu identische Längen aufweisen.

An homoepitaktischen monoatomaren Pt-Stufen von Pt-Inseln, die durch Adsorption von Pt auf Pt(111) erhalten werden, ist die Bildung von B-Stufen energetisch begünstigt, deshalb sind die B-Stufensegmente immer etwas größer als die der A-Stufen. Wahrscheinlich wird die Bildungsenergie von A- und B-Stufen in Gegenwart von Cer geändert oder die Gestalt der zweidimensionalen Inseln wird durch die Kinetik bestimmt.

Die mit STM bestimmte Höhe der Inseln von  $2.9 \text{ \AA}$  ist etwas größer als der Abstand der von den on-top-Plätzen zum Pt-Substrat ( $2.77 \text{ \AA}$ ). Es kann jedoch noch keine Aussage über die Relaxation, sowie die Ce-Pt-Bindung getroffen werden, zumal die Ce  $4f$ -Zustände einen Einfluß auf die Tunnelwahrscheinlichkeit haben könnten. Der Beitrag der elektronischen Ce  $4f$ -Zustände zu der Zustandsdichte bei  $E_F$  verfälscht unter Umständen, die am reinen Pt durchgeführte  $z$ -Kalibrierung.

#### **4.1.5 Ceroxide auf Pt(111)-Oberflächen**

Die Oxidation ( $p_{O_2} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$ , 1000 K, 15 min) von geordneten Pt<sub>5</sub>Ce-Legierungen auf Pt(111) führt zur Ausbildung geordneter CeO<sub>2</sub>-Schichten, die in LEED-Untersuchungen eine  $1.4 \times 1.4$ -Überstruktur bezüglich des Pt(111)-Substrats zeigen /Sie 98/, /Har 95/. Dabei wandelt sich die ursprüngliche Pt<sub>5</sub>Ce-2D-Schicht in einen granularen Oxidfilm um. Typische Höhen dieser CeO<sub>2</sub>-Kristallite sind  $20 \text{ \AA}$ , dabei haben sie eine laterale Ausdehnung in der Größenordnung von  $100 \text{ \AA}$  (Abb. 4.11). Für kleine Bedeckungsgrade findet man diese 3D-Inseln bevorzugt an den Stufenkanten der Pt(111)-Oberfläche. Diese 3D-Inseln sind aus glatten Terrassen aufgebaut, deren Stufenhöhen bei Werten um  $3 \text{ \AA}$  liegen. Atomar aufgelöste Bilder dieser granularen CeO<sub>2</sub>-Inseln werden nicht gefunden.

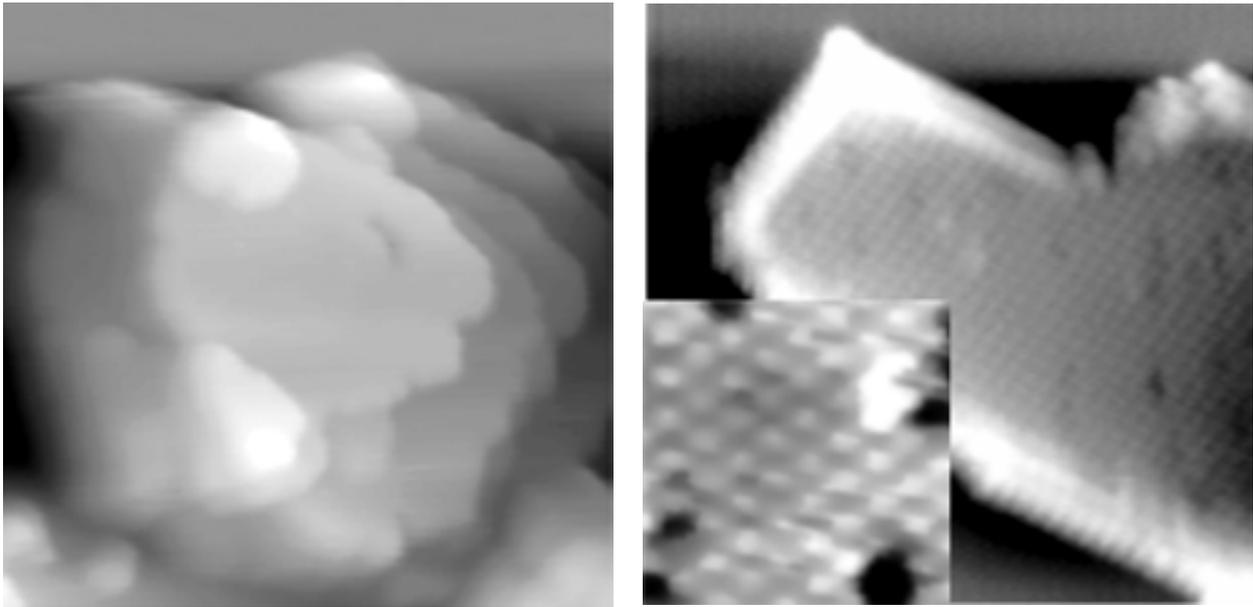


Abb. 4.11: In der linken STM-Abbildung wird eine  $\text{CeO}_2$ -Insel des granularen Oxids gezeigt ( $V_{\text{BIAS}} = -3.1 \text{ V}$ ,  $I = 0.105 \text{ nA}$ ;  $108 \times 108 \text{ \AA}^2$ ). Das STM-Bild rechts zeigt eine  $\text{CeO}_2$ -Insel auf einer  $\text{Pt}(111)$ -Terasse ( $V_{\text{BIAS}} = -3.1 \text{ V}$ ,  $I = 0.115 \text{ nA}$ ;  $230 \times 230 \text{ \AA}^2$ ) und einen atomar aufgelösten Ausschnitt dieser Insel ( $V_{\text{BIAS}} = -3.1 \text{ V}$ ,  $I = 0.108 \text{ nA}$ ;  $29 \times 29 \text{ \AA}^2$ ).

Stöchiometrisches  $\text{CeO}_2$  kristallisiert in der kubischen Fluoritstruktur ( $\text{CaF}_2$ -Struktur). Setzt man ideale Stöchiometrie des  $\text{CeO}_2$  voraus, so läßt sich diese Struktur als  $bcc$ -Gitter aus  $\text{O}^{2-}$ -Ionen, in der nur die Hälfte aller Sauerstoffkuben durch  $\text{Ce}^{4+}$ -Ionen zentriert ist, beschreiben. Eine äquivalente Beschreibung ist die Besetzung eines  $fcc$ -Gitters mit  $\text{Ce}^{4+}$ -Ionen bei gleichzeitiger Besetzung aller Tetraederlücken mit  $\text{O}^{2-}$ -Ionen. Die Stapelung ist dabei A b...a B c...b C a...c A usw., die großen Buchstaben bezeichnen hierbei die  $\text{Ce}^{4+}$ -Plätze und die kleinen die der  $\text{O}^{2-}$ -Ionen in den vollbesetzten Tetraederlücken. Die Punkte zwischen Tetraederlücken sollen die unbesetzten Oktaederlücken andeuten.

Der Abstand der äquidistanten Ce- und O-Schichten beträgt  $3.124 \text{ \AA}$  (z.B. A-B) und  $1.562 \text{ \AA}$  (z.B. b...a oder a-c). Zwischen benachbarten Ce- und O-Schichten ist der Abstand  $0.781 \text{ \AA}$ . Nur dreifache Schichtenfolgen (z.B. aBc, vom Typ  $\text{O}^{2-} \text{C}^{4+} \text{O}^{2-}$ ) haben elektrostatische Neutralität, deshalb zeigt die (111)-Oberfläche des  $\text{CeO}_2$  die größte thermodynamische Stabilität aller niedrig indizierten Oberflächen und diese muß Sauerstoff terminiert sein. Die gefundene Stufenhöhe von ungefähr  $3 \text{ \AA}$  entspricht der Höhe eines solchen elektrostatisch neutralen Stapels im  $\text{CeO}_2$  (z.B. a-b der beschriebenen Stapelfolge).

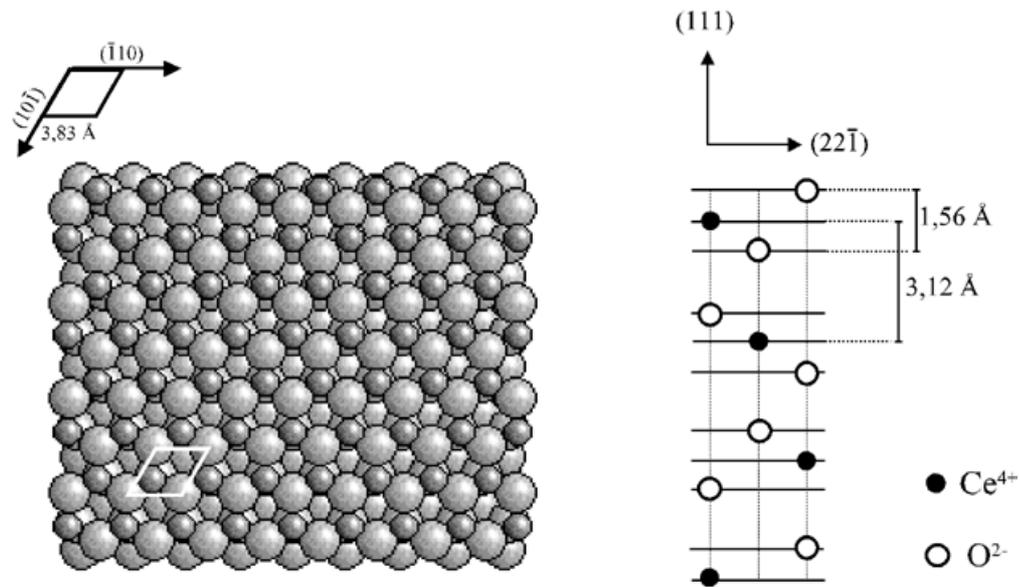


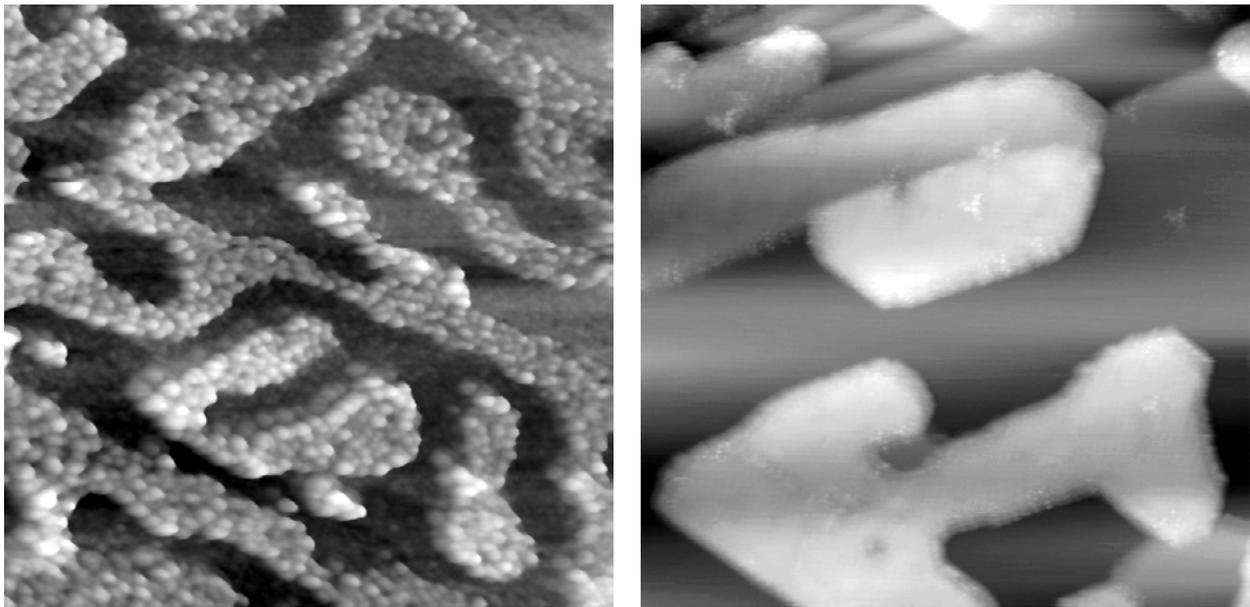
Abb. 4.12: Dargestellt ist die  $(1 \times 1)$   $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche; rechts wird die Stapelung skizziert, die gefüllten Kreise entsprechen den  $\text{Ce}^{4+}$ -Ionen, die  $\text{O}^{2-}$ -Ionen werden durch die ungefüllten Kreise repräsentiert.

Inseln inmitten der  $\text{Pt}(111)$ -Terrassen sind selten und zeigen nicht die granulare Form, sie erscheinen eher flach. Ihre Höhen von 3-10 Å sind deutlich niedriger als die der granularen Form und können atomar abgebildet werden (Abb. 4.11). Auf den bis zu mehreren 100 Å großen Inseloberflächen betragen ihre interatomaren Abstände 3.9 Å. Dieser Abstand ist ungefähr der ideale Abstand von 3.826 Å zwischen Sauerstoff bzw. Ce-Atomem auf der hexagonalen  $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche in Richtung dichtester Reihen. Dieser interatomare Abstand entspricht aber auch dem, der in  $(0001)$ -Flächen der Volumenstruktur des  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  beobachtet wird (3.888 Å). Diese Verbindung kristallisiert in der  $\text{La}_2\text{O}_3$ -Struktur, in der alle Ce-Ionen die Oxidationstufe +3 haben. Die hexagonalen Schichten aus O- und Ce-Ionen haben dort eine  $\text{O}_{0.5}^{2-}\text{Ce}^{3+}\text{O}^{2-}\text{O}^{2-}\text{Ce}^{3+}\text{O}_{0.5}^{2-}$ -Stapelung,  $\text{O}_{0.5}^{2-}$  soll dabei andeuten, daß O-Ionen dieser Schichten zu zwei Einheitszellen gehören. Sauerstoff-terminierte  $(1 \times 1)$   $\text{Ce}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberflächen können deshalb nicht elektrostatisch neutral sein, und müssen um elektrostatische Neutralität zu erlangen  $2 \times 2$ -rekonstruieren, indem nur die Hälfte aller Sauerstoffgitterpunkte besetzt wird. Da weder in LEED-Untersuchungen noch im STM-Experiment eine  $2 \times 2$ -Rekonstruktion gefunden wird, kann  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  ausgeschlossen werden. Nörenberg et al. berichtet erstmals von atomar aufgelösten STM-Abbildungen an  $\text{CeO}_2(111)$ -Einkristallen /Noe 98/. Dort werden die STM-Untersuchungen bei hohen Biasspannungen und extrem kleinen Tunnelströmen (10-20 pA) durchgeführt. Aufgrund von

Bandstrukturrechnungen [Mar 87] folgert er, daß beim Anlegen von negativen Biasspannungen im Bereich zwischen -2 und -3.5 V an den CeO<sub>2</sub>-Einkristall, Elektronen hauptsächlich von den besetzten O2p<sup>6</sup>-Orbitalen des Oxides in die Spitze tunneln, also daß Sauerstoffionen abgebildet werden.

Aufgrund der oben geführten Argumentation werden die im STM-Bild (Abb. 4.11) dunkel erscheinenden fehlenden Protusionen als Sauerstofffehlstellen interpretiert. Diese formen keine Liniendefekte und auch keine geordnete Überstruktur. Im Gegensatz dazu, bilden sich an CeO<sub>2</sub>-Einkristallen, die für eine längere Zeit bei 1300 K geheizt werden, Liniendefekte in Richtung  $[1\bar{1}0]$ ,  $[0\bar{1}1]$  und  $[10\bar{1}]$  aus.

Frisch oxidierte Pt<sub>5</sub>Ce-Legierungen, die aus höheren Ce-Bedeckungen (mehrere Monolagen) der Pt(111) Oberflächen entstehen, zeigen zunächst die gleichen granularen Inseln wie die, die man für den Submonolagenbereich findet, jedoch bedecken diese die gesamte Oberfläche und es wird mit STM keine atomare Abbildung an ihnen erzielt.



*Abb. 4.13: In der linken STM-Abbildung wird die labyrinthartige Struktur gezeigt ( $V_{BIAS} = -2.7 V$ ,  $I=0.215 nA$ ;  $540 \times 540 \text{ \AA}^2$ ). Das STM-Bild rechts zeigt CeO<sub>2</sub>-Inseln auf einer Pt(111)-Terasse, wie sie für hohe Bedeckungsgrade und lange Temperphasen (600 K) gefunden werden ( $V_{BIAS} = -2.97 V$ ,  $I=0.14 nA$ ;  $350 \times 350 \text{ \AA}$ ).*

Heizt man diese Proben über einen längeren Zeitraum (24h, T = 800 K), so kommt es zur Ausbildung einer labyrinthartigen Struktur, die aus kleinen voneinander getrennten Mikro-Inseln aufgebaut ist, diese zeigen sowohl laterale als auch vertikale Abmessungen um 10 Å (Abb. 4.13 links). Zu erkennen ist der teilweise Zerfall des Oxids in agglomerierten

Mikro-Inseln und Reste der oxidischen Phase auf einer ungeordneten Pt-Ce-Legierung, über deren Zusammensetzung keine Aussage getroffen werden kann.

Erneute Legierungsbildung (Heizen 1000°C, 20 min), anschließende Standardoxidation mit darauffolgendem längeren Heizen (12 h) bei 600 K führt zu flachen großen Inseln, die wiederum bevorzugt an den Kanten des Substrates angeordnet sind (Abb. 4.13 rechts). Ihre Höhen betragen einheitlich ca. 6 Å, dies entspricht zwei elektrisch neutralen ( $O^{2-} C^{4+} \cdot O^{2-}$ )-Stapeln. Der Prozeß, Legierungsbildung  $\Leftrightarrow$  Oxid, läßt sich mehrmals in beiden Richtungen durchführen, dabei kommt es jedoch zu einer deutlichen Verminderung der Ce-Konzentration auf der Oberfläche, offensichtlich diffundieren Ce-Atome dabei in das Volumen des Pt(111)-Einkristalls.

#### 4.1.6 Zwischenschritte der Oxidzerersetzung: "Oberflächen-Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>"

Ultradünne CeO<sub>2</sub>-Schichten (<0.5 ML), die 10 min im Ultrahochvakuum bei 1000 K geheizt werden, sind in anschließenden STM-Untersuchungen nicht mehr nachzuweisen. Offensichtlich wird dabei das Oxid aufgelöst, der Sauerstoff desorbiert und die verbleibenden Ce-Atome bilden mit der Pt(111)-Oberfläche erneut die Pt<sub>5</sub>Ce-Legierung aus. Thermodynamisch stabile Ce-O Verbindungen, die während der Zersetzung des CeO<sub>2</sub> auftreten können, sind Phasen aus der homologen Reihe Ce<sub>n</sub>O<sub>2n-2</sub> und Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

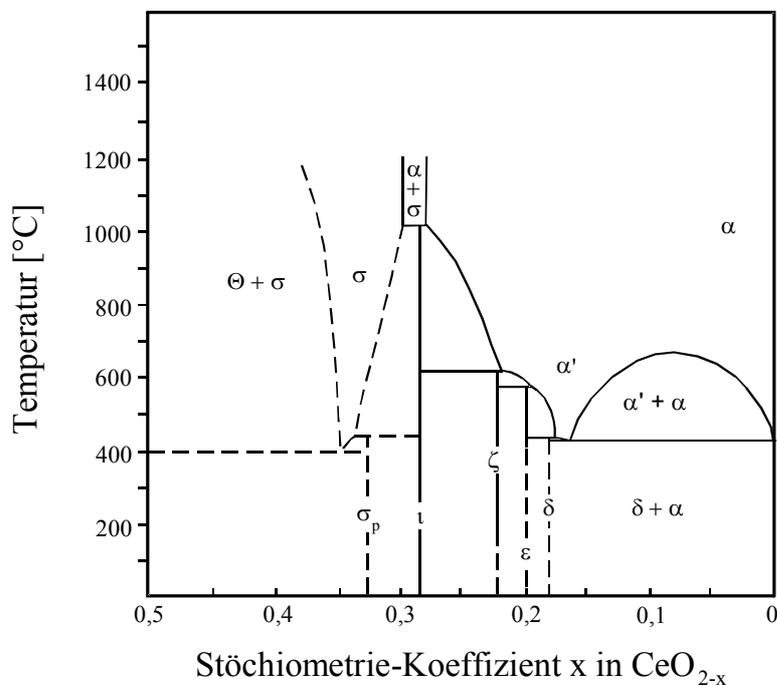


Abb 4.14: Phasendiagramm des Ce-O-Systems nach Knappe und Eyring /Kna 85/.

Das in Abb. 4.14 dargestellte Phasendiagramm von Knappe und Eyring des CeO<sub>2-x</sub> in der x-T-Projektion beschreibt den Stand von 1985 /Kna 85/. Da alle STM-Experimente bei

Raumtemperatur durchgeführt werden, sollen hier auch nur die Raumtemperatur-Phasen diskutiert werden. Stöchiometrisches  $\text{CeO}_2$  liegt in der kubisch flächenzentrierten ( $a = 5.41 \text{ \AA}$ )  $\alpha$ -Phase vor. Im Bereich  $1.82 < x < 2$  existiert neben der  $\alpha$ -Phase die  $\delta$ -Phase mit rhomboedrischer pseudo-hexagonaler Struktur ( $a = 3.890 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.637 \text{ \AA}$ ,  $n = 11$ ). Die  $\varepsilon$ -Phase ( $n = 10$ ),  $\zeta$ -Phase ( $n = 9$ ) und  $\iota$ -Phase ( $n = 7$ ) haben auch die rhomboedrischer pseudo-hexagonaler Struktur, ihre Gitterkonstanten unterscheiden sich nur geringfügig von denen der  $\delta$ -Phase ( $\Delta a < 0.03 \text{ \AA}$ ).

Bei Reduktion von  $\text{CeO}_2$ , kommt es zur Ausbildung von zweifach positiv geladenen Sauerstoffleerstellen, die in der  $\delta$ -Phase noch ungeordnet vorliegen /Zha 93/, sich aber mit zunehmender Defektkonzentration zu periodischen Strukturen ordnen, bis sie ihre maximale Ordnung in der  $\iota$ -Phase einnehmen, dort bilden sich Ketten von Leerstellendimern entlang der kubischen (111)-Richtung /Dre 75/.

Die kubisch raumzentrierte  $\sigma$ -Phase ( $n = 6$ ,  $a = 11.126 \text{ \AA}$ ) hat die C- $\text{La}_2\text{O}_3$ -Struktur, ihre Existenz bei Raumtemperatur ist umstritten /Gme 74/. Bei weiterem Sauerstoffverlust bildet sich  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  ( $a = 3.91 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.069 \text{ \AA}$ ) aus. Das in Abb. 4.15 dargestellte Strukturmodell wurde von Pauling aufgrund Kristallenergieberechnungen für A- $\text{Ce}_2\text{O}_3$  vorgeschlagen /Pau 28/ und in Röntgenstrukturanalysen bestätigt /Sci 85/.

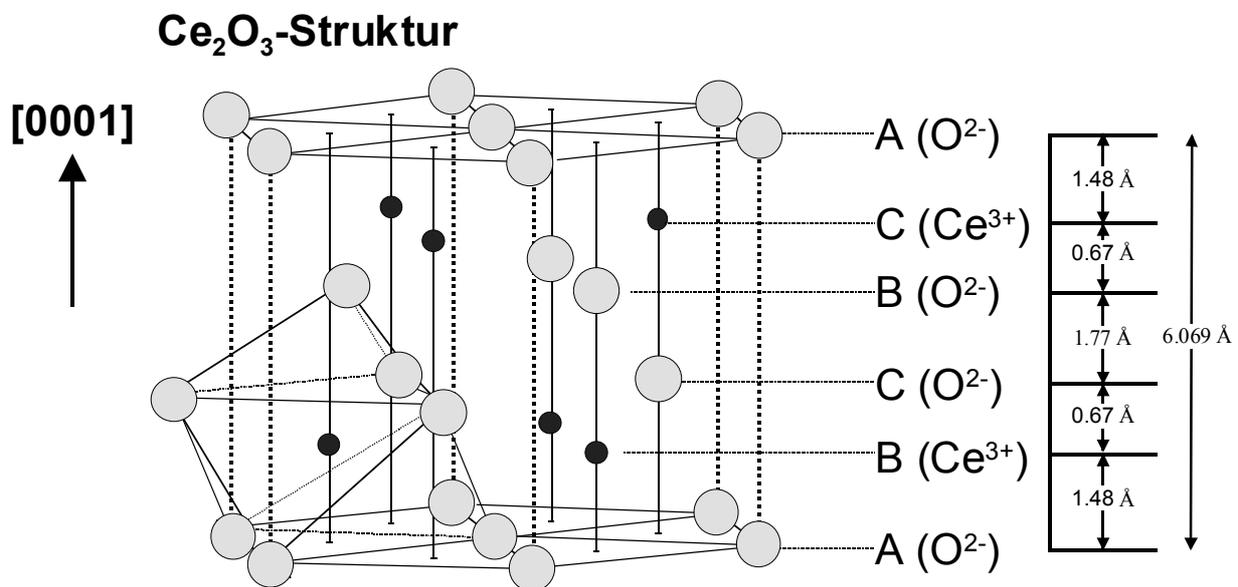


Abb. 4.15: Kristallstruktur der A-Modifikation des  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  nach Pauling /Pau 28/.

A- $\text{Ce}_2\text{O}_3$  kristallisiert trigonal in der Raumgruppe  $P\bar{3}2/m1$  (Nr.164) mit einer Formeleinheit in der Einheitszelle. Das Anionenteilgitter gehört zum hexagonal dreifach primitiven Bravaisgittertyp, dies entspricht dem einfach-primitiven rhomboedrischen Bravaisgitter bei

Wahl der rhomboedrischen Basis. Das Kationenteilgitter gehört zum hexagonal einfach-primitiven Bravaisgitter. Im idealen Kristallgitter des  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  (Cersexquioxid) haben alle Ce-Ionen die Oxidationsstufe +3 und werden von sieben  $\text{O}^{2-}$ -Ionen koordiniert, dadurch werden Sauerstofflückenstellen vermieden. Die Stapelung erfolgt dabei aus hexagonalen Schichten aus Sauerstoffionen und Cerionen nach dem Muster  $\text{O}^{2-} \text{Ce}^{3+} \text{O}^{2-} \text{O}^{2-} \text{Ce}^{3+}$ . Bei der weiteren Zersetzung des Oxides ist nicht zu erwarten, daß sich thermodynamisch instabiles CeO ausbildet.

Um den Prozeß der Zersetzung des  $\text{CeO}_2$  näher zu untersuchen und die dabei eventuell auftretenden Zwischenschritte mit STM zu charakterisieren, wird die  $\text{CeO}_2/\text{Pt}(111)$ -Probe (ursprünglicher  $\text{Ce-}\theta < 1\text{ML}$ ) nur für wenige Minuten ( $< 10\text{ min}$ ) bei 900 K geheizt.

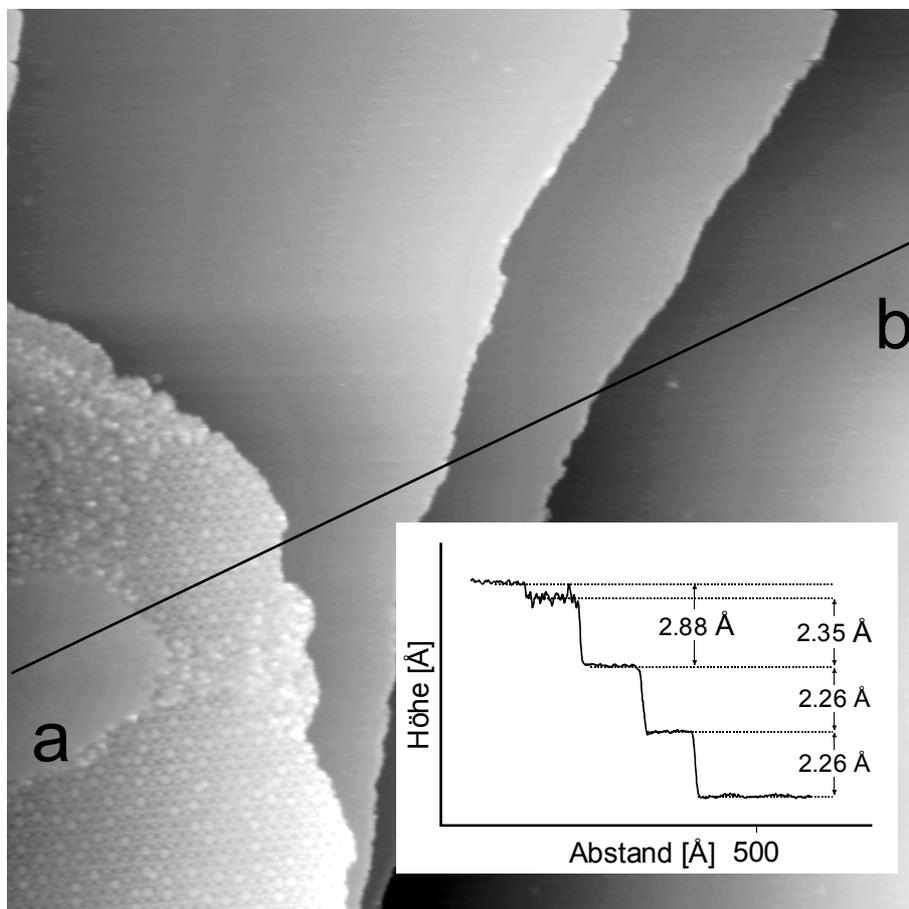


Abb. 4.16: STM-Abbildung eines bei 900 K geheizten, mit  $\text{CeO}_2$  belegten  $\text{Pt}(111)$ -Einkristalls (nach Abkühlung auf RT) ( $V_{\text{BIAS}} = -0.22\text{ V}$ ,  $I = 0.297\text{ nA}$ ,  $540 \times 540\text{ \AA}^2$ ). Unten rechts ist ein Linescan entlang a-b eingefügt.

Danach findet man die geordnete  $\text{Pt}_5\text{Ce}$ -Legierung, die sich im LEED als Struktur A identifizieren läßt. Zusätzlich findet man 2D-Schichten, die sich keiner beschriebenen Oberflächenlegierung zuordnen lassen. Das STM-Bild in Abb. 4.16 zeigt diese 2D-Insel, die

von einer Pt-Stufenkante über eine Pt-Terrasse wächst. Die Zersetzung der  $\text{CeO}_2$ -3D-Inseln führt offensichtlich zu einer neuen Oberflächenphase, die eine geordnete Honigwabenstruktur zeigt, deren Höhe  $2.35 \text{ \AA}$  (s. Linescan a-b) beträgt. Im Zentrum dieser Insel befindet sich ein Bereich mit einer Höhe von  $2.9 \text{ \AA}$ , an dem keine Umwandlung in diese neue Phase beobachtet wird, er ist nur geringfügig kleiner als die für einen neutralen Stapel ( $\text{O}^{2-} \text{Ce}^{4+} \text{O}^{2-}$ ) bestimmte Höhe von  $3 \text{ \AA}$ , deshalb ist es wahrscheinlich, daß es sich hierbei um eine ultradünne  $\text{CeO}_2$ -Schicht handelt. Die etwas kleinere Höhe könnte man durch eine Polarisation der Pt-Atome erklären, da es dadurch zu einer Anziehung zwischen den  $\text{O}^{2-}$ -Ionen und den polarisierten Pt-Atomen kommen würde.

An manchen Stellen der Honigwabenstruktur findet man hohe Konzentrationen von Adsorbaten, die sich von dem nicht umgewandelten  $\text{CeO}_2$  bis zur Grenze zwischen der Insel und dem Pt-Substrat ausbreiten, wobei auf den Pt-Terrassen und auch dem  $\text{CeO}_2$  keine Adsorbate beobachtet werden.

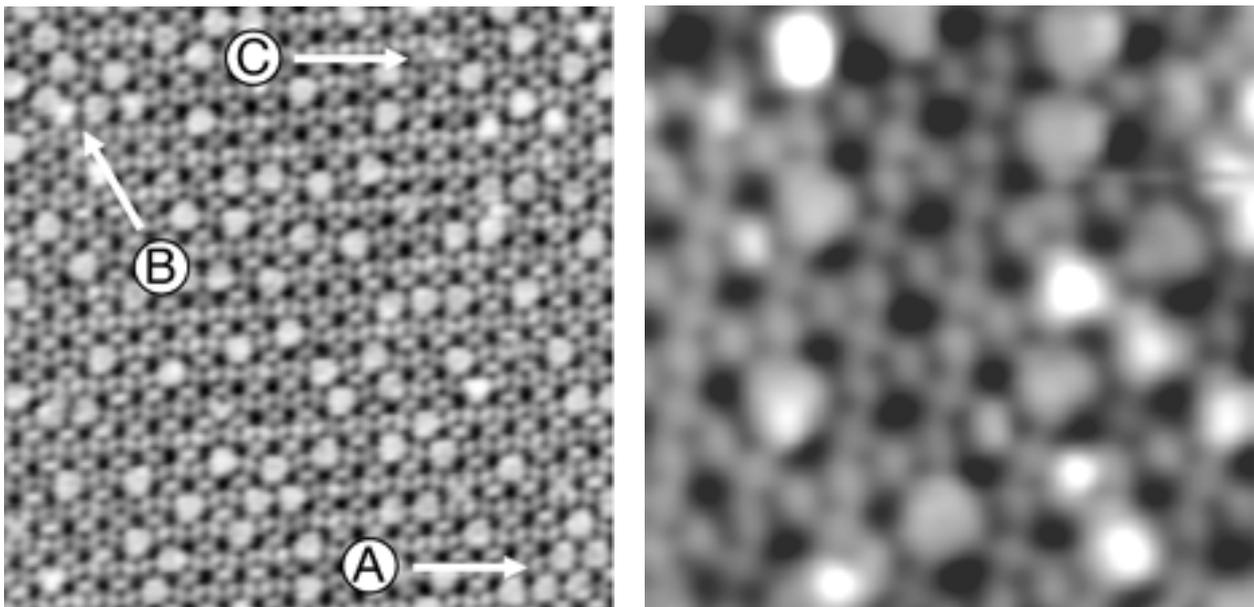


Abb. 4.17: links: STM-Abbildung des "Oberflächen- $\text{Ce}_2\text{O}_3$ " ( $V_{\text{BIAS}}=-0.22 \text{ V}$ ,  $I=0.303 \text{ nA}$ ,  $140 \times 140 \text{ \AA}^2$ ); rechts: ( $V_{\text{BIAS}}=-2.99 \text{ V}$ ,  $I=0.05 \text{ nA}$ ,  $44 \times 44 \text{ \AA}^2$ )

Die Abb. 4.17 zeigt diese geordnete Honigwabenstruktur bei höheren Vergrößerungen. Erstaunlicherweise kann diese Oberfläche über einen großen Bereich bei negativen Biasspannungen ( $\sim[-0.2 \text{ V}, -3 \text{ V}]$ ) abgebildet werden, ohne daß sich Änderungen in den STM-Abbildungen dieser Struktur beobachten lassen.

Die hexagonale Anordnung, in der ein Viertel aller Oberflächenplätze unbesetzt bleibt, hat den Habitus eines Pt-Kagoménetzes der  $\text{Pt}_5\text{Ce}$ -Legierung, jedoch ist der interatomare Abstand

der "dunklen Löcher" 7.8 Å. Im Gegensatz dazu haben die fehlenden Protusionen im Pt-Kagoménetz einen Abstand von 5.369 Å. Der Abstand zweier nächster Nachbarn hat den Wert von 3.9 Å, dies entspricht sowohl dem Abstand zweier Atome, der für das (0001)-Oberflächengitter des  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  (3.888 Å) angegeben wird, als auch den Abständen von den fluoritähnlichen, pseudohexagonalen Oxiden aus der homologen Reihe  $\text{Ce}_{2n}\text{O}_{2n-2}$ . Da keines der  $\text{Ce}_{2n}\text{O}_{2n-2}$  eine so dichte Anordnung von Sauerstoffleerstellen zeigt, werden diese als mögliche Kandidaten ausgeschlossen.

Eine hypothetische Stapelung mit einer Schichtenfolge  $\text{O}^{2-} \text{Ce}^{3+} \text{O}^{2-}$ , wie sie in der  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ -Struktur auftritt, wäre elektrostatisch nicht neutral, da die Flächenteildichten sowohl in den Anionenschichten als auch in der Kationenschicht gleich sind ( $2 \cdot (-2) + 1 \cdot (+3) = -1$ ). In der  $\text{CeO}_2$ -Struktur sind solche  $\text{O}^{2-} \text{Ce}^{4+} \text{O}^{2-}$ -Schichten elektrisch neutral und für einen dünnen 2D-Film zu erwarten. Ein dreilagiger  $\text{CeO}_2$ -Film, kann aber die fehlenden Protusionen in der erstmals beobachteten Flächeneinheit zelle der bisher unbekannt Struktur nicht erklären. Denn wären es Sauerstoffleerstellen in der  $\text{O}^{2-}$ -terminierten  $\text{CeO}_2$ -Schicht, dann hätte dies ein Dipolmoment senkrecht zur Oberfläche zur Folge, solche Oberflächen können nach den Tasker-Regeln nicht existieren, da ihre Oberflächenenergie unendlich groß wäre [79]. Eine Adsorbatschicht auf einem  $\text{CeO}_2(111)$ -Substrat die eine  $(2 \times 2)$ -Überstruktur ausbildet, ist auszuschließen, da die "Löcher" in wenigen Ausnahmefällen besetzt sind (Abb. 4.17, Pfeil A) und die Bilder bei einer Tunnelbiasspannung von  $U = -0.22$  an der Probe aufgezeichnet sind, bei der sich das  $\text{CeO}_2$  mit STM nicht abbilden läßt.

Betrachtet man die Schichtenfolge  $\text{O}^{2-} \text{Ce}^{3+} \text{O}^{2-}$  wie sie in der  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ -Struktur auftritt, so läßt sich elektrische Neutralität erzielen, indem man ein Viertel aller Anionen in den Sauerstofflagen entfernt. Die dabei entstehenden Fehlstellen würden dabei sicherlich maximalen Abstand zueinander einnehmen, um die Gitterdeformationsenergie zu minimieren. Dies entspricht genau der neu gefundenen Struktur (Abb. 4.16-17), die im folgenden als "Oberflächen- $\text{Ce}_2\text{O}_3$ " bezeichnet wird. Alle anderen geordneten Oberflächenstrukturen, die durch Entfernen eines Viertels aller Anionen denkbar wären, hätten nicht den maximalen Abstand der "Löcher" von 7.8 Å, ihr Abstand wäre deutlich kleiner.

Die Abb. 4.18a zeigt die Umwandlung eines  $\text{O}^{2-} \text{Ce}^{4+} \text{O}^{2-}$ -Stapels ( $\text{CeO}_2$ ) in  $\text{O}_{3/4}^{2-} \text{Ce}^{3+} \text{O}_{3/4}^{2-}$  (Oberflächen- $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ), sowie den kristallographischen Zusammenhang mit den Stapelungen in den Volumeneinheitenzellen des  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  (links) und des  $\text{CeO}_2$  (rechts). In Anlehnung an die Bezeichnung der  $\text{O}^{2-} \text{Ce}^{4+} \text{O}^{2-}$ -Stapelung aBc, werden die  $(\text{O}_{3/4} \square_{1/4})$ -Schichten des  $\text{O}_{3/4}^{2-} \text{Ce}^{3+} \text{O}_{3/4}^{2-}$  auch mit a und c bezeichnet, wobei  $\square$  einen unbesetzten Sauerstoffplatz repräsentiert.

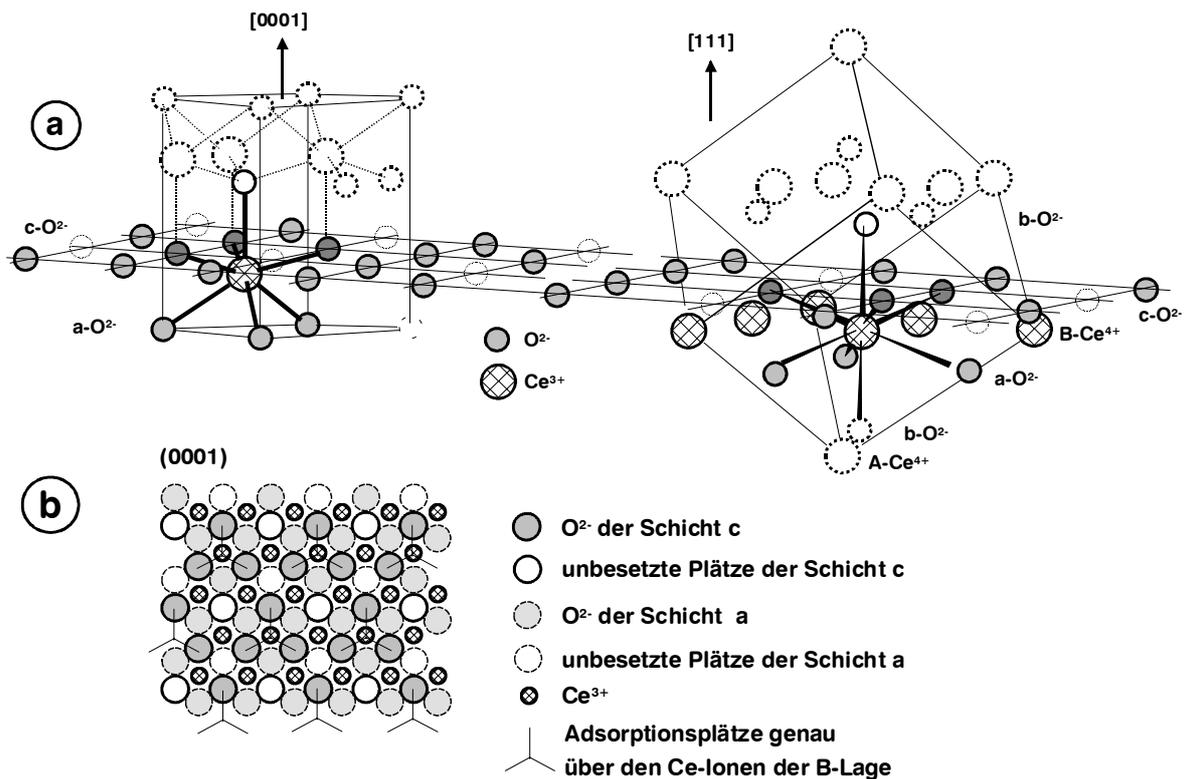


Abb.4.18: a) Schematisches Modell der Umwandlung eines  $O^{2-}Ce^{4+}O^{2-}$ -Stapels in das Oberflächen- $Ce_2O_3$ . Zusätzlich wird der kristallographische Zusammenhang zu den Volumeneinheitenzellen des  $Ce_2O_3$  (links) und des  $CeO_2$  (rechts) skizziert.

b) Aufsicht des Oberflächen- $Ce_2O_3$  senkrecht zur Oberfläche des  $Pt(111)$ -Substrates.

Die Umwandlung erfolgt durch Reduktion des  $Ce^{4+}$  in  $Ce^{3+}$ , dabei werden Sauerstoffionen bei gleichzeitiger Bildung von unbesetzten Gitterplätzen in den O-Schichten desorbiert.

In der Volumeneinheit zelle des  $Ce_2O_3$  hat  $Ce^{3+}$  als Folge der Coulombabstoßung zweier benachbarter Anionenschichten eine asymmetrische Position in einem  $O^{2-}Ce^{3+}O^{2-}$ -Stapel (B - c 0.67 Å und a-B 1.48 Å). In einem  $O_{3/4}^{2-}Ce^{3+}O_{3/4}^{2-}$  Stapel ist diese Abstoßung nicht vorhanden, so daß die Sauerstoffschichten relaxieren und die in der Abb. 4.18b gezeigte Oberflächenstruktur des Oberflächen- $Ce_2O_3$  ausbilden.

Oberflächen- $Ce_2O_3$  läßt sich erstaunlicherweise schon bei sehr kleinen negativen Biasspannungen (z.B. Abb. 4.17;  $V_{BIAS} = -0.22$  V rechts) abbilden, dabei tunneln Elektronen aus besetzten Zuständen des Oxids. In einer HREELS/UPS-Studie konnte gezeigt werden, daß  $Ce^{3+}$  in  $CeO_{2-x}$  einen besetzten  $|4f^1\rangle$ -Zustand (Spin-Bahnaufspaltung  $2F_{7/2}$ - und  $2F_{5/2}$  bei  $-1.5$  eV bezogen auf  $E_F$ ) hat [Sne 85], dieser ist stark lokalisiert und hat aufgrund der Hybridisierung eine Beimischung aus  $O2p$ -Zuständen. Eigene Untersuchungen dieses Zustandes mit RESPEX bei 120 eV Photonenenergie zeigen eine Halbwertsbreite von  $\sim 1.1$  eV (Auflösung  $\geq 0.1$  eV), dabei ist die Intensität bei  $-0.2$  eV sehr klein. Möglicherweise bewirkt

die hohe Austrittsarbeit des Pt-Substrates eine Bandverbiegung oder Ladungstransferreaktionen senken die Bindungsenergie soweit herab, daß eine ausreichend hohe elektronische Zustandsdichte vorhanden ist, um Oberflächen-Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit kleinen negativen Spannungen abzubilden. Die Ce4*f*-O2*p*- Hybridisierung scheint im Oberflächen-Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stärker ausgeprägt als im CeO<sub>2-x</sub>, so daß über einen weiten Biasspannungsbereich keine Änderungen in den STM-Abbildungen beobachtet werden.

Aus der Abb. 4.18b wird ersichtlich, daß Oberflächen-Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zwei unterschiedliche Arten von Lücken-Adsorptionsplätzen besitzt, die beide eine C<sub>3v</sub> Symmetrie haben. Die einen mittig zwischen drei O-Ionen der c-Schicht genau über einem Ce-Ion der B-Schicht und die anderen liegen über den unbesetzten Plätzen der c-Schicht (c-□). Beide haben die geometrische Position einer 1×1-Überstruktur bezüglich der Oberflächeneinheit zelle des Oberflächen-Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Eine Adsorption von Sauerstoff in der Position über dem Ce<sup>3+</sup> hätte dessen siebenfache Koordination wie im Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zur Folge (Abb. 4.18a).

Die hellen Protusionen, die auf dem Oberflächen-Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Abb. 4.17 zu erkennen sind, werden adsorbierten Atomen oder Molekülen zugeordnet. Fast alle Adsorbate nehmen dabei eine dreifache Koordination in Lücken über den Ce-Ionen der B-Schicht ein. An manchen Stellen ist die Ausbildung einer lokalen kommensuraten 1×1-Überstruktur bezüglich der Oberflächeneinheit zelle des Oberflächen-Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu erkennen (Abb. 4.17, Pfeil A). Im Gegensatz dazu ist die Adsorption an zwei nebeneinander liegenden Lücken (Abb. 4.17, Pfeil B) und die an den fehlenden Protusionen (Abb. 4.17, Pfeil C) vernachlässigbar. Letzteres könnte man aufgrund der vorgeschlagenen Struktur der Inseln, in der unbesetzte Plätze nicht als kristallographische Gitterpunkte angesehen werden können, erklären. Offensichtlich zeigen die c-□ nicht dasselbe chemische Reaktionsverhalten wie Sauerstofffehlstellen V<sub>O</sub><sup>2+</sup>, die üblicherweise an Oxidoberflächen beobachtet werden. Diese Punktdefekte werden nach Tempern von z.B. TiO<sub>2</sub> oder ZnO beobachtet und adsorbieren leicht Gase wie O<sub>2</sub> und CO /Goe 84/.

Eine Umwandlung von 3D-CeO<sub>2</sub>-Inseln in das Oberflächen-Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erfordert Diffusionsprozesse von Sauerstoff und Cer über die Oberfläche des Oberflächen-Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, das an der Grenzfläche zum Pt-Substrat wächst. Ob es sich bei den Adsorbaten um Rückstände der diffundierenden Atome handelt oder aber um adsorbiertes molekulares H<sub>2</sub>O aus dem Restgas, das an reduzierten CeO<sub>2-x</sub>-Schichten beobachtet wird (Kap.4.2.4), kann letztendlich noch nicht geklärt werden, jedoch würde die inhomogene Verteilung der Adsorbate für ersteres sprechen.

## 4.2 Spektroskopische Untersuchungen

### 4.2.1 Elektronische Volumenstruktur von $\text{CeO}_2$

Im rein ionischen Bindungsmodell für  $\text{CeO}_2$  bei der vollständigen Oxidation metallischen Cers (mit der elektronischen Konfiguration  $[\text{Xe}] 4f^1 5d^1 6s^2$ ) zu  $\text{Ce}^{4+}$  werden alle äußeren Elektronen in das O  $2p$ -Band des Oxids abgegeben. Die  $\text{Ce}^{4+}$ -Ionen haben daher in  $\text{CeO}_2$  die formale elektronische Konfiguration  $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^0$ , wohingegen die  $\text{Ce}^{3+}$ -Ionen im  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  in der Konfiguration  $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^1$  vorliegen. Die formale Elektronenkonfiguration der Sauerstoff-Ionen ( $\text{O}^{2-}$ ) ist in beiden Fällen  $[\text{Ne}] 2s^2 2p^6$ . In diesem Bild entsteht das Valenzband von  $\text{CeO}_2$  durch das O  $2p$ -Band der Sauerstoffionen ohne Beimischung von metallischen Orbitalen. Oberhalb des Valenzbandes bilden leere Metallorbitale Bänder, wobei sie auch mit leeren O-Orbitalen hybridisieren können.

Berechnungen der Elektronendichteverteilung von /Koe 83/ ergeben jedoch im  $\text{CeO}_2$  kovalente Ce-O- als auch Ce-Ce-Bindungen /Sne 85, Wui 84a, Wui 84b, Mar 87/. Danach enthält der untere Teil des 3 eV breiten O  $2p$ -Bandes Metall- $d$ -Anteile, der obere Teil deutliche Beimischung mit  $f$ -Charakter. Neben den  $f$ -Anteilen des O  $2p$ -Bandes, die ihren lokalisierten Charakter weitgehend verloren haben ("extended  $f$ -states"), existiert in der Bandlücke der delokalisierten Hybridbänder noch ein zweiter Typ von  $f$ -Zuständen. Diese im  $\text{CeO}_2$  leeren  $f$ -Zustände sind stark lokalisiert und haben, den  $f$ -Anteilen im O  $2p$ -Valenzband entsprechend, leichte O  $2p$ -Beimischungen, die spektroskopisch mit XPS, BIS und EELS nachweisbar sind /Sne 85, Wui 84b, All 85/ und zu charakteristischen Dublett- $F$ -Aufspaltungen optischer O  $2p \rightarrow {}^2F_{7/2, 5/2}$ -Übergänge führen /Mar 87/. Diese Zustände verhalten sich aufgrund ihrer starken Lokalisierung wie freie Ionen und zeigen eine energetische Aufspaltung durch die Spin-Bahn-Kopplung. Eine symmetrieabhängige Kristallfeldaufspaltung dieser Zustände wird hingegen nicht beobachtet (Abb. 4.19).

Im Vergleich zum  $\text{CeO}_2$  ist die Hybridisierung der  $f$ -Zustände mit dem Valenzband bei  $\text{Ce}^{3+}$ -Ionen im  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  geringer. Dort geht man davon aus, daß sich ein Elektron in einem am Ce lokalisierten  $f$ -Zustand befindet /Nor 89/, so daß der Grundzustand ein reiner  $|f^1\rangle$

Zustand ist /Kot 92, Rom 93/. Daraus ergibt sich:

- $\text{Ce}^{4+}$  hat in  $\text{CeO}_2$  einen  $|4f^0\rangle$ -Grundzustand, der als Anfangszustand in die Photoemission eingeht.
- $\text{Ce}^{3+}$  hat in  $\text{CeO}_{2-x}$  einen  $|4f^1\rangle$ -Grundzustand, der als Anfangszustand in die Photoemission eingeht.

- Die O 2p-Ce 4f-Hybridisierung ermöglicht bei der Ce 3d-Photoemission die Kopplung von  $|4f^0\rangle$ -Anfangszuständen an  $|3d^9 f^n L^{-n}\rangle$  (In dieser Notation steht  $L^{-n}$  für  $n$  Löcher im O 2p-Valenzband;  $3d^9$  ist ein Loch im Ce 3d-Rumpfniveau).

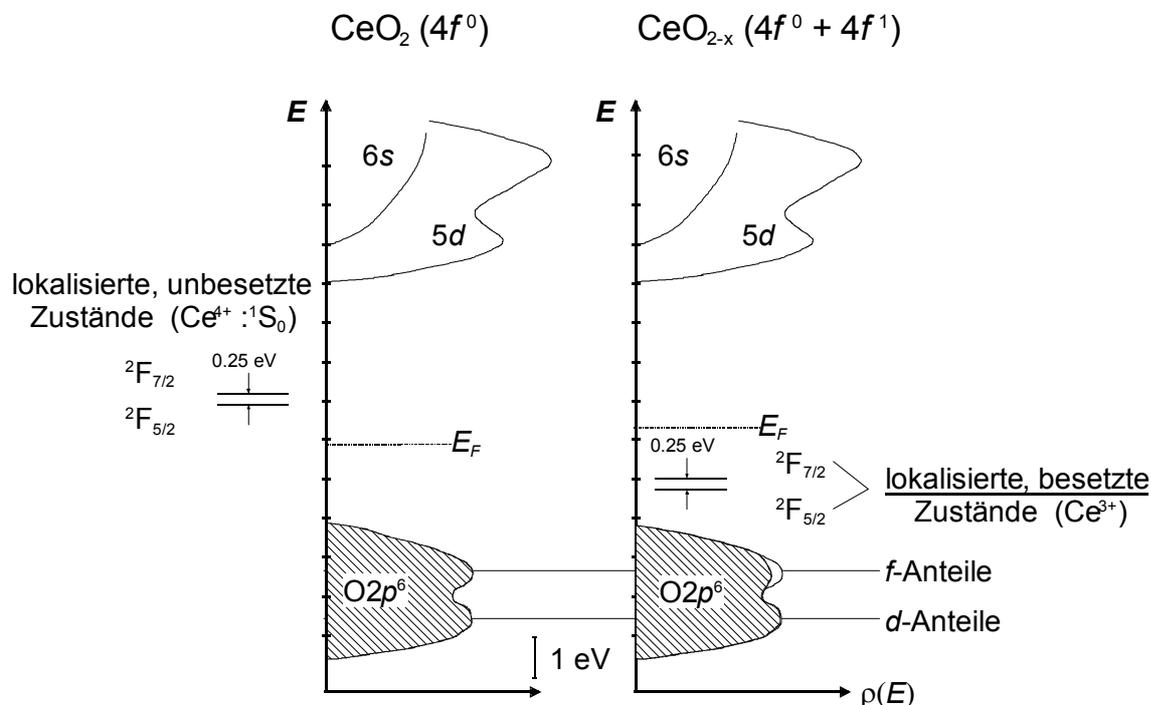


Abb. 4.19: Links ist die schematische Valenzbandstruktur von stöchiometrischem  $\text{CeO}_2$  nach Marabelli et al gezeigt /Mar 87/. Die Position der unbesetzten Ce 4f-Zustände ist über ihre Position als Endzustand des optischen O2p-Ce4f-Übergangs relativ zur Valenzbandkante angegeben. Die lokalisierten f-Zustände sind, obwohl sie im  $\text{CeO}_2$  unbesetzt bleiben, als  $2F_{7/2}$ - und  $2F_{5/2}$ -Niveaus eines  $4f^1$ -Systems eingezeichnet, und nicht als  $^1S_0$ -Niveau eines  $4f^0$ -Systems, da ein Bandstrukturmodell die energetische Position angibt, die Einelektronenzustände haben, wenn sie besetzt sind.

Rechts werden die Änderungen bei Reduktion gezeigt. Die O2p-f-Hybridisierung nimmt von  $\text{CeO}_2$  zu  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  ab, wodurch sich die f-Hybridanteile im O2p-Band verringern und lokalisierte, reine Ce4f-Zustände oberhalb des Valenzbandes besetzt werden /Kot 92/.

Mitte der 80er Jahre wurde die teilweise Besetzung von f-Orbitalen heftig diskutiert. Im Gegensatz zu dem kovalenten Modell unterteilen die Arbeitsgruppen um Kotani und Fujimori /Fuj 83, Kot 77, Fuj 85, Kot 88/ und /Nor 89/ die Ce 4f-Zustände nicht in lokalisiert und hybridisiert. Sie gehen statt dessen davon aus, daß es nur einen Typ von Ce 4f-Zuständen gibt, der in der Nähe der Oberkante des O 2p-Valenzbandes liegt /Kot 88/ bzw. es überlappt /Mat 94/. In ihren auf XPS- und hochenergetischen HREELS-Messungen basierenden Modellrechnungen diskutieren sie keine Hybridisierung der Ce 4f-Orbitale mit dem O 2p-Valenzband und insbesondere keine leeren Zustände in der Bandlücke. In ihrem Modell

ist der Grundzustand des  $\text{CeO}_2$  ein  $a|f^0\rangle + b|f^1L^{-1}\rangle$ -Zustand und die Ce-Ionen sind gemischtvalent ( $a$ ,  $b$  Linearkombinations-Koeffizienten;  $L^{-1}$  steht für ein Loch im O  $2p$ -Valenzband). Erstaunlicherweise geben alle veröffentlichten Meßergebnisse und Rechnungen jedoch übereinstimmend Besetzungen von 0,5 bis 0,6 Elektronen in  $f$ -artigen Zuständen an.

#### 4.2.2 Resonante Photoemission an $\text{CeO}_{2-x}/\text{Pt}(111)$ -Proben

Die resonante Photoemission (RESPES) ermöglicht Valenzbandspektroskopie bei 120 eV Photonenenergie (Daresbury Labs, Station 4.1) sowie den besonders empfindlichen Nachweis des für  $\text{Ce}^{3+}$  charakteristischen besetzten Ce  $4f$ -Zustands in der Bandlücke 1,5 eV unterhalb der Fermienergie. Da dieser Zustand die niedrigste Bindungsenergie im Energiebandschema des  $\text{CeO}_{2-x}$  zeigt, sollte er bei Wechselwirkung mit Molekülen reagieren.

In Abb. 4.20 werden die relativen Intensitäten der Ce- $4f$ -Photoelektronenemission in Abhängigkeit von der Photonenenergie gezeigt. Diese werden aus Valenzbandspektren der "frisch" präparierten  $\text{CeO}_2/\text{Pt}(111)$ -Probe bei unterschiedlicher Energie ermittelt. Man findet die maximale Verstärkung der Elektronenemission bei Werten um 120 eV; dies wurde auch schon in früheren Photoemissionsexperimenten von Matsumoto et al. an  $\text{CeO}_2$ -Einkristallen und dünnen  $\text{CeO}_2$ -Filmen auf Au gefunden [Mat 94/].

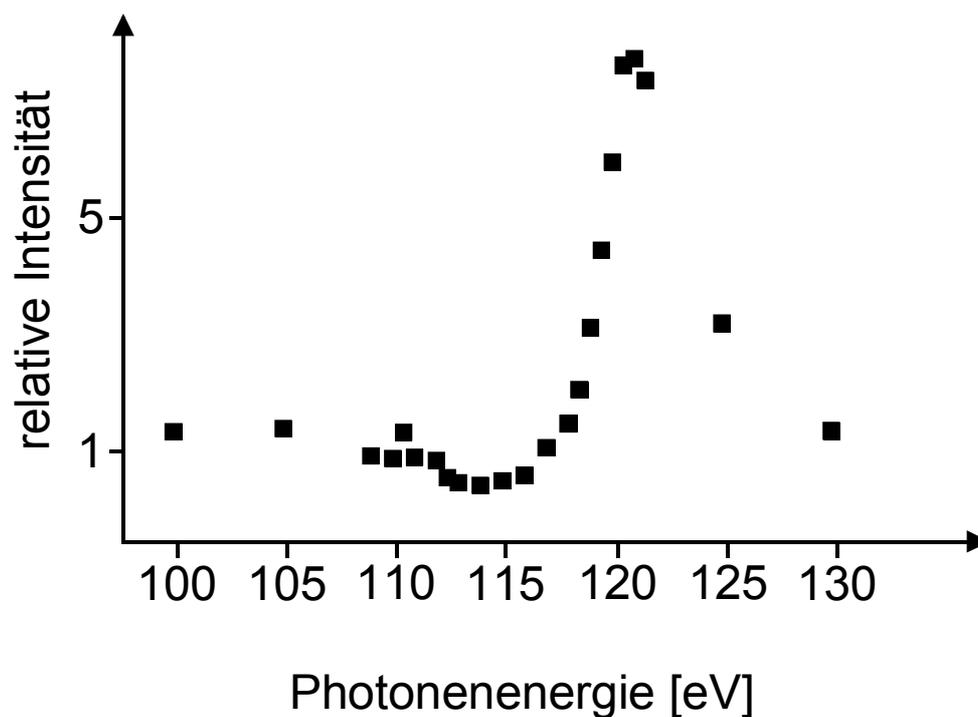


Abb.4.20: Es wird die Abhängigkeit der Elektronenemission aus den Ce  $4f$ -Zuständen von der Energie der Synchrotronstrahlung gezeigt.

In dieser Arbeit wird der Effekt der resonanten Verstärkung als Hilfsmittel zur Maximierung der Ce4f-Intensität verwendet. Sie ist ein Maß für die Ce<sup>3+</sup>-Konzentration im CeO<sub>2-x</sub>, die sich bei Redoxreaktionen auf der Oberfläche ändert. Diese Änderungen können mit RESPES sensitiv nachgewiesen werden, deshalb werden alle Spektren bei einer Photonenenergie von 120 eV aufgenommen.

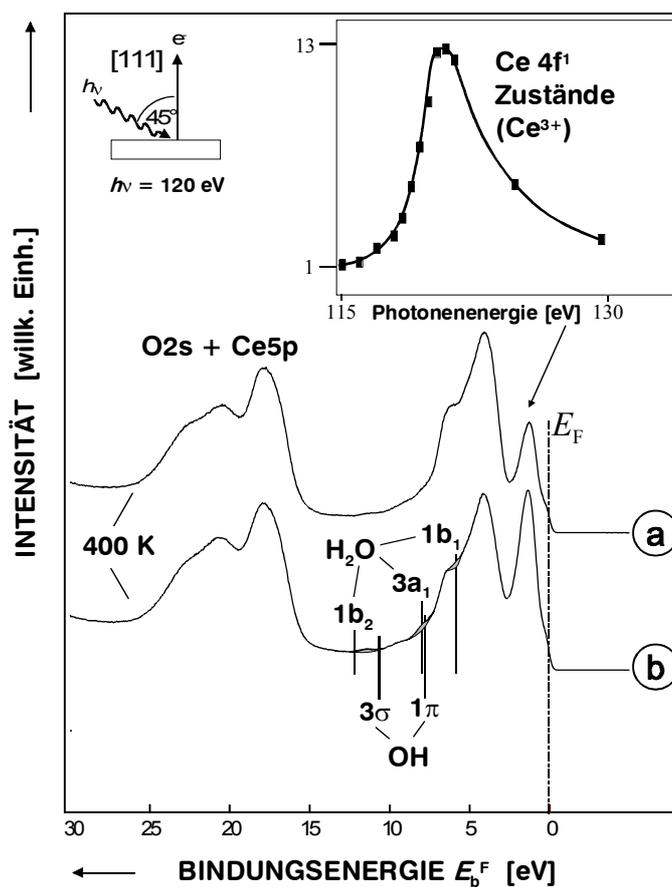


Abb. 4.21: Valenzbandspektren ( $h\nu = 120 \text{ eV}$ ) von  $\text{CeO}_{2-x}/\text{Pt}(111)$  in Normalemission bei  $T = 400 \text{ K}$ .

a.) nach Tempern in  $\text{O}_2$  ( $T = 1000 \text{ K}$ ,  $p_{\text{O}_2} = 6 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$ ), b) nach Tempern im Vakuum ( $T = 800 \text{ K}$ ,  $10 \text{ min}$ )

Die Abb. 4.21a zeigt ein typisches Valenzbandspektrum einer in Sauerstoff geheizten ( $T = 1000 \text{ K}$ ,  $p_{\text{O}_2} = 6 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$ )  $\text{CeO}_{2-x}/\text{Pt}(111)$ -Probe bei  $T = 400 \text{ K}$ . Die Fermikante  $E_F$ , auf die alle Bindungsenergien bezogen werden, stammt vom Pt-Substrat. Die besetzten Ce 4f<sup>1</sup>-Zustände in der Bandlücke zeigen, daß das  $\text{CeO}_{2-x}$  unterstöchiometrisch ist und Ce<sup>3+</sup>-Ionen enthält. Energetisch tiefer liegt das O 2p-Valenzband (mit geringen f- und d-Anteilen). Das Energieband zwischen 15- und 25eV wird aus den O2s-Zuständen und den spin-bahn aufgespalteten Ce5P-Zuständen ( $\text{Ce}5P_{1/2}$ ,  $\text{Ce}5P_{3/2}$ ) gebildet. LEED-Beugungsbilder solcher

Proben zeigen gut geordnete  $\text{CeO}_{2-x}$ -Oberflächen mit einer  $1.4 \times 1.4$ -Überstruktur bezogen auf die  $1 \times 1$ -Reflexe des Pt(111)-Substrats. Man findet, daß die Ce  $4f$ -Intensität ungefähr dem halben Valenzbandsignal-Maximum bei 4 eV entspricht, dabei berträgt die Unterstoichiometrie des  $\text{CeO}_{2-x}$ -Films ungefähr  $x = 0.2$ , dies wurde aus einer Analyse des Ce  $3d$ -Rumpfungszustandes in der Röntgenphotoemission bestimmt [Sci 98/].

Die Ce  $4f$ -Intensität kann durch Heizen der Probe im UHV ( $T = 800$  K, 10 min) auf den doppelten Wert ansteigen (Abb 4.21b). LEED zeigt dabei einen größeren diffusen Untergrund bei unschärferen Reflexen im  $1.4 \times 1.4$ -Beugungsbild. Solche Proben adsorbieren sogar bei  $T = 400$  K in geringen Mengen  $\text{H}_2\text{O}$  aus dem Restgas des UHV-Rezipienten. Adsorbiertes  $\text{H}_2\text{O}_{(a)}$  führt zu charakteristischen Molekülorbital-Signalen im Valenzbandspektrum. Für  $\text{LaCoO}_3$  (Adsorption bei 150 K) werden von Flavell et al. [Fla 99/ die Bindungsenergien angegeben: 12.1 eV für  $1b_2$ , 8.1 eV für  $3a_1$  und 5.8 eV für  $1b_1$ . In der Abb. 4.21b werden zusätzlich die Photoemission OH-Gruppen dargestellt: 10.8 eV für  $3\sigma$  und 7.6 eV für  $1\pi$ . Die Valenzbandspektren deuten auch auf eine geringfügige Bildung von  $\text{OH}_{(a)}$ -Gruppen auf getempertem  $\text{CeO}_{2-x}$  hin, allerdings deutlich geringer als die  $\text{H}_2\text{O}$ -Adsorption. In Photoemissionsspektren von Proben, die bei Raumtemperatur gehalten werden, findet man bereits nach kurzer Zeit diese  $\text{H}_2\text{O}$ -Zustände. Eine Temperatur von ungefähr 400 K ist mindestens erforderlich, um die Adsorption von  $\text{H}_2\text{O}$  drastisch zu erniedrigen.

Das Auftreten von Photoemission bei  $E_F$  ist die Folge der unvollständigen Bedeckung des Pt-Einkristalls, wie es bereits die STM-Ergebnisse zeigten. Die Unterstoichiometrie des im Vakuum getemperten  $\text{CeO}_{2-x}$ -Films von 0.4 könnte auf eine teilweise Bildung von  $\text{Ce}_2\text{O}_3(0001)$  hinweisen in Übereinstimmung mit den STM-Ergebnissen am Oberflächen- $\text{Ce}_2\text{O}_3$ . Insbesondere folgt aus dem Phasendiagramm (Abb. 4.14), daß es keine stabile Phase in diesem Stöchiometriebereich bei  $T = 400$  K des  $\text{CeO}_{2-x}$  gibt. Folglich liegt das Oxid sicherlich teilweise als  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  vor. Für  $\text{Ce}_2\text{O}_3(0001)$  auf Pt(111) erwartet man ebenfalls ein  $1.4 \times 1.4$ -Beugungsbild bei Epitaxie.

Im Vakuum getemperte Proben lassen sich reoxidieren ( $T = 1000$  K,  $p_{\text{O}_2} = 6 \cdot 10^{-5}$  mbar) und zeigen dann einen Rückgang der Unterstoichiometrie, so daß sich durch gezielte Präparation Werte von  $x = 0.2$  bis 0.4 einstellen lassen.

### 4.2.3 Adsorptionsexperimente von $\text{NO}_2$ und $\text{NO}$ mit $\text{CeO}_{2-x}/\text{Pt}(111)$

#### 4.2.3.1 Änderung der Valenzbandstruktur bei $\text{NO}_2$ und $\text{NO}$ -Angebot

Die Adsorptionsexperimente beginnen typischerweise mit der Bestimmung der Reinheit des  $\text{NO}_2$  und des Gaseinlaßsystems durch kurzes Öffnen des Gasdosierventils und Bestimmung des Massenspektrums mit dem Quadrupolmassenspektrometer. Das  $\text{CeO}_{2-x}/\text{Pt}(111)$  wird in  $\text{O}_2$  getempert ( $T = 1000 \text{ K}$ ,  $p_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$ , 10 min). Nach dem Abkühlen in  $\text{O}_2$  wird die Probe auf  $T = 400 \text{ K}$  gehalten und ihre geometrische Struktur mit LEED überprüft. Dann erfolgt die Aufnahme der Valenzbandspektren mit RESPES. Das unterste Spektrum der Abb. 4.22 zeigt das Valenzband der nicht belegten Probe, mit geringer  $\text{H}_2\text{O}$ -Adsorption aus dem Restgas, mit einer Unterstöchiometrie  $x$  von ungefähr 0.3. Die darüberliegenden Spektren werden nach  $\text{NO}_2$ -Dosierung ( $p_{\text{NO}_2} = 3 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$ ) zwischen 0.3 und 10 Langmuir bestimmt. Deutlich nimmt die Ce  $4f^1$ -Emission ab.

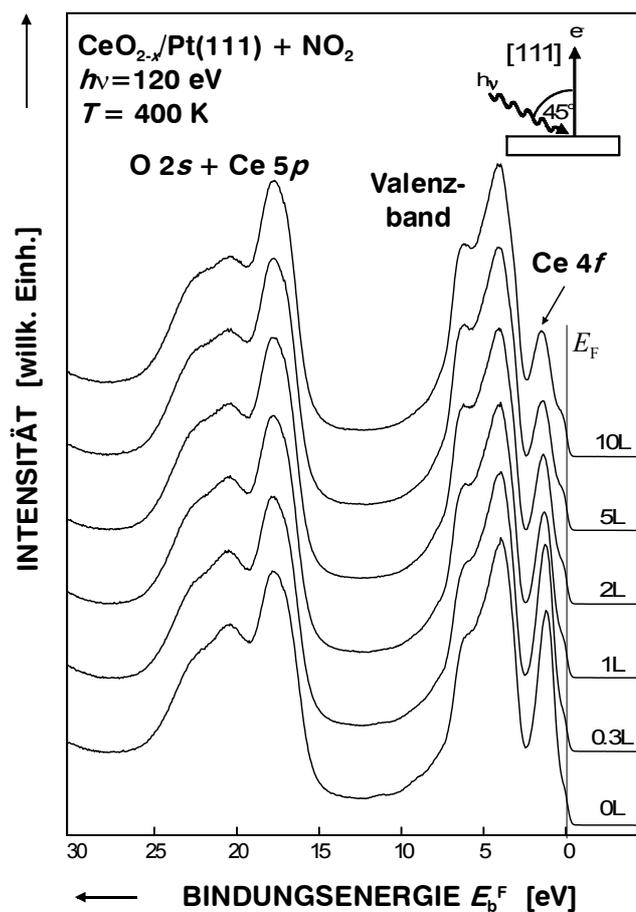


Abb. 4.22: Valenzbandspektren ( $h\nu = 120 \text{ eV}$ , Normalemission) von  $\text{CeO}_{2-x}/\text{Pt}(111)$  vor (unten) und nach schrittweiser  $\text{NO}_2$ -Dosierung.

Nach einer Dosis von 2 L  $\text{NO}_2$  läßt sich kein molekular adsorbiertes  $\text{H}_2\text{O}$  mehr nachweisen. Wechselwirkung mit  $\text{NO}$  führt zu keinen Änderungen in RESPES-Spektren; dies wurde im Temperaturbereich zwischen 300 und 400 K untersucht. Bei einer maximalen Dosis von 100 L  $\text{NO}$  ändert sich die Intensität der Ce 4f-Emission nicht. Bei  $\text{O}_2$ -Exposition mit einer Gesamtdosis unter 10 L werden auch keine detektierbaren Änderungen in der Ce 4f-Emission beobachtet.

#### 4.2.3.2 Infrarot-Reflexions-Absorptionsspektroskopie bei $\text{NO}_2$ und $\text{NO}$ -Angebot

Zur weiteren Untersuchung der Adsorption von  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$  auf  $\text{CeO}_{2-x}/\text{Pt}(111)$  wird Infrarot-Reflexions-Absorptionsspektroskopie (IRAS) eingesetzt. Die Experimente werden in einem anderen UHV-Rezipienten bei identischen Präparationsbedingungen durchgeführt. LEED-Untersuchungen des  $\text{CeO}_{2-x}/\text{Pt}(111)$  zeigen ein  $(1.4 \times 1.4)$ -Beugungsbild nach dem Tempern in  $\text{O}_2$ .

Die Abb. 4.23 zeigt IRAS-Spektren nach  $\text{NO}_2$ -Exposition bei 300 K im Wellenzahlenbereich von  $1000 - 2800 \text{ cm}^{-1}$ . Es wird die Absorption über der Wellenzahl dargestellt.

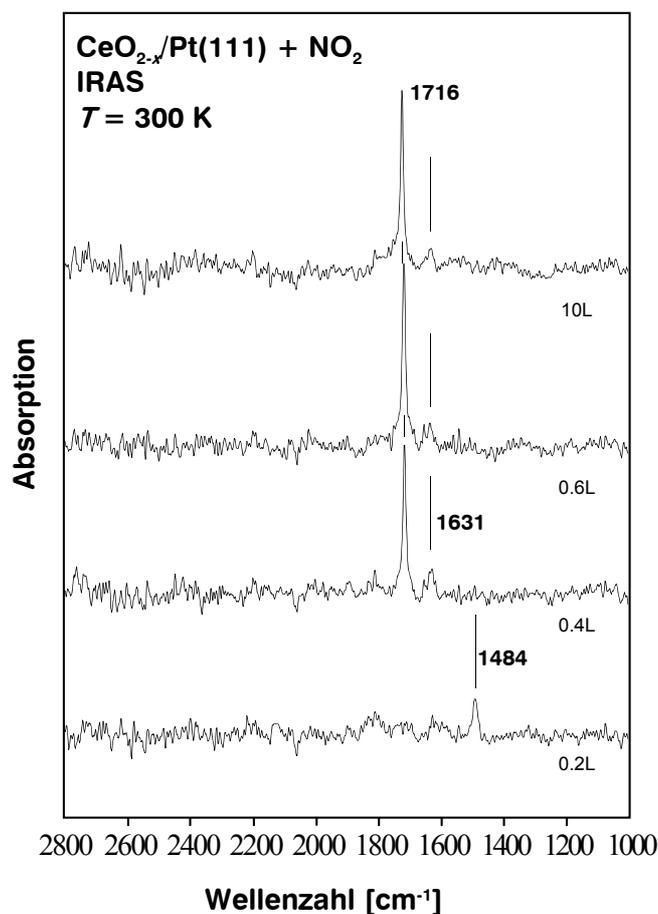


Abb.4.23: IRAS-Spektren von  $\text{CeO}_{2-x}/\text{Pt}(111)$  nach Belegung mit  $\text{NO}_2$  bei 300 K.

Bei einer Dosis von 0.2 L zeigt sich im Spektrum eine Bande geringer Intensität bei  $1484\text{ cm}^{-1}$ . Bei Erhöhung der Dosierung ( $p_{\text{NO}_2} \cdot t \geq 0.4\text{ L}$ ) ist diese Bande nicht mehr nachzuweisen, und man findet die intensive Bande der N-O-Streckschwingung  $\nu_{\text{N-O}}$  bei  $1716\text{ cm}^{-1}$  und außerdem die schwache Bande bei  $1631\text{ cm}^{-1}$ , die beide mit zunehmender Belegung erhalten bleiben.

Nach Adsorption von NO auf  $\text{CeO}_{2-x}/\text{Pt}(111)$  bei Raumtemperatur beobachtet man im IRAS-Spektrum vier Banden bei  $1366\text{ cm}^{-1}$ ,  $1484\text{ cm}^{-1}$ ,  $1627\text{ cm}^{-1}$  und  $1703\text{ cm}^{-1}$  (Abb. 4.24). Die Intensitäten und ihre relativen Verhältnisse variieren mit der angebotenen NO-Gasdosierung ( $p_{\text{NO}} \cdot t$ ). Bei niedrigster NO-Bedeckung (0.2 Langmuir) treten nur die Banden bei  $1366\text{ cm}^{-1}$  und  $1484\text{ cm}^{-1}$  auf. Die Intensität der  $1366\text{ cm}^{-1}$ -Bande wird mit wachsender NO-Dosis kleiner, hingegen erreicht die  $1484\text{ cm}^{-1}$ -Bande ihr Maximum bei einer Dosis von 0.5 L.

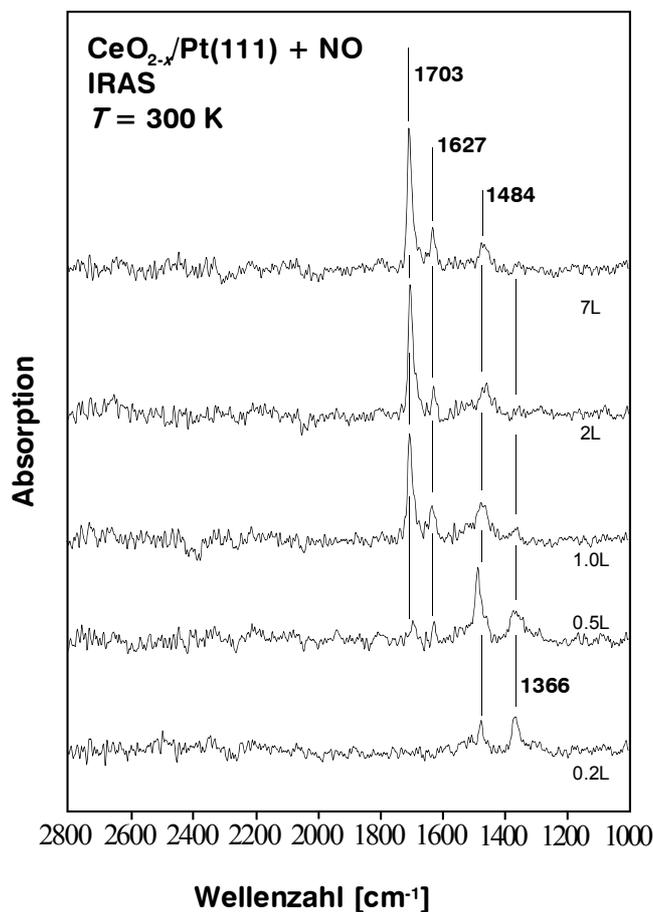


Abb.4.24: IRAS-Spektren von  $\text{CeO}_{2-x}/\text{Pt}(111)$  nach Belegung mit NO bei 300 K.

Die Banden bei  $1627\text{ cm}^{-1}$  und  $1703\text{ cm}^{-1}$  beobachtet man erst für höhere Werte der Dosis ( $p_{\text{NO}} \cdot t > 0.5\text{ Langmuir}$ ). In IRAS-Experimenten, in denen nach der Dosierung mit NO oder

NO<sub>2</sub> schrittweise die Proben­temperatur (300-390 K, 30 K-Schritte) erhöht wird, nehmen die Bandenintensitäten kontinuierlich ab. Bei 390 K findet man keine Adsorbate mehr.

#### 4.2.3.3 Identifikation der Adsorbate

Eine Übersicht über Schwingungsbanden aus FTIR-Messungen an polykristallinem CeO<sub>2-x</sub>, die an getemperten (773 K) Proben bei Raumtemperatur bei NO-Angebot (50 mbar) in einer Gasflußanlage berichtet wurden /Mar95/, zeigt die Tab. 4.1. Keine dieser Schwingungsbanden sind in den Spektren der Abb. 4.23 und Abb. 4.24 zu identifizieren. Diese Adsorbate werden folglich an CeO<sub>2-x</sub>/Pt(111) nicht in detektierbaren Konzentrationen gebildet.

Wellenzahl [cm <sup>-1</sup> ]	Molekül
823, 1171, 1174, 1271,	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (oder NO <sup>-</sup> )
954, 1015, 1350	<i>cis</i> -N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
1105	<i>trans</i> -N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
1060, 1305, 1505	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
1255, 2235	N <sub>2</sub> O

Tab. 4.1: Bandenpositionen sowie deren Zuordnung zu den Adsorbaten nach Martinez-Arias et al /Mar95/.

Molekular adsorbiertes NO<sub>2</sub> an freien Pt-Adsorptionsplätzen des CeO<sub>2-x</sub>/Pt(111) kann im IRAS-Experiment für Temperaturen  $T \geq 400$  K nicht nachgewiesen werden, denn dann müßte man in den Spektren die symmetrische Streckschwingung  $\nu_{\text{SONO}}$  bei 1180 cm<sup>-1</sup> und die antisymmetrische Streckschwingung  $\nu_{\text{aONO}}$  bei 1560 cm<sup>-1</sup> beobachten. Diese Werte werden bei HREELS-Messungen an einer mit NO<sub>2</sub> belegten Pt(111)-Oberfläche bei 100 K gefunden /Bar 87/. NO<sub>2</sub> bildet dabei einen  $\mu$ -N<sub>2</sub>O-Nitrato-Pt-Komplex aus, der nur bei sehr kleinen Belegungen von  $\Theta_{\text{NO}_2} < 0.25$  Monolagen stabil ist und bei 285 K in chemisorbierten atomaren O<sub>(a)</sub> und in chemisorbierte NO<sub>(a)</sub> Moleküle dissoziiert.

Die IRAS-Ergebnisse der NO<sub>2</sub> Experimente bei Raumtemperatur zeigen, daß an freien Platinadsorptionsplätzen auf CeO<sub>2-x</sub>/Pt(111) NO<sub>2</sub> dissoziativ adsorbiert (siehe Abb 4.19). Die Schwingungsbanden bei 1484 cm<sup>-1</sup> (two-fold brigde) und 1716 cm<sup>-1</sup> (on top linear) gehören zu der N-O-Streckschwingung; sie stimmen mit den IRAS-Ergebnissen von NO<sub>2</sub> auf unbelegtem Pt(111) bei Raumtemperatur überein (1476 - 1509 cm<sup>-1</sup> und 1702 - 1721 cm<sup>-1</sup>) /Agr 91/.

Im Anfangsstadium der Wechselwirkung von  $\text{NO}_2$  mit  $\text{CeO}_{2-x}/\text{Pt}(111)$ , zeigt die schwache Bande bei  $1484 \text{ cm}^{-1}$  (N-O Streckschwingung), daß  $\text{NO}_2$  dissoziiert und adsorbiertes NO gebildet wird. Dieses NO besetzt die zweifach gebundenen Brückenplätze des  $\text{Pt}(111)$ -Einkristalls, diese "twofold bridge"-Adsorbate sind nur bei kleinen Bedeckungen auf  $\text{CeO}_{2-x}/\text{Pt}(111)$  stabil und verschwinden bei  $\text{NO}_2$ -Angebot  $p_{\text{NO}_2} \cdot t \geq 0.4$  Langmuir. Erhöht man die Belegung, dann werden die NO-Moleküle bevorzugt linear (on-top) adsorbiert, dabei kommt es nicht zu einer Zersetzung in  $\text{N}_2$  /Wan 99/.

Bei Angebot von NO findet man zwei intensive Schwingungsbanden (Abb. 4.24) bei  $1484 \text{ cm}^{-1}$  und  $1703 \text{ cm}^{-1}$ , sie gehören zu den N-O-Streckschwingungen  $\nu_{\text{N-O}}$ , auf  $\text{Pt}(111)$  an zweifach gebundenen Brückenplätzen und "on top". Ähnlich wie beim  $\text{NO}_2$ -Experiment hängen die Intensitäten der Schwingungsbanden von der NO-Dosis ab. Die Adsorption an zweifach gebundenen Brückenplätzen findet bevorzugt bei niedriger NO-Belegung statt, ist aber auch noch bei einer Dosis von 7 Langmuir nachzuweisen (Abb. 4.24). Die Schwingungsbande bei  $1366 \text{ cm}^{-1}$  findet man für NO-Belegungen  $< 2$  Langmuir. Ihre Wellenzahl ( $1365 - 1378 \text{ cm}^{-1}$ ) entspricht dreifach gebundenem NO auf Pt-Brückenplätzen /Agr 91/. Ähnlich wie bei  $\text{NO}_2$ -Experimenten tritt bei Dosierung  $> 0.5$  L auch hier eine Bande bei  $1627 \text{ cm}^{-1}$  auf. Diese Bande wird NO ( $1605 - 1640 \text{ cm}^{-1}$ ) zugeordnet, das an Stufenkanten adsorbiert ist.

#### 4.2.3.4 Geometrische Struktur

Die aus den spektroskopischen Daten ableitbaren Informationen über die Morphologie des  $\text{CeO}_{2-x}$  auf dem  $\text{Pt}(111)$ -Einkristall bestätigen die Ergebnisse der STM-Untersuchungen. In allen Photoemissionsspektren findet man die Fermikante  $E_F$  des Pt-Substrats. Daraus kann man folgern, daß der  $\text{CeO}_{2-x}$ -Film die Pt-Oberfläche nicht vollständig bedeckt oder daß die Filmdicke kleiner ist als die Austrittstiefe der Photoelektronen. Die IRAS-Experimente zeigen jedoch, daß der  $\text{Pt}(111)$ -Einkristall bei dieser Präparationsmethode nur teilweise bedeckt ist, da Banden auftreten, die eindeutig adsorbiertem NO auf Pt zuzuordnen sind (z.B.  $1716 \text{ cm}^{-1}$ , on-top linear).

Bei der Herstellung des Oxidfilms wird aus der Abschwächung der Pt 4f-Röntgenphotoemission eine Schichtdicke von  $6 \text{ \AA}$  bestimmt, dabei wurde angenommen daß es sich um eine geschlossene Schicht handelt /Sie 98/. Diese Annahme erweist sich jedoch als falsch, so daß die Höhe der Oxidinseln sicher größer ist, aber von der Größenordnung den Werten entspricht, die im STM-Experiment für 3D-Inseln ( $15 \text{ \AA}$ ) und reoxidierte Filme ( $6 \text{ \AA}$ ) gefunden werden.

Die  $1627\text{ cm}^{-1}$ -Bande ist konsistent mit Stufenkanten auf dem Pt(111)-Einkristall.

#### 4.2.3.5 Bestimmung der $\text{Ce}^{3+}$ -Konzentration

Die mittlere freie Weglänge für Photoelektronen aus dem Valenzband, die mit Photonen mit  $120\text{ eV}$  Energie angeregt werden, ist ungefähr  $5\text{ \AA}$ . Die Informationstiefe hat dabei den dreifachen Wert. Die resonante Photoemissionsspektroskopie der Ce  $4f$ -Zustände erfährt also den größten Teil der Cerionen in der Probe, so daß sich mit dieser Methode Änderungen der gesamten Stöchiometrie des  $\text{CeO}_{2-x}/\text{Pt}(111)$  bestimmen lassen.

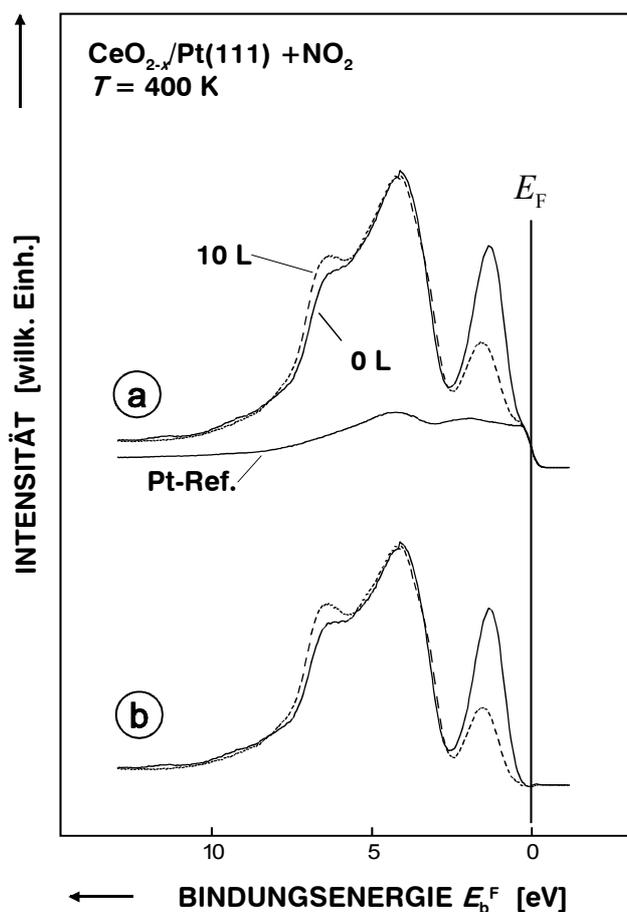


Abb. 4.25: a) Anpassung des Pt-Referenzspektrums an die Spektren der Probe. b) Spektren nach Subtraktion des Pt-Referenzspektrums

Um die Änderung der  $\text{Ce}^{3+}$ -Konzentration im  $\text{CeO}_{2-x}$  bei Wechselwirkung mit  $\text{NO}_2$  aus den RESPES-Daten quantitativ zu bestimmen, ist es notwendig, die  $\text{CeO}_{2-x}$ -Emissionen von denen des Pt-Substrates zu trennen. Dies kann durch Aufzeichnung eines Referenzspektrums einer Pt-Folie nach jedem Adsorptionsexperiment erfolgen.

Die Abb. 4.25a zeigt die zur Trennung der Signale durchgeführte Anpassung des Referenzspektrums der Platinfolie an das Valenzbandspektrum des  $\text{CeO}_{2-x}/\text{Pt}(111)$ .

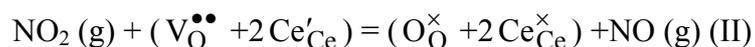
Entscheidend ist, daß die Fermikante der Folie und der Probe zur Deckung kommen und gleiche Intensitäten zeigen.

Die Abb. 4.25b zeigt die nach Subtraktion resultierenden Differenzspektren, von denen angenommen wird, daß sie die reinen Photemissionssignale des  $\text{CeO}_{2-x}$  repräsentieren.

An diesen "Pt-korrigierten" Spektren wird anschließend der Shirley-Untergrund abgezogen, und die Intensität der Ce 4f-Emission durch Integration bestimmt. Durch Division der Intensitäten des undosierten und dosierten (10 L  $\text{NO}_2$ )  $\text{CeO}_{2-x}$  erhält man die relativen Intensitäten. Für die  $\text{Ce}'_{\text{Ce}}$ -Konzentration ( $\text{Ce}^{3+}$ ) nach Dosierung von 10 L  $\text{NO}_2$  folgt eine Verkleinerung um einen Faktor 2.5 gegenüber der undosierten Probe. Dieser Rückgang der  $\text{Ce}'_{\text{Ce}}$ -Konzentration wird auch in Experimenten bei einer Adsorptionstemperatur von 300 K beobachtet.

#### 4.2.3.6 Die Wechselwirkung von $\text{NO}_2$ und $\text{NO}$ mit $\text{CeO}_{2-x}/\text{Pt}(111)$

Unter Berücksichtigung der Unterstöchiometrie im  $\text{CeO}_{2-x}$  läßt sich die  $\text{NO}_2$ -Wechselwirkung durch folgende Gesamtreaktion beschreiben:



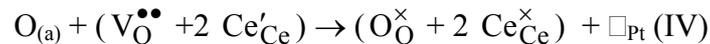
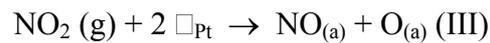
Dabei kommt es zu einer Reduktion von Gasphasen (g)- $\text{NO}_2$  zu  $\text{NO}$  und einer Oxidation des  $\text{Ce}'_{\text{Ce}}$  (d.h.  $\text{Ce}^{3+}$  auf einem Ce-Gitterplatz) zu  $\text{Ce}^{\times}_{\text{Ce}}$  (d.h.  $\text{Ce}^{4+}$ ). Schließlich wird ein Sauerstoffatom des  $\text{NO}_2$ -Moleküls an das Ceroxidgitter abgegeben und heilt dort eine Sauerstofflücke  $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$  aus (d.h.  $\text{O}^{2-}$  auf einem Sauerstoffgitterplatz).

Wegen den starken Oxidationseigenschaften des  $\text{NO}_2$  kann man annehmen, daß in Gegenwart von leicht oxidierbaren Oberflächen zu  $\text{NO}$  reduziert wird. Verbindungen wie  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ , in denen alle Cerionen die Oxidationsstufe +III haben, gehören zu dieser Klasse von Oxiden. Unsere Experimente beweisen, daß die  $\text{Ce}^{3+}$ -Ionen in den unterstoichiometrischen  $\text{CeO}_{2-x}$ -Inseln sich wie  $\text{Ce}^{3+}$  in  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  verhalten und nach  $\text{NO}_2$ -Angebot zu  $\text{Ce}^{4+}$  oxidiert werden.

Dieses Verhalten wird auch für saubere  $\text{Pt}(111)$ -Oberflächen gefunden. Bei 400 K (dies ist über der Desorptionstemperatur des  $\text{NO}$  /Par 89/) führt  $\text{NO}_2$ -Exposition zu Oberflächenbelegung mit atomarem Sauerstoff  $\text{O}_{(\text{a})}$  von bis zu 0.75 Monolagen. Solch hohe Belegungen sind normalerweise mit  $\text{O}_2$ -Exposition auf  $\text{Pt}(111)$  nicht zu erreichen, denn im Falle des  $\text{O}_2$  tritt schon bei 0.25 Monolagen Sättigung ein /Nor 82/.

Neben der direkten Reaktion II zwischen  $\text{NO}_2$  und dem Ceroxid, läßt sich aus den IRAS-Ergebnissen ableiten,

daß Pt bei den folgenden Reaktionsschritten katalytisch beteiligt ist:



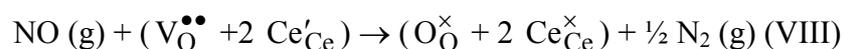
Die Reaktion III ist die dissoziative Adsorption von Gasphasen-NO<sub>2</sub> in NO<sub>(a)</sub> und O<sub>(a)</sub>. Für diese Reaktion werden freie Platinadsorptionsplätze  $\square_{\text{Pt}}$  auf der Platinoberfläche benötigt. Damit Reaktion IV stattfinden kann, muß atomarer Sauerstoff zu den Sauerstoffleerstellen des Ceroxides diffundieren, dies kann schon bei einer Temperatur von 300 K aufgrund der großen Werte der Sauerstoffdiffusionskonstanten ( $D$ ) und der kurzen Abstände stattfinden. Von Bogicevic et al. werden die Diffusionsbarrieren für atomaren Sauerstoff auf Pt(111) mit Hilfe von Dichte-Funktional-Berechnungen ermittelt /Bog 98/. Sie erhalten einen Wert von 0.58 eV für die Diffusionsbarriere  $E_d$  und  $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$  für den prä-exponentiellen Faktor  $D_0$ , daraus läßt sich die Diffusionskonstante bei 300 K zu  $D = 1.3 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$  ( $D = D_0 \exp(-E_d/kT)$ ) bestimmen und die mittlere Verschiebung  $\Delta r = 2(Dt)^{1/2}$  zu ungefähr 120 nm; dabei wurde angenommen, daß die experimentell bedingte Zeitdauer 300 s ist. Die Desorption von NO<sub>(a)</sub>, (IV) hinterläßt unbesetzte Platinadsorptionsplätze  $\square_{\text{Pt}}$  und ist der bei 400 K bevorzugt ablaufende Prozeß.

Die Aufspaltung von NO<sub>2</sub> in NO (g) und  $\frac{1}{2}$  O<sub>2</sub> und die nachfolgende Reaktion des O<sub>2</sub> mit CeO<sub>2-x</sub>/Pt(111) kann unter UHV-Bedingungen vernachlässigt werden, da die Ce4f-Emission bei O<sub>2</sub>-Angebot bei Drücken von  $p_{\text{O}_2} = \frac{1}{2} p_{\text{NO}_2} = 1.5 \times 10^{-8} \text{ mbar}$  unverändert bleibt.

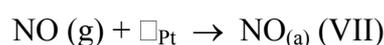
Die Oxidation von Volumen-Ce(III)-oxid



besitzt eine negative freie Enthalpie  $\Delta G^0$ . Unter der Annahme eines idealen Gases, also daß die Gleichung  $\Delta G_f = \Delta G_f^0 + RT \ln(p/p^0)$  für NO und N<sub>2</sub> gilt, liefern Berechnungen der freien Enthalpie einen Wert von  $-374.821 \text{ kJ/mol}$  bei 400 K /Bar 95/. Deshalb könnte man nach Belegung der CeO<sub>2-x</sub>/Pt(111)-Probe mit NO das Auftreten der spontanen Oxidation des Ceroxids erwarten. Unsere Experimente mit NO zeigen aber, daß das Ce 4f -Signal in den resonanten Photoemissionspektren sogar bei einer Dosis von 100 Langmuir unverändert bleibt. Folglich können unter diesen Bedingungen Redoxreaktionen wie



vernachlässigt werden. Aus den IRAS-Ergebnissen folgt, daß NO molekular d.h. ohne sich zu zersetzen an Platinadsorptionsplätzen gebunden wird. Die Reaktion



läuft bei 300 K ab, dies entspricht der Wechselwirkung von NO mit einem reinen Pt-Einkristall.

In älteren Photoemissions- und TDS-Untersuchungen wird gezeigt, daß die NO-Adsorption stark von der Stoichiometrie der Probe abhängt /Ove 99/. Bei diesen Untersuchungen besteht eine Probe aus einem  $\text{CeO}_{2-x}$ -Film (Dicke von  $d < 5$  nm), der durch reaktive Ce-Verdampfung in  $\text{O}_2$ -Atmosphäre auf einem Ru(0001)-Einkristall bei 700 K gebildet wird. Das Verhältnis von  $\text{Ce}^{4+}/(\text{Ce}^{3+}+\text{Ce}^{4+})$  wird dort aus Intensitäten des Ce 3d-Rump fzustandes in der Röntgenphotoemission bestimmt. Zusätzlich wird ein reduzierter Film mit  $x = 0.47$  ( $\text{Ce}_{0.07}^{4+}\text{Ce}_{0.93}^{3+}\text{O}_{2-0.47}$ ) untersucht. Bei 300 K führt dort eine Dosis von 20 Langmuir NO zu einer Oxidation des reduzierten Films, danach erhalten sie für den Stöchiometriekoeffizienten einen Wert von  $x = 0.25$ . Die Gesamtänderung der Stoichiometrie wird unter der Annahme übereinstimmen, daß die Oxidation nur mit auf der Oberfläche vorhandenen  $\text{Ce}'_{\text{Ce}}$  stattfindet. Man geht von einem ausreichend großen Oberflächen zu Volumenverhältnis und der damit verbundenen Morphologie der  $\text{CeO}_{2-x}/\text{Ru}(0001)$ -Probe aus. In unserem Fall besteht die  $\text{CeO}_{2-x}/\text{Pt}(111)$ -Probe ( $x \approx 0.2$ ) aus Cerdioxid-Inseln, die nach Zugabe von NO nicht oxidiert werden, wie mit RESPES gezeigt werden konnte. Offensichtlich führt unsere Präparationsmethode zu Cerdioxid-Inseln, die eine höhere Stabilität ihrer Defektstruktur gegenüber Gasphasen- oder adsorbiertem NO im Vergleich zum  $\text{CeO}_{2-x}/\text{Ru}(0001)$ -System aufweisen. Diese haben insbesondere deutlich höhere Oxidbedeckungsgrade (Dicke  $\leq 5$  nm) mit einer deutlich höheren Abweichung der Stöchiometrie ( $x = 0.47$ ), man hat die Vorstellung, daß ultradünne Oxidfilme, die unter Umständen aus verschiedenen stabilen Phasen aufgebaut sind, deutlich höhere Aktivierungsenergien für die Oxidation zeigen können, als dicke und eventuell zum Teil amorphe Ce-Oxidfilme auf Ru(0001). Dennoch sind die  $\text{Ce}'_{\text{Ce}}$ -Defekte für atomaren Sauerstoff, der bei  $\text{NO}_2$ -Wechselwirkung gebildet wird, zugänglich.

#### **4.2.4 Adsorptionsexperimente von $\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{CeO}_{2-x}/\text{Pt}(111)$**

Die Reinigung des Wasserdampfes erfolgt durch wiederholte "Heiz-Gefrier-Zyklen", in der zunächst bi-destilliertes  $\text{H}_2\text{O}$  in einem Quarzkolben (der an einem Dosierventil des Gasrechens angeflanscht ist) mit flüssigen  $\text{N}_2$  eingefroren wird. Anschließend wird evakuiert und schließlich wieder aufgetaut. Massenspektren, die nach dem Einlaß des  $\text{H}_2\text{O}$ -Gases in die Kammer mit einem Quadrupolanalysator bestimmt werden, zeigen nach dieser Prozedur reines  $\text{H}_2\text{O}$ . Dann erfolgt Belegung der  $\text{O}_2$  getemperten  $\text{CeO}_{2-x}/\text{Pt}(111)$ -Probe durch Dosierung mit  $\text{H}_2\text{O}$ . Bei 400 K Proben temperatur zeigen RESPES-Spektren keine

wesentlichen Änderungen in der Valenzbandstruktur, insbesondere werden keine detektierbaren Intensitätsänderungen in den Ce 4*f*-Zuständen beobachtet.

Im Gegensatz dazu erfolgt bei Raumtemperatur eine deutliche Wechselwirkung zwischen H<sub>2</sub>O und CeO<sub>2-x</sub>/Pt(111), wobei eine Zunahme der Ce 4*f*-Emission feststellbar ist.

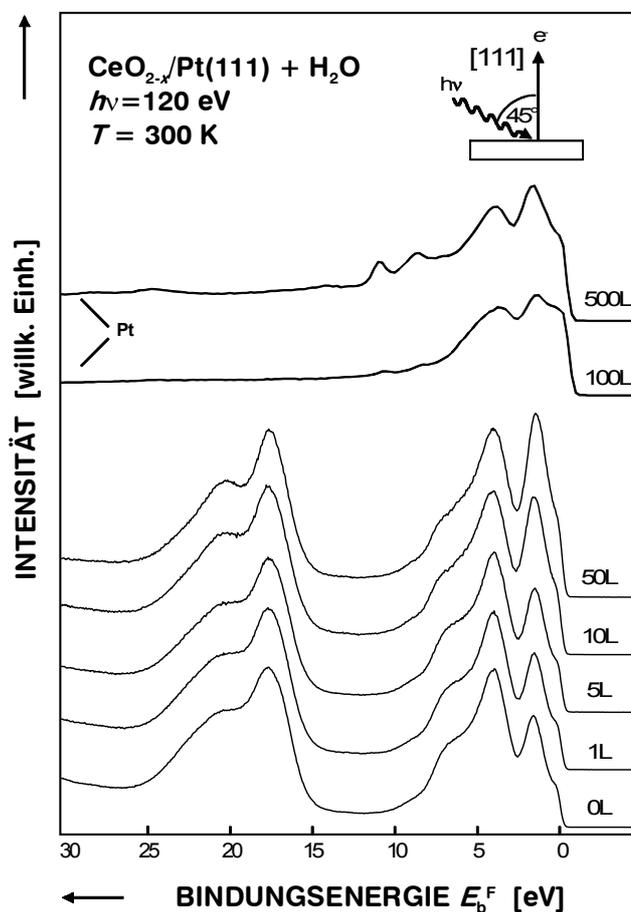


Abb 4.26: Valenzbandspektren ( $h\nu = 120$  eV, Normalemission) von CeO<sub>2-x</sub>/Pt(111) vor (unten) und nach H<sub>2</sub>O-Dosierung bei 300 K. Zusätzlich werden oben zwei Spektren der Pt-Referenzprobe nach einer H<sub>2</sub>O-Dosis von 100 und 500 Langmuir gezeigt.

Erstaunlicherweise werden keine detektierbaren Konzentrationen von OH-Gruppen beobachtet; eine Referenzprobe aus Pt-Folie zeigt aber schon bei einer Gasdosis von 50 Langmuir H<sub>2</sub>O die Ausbildung von Hydroxyl-Gruppen an der Oberfläche.

Um die Änderungen in den Ce 4*f*-Emissionen quantitativ zu bestimmen, wird die in Abb. 4.25 beschriebene Subtraktionsmethode angewandt. Die Abb. 4.27 zeigt die resultierenden Differenzspektren. Die H<sub>2</sub>O-Exposition der CeO<sub>2-x</sub>/Pt(111)-Probe führt zur drastischen Erhöhung der Ce 4*f*-Emission; aus den relativen Intensitäten der Ce 4*f*- und O 2*p*-Zustände folgt, daß die Ce-Ionen jetzt überwiegend in der Oxidationsstufe Ce<sup>III</sup> vorliegen.

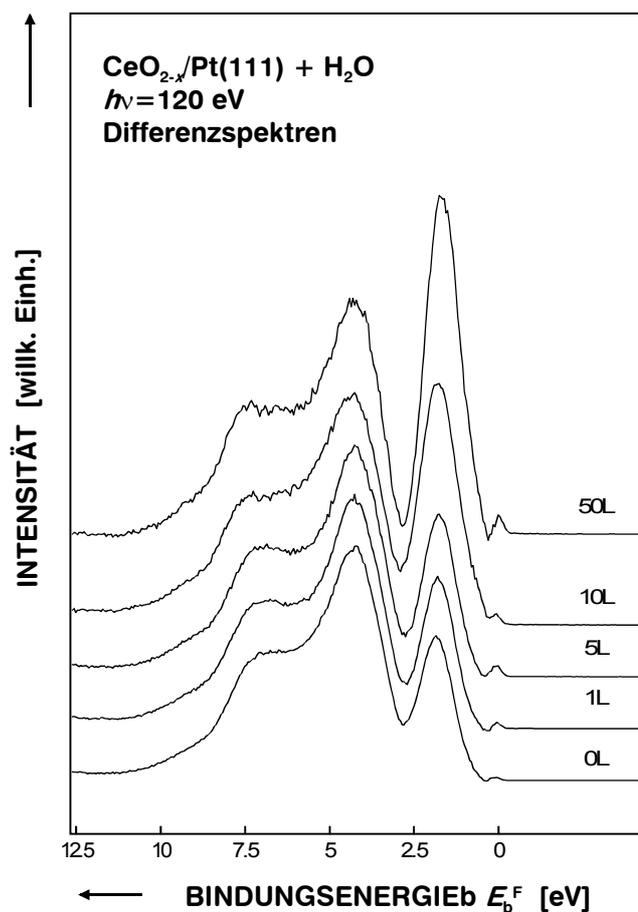
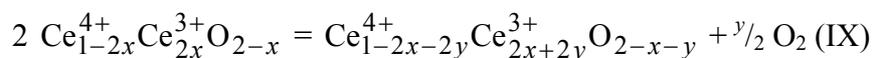


Abb 4.27: Pt bereinigte Valenzbandregion

#### 4.2.4.1 Deutung der Adsorptionsexperimente mit $\text{H}_2\text{O}$

Die durch die Wechselwirkung mit  $\text{H}_2\text{O}$  induzierte Reduktion der Ce-Ionen in den Ceroxidinseln läßt sich formal durch die chemische Gleichgewichtsreaktion



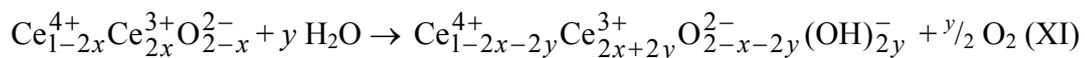
beschreiben, dabei ergeben sich für eine Dosis von 50 Langmuir  $\text{H}_2\text{O}$  Werte von  $x = 0.2$  und  $y = 0.3$ . Diese deutliche Stöchiometrieänderungen lassen sich nur durch einen Phasenübergang nach folgender Reaktion beschreiben:



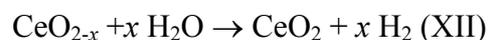
Diese Reaktion wird unter den gegebenen thermodynamischen Bedingungen für Volumenphasen des  $\text{CeO}_{2-x}$  aber nicht erwartet. Im thermodynamischen Gleichgewicht ist der Sauerstoffpartialdruck  $p_{\text{O}_2}$  in einer Vakuumkammer eine Funktion der Partialdrücke der Paare  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$  und  $\text{CO}/\text{CO}_2$ . Um das Gleichgewicht in Richtung der Volumenphase des  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  zu verschieben, muß  $p_{\text{O}_2}$  bei Raumtemperatur extrem klein sein (in der Größenordnung von

$10^{-70}$  Pa). Nach Sayle et al. ist die Ausbildung von zweifach positiv geladenen Sauerstoffleerstellen  $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$  und  $\text{Ce}'_{\text{Ce}}$  für das Volumen und die (111)-Oberfläche des  $\text{CeO}_2$  endotherm, hingegen exotherm für die thermodynamisch instabileren (110) und (310)-Oberflächen /Say 94/. Das Ergebnis läßt vermuten, daß aufgrund einer geringeren thermodynamischen Stabilität der  $\text{CeO}_2$ -Cluster im Vergleich mit der  $\text{CeO}_2$ -Volumenphase die Wechselwirkung mit  $\text{H}_2\text{O}$  zu einem Phasenübergang zum  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  induziert. Dabei könnte sich das in den STM-Experimenten gefundene Oberflächen- $\text{Ce}_2\text{O}_3$  bilden.

Eine Redoxreaktion:



kann ausgeschlossen werden, da sie zu einem identischen Anstieg der  $\text{OH}^-$ - und  $\text{Ce}^{3+}$ -Konzentration führt, was nicht beobachtet wird. In den Spektren der Referenzprobe (Pt-Folie, Abb. 4.26) sieht man deutlich, daß es bei der Pt- $\text{H}_2\text{O}$ -Wechselwirkung zur Bildung von  $\text{OH}$ -Gruppen  $\text{OH}_{(\text{a})}$  auf der Pt-Oberfläche kommt. An den Spektren des mit  $\text{H}_2\text{O}$ -dosierten  $\text{CeO}_{2-x}/\text{Pt}(111)$  findet man keine Emissionen aus den für  $\text{OH}$ -Gruppen zu erwartenden  $3\sigma$ - und  $1\pi$ -  $\text{OH}$ -Orbitalen. Damit verhält sich  $\text{CeO}_{2-x}/\text{Pt}(111)$  anders als polykristallines  $\text{CeO}_2$ . In TPR-Experimenten (thermal programmed reduction) läßt sich nämlich Reduktion von  $\text{H}_2\text{O}$  an poly- $\text{CeO}_2$  nach der Reaktion



nachweisen /Pad 93/. Dabei bildet sich Wasserstoff bei einer Temperatur von 823 K.

Von Kundakovic et al. wurde kürzlich von der Wechselwirkung zwischen  $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$  und  $\text{H}_2\text{O}$  sowohl an oxidierten als auch an reduzierten Proben berichtet /Kun 00/. Mit thermischer Desorptionsspektroskopie (TDS) konnte gezeigt werden, daß bei 100 K in Multilagen chemisorbiertes, molekulares  $\text{H}_2\text{O}$  an oxidierten Proben gebildet wird. Beim Heizen der Probe auf 300K wird  $\text{H}_2\text{O}$  vollständig desorbiert. Letzteres wurde zusätzlich mit Röntgenphotoemission an dem O  $1s$ -Zustand bestätigt. An oxidierten Proben wurde auch keine Hydroxylierung beobachtet.

An der reduzierten Probe finden sie chemisorbiertes, molekulares  $\text{H}_2\text{O}$  und Hydroxyl-Gruppen. Bei 300K wird  $\text{H}_2\text{O}$  desorbiert, ohne dabei zu dissoziieren. Die Hydroxyl-Gruppen desorbieren erst bei über 500 K bei gleichzeitiger Wasserstoffentwicklung. Aus der Abschwächung in den Ce  $3d$  Röntgenphotoemissionssignalen, der  $\text{Ce}^{3+}$ -Ionen, bei Adsorption von  $\text{H}_2\text{O}$ , folgern sie, daß Wasser bevorzugt an  $\text{Ce}^{3+}$  adsorbiert wird. Zusammenfassend folgt, daß das  $\text{CeO}_{2-x}/\text{Pt}(111)$  deutliche Unterschiede im Reaktionsverhalten mit  $\text{H}_2\text{O}$  zeigt, da sich die Ceroxidinseln chemisch oxidierend verhalten. Im Gegensatz dazu wirken polykristallines

CeO<sub>2-x</sub> und dünne Ceroxidfilme auf Ru(0001) chemisch reduzierend, während es am CeO<sub>2-x</sub> auf Pt(111) zu einem Phasenübergang mit höherer Unterstöchiometrie kommt.

#### 4.2.5 Adsorptionsexperimente von CO mit CeO<sub>2-x</sub>/Pt(111)

##### 4.2.5.1 Änderung der Valenzbandstruktur bei CO-Angebot

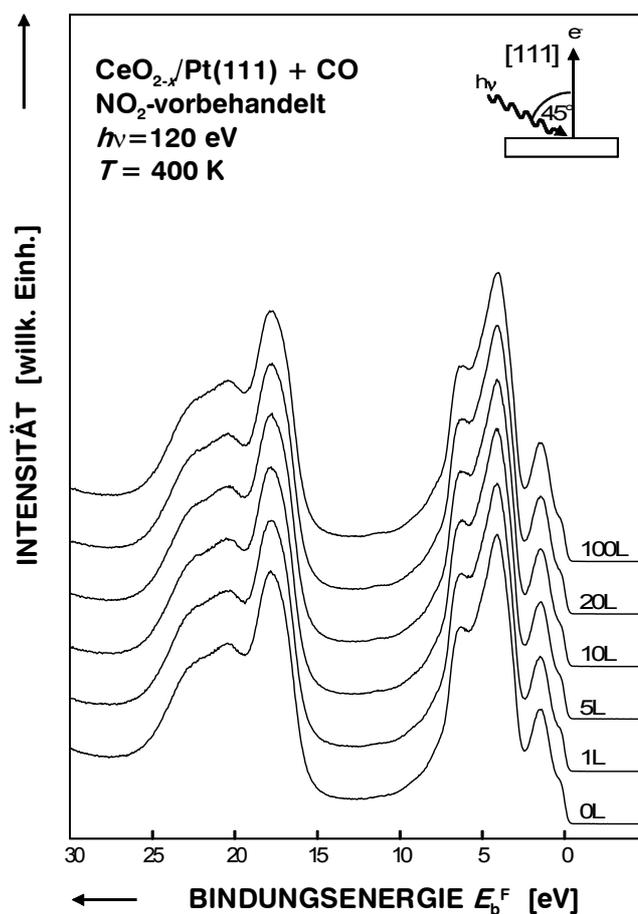


Abb. 4.28: Valenzbandspektren ( $h\nu = 120 \text{ eV}$ ) der CO dosierten CeO<sub>2-x</sub>/Pt(111)-Probe, die in 10 Langmuir NO<sub>2</sub> vorbehandelt wird (400 K).

Aus Adsorptionsexperimenten an CeO<sub>2-x</sub> ist bekannt, daß Kohlenmonoxid unter bestimmten Bedingungen Oxidoberflächen reduzieren kann [Tro 96, Kas 00]. Deshalb wird die Wechselwirkung von CO mit CeO<sub>2-x</sub>/Pt(111)-Oberflächen von Proben mit unterschiedlichen Stöchiometriekoeffizienten untersucht, wie sie durch NO<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>O-Dosierung oder durch Heizen im Vakuum eingestellt werden können. Um eine Probe mit kleiner Ce<sup>3+</sup>-Konzentration zu präparieren, wird CeO<sub>2-x</sub>/Pt(111) durch 10 Langmuir NO<sub>2</sub> (bei 400 K) oxidiert.

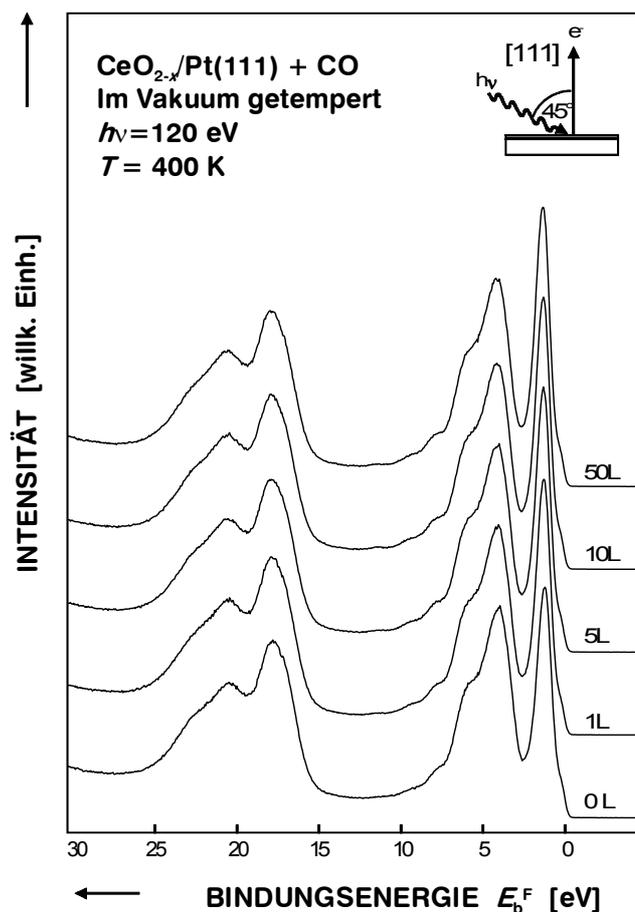


Abb. 4.29: Es wird eine Valenzbandspektrenserie ( $h\nu = 120 \text{ eV}$ ) der sauberen und mit CO belegten  $\text{CeO}_{2-x}/\text{Pt}(111)$ -Probe gezeigt, nachdem diese im Vakuum bei 800K für 10 min geheizt wurde.

Die Abb. 4.28 zeigt Valenzbandspektren nach CO-Dosierung. Erstaunlicherweise findet man oben keine Änderungen in der Valenzbandstruktur, auch nicht nach einer hohen CO-Dosis von 100 Langmuir bei 400 K. Im Gegensatz dazu zeigen Proben mit einer hohen  $\text{Ce}^{3+}$ -Konzentration, die durch Heizen im Vakuum bei 800 K erhalten werden, eine Erhöhung der Ce 4f-Emission bei CO-Angebot (Abb. 4.29).

Um eine Probe mit hoher  $\text{Ce}^{3+}$ -Konzentration zu präparieren, wird  $\text{CeO}_{2-x}/\text{Pt}(111)$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  reduziert. Dosierung mit CO bei 400 K führt zu einer Erhöhung der  $\text{Ce}^{3+}$ -Konzentration.

In  $\text{O}_2$  getempertes  $\text{CeO}_{2-x}/\text{Pt}(111)$  ( $T = 1000 \text{ K}$ ,  $p_{\text{O}_2} = 6 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$ ) zeigt nach CO-Exposition von 100 Langmuir bei 400 K eine geringfügige Änderung der Ce 4f-Emission; zusätzlich werden dabei kleine Änderungen der  $\text{H}_2\text{O}$ -Signale bei 12.1 eV, 8.1 eV und 5.8 eV beobachtet. Nach Abschluß der Gasdosierung mit CO findet man in LEED-Beugungsbildern keine Änderungen der Beugungsreflexe.

#### 4.2.5.2 Infrarot-Reflexions-Absorptionsspektroskopie bei CO-Angebot

Aus den IRAS-Ergebnissen folgt, daß CO auf  $\text{CeO}_{2-x}/\text{Pt}(111)$  schon bei Raumtemperatur adsorbiert wird. Die starke Bande bei  $2084\text{ cm}^{-1}$  (Abb. 4.30) entspricht der  $\nu_{\text{C-O}}$ -Streckschwingung. Sie gewinnt mit steigender Gasdosis an Intensität, die ihr Maximum bei einer CO-Dosis von ungefähr 3 Langmuir erreicht, die  $\text{CeO}_{2-x}/\text{Pt}(111)$ -Oberfläche ist dann mit CO-Molekülen gesättigt.

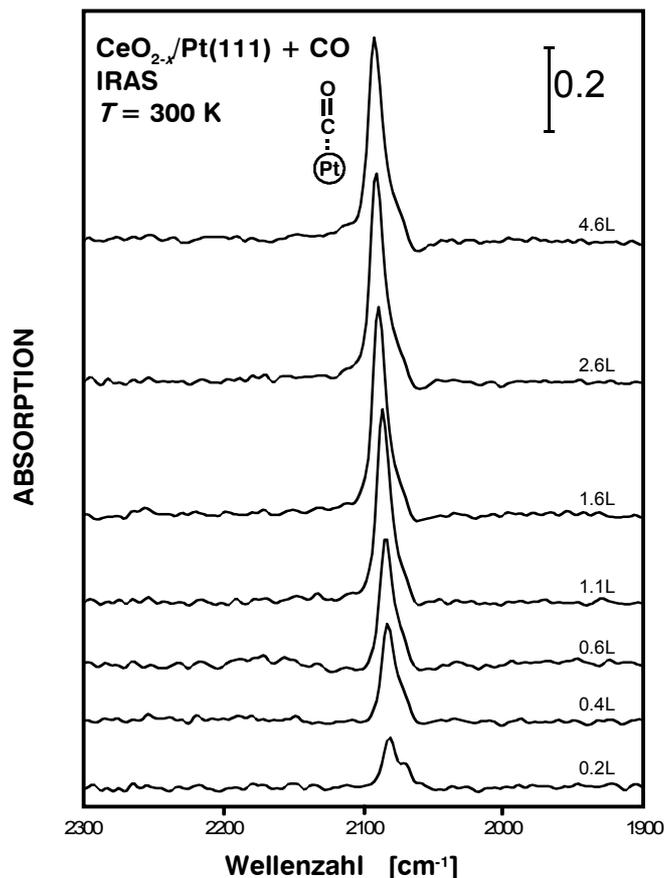


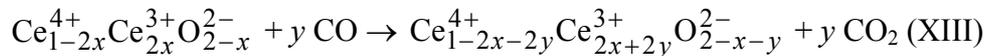
Abb 4.30: IRAS-Spektren der sauberen und mit CO belegten  $\text{CeO}_{2-x}/\text{Pt}(111)$ -Probe bei  $T = 300\text{ K}$ .

Die asymmetrische Verbreiterung in Richtung kleinerer Wellenzahlen, die am deutlichsten bei einer Dosis von 0.2 Langmuir zu erkennen ist, deutet auf eine weitere Bande im Bereich um  $2060\text{ cm}^{-1}$  hin.

Bei erhöhter Proben temperatur von  $390\text{ K}$  zeigt sich in Analogie zum NO, daß adsorbierte CO-Moleküle im Zeitraum von wenigen Minuten wieder desorbieren.

### 4.2.5.3 Deutung der Adsorptionsexperimente mit CO

Aus vielen Untersuchungen der CO-CeO<sub>2-x</sub> Wechselwirkung ist bekannt, daß Kohlenmonoxid leicht auch bei Raumtemperatur mit polykristallinen CeO<sub>2</sub>-Proben reagiert (z.B. /Kun 00, Hol 99/). Die Reduktion des CeO<sub>2-x</sub> erfolgt dabei nach folgender Reaktionsgleichung:



dabei spielt die Ausbildung von Sauerstoffleerstellen ( $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ ) eine wichtige Rolle /Jin 87a/. Dafür wurde das folgende Defektgleichgewicht vorgeschlagen:



Die Oxidation von CO hat dabei negative Werte der Enthalpie  $\Delta H$  für die (310)- (-9.18eV), (110)- (-3.4 eV) und (111)-Oberflächen (-0.22 eV), ist aber endotherm für die entsprechende Volumenreaktion (3.65 eV). Die Ausbildung von Defekten ist für die (310)- und (110)-Oberfläche gegenüber der (111)-Oberfläche begünstigt /Say 94/, dies erklärt die starke Abhängigkeit der CO-Oxidation von den strukturellen und morphologischen Eigenschaften polykristalliner CeO<sub>2</sub>-Proben /Tro 96/. Man weiß, daß der Zusatz von CeO<sub>2</sub> (Promotor) zu Metallkatalysatoren die CO-Oxidation stark erhöht. Für den CeO<sub>2</sub>/Pt(111)-Modellkatalysator wird sogar eine Erhöhung der katalytischen Aktivität der CO-Oxidation für ganz mit CeO<sub>2</sub> bedeckte Pt-Oberflächen gegenüber sauberen Pt(111)-Oberflächen gefunden /Har 94/. Dieser Effekt wird anhand der unterschiedlichen Reaktionsenthalpien von verschiedenen CeO<sub>2</sub>-Oberflächen für das Defektgleichgewicht (XIV) erklärt. Für die katalytisch aktivierte CO-Oxidation mit Sauerstoff an Metall/CeO<sub>2</sub>-Systemen führt die dissoziative Adsorption von O<sub>2</sub> an der Metalloberfläche und der anschließende "Spillover-Mechanismus" von Sauerstoffatomen zum Oxid, bei dem es zum Ausheilen von Sauerstoffleerstellen  $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$  und zu einer deutlichen Erhöhung der CO<sub>2</sub> Bildung an der Metall-Oxidgrenzfläche kommt.

Aus den IRAS-Spektren in Abb. 4.30 geht eindeutig hervor, daß CO bei Raumtemperatur an freien Platinadsorptionsplätzen gebunden wird. Die Schwingungsbande  $\nu_{\text{C-O}}$  gehört zu der Streckschwingung von linear gebundenen CO auf Pt(111) /Jin 87b/. Für kleine CO-Bedeckungen zeigt die asymmetrische Verbreiterung der Bande in Richtung kleinerer Wellenzahlen, daß es eine zweite intensitätsärmere Bande bei 2060 cm<sup>-1</sup> gibt. Sie entspricht den Schwingungsbanden von CO-Molekülen an Stufen- und Kinkplätzen der Pt(111)-Oberfläche /Tro 96/. Bei 400 K ist der Haftkoeffizient klein und die IRAS-Intensitäten fallen unter die Detektionsgrenze.

Die Photoemissionsexperimente zeigen aber, daß es bei diesen Bedingungen zu einer Wechselwirkung von CO mit der Pt(111)/CeO<sub>2-x</sub>-Probe kommen kann; dies ist von der Probenvorbehandlung abhängig. Nur stark reduzierte Proben, die entweder durch Heizen im Vakuum oder nach Wechselwirkung mit H<sub>2</sub>O erhalten werden, zeigen eine merkliche Reduktion nach CO-Angebot. Für reduziertes CeO<sub>2-x</sub>/Pt(111) mit größerer Ce<sup>3+</sup>-Konzentrationen findet man Änderungen der RESPES-Spektren unterhalb des Valenzbandes des CeO<sub>2</sub> in der Region der von H<sub>2</sub>O<sub>(a)</sub> und OH<sub>(a)</sub> verursachten Signale (vergl. Abb. 4.29). Es gibt keine Anzeichen für adsorbiertes CO<sub>(a)</sub> auf dem CeO<sub>2</sub>, diese würden zu Emissionen aus den 4σ-, 1π- und 5σ-Orbitalen führen.

Für NiO(100) werden Bindungsenergien von 13.9 eV, 11.2 eV und 10.6 eV als Ionisationsenergien des CO<sub>(a)</sub> angegeben /Cap 95/. Adsorption von CO auf Pt bei 400 K würde zu Emissionen bei niedrigeren Bindungsenergien führen und kann aufgrund der IRAS-Daten ausgeschlossen werden. Im Gegensatz zu reduzierten CeO<sub>2-x</sub>/Pt(111)-Proben zeigen gut ausgeheilte Proben, deren Leerstellenkonzentration  $V_{O}^{\bullet\bullet}$  und damit  $Ce'_{Ce}$  durch Wechselwirkung mit NO<sub>2</sub> bei 400 K deutlich verkleinert wurde, keine meßbare Änderung in den Valenzbandspektren, auch nicht nach hohen Dosen von 100 Langmuir CO bei 400 K (vergl. Abb. 4.28). Die Verkleinerung der Ce 4f-Emission nach Wechselwirkung von CO mit in O<sub>2</sub> geheiztem CeO<sub>2-x</sub>/Pt(111) ist sehr klein und außerdem von einer H<sub>2</sub>O-bedingten Erhöhung in derselben Größenordnung begleitet. Da geringfügige Änderungen der H<sub>2</sub>O<sub>(a)</sub>-Konzentration die Intensität der Ce 4f-Signale stark beeinflussen, ist die Interpretation der CO-Daten an in O<sub>2</sub> geheizten Proben unklar. Auf jeden Fall beeinflußt der Grad der Unordnung der CeO<sub>2-x</sub>-Oberfläche drastisch deren Fähigkeit, Wassermoleküle zu adsorbieren, und es ist deshalb nicht möglich, zwischen der defektbedingten Erhöhung der Ce 4f-Emission der CO-Oxidation und der aufgrund von Wasseradsorption auftretenden Effekte klar zu unterscheiden.

## 5 Zusammenfassung

Es wurden an zwei unterschiedlich präparierten  $\text{CeO}_{2-x}/\text{Pt}(111)$ -„Modellkatalysatoren“ oberflächenspektroskopische und rastertunnelmikroskopische Untersuchungen durchgeführt, um geometrische Strukturen und die Wechselwirkung mit den Gasmolekülen  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_2$  und  $\text{NO}$  sowie  $\text{CO}$  zu charakterisieren.

In den ersten Experimenten werden die  $\text{CeO}_{2-x}/\text{Pt}(111)$ -Proben durch Elektronenstrahlverdampfung von Ceroxid auf reinen  $\text{Pt}(111)$ -Einkristalloberflächen hergestellt, das nachfolgend thermisch bei 1000 K im Ultrahochvakuum zu einer geordneten Oberflächenschicht einer  $\text{Pt}_5\text{Ce}$ -Legierung mit  $(2 \times 2) + (2 \times 2)R30^\circ$ -Struktur zersetzt und anschließend durch Oxidation in  $\text{O}_2$  ( $10^{-5}$  mbar) zu unterstöchiometrischem, wenngleich gut geordnetem  $\text{CeO}_{2-x}$  oxidiert wird. Beugung niederenergetischer Elektronen zeigt eine  $(1.4 \times 1.4)$ -Masche bezüglich der Oberflächeneinheit zelle des  $\text{Pt}(111)$ . Das  $\text{CeO}_{2-x}$  ist sehr dünn und nicht zusammenhängend. In der resonanten Valenzbandspektroskopie läßt sich metallische Zustandsdichte an der Fermi-Kante nachweisen, wie sie auch an reinem Platin gefunden wird. Reflexions-Absorptions-Infrarotspektroskopie (IRAS) bestätigt, daß einige Gase ( $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_2$  und  $\text{NO}$ ) das gleiche Adsorptionsverhalten zeigen wie an der unbelegten  $\text{Pt}(111)$ -Oberfläche. Wegen der Nichtstöchiometrie läßt sich in der Bandlücke bei 1.5 eV Bindungsenergie der Ce 4f-Zustand identifizieren, der auch quantitative Abschätzungen der  $\text{Ce}^{3+}$ -Konzentration zuläßt. Im einzelnen findet man bei Wechselwirkung mit  $\text{NO}_2$  ( $300 \leq T \leq 400$  K) stets eine Erniedrigung der  $\text{Ce}^{3+}$ -Konzentration; z. B. von  $x = 0.3$  zu 0.1. Gleichzeitig mit der Reoxidation verschwinden auch Reste von molekular adsorbiertem  $\text{H}_2\text{O}$  (das sich an diesen Proben durch Belegung mit Restgasmolekülen bildet). IRAS beweist, daß  $\text{NO}_2$  dissoziativ an freien Pt-Oberflächenplätzen adsorbiert, da lediglich  $\text{NO}$ -Schwingungsbanden auftreten - wie bei reinem Platin unter diesen Bedingungen ebenfalls beobachtet wird. Dabei stellt sich eine hohe Konzentration von adsorbiertem atomarem Sauerstoff  $\text{O}_{(a)}$  ein, der dann in einem nachfolgenden Reaktionsschritt das  $\text{Ce}^{3+}$  der Ceroxid-„Kristallite“ zu  $\text{Ce}^{4+}$  oxidiert.  $\text{O}_{(a)}$  wird nicht direkt nachgewiesen, allerdings ist seine Existenz aus anderen Untersuchungen sehr gut belegt. Man findet eine molekulare Adsorption von  $\text{NO}$  bei 300 K mit RAIRS. Daß sich bei einem entsprechenden Experiment mit RESPES keine Änderung im Ce 4f-Zustand detektieren läßt, beweist die fehlende Oxidationswirkung von  $\text{NO}_{(a)}$  auf  $\text{Ce}^{3+}$  und seine Stabilität bezüglich eines Zerfalls in  $\text{N}_{(a)}$  und  $\text{O}_{(a)}$  auf der  $\text{CeO}_{2-x}/\text{Pt}(111)$ -Probe.

Im Gegensatz zu polykristallinen und dünnen  $\text{CeO}_{2-x}/\text{Ru}(0001)$ -Filmen, wird am  $\text{CeO}_{2-x}/\text{Pt}(111)$  eine Reduktion von  $\text{Ce}^{4+}$  zu  $\text{Ce}^{3+}$  bei  $\text{H}_2\text{O}$ -Angebot beobachtet. Die

erstaunliche Intensitätszunahme des Ce  $4f$ -Zustands (besonders nach 50 Langmuir) läßt sich nur als eine durch  $\text{H}_2\text{O}$  induzierte Stöchiometrieänderung des Ceroxids deuten, wie sie durch einen Phasenübergang zum  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  ( $x = 1.5$ ) eintreten würde. Es wird hierbei nur eine kaum nachweisbare Oberflächenkonzentration an adsorbierten OH-Gruppen gefunden; letztere bewirken Photoemission bei 10.8 eV für das  $3\sigma$ - und 7.6 eV für das  $1\pi$ -Orbital. Dieses Verhalten ist unerwartet, da  $\text{H}_2\text{O}$  selbst im chemischen Sinne ein Oxidationsmittel darstellt und weil die Hydroxylierung von Oberflächen mit  $\text{H}_2\text{O}$  für andere Oxide ja gut bekannt ist.

CO ist in der Lage, reduziertes  $\text{CeO}_{2-x}/\text{Pt}(111)$  ( $x = 0.3$ ) weiter zu reduzieren; zeigt aber keine Reaktion an gut ausgeheilten  $\text{CeO}_{2-x}/\text{Pt}(111)$ -Oberflächen, wie sie nach  $\text{NO}_2$ -Angebot erhalten werden. Dieses Verhalten entspricht weitgehend dem von polykristallinem Ceroxid.

Um eine weitergehende Strukturaufklärung der  $\text{CeO}_{2-x}/\text{Pt}(111)$ -Oberflächen vorzunehmen, wurde eine UHV-STM-Apparatur aufgebaut. Dabei wurden verschiedene Probenhalterungen sowie eine Elektronenstoßheizung und mehrere STM-Messköpfe vom Beetle-Typ konzipiert und realisiert. Durch Aufbau eines Ce-Verdampfers konnte eine weitere Präparationsmethode für ultradünne  $\text{CeO}_2$ -Schichten auf  $\text{Pt}(111)$  entwickelt werden, bei der man von metallischen Ce-Clustern ausgeht. So ließen sich die Morphologien aller Strukturen aus entsprechenden Teilschritten der Präparation identifizieren, zum großen Teil bis hin zur atomaren Abbildung. Cer, das auf  $\text{Pt}(111)$  bei 300 K im Submonolagenbereich aufgedampft wird, wächst dreidimensional auf, wobei die Ce-Cluster unvollständige Koaleszenz zeigen. Heizt man diese Oberfläche auf 1000 K, so bildet sich eine  $\text{Pt}_5\text{Ce}$ -Legierung mit  $(2 \times 2) + (2 \times 2)\text{R}30^\circ$ -Struktur aus, von der zwei verschiedene inkommensurate Koinzidenz-strukturen atomar abgebildet werden konnten. Die  $(5.6 \times 5.6)\text{R}30^\circ$ - und  $(4.9 \times 4.9)\text{R}30^\circ$ -Moiré-Strukturen besitzen eine Periodizität von 14,8 Å und 13,7 Å, letztere wurde in der Literatur bisher nicht beschrieben. Es gelang auch, einen Zwischenschritt der Legierungsbildung zu untersuchen. Tempert man die Ce-Cluster nur bei 900 K, beobachtet man kleine (typisch 100 Å) zweidimensionale und hexagonale Inseln, die symmetrisch an den  $\text{Pt}(111)$ -Stufenkanten vorliegen und eine lokale  $(2 \times 2)$ -Überstruktur zum  $\text{Pt}(111)$ -Substrat zeigen. Ein möglicher Wachstumsmodus wird vorgeschlagen. Diese neue kommensurate  $\text{Pt}_2\text{Ce}$ -Schicht kann als Zwischenschritt der  $\text{Pt}_5\text{Ce}$ -Legierungsbildung aufgefaßt werden.

Die Oxidation der  $\text{Pt}_5\text{Ce}$ -Schicht bei 1000 K führt zur Ausbildung nanometergroßer  $\text{CeO}_2$ -Kristallite, deren Stufen (3 Å) einer Stapelfolge  $\text{O}^{2-} \text{C}^{4+} \text{O}^{2-}$  im Fluoritgitter des  $\text{CeO}_2$  entsprechen, wie sie durch zwei identische (111)-Schichten erzeugt werden. An Inseln mit einer Höhe von nur einer solchen Stapelfolge konnte atomare Auflösung erzielt werden; sie zeigen das hexagonale  $(1 \times 1)$ -Oberflächengitter des  $\text{CeO}_2(111)$ , wie man es für

sauerstoffterminiertes  $\text{CeO}_2$  erwartet. Auch Fehlstellen werden gefunden. Ob es sich dabei um die für  $\text{CeO}_{2-x}$  vorherrschenden Gitterdefekte, die Sauerstofflücken, handelt, bleibt letztlich ungeklärt.

Der vollständige Zerfall des Ceroxids durch Tempern bei 1000 K im UHV wurde schon an den eingangs beschriebenen Proben gefunden. Er tritt entsprechend auch für das  $\text{CeO}_{2-x}/\text{Pt}(111)$  so auf. In einem Experiment, bei dem dieser Zerfall des Oxids studiert wird, findet man nach Tempern bei 900 K eine bislang nicht beschriebene oxidische Phase, die im STM eine Honigwabenstruktur zeigt. Sie wird als Oberflächen- $\text{Ce}_2\text{O}_3$  bezeichnet. Sie läßt sich aus einem  $\text{O}^{2-} \text{Ce}^{3+} \text{O}^{2-}$ -Stapel der  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ -Struktur ableiten, indem man ein Viertel aller Anionen in den Sauerstofflagen entfernt. Dabei haben die fehlenden Protusionen einen maximalen Abstand von 7.8 Å. Auf dem Oberflächen- $\text{Ce}_2\text{O}_3$  werden praktisch nur eine Sorte von besetzten Adsorbatplätzen beobachtet, die lokal eine  $(1 \times 1)$ -Überstruktur ausbilden.

## 6 Literaturverzeichnis

- /Ale 94/ M. Alexandrou, and R.M. Nix, *Surf. Sci.* **321** (1994) 47.
- /All 78/ J. W. Allen, L. T. Johansson, R. S. Bauer, I. Lindau und S. B. Hagström, *Phys. Rev. Lett.* **41** (1978) 1499
- /All 85/ J.W. Allen, *J. Magn. Magn. Mater.* **47/48** (1985) 168.
- /Bad 97/ C. Baddeley, A. W. Stephenson, C. Hardacre, M. Tikhov, and R. Lambert, *Phys. Rev.* **B 56** (1997) 12589-12598
- /Bäu 00/ M. Bäumer, M. Frank, R. Kühnemuth, S. Stempel, H.-J. Freund, *Surf. Sci.* **454-456** (2000) 957
- /Bar 61/ J. Bardeen, *Phys. Rev. Lett.* **6** (1961) 57
- /Bau 58/ E. Bauer *Z. Kristallographie* **110** (1958) 372
- /Bin 82/ G. Binnig, H. Rohrer, CH. Gerber E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **49** (1982) 57
- /Bin 83/ G. Binnig, H. Rohrer, CH. Gerber E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **50** (1983) 120
- /Bes 87/ K. Besocke, *Surf. Sci.* **181** (1987) 145
- /Bes 88/ K. Besocke, M. Teske und J. Frohn, *J. Vac. Sci. Technol.* **A6** (1988) 408
- /Bes 97/ F. Besenbacher, L. P. Nielsen and P.T. Spunger, in: D.A. King and Woodruff, *The Chemical Physics of Solid Surfaces, Vol. 8, Growth and Properties of Ultrathin Epitaxial Layers*, Elsevier, Amsterdam, 1997, pp. 207
- /Bru 94/ H. Brune, H. Röder, C. Boragno, K. Kern, *Phys. Rev. B* **49**
- /Cap 95/ D. Cappus, J. Klinkmann, H. Kuhlenbeck, H.-J. Freund, *Surf. Sci.* **325** (1995) L421.
- /Che 90/ C. J. Chen, *Phys. Rev.* **B42** (1990) 8841
- /Con 95/ N. G. Condon, F. M. Leibsle, A. R. Lennie, P. W. Murray, D. J. Vaughan and G. Thornton, *Phys. Rev. Lett.* **75** (1995) 1961
- /Dha 92/ V.R. Dhanak, A. W. Robinson, G. van der Laan und G. Thornton, *Rev. Sci. Instrum.* **63** (1992) 1342
- /Dre 75/ R. B. von Dreele, L. Eyring, A.L. Bowman und J. L. Yarnell, *Acta Cryst.* **B31** (1975) 971
- /Fan 61/ U.Fano, *Phys. Rev.* **124** (1961) 1866
- /Fla 99/ W.R. Flavell, A.G. Thomas, J. Hollingworth, S. Warren, P. M. Dunwoody, C.E.J. Mitchell, P.G.D. Marr, D. Teehan, S. Downes, E. A. Seddon, V.R. Dhanak, Kichizo Asai, Y. Koboyashi, N. Yamada, *Faraday Discuss.*, **114**, (1999) 407.
- /Fre 99/ H.-J. Freund, *Faraday Discussions* **114** (1999) 1.

- /Fuj 83/ A. Fujimori, *Phys. Rev. B.* **28** (1983) 2281.
- /Fuj 85/ A. Fujimori, *J. Magn. Magn. Mater.* **47/48** (1985) 269.
- /Goe 84/ W. Göpel, J.A. Anderson, D. Frankel, M. Jaehning, K. Phillips, J. A. Schäfer und G. Rocker, *Surf. Sci.* **139** (1984) 333
- /Gme 74/ *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, Vol. **39** B3, Springer-Verlag, Heidelberg, 1974.
- /Gru 94/ P. Grütter und U. T. Dürig, *Phys. Rev. B* **49** (1994) 2021
- /Ham 94/ R. J. Hamers in H. J. Güntherodt und R. Wiesendanger: *Scanning Tunneling Microscopy I*, Springer Series in Surface Science, Bd. 20, Springer-Verlag, Berlin, (1994) 83
- /Har 94/ Chr. Hardacre, R.M. Ormerod, R.M. Lambert, *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 10901.
- /Har 95/ C. Hardacre, G. M. Roe, R. M. Lambert, *Surf. Sci.* **326** (1995) 1
- /Har 96/ Chr. Hardacre, T. Rayment, R.M. Lambert, *J. Catalysis* **158** (1996) 102.
- /Hen 91/ M. Henzler und W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, Teubner Verlag, Stuttgart (1991) 381
- /Hol 99/ A. Holmgreen, B. Andersson, D. Duprez, *Applied catalysis B: Environmental* **22** (1999) 215.
- /Hüf 95/ S. Hüfner, *Photoelektron Spectroscopy*, Springer Verlag, Heidelberg, (1995)
- /Jin 87a/ T. Jin, T. Okuhara, G. J. Mains and J. M. White, *J. Phys. Chem* **91** (1987) 3310.
- /Jin 87b/ T. Jin, Y. Zhou, G. J. Mains and J. M. White, *J. Phys. Chem* **91** (1987) 5931.
- /Kas 00/ J. Kaspar, M. Graziani und P. Fornasiero in: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* **Vol.29** (2000) 159
- /Kie 94/ B. Kierren, T. Gourieux, F. Bertran, and G. Kill, *Phys. Rev. B* **49** (1994) 1976.
- /Kna 85/ P. Knappe und L. Eyring, *J. Solid State Chem.* **54** (1985) 312
- /Koe 83/ D.D. Koelling, A.M. Boring, and J.H. Wood, *Solid State Commun.* **47** (1983) 227.
- /Kof 72/ P. Kofstad, *Nonstoichiometry, Diffusion, and Electrical conductivity in Binary Metal Oxides*, Wiley-Interscience, New York, 1972 (ISBN 0-471-49778-2)
- /Kot 77/ A. Kotani and J.C. Parlebas, *J. Physique* **46** (1985) 77.
- /Kot 88/ A. Kotani, T. Jo and J.C. Parlebas, *Adv. Phys.* **37** (1988) 37.
- /Kot 92/ A. Kotani und H. Ogasawara, *J. Electr. Spectr. Rel. Phenom.* **60** (1992) 257
- /Kun 00/ Lj. Kundakovic, D.R. Mullins, S.H. Overbury, *Surf. Sci.* **457** (2000) 51.

- /Lan 92/ Landolt-Börnstein, *Numerical data and functional relationships in science and technology* : new series New Series IV/5a, p. XIX, (Springer, Berlin 1992)
- /Len 78/ W. Length, F. Lutz, J. Barth, G. Kalkoffen und C. Kunz, *Phys. Rev. Lett.* **41** (1978) 1185
- /Lew 78/ B. Lewis und J. C. Anderson, *Nucleation and Growth of Thin Films*, Academic Press, New York, 1978.
- /Lew 90/ K. B. Lewis, S. T. Oyama and G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **233** (1990) 75
- /Mar 87/ F. Marabelli und P. Wachter, *Phys. Rev. B* **36** (1987) 1238.
- /Mar 95/ A. Martínez-Arias, J. Soria, J. C. Conesa, X. L. Seoane, A. Arcoya und R. Cataluña, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **91** (1995) 1679
- /Mar 98/ A. Martínez-Arias, J.M. Coronada, R. Cataluña, J.C. Conesa, J. Soria, *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) 4357
- /Mat 94/ M. Matsumoto, K. Soda, K. Ichikawa, S. Tanaka, Y. Taguchi, K. Jouda, O. Aita, Y. Tezuka and S. Shin, *Phys. Rev. B.* **50** (1994) 11340.
- /Mau 01/ V. Maurice, S. Cadot, P. Maurice, *Surf. Sci.* **471** (2001) 43
- /Mic 93/ T. Michely, M. Hohage, M. Bott and G. Comsa, *Phys. Rev. Lett.* **70** (1993) 3943
- /Mor 01/ S. Moré, A. P. Seisonen, W. Berndt und A.M. Bradshaw *Phys. Rev. B* **70** (1993)
- /Noe 98/ H. Nörenberg, G. Briggs, *Surf. Sci.* **402-404** (1998) 734
- /Noe 99/ H. Nörenberg, G. Briggs, *Surf. Sci.* **424** (1999) L352
- /Nor 89/ F. Le Normand, J. El Fallah, L. Hilaire, P. Légaré, A. Kotani and J.C. Parlebas, *Solid State Commun.* **71** (1989) 885.
- /Ove 99/ S. H. Overbury, D. R. Mullins, D. R. Huntley and Lj. Kundakovic, *J. Catal.* **186** (1999) 296.
- /Pad 93/ C. Padeste, N. W. Cant and D.L. Trimm, *Catal. Lett.* **17** (1993) 305.
- /Pau 28/ L. Pauling, *Z. f. Kristallographie*, **69** (1928) 415
- /Pfa 94/ A. Pfau and K.D. Schierbaum, *Surf. Sci.* **321** (1994) 71.
- /Pla 78/ A. Platau and S.-E. Karlsson, *Phys. Rev. B* **18** (1978) 3820.
- /Pri 92/ P. J. Price, *Electron Tunneling in Semiconductors* in T. S. Moss: *Handbook on Semiconductors*, Bd.1, Kap. 12, Elsevier, Amsterdam (1992)
- /Pre93/ B. Predel, *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, New Series IV/5a (Springer Verlag, Heidelberg, 1993)

- /Rom 93/ M. Romeo, K. Bak, J. El Fallah, F. Le Normand und L. Hilaire, *Surf. Interface Anal.* **20** (1993) 508
- /Say 94/ T. X. T. Sayle, S. C. Parker, C. R. A. Catlow, *Surf. Sci.* **316** (1994) 329.
- /Sea 79/ M. P. Seah, W. A. Dench, *Surface and Interface Analysis* 1 (1979) 2
- /Sie 97/ K.D. Schierbaum, S. Fisher, P.L. Wincott, P. Hardman, V. R. Dhanak, G. Jones
- /Sie 98/ K. D. Schierbaum, *Surf. Sci.* **399** (1998) 29
- /Scl 85/ G. Schiller, Dissertation, (1985)
- /Smi 95/ S. J. Schmieg, D.N. Belton, *Applied Catalysis B: Environmental* **6** (1995) 127
- /Sha 99/ Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, X.-G. Wang, H. Over, W. Weiss, *Phys. Rev. B* **60** (1999) 11062
- /Skr 92/ H.L. Skriver und N.M. Rosengaard, *Phys. Rev. B* **46** (1992) 7157
- /Sne 85/ W.-D. Schneider, B. Delley, E. Wuilloud, J.-M. Ilmer, and Y. Baer, *Phys. Rev. B* **32** (1985) 6819.
- /Sor 81/ O.T. Sørensen, Thermodynamics and Defect Structure of Nonstoichiometric Oxides, in: O.T. Sørensen (Ed.), Nonstoichiometric Oxides, Academic Press, New York, 1981, p. 23
- /Sur 00/ S. Surnev, L. Vitali, M. G. Ramsey, F. P. Netzer, G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **61** (2000) 13945
- /Sur 01/ S. Surnev, G. Kresse, M. G. Ramsey, and F. P. Netzer, *Phys. Rev.*, **im Druck**
- /Tas 79/ P. W. Tasker, *J.Phys. C: Solid State Phys.*, Vol. **12** (1979) 4977
- /Ter 83/ J. Tersoff und D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* **50** (1983) 1998
- /Ter 84/ J. Tersoff und D. R. Hamann, *Phys. Rev.* **B31** (1984) 805
- /Tro 96/ A. Trovarelli, *Catal. Rev. – Sci. Eng.* **38** (1996) 439.
- /Vie 99/ J. Viernow, D. Y. Petrovykh, A. Kirakosian, J. L. Lin, F.K. Henzler, F.J. Himpsel, *Phys. Rev.* **B59** (1999) 10356
- /Wan 80/ Da Yu Wang and A.S. Nowick, *J. Solid State Chem.* **35** (1980) 325.
- /Wan 98/ X. G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schloegl and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **81** (1998) 1038
- /Wie 94/ J. Wintterlin and R.J. Behm, in: H.J. Güntherodt, R. Wiesendanger, *Scanning Tunneling Microscopy* I, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2. Aufl., 1994, pp.42
- /Whi 95/ B.I. Whittington, C.J. Jiang, D.L. Trimm, *Catalysis Today* **26** (1995) 41
- /Wui 84a/ E. Wuilloud, B. Delley, W.-D. Schneider, and Y. Baer, *Phys. Rev. Lett.* **53** (1984) 202.

- /Wui 84b/ E. Wuilloud, B. Delley, W.-D. Schneider, and Y. Baer, *Phys. Rev. Lett.* **53** (1984) 2519.
- /Zha 93/ J. ZHANG; Z. C. Kang, L. Eyring *J. of Alloys and Compounds* **192** (1993) 57
- /Zha 97/ L. Zhang, M. Kuhn und U. Diebold, *Surf. Sci.* **371**, (1997) 223
- /Zha 98/ L. Zhang, J. van Ek, U. Diebold, *Phys. Rev.* **B 57** (1998) R4285

# 7 Anhang

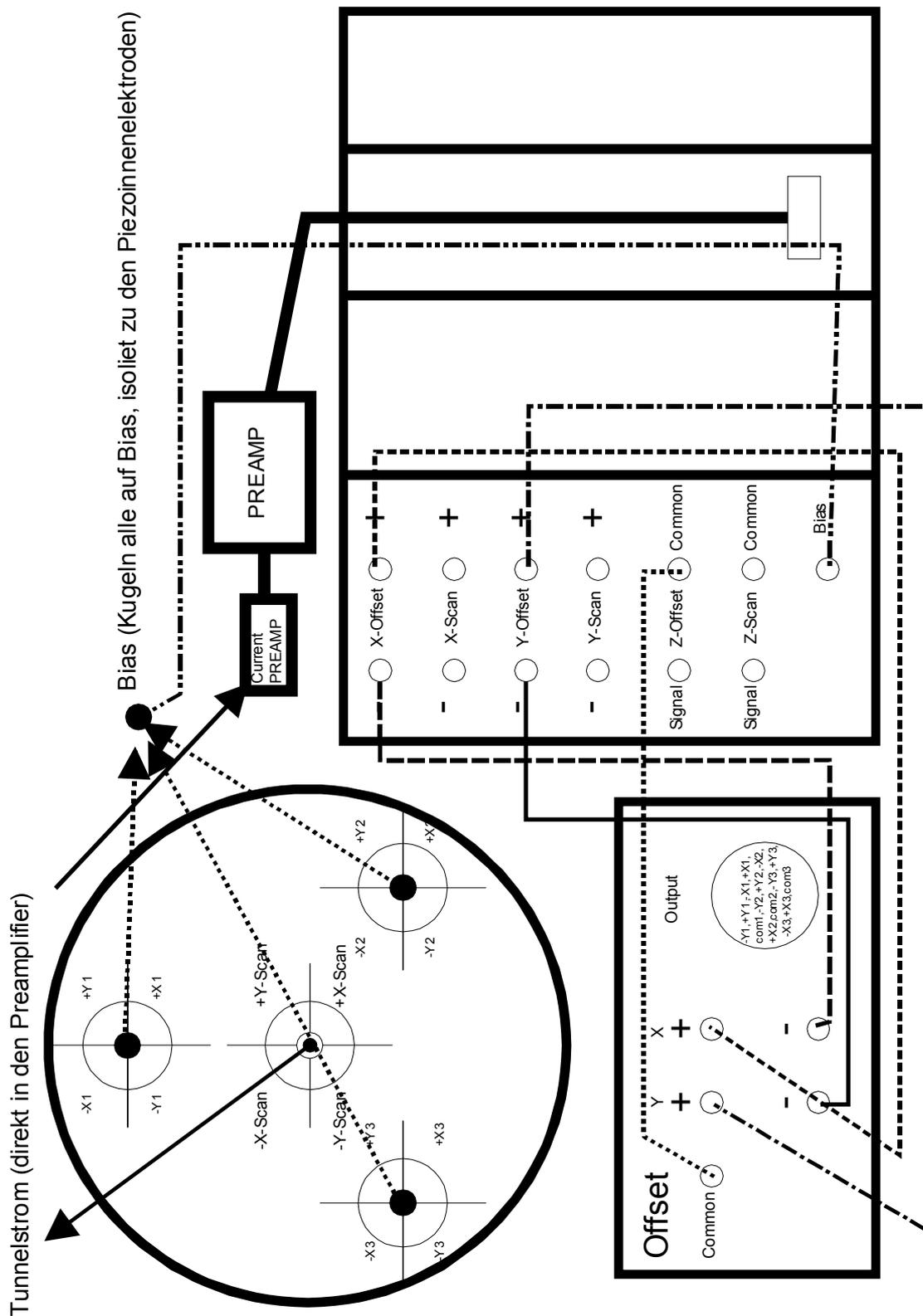


Abb. 7.1: Beschaltung zwischen der Elektronik (SPM 100) und der Steuerbox (PPC 100).

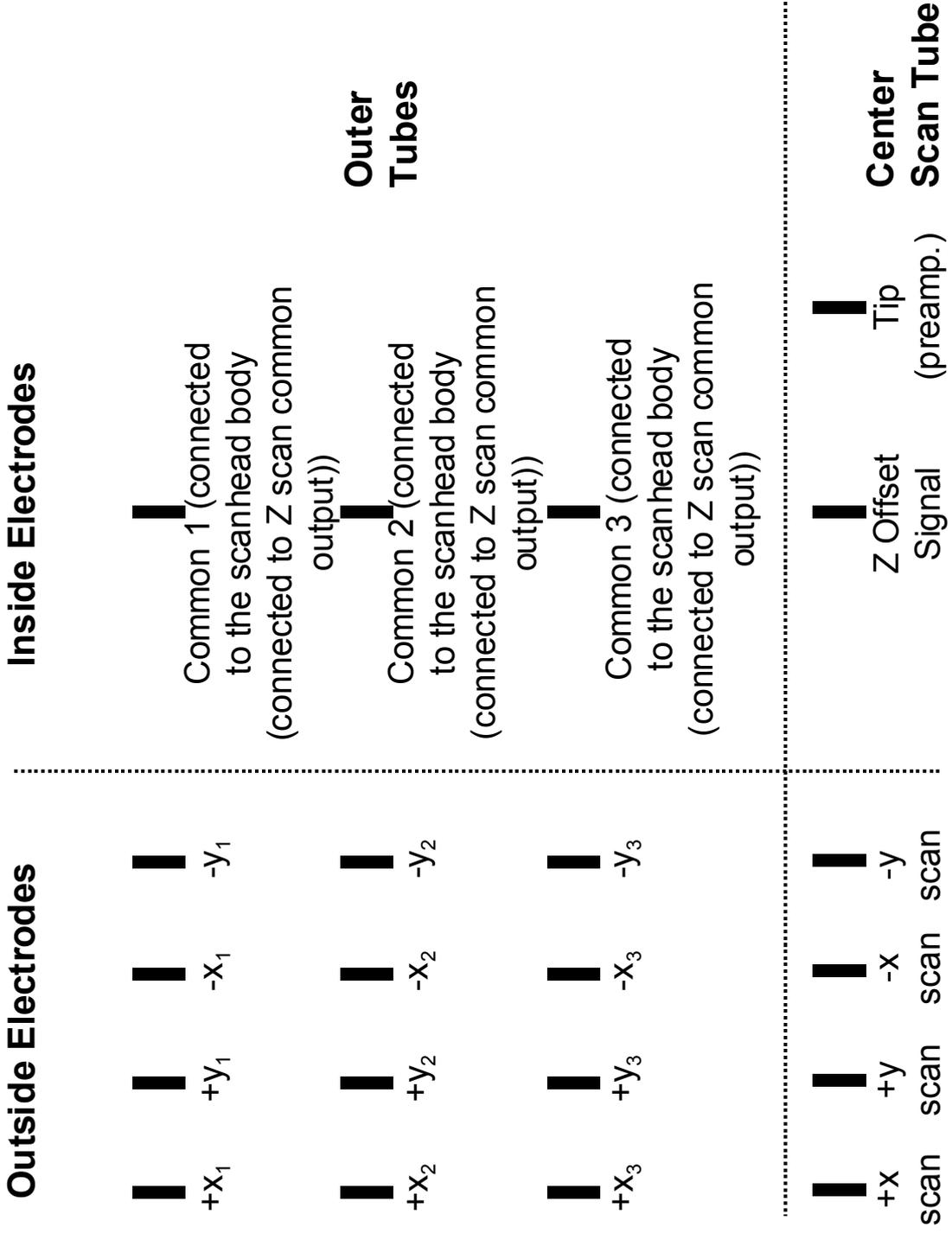


Abb. 7.2: Beschaltung der Piezokeramiken (Bezeichnungen des RHK-Handbuchs).

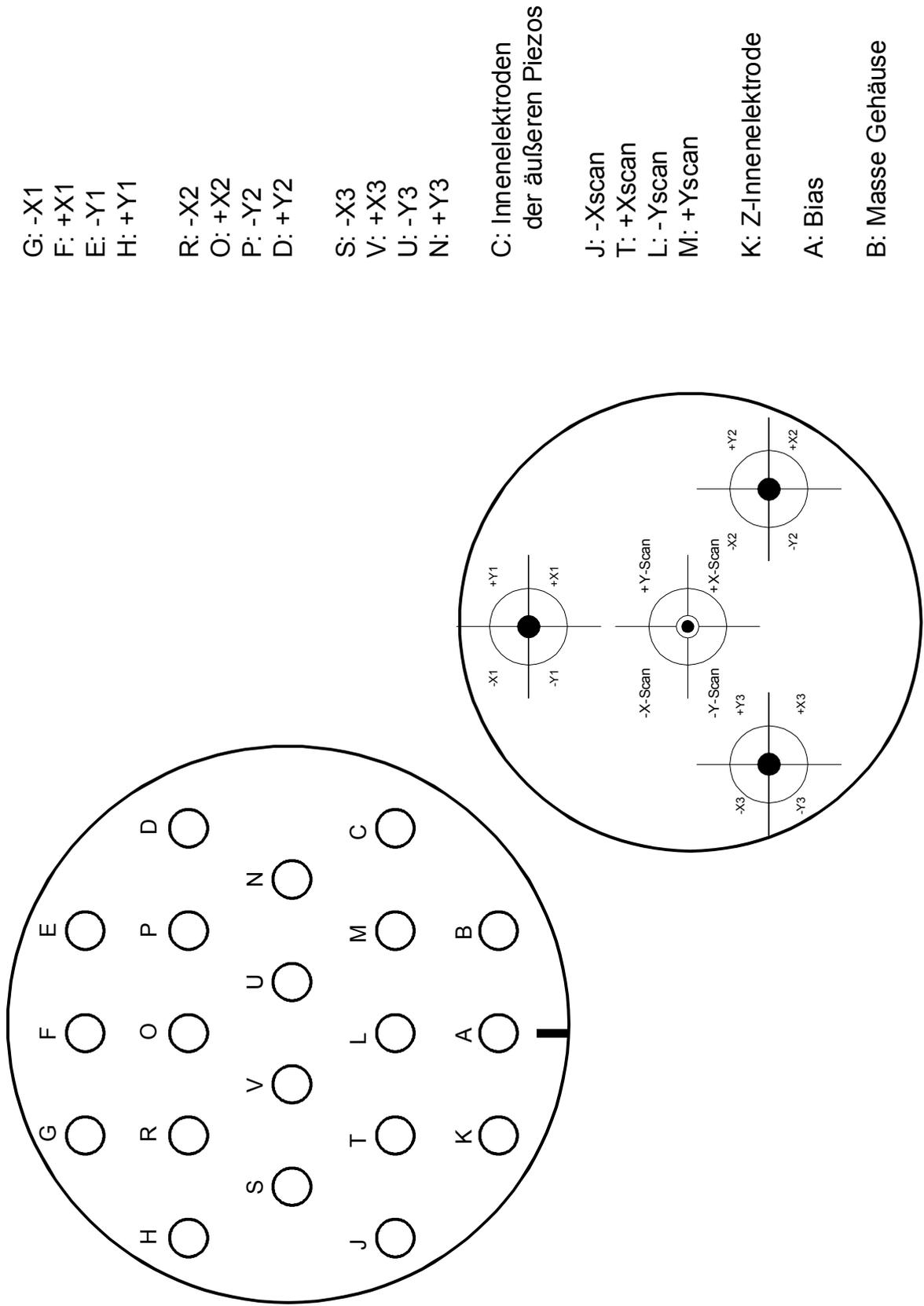


Abb. 7.3: Beschaltung der elektrischen zwanzigfach-Durchführung.

# Danksagung

Herzlich bedanken möchte ich mich bei:

Prof. Dr. K. D. Schierbaum für seine exzellente Betreuung dieser Arbeit, die vielen fruchtbaren wissenschaftlichen Diskussionen, die Beschaffung der erforderlichen Mittel, sowie die Ermöglichung der Teilnahme an zahlreichen zum Teil internationalen Tagungen und Forschungsaufenthalten im Ausland.

Prof. Dr. R. Franchy für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Prof. Dr. G. Thornton und Dr. P. L. Wincott, sowie Dipl. Chem. G. Jones und Dr. S. Haq für die erfolgreiche Zusammenarbeit und ihre Gastfreundschaft.

Meinen Kollegen aus der Abteilung Materialwissenschaft Dipl. Phys.-Ing. L. Böttcher, Dipl. Phys.-Ing. R. Sedlag, und Guido Walther für die gute Zusammenarbeit und ihre humorvolle Art mit der sie ein sehr angenehmes Arbeitsklima geschaffen haben.

Dr. H. Hammer für die stete Hilfsbereitschaft.

Meinen Tübinger Exkollegen, insbesondere Dr. R. M. Rummel für die Einführung in die Rastertunnelmikroskopie.

Allen Institutsmitgliedern des IPkM für ihre freundliche Unterstützung meiner Person/Arbeit und die Nutzung der Infrastruktur.

J. van Ommen und M. Faubel für die prompte Hilfe bei der Anfertigung von feinmechanischen Werkstücken.

D. Gherban für den Einsatz bei der Wartung von elektronischem Equipment.

Der Zentralwerkstatt Physik für die Herstellung komplizierter UHV-Bauelemente.

Meiner ganzen Familie für den Rückhalt, die moralische Unterstützung und die entspannende Atmosphäre an den gemeinsam verbrachten Wochenenden.