

Kapitel 13

Literaturübersicht

13.1 MgO(100)

13.1.1 Die Oberfläche von MgO(100)

Magnesiumoxid ist ein Ionenkristall in Kochsalzstruktur (fcc). Mit einer Bandlücke von 7,8 eV [113] ist es ein Isolator und durchsichtig. Seine Wärmeleitfähigkeit erreicht bei 30 K ihr Maximum mit $30 \frac{W}{cmK}$ [114]. Die (100)-Richtung ist eine natürliche Spaltfläche dieses Kristalls. Der Abstand der (100)-Lagen wurde von G. Renaud mit GIXS¹ als 2,106 Å vermessen [115]. Die kubische Einheitszelle hat somit eine Kantenlänge von 4,212 Å, auf einem Quadratcentimeter der (100)-Fläche finden $1,13 \cdot 10^{15}$ Mg-Atome und die gleiche Anzahl O-Atome Platz.

Als Verunreinigungen im Volumen von MgO-Kristallen (des gleichen Herstellers wie des in dieser Arbeit verwendeten Kristalls) werden in der Literatur 270 ppm Ca, 75 ppm Fe, 16 ppm Cr und 16 ppm Mn angegeben [116]. Nach dem Spalten im UHV waren diese Verunreinigungen im Auger bei Ferry et al. nicht nachweisbar [117]. Es wurde weiterhin eine kontinuierliche Aufnahme von Wasser durch MgO-Pulver und -Einkristalle an der Luft beobachtet [118, 191]. Diese wurde allerdings bei TPD-Messungen am Einkristall im UHV nicht bestätigt [147]. Dagegen wird übereinstimmend von Ca-Segregation bei Temperaturen oberhalb von 1200 K bis 1300 K berichtet [115], welche auch die Terrassenstruktur der Oberfläche zerstört [119].

¹ *Grazing Incidence X-Ray Scattering*

Tabelle 13.1: Literaturangaben zur Struktur der Oberfläche von MgO(100).

| Relaxierung | <i>rumpling</i> | Methode | Präparation | Referenz |
|----------------|-----------------|-------------|--|----------|
| 3 % | 3 % | LEED, RHEED | | [119] |
| 3% | | RHEED | | [120] |
| | 6 % | HAS | An Luft gespalten, sputtern und tempern | [121] |
| 0,3 % | -15 % | ICISS | polieren, ätzen, tem- pern | [126] |
| 0...2,5% | - | I-V-LEED | UHV-gespalten | [122] |
| -0,2(±0,7)% | 3,3(±1,5) | I-V-LEED | UHV-gespalten | [159] |
| -0,56(±0.35) % | 1,07(±0.5) % | GIXS | polieren, tempern bei 1800 K, Ar-Sputtern, in 10 ⁻⁴ mbar O ₂ ausheilen | [115] |

Die Struktur der Oberfläche entspricht im Wesentlichen der einer (100)-Ebene im Volumen des Kristalls, allerdings wurden für die Verschiebung (Relaxierung) der obersten Lage und ihrer Korrugation (*rumpling*) unterschiedliche, wenn auch übereinstimmend sehr kleine in Tabelle 13.1 zusammengestellte Werte gemessen. Dabei stellt die GIXS-Untersuchung die neueste und auch genaueste Messung dar, die sich außerdem mit *self-consistent periodic slab*-Rechnungen [123] deckt, die -1 % Verschiebung der obersten Lage ergeben.

Die Qualität der Oberfläche in Bezug auf Defekte und Stufen ist in Abhängigkeit von der Präparation des Einkristalls in der Literatur eingehend untersucht. Tabelle 13.2 fasst die Ergebnisse zusammen.

Oberflächen verlässlich guter Qualität werden am besten durch Spaltung im UHV erzeugt, da das Ausheilen einer polierten Flächen in einem Temperaturbereich erfolgen muss, in dem Ca-Segregation auftritt. Da die Stufen bevorzugt in [100]-Richtung verlaufen [125, 6], lässt sich unter der Annahme des Mittelwerts aus Tabelle 13.2 von $2 \cdot 10^{-5}$ Stufen pro cm der Anteil der Gitterplätze an den Kanten mit 0,7 % auf einer UHV-Spaltfläche abschätzen. Der Anteil der sonstigen Defekte beträgt nach [130] (allerdings auf einer durch Spaltung unter Schutzgas erhaltenen Fläche) weniger als 1 %.

Dünne Filme von MgO auf verschiedenen Substraten, besonders häufig

Tabelle 13.2: Literaturangaben zur Defektdichte auf Einkristall-Oberflächen von MgO.

| Stufendichte [$\frac{1}{cm}$] | Stufenhöhe | Defektdichte [$\frac{1}{cm}$] | Methode | Referenz |
|---------------------------------------|-----------------|---|------------------------|----------|
| <i>an Luft gespalten</i> | | | | |
| nicht atomar flach | einige 10 ML | - | EM | [6] |
| in großen Bereichen | | | | |
| $1 \dots 2 \cdot 10^6$ | 2 ... 3 ML | - | Röntgendiffraktometrie | [127] |
| | 1 ... 8 μm | | EM | [128] |
| <i>unter Schutzgas gespalten</i> | | | | |
| $5 \cdot 10^6$ | - | - | SREM | [129] |
| $1 \cdot 10^6$ | 1 ... 2 ML | $2 \cdot 10^{12} \dots 2,5 \cdot 10^{13}$ | EM | [130] |
| $6 \cdot 10^4$ | 2 ML | - | AFM | [124] |
| <i>poliert, gesputtert, getempert</i> | | | | |
| lange Terrassen | - | - | GIXS | [115] |
| <i>gespalten im UHV</i> | | | | |
| $2 \cdot 10^4 \dots 1 \cdot 10^6$ | | | Pd-Dekoration/EM | [125] |
| $1,25 \cdot 10^5$ | | | EM | [119] |

Mo(100)[15], zeigen im STM eine zackelige und verkerbte Oberflächentopologie [106] mit höheren Defektdichten.

13.1.2 CO-Adsorption auf MgO(100)

Neben der Adsorption von Wasser auf MgO hat das Physisorbatsystem CO/MgO das meiste Interesse in der Literatur gefunden. Dabei lassen sich die Untersuchungen nach den Klassen der Probenpräparation einteilen. Die einzelnen Ergebnisse sind in Tabelle 13.3 wiedergegeben.

Am wenigsten einheitlich stellen sich Pulverproben bzw. Mikrokristallite dar. Clausius-Clapeyron-Auswertungen von IR-Spektren ergeben Bindungsenergien von 0,15 bis 0,52 eV. Das CO-Molekül steht dabei mit seiner Achse senkrecht auf der Oberfläche und ist mit dem C-Atom zu den Mg-Plätzen koordiniert [161]. Es wird bei Pulvern sogar irreversible Adsorption festgestellt [135, 136].

Tabelle 13.3: Übersicht der bisherigen experimentellen Bestimmungen und jüngerer Referenzen theoretischer Berechnungen der Bindungsenergie CO/MgO.

| Methode | Bindungsenergie | Präparation/Bemerkung | Referenz |
|---------------------|---|---|---------------------|
| TPD, ESR | 255 K ^a /0,310 eV ^b | Pulver ^c | [132] |
| IR | 0,15 eV | Pulver | [133] |
| IR | 0,15 ... 0,17 eV | Pulver | [134] |
| IR | irreversibel bei 300 K | Pulver | [135] |
| TPD | irreversibel bei 300 K | Pulver | [136] |
| IR | 0,15...0,52 eV | Mikrokristallite | [137] |
| TPD (ab 100 K) | 0,46 eV | 10 ML-MgO-Film auf Mo | [15, 16] |
| IR, TPD (ab 100 K) | 0,43 eV | 7 ML-MgO-Film auf Mo | [15] |
| Diffusion | 0,3...0,4 eV | Pd-Cluster/MgO | [139] |
| HF | 0,39 | | [168] |
| HF | 0,25 | unabhängig von Relaxation der Oberfläche | [174] |
| HF | MgO-CO: 0,24 | MgO-OC: 0,27 | [173] |
| HF /AIMP | ≈0 | mit dynamischer Korrelation 0,07 eV | [162] |
| HF-BSSE | 0,08 | dynamische Korrelation, größerer Cluster | [175] |
| HF-BSSE | 0,02 | großer Cluster | [181] |
| HF-BSSE | 0,14...0,01 | mit steigender Clustergröße | [178] |
| DFT-BSSE | 0,11 | | [177] |
| DFT/FLAPW | 0,28 | (1x1) | [180] |
| semiemp. Potentiale | 0,147 | liegendes CO: 0,164 eV | [166] |
| semiemp. Potentiale | 0,212 | c(4x2)-Überstruktur | [179] |
| semiemp. Potentiale | 0,224 | Relaxierung der OF | [176] |
| TPD | 0,14 eV | UHV-gespaltener Einkristall | <i>diese Arbeit</i> |

^aDesorptionsmaximum^bAus ESR-Daten, der Adsorption an V_5^- -Zentren zugeordnet^cDas Pulver wurde bei 1173 K getempert und anschließend Röntgenstrahlen bei 10^{-7} mbar ausgesetzt.

Auf dem MgO-Film, gewachsen auf Mo-Unterlage, werden mit IR und TPD übereinstimmend Bindungsenergien im Bereich 0,43 bis 0,46 eV gemessen. Dabei zeigt sich eine leichte Zunahme mit dicker werdenden Filmen [15, 16]. In späteren Untersuchungen finden die Autoren jedoch Hinweise, dass sich diese Werte auf Adsorption an Defektplätzen beziehen [138].

Von einer Bestimmung der Bindungsenergie auf einer im UHV gespaltenen Einkristalloberfläche wurde bisher noch nicht berichtet. Allerdings gibt es zahlreiche Untersuchungen zur Struktur einer CO-Monolage auf diesen Oberflächen. Alle Autoren stellen übereinstimmend geordnete Adsorbatstrukturen nur bis maximal 58 K fest:

Mit Helium-Atom-Streuung (HAS) wird von Gerlach et al. [141] bei hinreichendem CO-Angebot eine $c(4 \times 2)$ -Überstruktur festgestellt, in der 2 verschiedene Adsorptionsplätze bzw. Neigungen vom CO vorkommen. Oberhalb von 51 bis 58 K liegt CO in einer diffusen (1×1) -ähnlichen-Struktur, als Gittergas, vor.

Mit polarisationsaufgelösten IR-Spektren [142] werden ebenfalls zwei Phasen, allerdings mit der Phasenumwandlung bei 45 K, gemessen. Für die Tieftemperaturphase werden zwei energetisch leicht unterschiedliche Adsorptionsplätze angenommen, von denen der leichter gebundene Zustand zu zwei antiparallelen CO-Neigungen zugeordnet wird.

In MCP-LEED-Untersuchungen [143] werden sogar mindestens 3 Überstrukturen beobachtet, unterhalb 40 K mit (4×2) , von 41 bis 48 K mit (3×2) -Symmetrie und zwischen 51 und 55 K zumindest mit einer Periodizität in einer Richtung. In Abschnitt 14.2.2 dieser Arbeit werden die Ergebnisse des analogen Versuches für CO/NiO(100) berichtet.

Alle Autoren ordnen der $c(4 \times 2)$ -CO-Überstruktur die gleiche Bedeckung zu, 0,75 bezogen auf die Anzahl der Mg-Atome.

Zumindest bei der IR-Untersuchung [142] wurde die Temperatur, wie in der vorliegenden Arbeit, anhand der Multilagensorption von CO kalibriert, so dass die Skalen vergleichbar sein sollten.

Viele theoretische Untersuchungen des System CO/MgO stimmen überein, dass die Wechselwirkung mit dem Substrat im Wesentlichen elektrostatischer Natur ist. Es findet höchstens ein sehr kleiner Ladungstransfer zum Kation statt [167, 168, 169, 170, 171, 172, 173, 174, 178]. Im Rahmen der ab-initio-Ansätze kommen

der Korrektur des BSSE (vgl. Seite 33), der Einbettung des Clusters zur Beschreibung des Substrates in ein Madelungfeld [162] und der Größe des Clusters selber [163] besondere Bedeutung zu. Die Einbeziehung der dynamischen Korrelation (die zur Erfassung der Dispersionswechselwirkung notwendig ist) zeigt ebenfalls deutlichen Einfluss auf die Bindungsenergie [162]. In dieser Studie kommen Nygren und Pettersson zu dem Schluss, dass die Dispersionswechselwirkung dominiert, da die elektrostatische Anziehung fast durch die Paulirepulsion aufgehoben wird.

Dichtefunktionalrechnungen (DFT) schätzten anfangs die Bindung von CO an MgO [164] mit einem Elektronentransfer von 0,1 Elektronen als sehr stark ein, während die Verringerung der nominellen Ladungen des Madelungfeldes und die Berücksichtigung u.a. von BSSE-Korrekturen zu kleinen Adsorptionsenergien führt [165]. Auch die neuesten Rechnungen finden signifikante Ladungsverschiebung [180].

Eine molekulardynamische Studie, aufbauend auf semiempirische Potentiale [166] findet als günstigste Adsorptionsgeometrie ein liegendes CO-Molekül auf einem Mg-Mg-Brückenplatz. Allerdings ist der Energiegewinn nur klein gegenüber der sonst stets gefundenen Geometrie senkrecht auf dem Mg-Atom. Oft wird jedoch für die andere Orientierung des CO mit dem O-Ende auf dem Mg nur eine etwas kleinere Bindungsenergie berechnet.

13.1.3 NO-Adsorption auf MgO(100)

Über die Adsorption von NO auf MgO(100) sind ungleich weniger Informationen verfügbar. Mit TPD von Pulverproben beobachtet Yanagisawa [184] NO-Desorptionen erst ab 400 K, wogegen Zecchina [182] bei 77 K hauptsächlich NO-Dimere auf MgO(100)-Mikrokristalliten feststellt, die er aber nicht den (100)-Flächen zuordnet. Bisher ist auch nur diese Dimerisierung an den Kanten eines MgO-Clusters mit DFT theoretisch nachvollzogen worden [189].

13.1.4 H₂O-Adsorption auf MgO(100)

Auch die Adsorption von H₂O ist auf verschiedenen präparierten MgO-Substraten untersucht worden. Mikrogravimetrie an MgO-Pulver [144] ergab eine vollständige Chemisorption aller Oberflächen mit H₂O, IR-Untersuchungen zeigten Dissoziation von H₂O [145]. Liu et al. [193] lösen den scheinbaren Widerspruch zu den folgenden UHV-

Untersuchungen auf, da sie für geringe Wasser-Expositionen nur Dissoziation an Defekten feststellen, während die Hydroxilation der perfekten (100)-Oberfläche im XPS erst ab Wasserpartialdrücken oberhalb von 10^{-4} mbar messbar wird.

Es liegen Bestimmungen der Desorptionsenergie mittels TPD von MgO(100)-Filmen auf Mo [146] ebenso wie von polierten, ionenbeschussgesäuberten und anschließend getemperten Einkristallen [147] vor. Diese Spektren sind den in dieser Arbeit gemessenen Daten in Abb. 14.16 gegenübergestellt. Es werden zwei Phasen adsorbierten Wassers festgestellt, welche von PIR, SPA-LEED, LEED und HAS-Untersuchungen auf im UHV-gespaltenen Einkristallen bestätigt und Überstrukturen zugeordnet werden (Tabelle 13.4).

Aus dem Verhältnis der Desorptionsspitzen im TPD [147] wird geschlossen, dass die Tieftemperaturphase etwa 1/3 mehr H₂O-Moleküle enthält als die Hochtemperaturphase. Dies stimmt mit LEED-Adsorptionszeitmessungen überein, bei denen Ferry et al. [148] etwa 6 bis 8 Moleküle in der p(3x2)- und etwa 12 bis 14 Moleküle in der c(4x2)-Einheitszelle finden. Aus der Polarisationsabhängigkeit der IR-Absorptionen schließen Heidberg et al. [150] auf liegende Wassermoleküle in der Tieftemperaturphase, die gegenseitig eine starke Wasserstoffbrückenbindung eingehen. Für die Hochtemperaturphase schlagen sie eine Koexistenz von einzelnen Wassermolekülen mit freien OH-Gruppen auf den Terrassen und nicht-dissoziativ mit einer OH-Gruppe an Defektplätzen koordiniertes H₂O vor.

Theoretische Studien, die einen mit einem periodischen Hartree-Fock-Ansatz verwenden, ergeben ebenfalls, dass H₂O auf perfekten MgO(100)-Oberflächen nur physisorbiert, an Stufen die molekulare und dissoziative Adsorption energetisch vergleichbar und nur an den 3-fach koordinierten Kantenplätzen Hydroxilation energetisch bevorzugt ist [151, 152, 153]. Referenz [154] findet für ein einzelnes H₂O-Molekül eine fast flache Adsorptionsgeometrie mit dem Sauerstoff schräg über dem Mg-Atom, die Wasserstoffatomen in Richtung der Substratsauerstoffatome ausgerichtet. Mit Berücksichtigung der Korrelation werden 0,76 eV Bindungsenergie berechnet. Ein ähnliches Ergebnis erzielen Minot et al. [226] mit derselben Methode. Sie berechnen darüber hinaus eine Bedeckung von 1 bezüglich der Mg-Plätze und finden jetzt eine Ausrichtung der Wasserstoffe auf den Sauerstoff des benachbarten Wassermoleküls. Molekulardynamische Rechnungen ergeben eine sehr hohe Beweglichkeit des Wassers auf der

Tabelle 13.4: Existenzbereiche verschiedener Phasen adsorbierten Wassers auf MgO(100). In Klammern sind die von den Autoren bestimmten Bindungsenergien angegeben.

| Tiefemperaturphase | | Hochtemperaturphase | | Methode | Referenz |
|---------------------|-----------|------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------|
| bis 220 K (0,56 eV) | | bis 260 K (0,69 eV) | | TPD (MgO/Mo Film) | [146] |
| bis 205 K | | bis 240 K | | TPD (polierter Kristall) | [147] |
| c(4x2) | | p(3x2) | (0,520 eV ^a) | LEED | [148] |
| c(4x2) | bis 180 K | (3x2) ^b | bis 221 K | LEED, HAS | [149] |
| c(4x2) | bis 190 K | isolierte Moleküle | bis 240 K | PIR, SPA-LEED | [150] |
| 196 K (0,51 eV) | | 239 K (0,66...0,78 eV) | | TPD (gesp. Einkristall) | <i>diese Arbeit</i> |

Tabelle 13.5: Theoretische Berechnungen der Adsorptionsenergie von H₂O auf der perfekten MgO(100)-Oberfläche.

| Methode | Bindungsenergie | Referenz |
|--|---|------------|
| semiempirische Molekularorbitaltheorie | 0,88 eV | [157] |
| selbstkonsistente <i>tight-binding</i> Cluster | 0,9 eV ^c | [158] |
| semiempirische Potentiale | 0,526...0,755 eV ^d | [160] |
| periodisches HF mit DFT-Korrekturen | 0,18...0,24 eV | [152, 153] |
| periodisches HF mit DFT-Korrekturen | 0,76 eV | [154] |
| periodisches HF mit DFT-Korrekturen | 0,73 eV ^e , 0,74 eV ^f | [226] |

^abei $\theta = \frac{1}{2}$

^bmit 90°-Rotationsdomänen

^cdissoziative Adsorption

^dbei 1...5 adsorbierten H₂O

^e $\theta = 0,5$

^f $\theta = 1$

Oberfläche. Mit der Car-Parinello-Methode² ergibt sich dagegen eine starke Bindung nur eines Wasserstoffs an einen Substratsauerstoff [155], jedoch ohne Protonentransfer und einer Bindungsenergie von 0,208 eV [156].

13.2 NiO(100)

Nickeloxid ist wie MgO ein Ionenkristall in Kochsalzstruktur (fcc). Es hat Eigenschaften eines p-Halbleiters [203] mit einer optischen Bandlücke von 4,3 eV [204]. Diese äußert sich z.B. in einer verschwindend kleinen elektrischen Leitfähigkeit bei tiefen Temperaturen, die mit Erhöhung der Temperatur exponentiell ansteigt. Diese Eigenschaft ausnutzend, gelingt sogar eine atomare Abbildung der NiO(100)-Oberfläche im STM bei etwa 500 K. Bei der Spaltung im UHV bilden sich demnach ca. 50 nm lange Terrassen mit monoatomaren Stufen in [001]-Richtungen aus [225]. Die Kantenlänge der Einheitszelle beträgt 4,16 Å [198, 199], auf einem Quadratcentimeter einer (100)-Fläche finden $1,16 \cdot 10^{15}$ Ni-Atome und die gleiche Anzahl O-Atome Platz, geringfügig mehr als auf der vergleichbaren MgO(100)-Fläche.

Die Defektstruktur der NiO(100)-Oberfläche ist bisher nicht so eingehend untersucht worden wie beim MgO. Dafür liegt eine Untersuchung mittels Photoelektronenbeugung dieser Oberfläche mit adsorbierten NO-Molekülen vor [205], die innerhalb der experimentellen Unsicherheit keine Relaxierung der obersten Lage ($2,07 \pm 0,04$ Å statt dem Volumenwert 2,08 Å) feststellen konnte. Diese Studie wurde, wie die Folgenden, auf dünnen NiO(100)-Filmen auf Ni(100)-Substrat [14] durchgeführt. Er zeigt etwa 100 Å lange um 8° gegen die Oberfläche verkippte Facetten. Daraus resultiert eine Defektdichte von ca. 20 % [206].

Auf dem Film konnte mit verschiedenen Elektronenspektroskopien die Adsorptionsgeometrie von CO [207] und NO [14] bestimmt werden. Mit winkelaufgelöster NEXAF-Spektroskopie wurde eine senkrechte (CO) bzw. um 45° zur Oberflächennormalen abgewinkelte (NO) Ausrichtung der Moleküle gemessen, wobei mit ARUPS die bevorzugte Koordination mit dem C- bzw. N-Atom zur Oberfläche festgestellt wurde. Ein Vergleich der im EELS gemessenen Verluste mit ab-initio-Berechnungen legt den Platz über einem Ni-Atom für die NO-Adsorption fest. Die Photoelektronenbeugung [205] bestätigt diese Aussagen und findet $1,88 \pm 0,02$ Å für den Ni-N-Abstand, we-

²ab-initio Molekulardynamik

Tabelle 13.6: Experimentell (oben) und theoretisch (unten) ermittelte Bindungsenergien von CO und NO an NiO(100).

| Adsorbat | Oberfläche | Methode | Bindungsenergie | Referenz |
|----------|------------------------|-----------|-----------------|-----------------------------|
| CO | NiO(100)/Ni(100) | TPD 3 K/s | 0,38...0,30 eV | [207] |
| CO | NiO(100)/Mo(100) | TPD 5 K/s | 0,50...0,44 eV | [210] |
| CO | NiO(100)/Mo(100) | IR | 0,53...0,39 eV | [214] |
| CO | NiO(100) UHV-gespalten | TPD | 0,30 eV | <i>diese Arbeit</i> , [131] |
| NO | NiO(100)/Ni(100) | TPD 3 K/s | 0,52 eV | [14] |
| NO | NiO(100) UHV-gespalten | TPD 3 K/s | 0,52 eV | [14] |
| NO | NiO(100) UHV-gespalten | TPD | 0,57 eV | <i>diese Arbeit</i> , [131] |
| CO | | HF/BSSE | 0,1 eV | [216] |
| CO | | HF | 0,1...0,25 eV | [173] |
| NO | | HF/BSSE | 0,23 eV | [216] |

sentlich kürzer als in den theoretischen Modellen, und $59 (+31 / -17)^\circ$ für den Winkel zur Oberflächennormalen ohne ausgeprägte azimuthale Präferenz. Der interne N-O-Abstand erscheint, wengleich mit großer Unsicherheit bestimmt, leicht verkürzt gegenüber dem Gasphasenabstand. Der Bedeckungsgrad von NO auf dem Film wurde aus einem Vergleich von XPS-Intensitäten mit 0,2 abgeschätzt. Mittels IR-Spektroskopie wurde 0,5 als maximaler Bedeckungsgrad von CO und NO an Mikrokristalliten gemessen.

Die Adsorption von CO [210] wurde auch auf einem NiO(100)-Film untersucht, der auf einem Mo(100)-Substrat präpariert wurde [15, 16]. Die ermittelten Bindungsenergien sind in Tabelle 13.6 zusammengestellt.

Zecchina und Mitarbeiter finden bei einer vergleichenden IR-Untersuchung an Mikrokristalliten [211, 213] bei CO und noch stärker bei NO auf NiO(100) eine gegenüber MgO(100) stark erhöhte dynamische Polarisierbarkeit, die sie auf eine Wechselwirkung des Ni-3d- mit dem π -Orbital des jeweiligen Moleküls zurückführen.

Während ältere Arbeiten von Wasserdesorptionen und Stöchiometrieänderungen bei hohen ($>700^\circ\text{C}$) Temperaturen an Pulvern berichten [215], fanden McKay et al. [186] auf einem Einkristall bei Raumtemperaturen weder für die perfekte noch die ionenbeschossene Oberfläche Wasseradsorption. Eine TPD-Messung von Wasser auf einem NiO(100)/Ag(100)-Film [224] zeigt Desorptionen bei ca. 200 K und 225 K (siehe

Abb. 14.17). Hydroxylgruppen sind auf einer perfekten (100)-Oberfläche nicht nachgewiesen worden. Nur an den defekthaltigen Filmen und ionenbeschossenen Einkristalloberflächen können sie existieren und bei 650 K wieder entfernt werden [209, 208]. Die Adsorption von NO an der perfekten Oberfläche beeinflussen sie daher (oberhalb von 100 K) kaum.

Mit der theoretischen Beschreibung der Adsorption von NO an NiO(100) hat sich Pöhlchen [216] eingehend befasst. Er reproduziert theoretisch die beobachtete Abwinkelung des Adsorbats über dem Ni-Atom. Sie bewirkt eine Symmetrie der Anordnung, die eine Wechselwirkung im Sinne einer chemischen Bindung des NO- π - und der Ni-3d-Orbitale ermöglicht. Es werden jedoch wesentlich längere Ni-N-Abstände (ca. 2,6 Å) errechnet als mit der Photoelektronenbeugung [205] ermittelt werden. Kontrovers diskutiert wird der Einfluss der Ionizität, der formalen Ladung der Ionen, zur Darstellung des Madelungfeldes [217, 218, 219, 220]. Neueste Rechnungen haben den NiO-Cluster bis auf Ni₃₄O₃₄ vergrößert [32] bzw. haben die π^* und ungepaarten Ni-3d-Elektronen mit Korrelation beschrieben, ohne jedoch wesentlich von 0 verschiedene Bindungsenergien zu erhalten [201].

Die auf den NiO(100)/Ni(100)-Filmen bestimmten Desorptionstemperaturen für CO und NO konnten bei TPD-Messungen von Einkristallen bestätigt werden. Allerdings beginnen auch diese oberhalb der von dem bisherigen Stand theoretischer Berechnungen vorhergesagten Desorptionstemperaturen bzw. Bindungsenergien (siehe Tabelle 13.6).

Pettersson formuliert daher die Vermutung, dass die beobachteten Desorptionen nicht von dem regulären Oberflächenplatz stammen [175]. Diese Zweifel können durch das vorliegende von hinreichend tiefen Temperaturen beginnende TPD-Experiment ausgeräumt werden.

