

Einleitung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Adsorption von Sauerstoff auf der Oberfläche einkristalliner Lanthanidmetallfilme (Eu, Gd, Yb, Lu) mittels Photoemission untersucht. Das Hauptaugenmerk wurde dabei auf die elektronische Struktur neuartiger Oberflächenphasen gerichtet, die zum Teil bei Raumtemperatur, zum Teil nur bei tiefen Temperaturen stabilisiert werden konnten. Im Falle von Yb wurde darüber hinaus die Kinetik der Adsorption detailliert untersucht. Nachdem in der jüngeren Vergangenheit in der Arbeitsgruppe, in der auch diese Arbeit durchgeführt wurde, eine Vielzahl von Photoemissionsuntersuchungen an epitaktischen Lanthanidmetallfilmen durchgeführt wurden [1–9], stellt die vorliegende Arbeit eine konsequente Fortführung dieser Forschungsaktivitäten in den Bereich der Oberflächenchemie dar, der sich mit Phänomenen der Gas-Festkörper-Grenzfläche beschäftigt.

Im Bereich der Oberflächenchemie unterscheidet man zwischen Reaktionen *auf* und Reaktionen *mit* der Oberfläche. Für beide Reaktionstypen ist die Adsorption der beteiligten Gasphasenspezies der erste Schritt. Der erstgenannte Typ beinhaltet alle katalytischen Reaktionen bei denen die Reaktionsprodukte desorbieren und die Oberfläche unverändert bleibt. Reaktionen des zweiten Typs stellen die ersten Schritte von Gas-Festkörper-Reaktionen dar. Interessant dabei ist, daß an der Oberfläche neuartige Verbindungen entstehen können, die im Volumen nicht stabil sind. Auf Grund ihrer hohen Reaktivität [10,11] sind bei Adsorptionsexperimenten auf Lanthanidmetallen Reaktionen vom zweiten Typ zu erwarten. Bei der Reaktion von Sauerstoff mit Lanthanidmetallen entsteht in den meisten Fällen das Sesquioxid (Ln_2O_3 , $\text{Ln}=\text{La-Lu}$) [12]. Die Reaktion zum Monoxid (LnO) ist, außer bei Europium, nicht bekannt [11–13]. Während EuO in der Vergangenheit sehr ausführlich untersucht worden ist [14], ist die Synthese der meisten anderen Lanthanidmonoxide bislang nicht gelungen. Ausnahmen bilden NdO , SmO und YbO , die unter hohen Drücken (40–50 kbar) synthetisiert werden können und unter Normaldruck metastabil erhalten bleiben [15, 16]. Abgesehen von diesen Beispielen, scheinen die Monoxide unter Normalbedingungen nicht stabil zu sein. Es stellt sich jedoch die Frage, was während der ersten Schritte der Oxidation von Lanthanidmetallen an der Oberfläche passiert, wenn kinetische Effekte die Reaktion dominieren [17]. Die in dieser Arbeit vorgenommenen Untersuchungen sind jedoch nicht nur für ein Verständnis der ersten Schritte der Oxidation von Bedeutung, sondern möglicherweise auch für ein Verständnis katalytischer Reaktionen auf Lanthanidoxiden, die neben intermetallischen Verbindungen die am häufigsten verwendeten Katalysatoren sind, in denen Lanthaniden eine Rolle spielen [17].

Die Adsorption von Sauerstoff auf einkristallinen Lanthanidmetallen stellt eine systematische, wohldefinierte Modifizierung der Oberfläche dar, insbesondere in Fällen, bei denen sich ein geordnetes Adsorbat ausbildet. Die Untersuchung des Adsorbatsystems

kann daher auch zum Verständnis von Eigenschaften der reinen Oberfläche beitragen. Von Interesse ist dabei die Valenzelektronenstruktur an dichtgepackten Oberflächen der Lanthanidmetalle, die einen stark lokalisierten, d-artigen Oberflächenzustand an der Fermi-Kante aufweisen, die Oberflächenrumpfniveaushiftung, die von Details der Valenzelektronenstruktur abhängt, und die magnetischen Eigenschaften der Oberflächen, die sich möglicherweise von denen im Volumen unterscheiden.

d-Übergangsmetalle sind seit langem Gegenstand zahlreicher Untersuchungen zur Adsorption von Gasen auf einkristallinen Oberflächen, die als Modellsysteme für heterogene Katalyse dienen. Verglichen damit sind Adsorptionsexperimente mit einkristallinen Lanthanidmetalloberflächen sehr selten [18–23], da die Präparation sauberer, wohlgeordneter Oberflächen dieser Metalle relativ schwierig ist. Die besten Proben erhält man bis jetzt durch in-situ-Präparation von dünnen Filmen auf einem geeigneten einkristallinen Metallsubstrat [7, 24].

Oberflächenempfindliche Photoemission (PE) ist sehr gut geeignet zur Untersuchung von Adsorbatsystemen, was besonders im Falle der Lanthaniden gilt. Der nahezu atomare Charakter, den die 4f-Elektronen auch im Festkörper beibehalten, führt zu extrem scharfen PE-Linien, an denen sich kleine Energieverschiebungen in der Größenordnung von 10 meV feststellen lassen. Darüberhinaus liefert die Oberflächenrumpfniveaushiftung in der Regel hinreichend getrennte Emissionen aus dem Volumen und von der Oberfläche, so daß Volumen- und Oberflächeneffekte unterschieden und unabhängig voneinander analysiert werden können. Am leichtesten lassen sich die 4f-Spektren von Yb und Lu analysieren, da sie auf Grund der abgeschlossenen 4f-Schale aus einem einfachen Spin-Bahn-Dublett bestehen. Yb und Lu werden daher, quasi als Prototypen, in der vorliegenden Arbeit als erstes untersucht. Als weiteres werden Gd und Eu untersucht, die wegen ihrer magnetischen Eigenschaften interessant sind.

Die in der Photoemission beobachteten Bindungsenergien der 4f-Niveaus lassen sich mit Hilfe eines empirischen Modells direkt mit thermodynamischen Größen, wie z. B. der Bildungsenthalpie, in Beziehung setzen [25]. Auf Grund ihres atomaren Charakters kann die offene 4f-Schale nur über einen (4f \rightarrow 5d)-Übergang an chemischen Bindungen teilnehmen. Die Wertigkeit der chemischen Bindung wird daher in vielen Fällen durch die Besetzung der 4f-Schale widerspiegelt, welche direkt durch Photoemission bestimmt werden kann [25–29].

Neben der Möglichkeit, die elektronische Struktur eines Systems zu bestimmen, läßt sich mittels Photoemission anhand von spektralen Intensitäten zumindest relativ eine quantitative chemische Analyse durchführen. Speziell bei der schrittweisen Adsorption von Sauerstoff auf Yb(111) erweist es sich als möglich, zu jedem O₂-Dosierungsschritt die Bedeckung der Oberfläche mit Sauerstoff zu bestimmen, quasi eine Titration der Oberfläche durchzuführen. Bei diesem System besteht daher die Möglichkeit, die Kinetik der Adsorption, d. h. die Abhängigkeit des Haftkoeffizienten von der Bedeckung, mit Hilfe von empirischen Modellen zu analysieren.

Die vorliegende Arbeit ist wie folgt gegliedert: Im nun folgenden Kapitel 1 wird die Methode der Photoemission vorgestellt, wobei neben einigen Grundlagen tiefer auf die Aspekte eingegangen wird, die für diese Arbeit besonders von Bedeutung sind. Kapitel 2 befaßt sich mit den experimentellen Details dieser Arbeit. Dabei führt im ersten Abschnitt zur Probenpräparation ein kleiner Exkurs in den Bereich der Röntgenbeugung, mit der eine quantitative Charakterisierung der kristallinen Qualität der Proben möglich

ist. In den beiden anschließenden Abschnitten werden die in dieser Arbeit verwendeten Lichtquellen und Analysatoren vorgestellt. Darstellung und Diskussion der Meßergebnisse, die direkt die elektronische Struktur betreffen, erfolgt in Kapitel 3. Dabei wird zunächst in zwei Abschnitten in einem Überblick die elektronische Struktur der reinen Metalle bzw. der Volumenoxide vorgestellt, um dann jeweils in einem eigenen Abschnitt auf die Adsorption von Sauerstoff auf Yb(111), Lu(0001), Gd(0001) bzw. Eu(110) einzugehen. Bevor in Kapitel 4 die Analyse der Adsorptionskinetik auf Yb(111) dargestellt wird, wird zunächst in einige Grundlagen zur Adsorption einfacher Gase auf Metalloberflächen eingeführt. In einem ersten Abschnitt wird dabei der Haftkoeffizient und seine Abhängigkeit von Eigenschaften der Oberfläche erläutert. Da die Adsorptionskinetik vom jeweiligen Adsorptionsmechanismus bestimmt ist, werden als nächstes einige grundlegende Adsorptionsmechanismen erklärt. Daraus resultierend ergeben sich verschiedene Modellverläufe der Adsorptionskinetik, d. h. Verläufe des Haftkoeffizienten als Funktion der Bedeckung, die in einem weiteren Abschnitt vorgestellt werden. Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung und einem Ausblick.

