

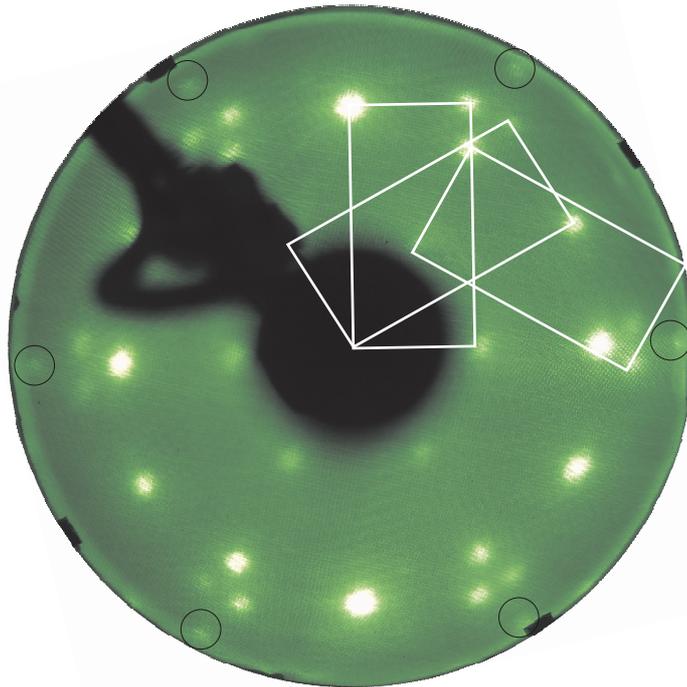
# Kapitel 6

## RuO<sub>2</sub>(110)/Ru(0001) bei hohen Sauerstoffdrücken

Wie in Kapitel 4 dargelegt, deuten viele Experimente der letzten Jahre darauf hin, dass Ruthenium seine hohe Reaktivität für die CO-Oxidation bei Atmosphärendruck der Bildung eines RuO<sub>2</sub>(110)-Films verdankt, der die eigentlich aktive Phase des Katalysators darstellt. Für den in Abschnitt 4.4 beschriebenen Reaktionsmechanismus spielt die Präsenz der schwachgebundenen Sauerstoffspezies  $O_{bridge}$  und  $O_{cus}$  auf der Oxidoberfläche eine entscheidende Rolle.

Die stöchiometrische Oberfläche<sup>1</sup> ist die im Ultrahochvakuum stabilste Oberflächenterminierung des RuO<sub>2</sub>(110)-Films. In Anwesenheit einer realistischen Atmosphäre ändert sich dies durch Adsorption, z.B. auf den  $Ru_{cus}$ -Plätzen, sicherlich erheblich. Da bisher nur theoretische Vorhersagen zur Terminierung der RuO<sub>2</sub>(110)-Oberfläche in Abhängigkeit des externen Sauerstoffdrucks existieren [88], wurden zu diesem Themenkomplex Experimente mit dem Rastertunnelmikroskop durchgeführt, die in diesem Kapitel geschildert werden. Um die Vergleichbarkeit mit bisherigen Experimenten zu gewährleisten, wurde das Oxid nicht *in situ* erzeugt, sondern in der Präparationskammer hergestellt und charakterisiert. Ausgangspunkt für alle STM-Experimente in diesem Kapitel ist also die aus dem UHV bekannte, stöchiometrische Oberfläche.

In Ergänzung der STM-Experimente bei hohen Drücken fließen in diesem Kapitel Thermodesorptionsmessungen ein, die nach Abpumpen der Gasatmosphäre und Rücktransfer der Probe in die Präparationskammer durchgeführt wurden. Außerdem werden HREELS-Messungen diskutiert, die in der Gruppe Jacobi durchgeführt wurden.



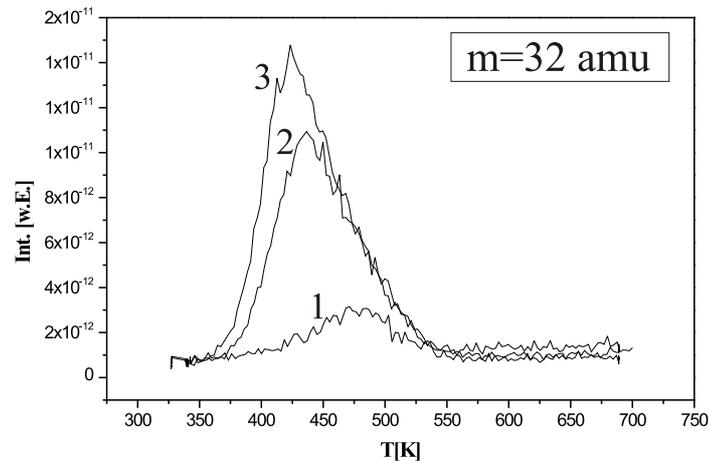
**Abbildung 6.1:** LEED-Aufnahme der oxidierten Probe bei mit  $E_{el}=69$  eV. Durch eine etwas verkürzte Präparationszeit sind die Grundgitterreflexe noch sichtbar (schwarze Kreise). Die Reflexe des Oxids lassen sich als Überlagerung dreier um  $120^\circ$  rotierter Gitter mit rechtwinkliger Einheitszelle verstehen (weisse Rechtecke).

## 6.1 Präparation und Morphologie des $\text{RuO}_2(110)$ - Oxidfilms

Für die Präparation des Oxidfilms wurde auf ein ähnlich in der Literatur [76] beschriebenes Rezept zurückgegriffen: Bei einer Temperatur von 700 K wurde die Probe bei einem Hintergrunddruck von  $1 \cdot 10^{-5}$  mbar für 16 min mit Sauerstoff begast. Dabei wurde der Sauerstoff mit einer Kapillare durch ein *Channelplate* als gerichteter Strahl direkt auf die Probe geleitet. Da der Abstand zwischen Channelplate und Probe nur wenige Millimeter beträgt, liegt der effektive Sauerstoffdruck vor der Probenoberfläche um bis zu zwei Größenordnungen über dem Hintergrunddruck, wie in [98] gezeigt. Nach dieser Prozedur fällt der Druck in der Präparationskammer relativ schnell wieder in einen Bereich von  $p < 5 \cdot 10^{-10}$  mbar ab.

Die so präparierte Probe weist ein LEED-Muster wie in Abb. 6.1 auf. Es kommt durch die Überlagerung der drei möglichen Rotationsdomänen der rechteckigen Einheitszelle mit den Abmessungen  $3.11 \text{ \AA} \times 6.38 \text{ \AA}$  zustande. Die Grundgitterreflexe der  $\text{Ru}(0001)$ -

<sup>1</sup>vgl. Abschnitt 4.3



**Abbildung 6.2:** Thermodesorptionsspektrum während verschiedener Sauerstoff-Heiz-Zyklen bei der Oxidpräparation. Vom 1. bis zum 3. Zyklus nimmt die Menge des desorbierten  $\text{O}_{cus}$  stetig zu, da die  $\text{O}_{bridge}$ -Reihen immer dichter besetzt sind und aller  $\text{O}_{cus}$  desorbiert. Heizrate: 4.4 K/s.

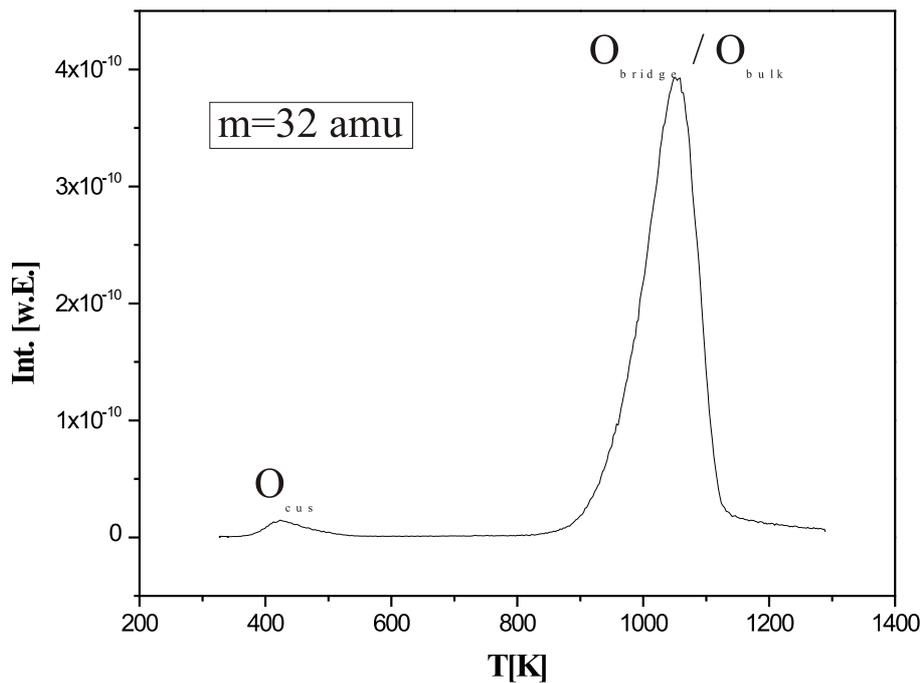
Oberfläche sind hier noch zu erkennen, der Oxidfilm ist also nicht gänzlich geschlossen. Bei der oben angegebenen, längeren Präparationszeit sind diese Reflexe im allgemeinen verschwunden, was auf eine geschlossene und relativ dicke Oxidschicht hinweist.

Diese Oberfläche ist noch insofern ungeordnet, als die  $\text{O}_{bridge}$ -Reihen Lücken aufweisen. Um eine wirklich stöchiometrische Oberfläche zu erhalten, bietet man bei auf Raumtemperatur abgekühlter Probe wiederholt kleine Mengen (ca. 2 L) Sauerstoff an und heizt die Probe anschließend auf 700 K. Die Vorstellung hinter diesem Verfahren ist die folgende: Der bei Raumtemperatur angebotene Sauerstoff adsorbiert entweder direkt als  $\text{O}_{bridge}$  oder als  $\text{O}_{cus}$ . Beim Heizen desorbiert  $\text{O}_{cus}$  oder diffundiert auf  $\text{O}_{bridge}$ -Plätze und füllt dabei die Lücken auf. Abb. 6.2 zeigt die Desorption molekularen Sauerstoffs während dreier aufeinanderfolgender Präparationsschritte. Das im gezeigten Temperaturbereich auftretende Maximum ist in der Literatur mit der Desorption von  $\text{O}_{cus}$  identifiziert worden [70]. Mit jedem Zyklus nimmt die Menge an Sauerstoff zu<sup>2</sup>, da die  $\text{O}_{bridge}$ -Plätze immer dichter besetzt werden und  $\text{O}_{cus}$  nur noch desorbieren kann. Bei der Präparation der stöchiometrischen Fläche wurden diese Zyklen so lange wiederholt, bis bei der  $\text{O}_{cus}$ -Desorption eine Sättigung zu erkennen war.

Abb. 6.3 zeigt das TDS-Spektrum einer stöchiometrischen Oberfläche, die bei Raumtemperatur mit 2 L Sauerstoff belegt wurde. Es sind nur zwei Maxima zu erkennen, eines bei ca. 420 K und ein wesentlich größeres bei 1050 K. Das kleine Maximum rührt, wie schon erwähnt, von der Desorption von  $\text{O}_{cus}$  her, während das Maximum bei 1050 K sowohl

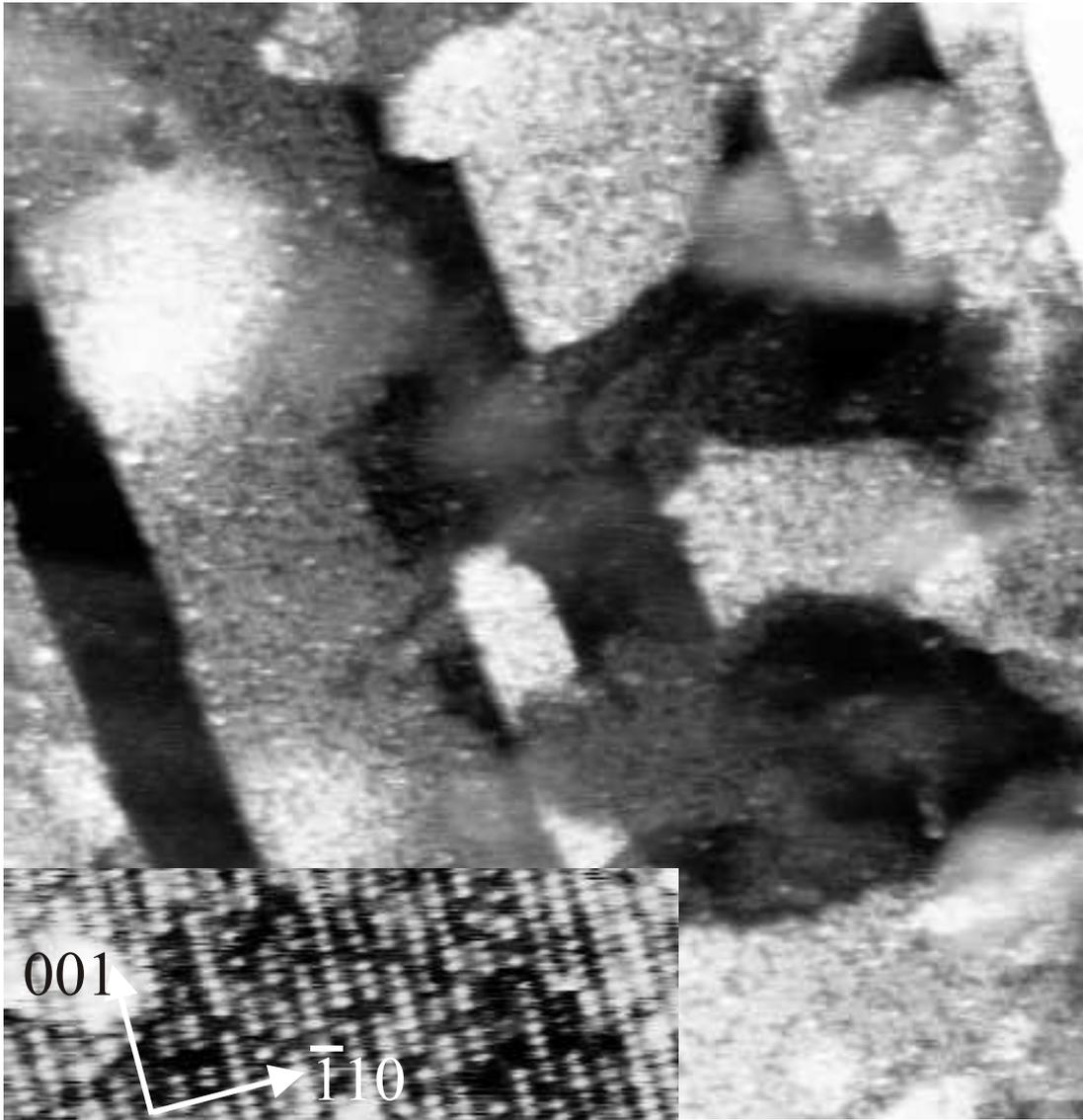
<sup>2</sup>Dabei verschiebt sich das Maximum mit steigender Anfangsbedeckung von 480 K auf 420 K, da es sich um Desorption zweiter Ordnung handelt.

die Desorption von  $\text{O}_{\text{bridge}}$  als auch die des Volumen-Sauerstoffs enthält [70]. In LEED-Bildern zeigt die Oberfläche nach einem solchen TDS-Experiment wieder eine  $(2 \times 2)$ -Struktur, ein Heizen zu noch höheren Temperaturen befreit die Oberfläche gänzlich von Sauerstoff. Die Dicke des Oxidfilms beträgt durchschnittlich 10-20 Å [80, 87], was bei einem Ru-O-Lagenabstand von 3.11 Å 3-6 Oxidlagen entspricht. Das Peakgrößenverhältnis spiegelt also vor allem die große im Oxidvolumen enthaltene Sauerstoffmenge wider.



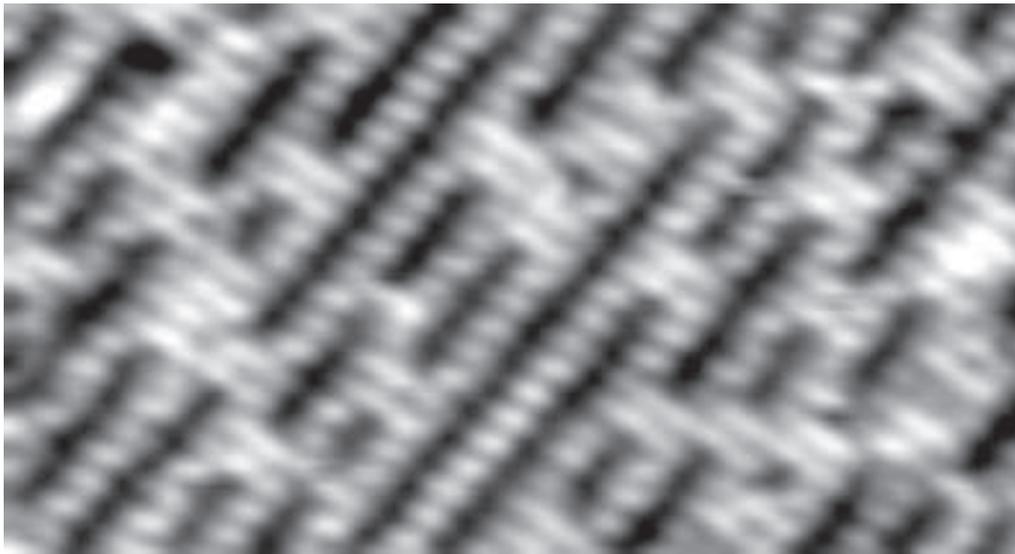
**Abbildung 6.3:** Thermodesorptionsspektrum des Oxidfilms im UHV. Vor der Aufnahme des Spektrums wurden 2 L Sauerstoff bei Raumtemperatur auf die stöchiometrische Oberfläche dosiert. Heizrate: 4.4 K/s.

Im STM (Abb. 6.4) erkennt man auf einer so präparierten  $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche große Terrassen, deren Vorzugsrichtung parallel zu den dichtgepackten Reihen des Substrats verläuft. Im gezeigten Bild liegt also eine der drei möglichen Rotationsdomänen vor, die zusammen für das Beugungsbild in Abb. 6.1 verantwortlich sind. Dieses Wachstumsverhalten entlang der kristallographischen Richtungen findet sich auch noch auf größeren Längenskalen als den hier gezeigten 1000 Å, wie PEEM-Studien belegen [99]. Die Terrassen sind nicht immer eben, sondern häufig gewölbt. Als Erklärung kommen z.B. Sputterdefekte im unter dem Oxid liegenden Substrat in Frage. Im großen Bild erkennt man bereits helle Reihen, die parallel zu den Stufenkanten verlaufen. Bei diesen Reihen handelt es sich um  $\text{O}_{\text{bridge}}$ -Atome, die in dem eingesetzten, kleineren Bild auch atomar aufgelöst sind.



**Abbildung 6.4:** STM-Bilder der stöchiometrischen RuO<sub>2</sub>-Oberfläche im UHV. Grosses Bild: 1000 Å × 1000 Å, 0.4 V, 2.4 nA. Eingesetztes kleines Bild: 170 Å × 60 Å, 0.2 V, 24 nA.

Im Gegensatz zu Sauerstoff auf der metallischen Ru(0001)-Oberfläche wird Sauerstoff auf dem Oxid hell abgebildet, wie simulierte STM-Bilder zeigen [87]. Auf beiden Bildern weisen die  $O_{bridge}$ -Reihen noch einige Lücken auf, die aber durch weitere Präparationszyklen weitgehend geschlossen werden können. Dosiert man bei Raumtemperatur Sauerstoff auf die stöchiometrische Oberfläche, adsorbiert dieser Sauerstoff atomar als  $O_{cus}$  auf den Ru<sub>cus</sub>-Atomen zwischen den  $O_{bridge}$ -Reihen. Abb. 6.5 zeigt ein STM-Bild, auf dem zwischen den  $O_{cus}$ -Reihen jeweils Paare von Atomen sitzen, die durch die Dissoziation eines Sauerstoffmoleküls entstehen. Dieses Bild macht unmittelbar klar, was für eine Oberflächenterminierung man beim Übergang zu hohen Sauerstoffdrücken erwartet, nämlich eine Auffüllung der Ru<sub>cus</sub>-Reihen mit  $O_{cus}$ -Atomen, bis schließlich die ganze Oxidoberfläche mit Sauerstoffreihen im Abstand von 3.19 Å bedeckt ist.



**Abbildung 6.5:** STM-Bild ( $80 \text{ \AA} \times 50 \text{ \AA}$ ,  $0.4 \text{ V}$ ,  $24 \text{ nA}$ ) einer  $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche mit  $O_{\text{bridge}}$ -Reihen und zusätzlichen Paaren von  $O_{\text{cus}}$ -Atomen.

## 6.2 Vorhersagen zur Oberflächenterminierung von $\text{RuO}_2(110)$ bei hohen Drücken

In theoretischen Studien von Reuter und Scheffler [88] wurden die Freien Oberflächenenthalpien verschieden terminierter  $\text{RuO}_2(110)$ -Flächen in Kontakt mit einer Sauerstoffatmosphäre verglichen. Die erwartete Terminierung bei gegebenem Sauerstoffdruck ist dann diejenige mit der jeweils geringsten Freien Oberflächenenthalpie (vgl. Abb. 6.6). Die Freie Oberflächenenthalpie  $\gamma(T, p)$  lässt sich aus der Gibbschen freien Enthalpie  $G(T, p, N_{\text{Ru}}, N_{\text{O}})$  des  $\text{RuO}_2$  berechnen, die sich aus den Beiträgen des Volumens und der Oberfläche zusammensetzt:

$$G(T, p, N_{\text{Ru}}, N_{\text{O}}) = N_{\text{Ru}}\mu_{\text{Ru}}(T, p) + N_{\text{O}}\mu_{\text{O}}(T, p) + \gamma(T, p) \cdot A,$$

wobei  $A$  die Größe der Oberfläche bezeichnet. Durch Auflösen nach  $\gamma(T, p)$  erhält man

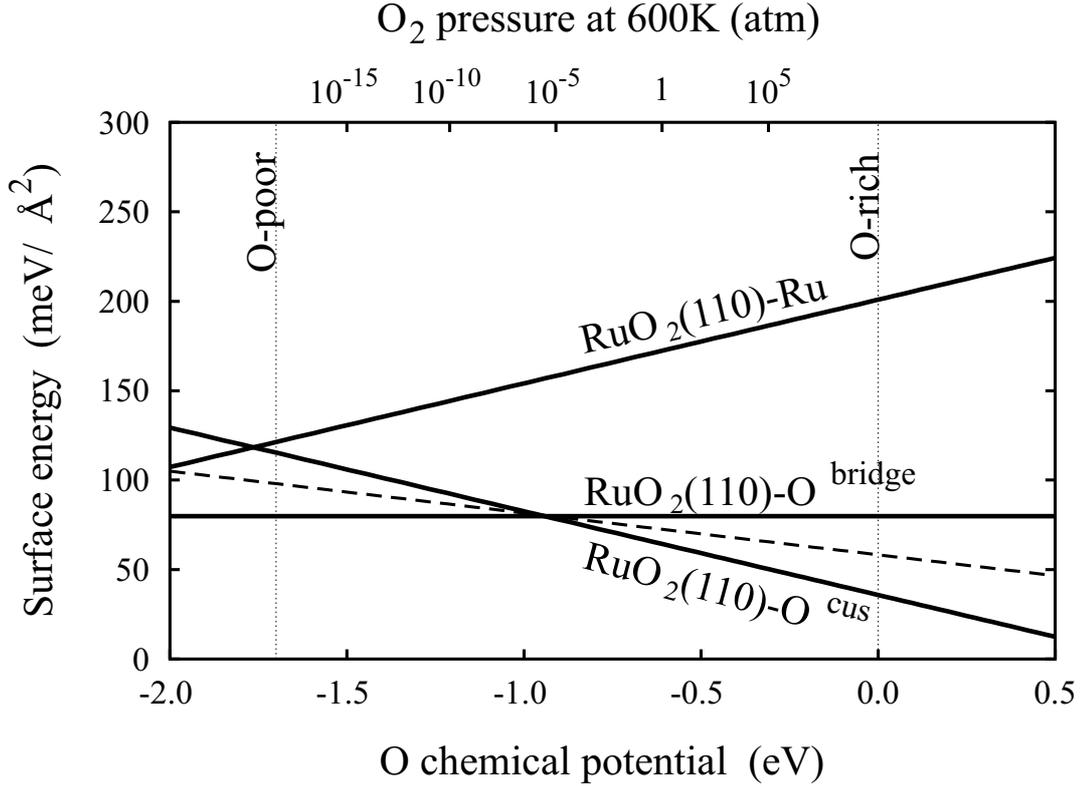
$$\gamma(T, p) = \frac{1}{A}[G(T, p, N_{\text{Ru}}, N_{\text{O}}) - N_{\text{Ru}}\mu_{\text{Ru}}(T, p) - N_{\text{O}}\mu_{\text{O}}(T, p)].$$

Für verschieden terminierte Oberflächen differiert die Zahl der Sauerstoff- und Ru-Atome,  $N_{\text{Ru}}$  und  $N_{\text{O}}$ . Wegen der festen Stöchiometrie des Oxids im Volumen sind die chemischen Potentiale  $\mu_{\text{Ru}}$  des Rutheniums und  $\mu_{\text{O}}$  des Sauerstoffs mit der Gibbschen Freien Enthalpie  $g_{\text{RuO}_2}^{\text{bulk}}$  einer  $\text{RuO}_2$ -Formeleinheit durch die Gleichung

$$\mu_{\text{Ru}}(T, p) + 2\mu_{\text{O}}(T, p) = g_{\text{RuO}_2}^{\text{bulk}}(T, p)$$

verknüpft.

Die chemischen Potentiale von Sauerstoff in der Gasphase und an der Oberfläche müssen im thermodynamischen Gleichgewicht identisch sein, und das chemische Potential



**Abbildung 6.6:** Diagramm aus [88] mit Vergleich der Freien Oberflächenenthalpien für verschiedene Terminierungen der RuO<sub>2</sub>(110)-Oberfläche bei variablem Druck. Die gestrichelte Linie gilt für eine O<sub>cus</sub>-Bedeckung von  $\theta = 0.5$ , d.h. für eine (2 × 1)-Überstruktur.

der (als ideales Gas angenommenen) Sauerstoffatmosphäre ist druckabhängig:

$$\mu_O(T, p) = \mu_O(T, p^0) + \frac{1}{2} kT \ln \left( \frac{p}{p^0} \right).$$

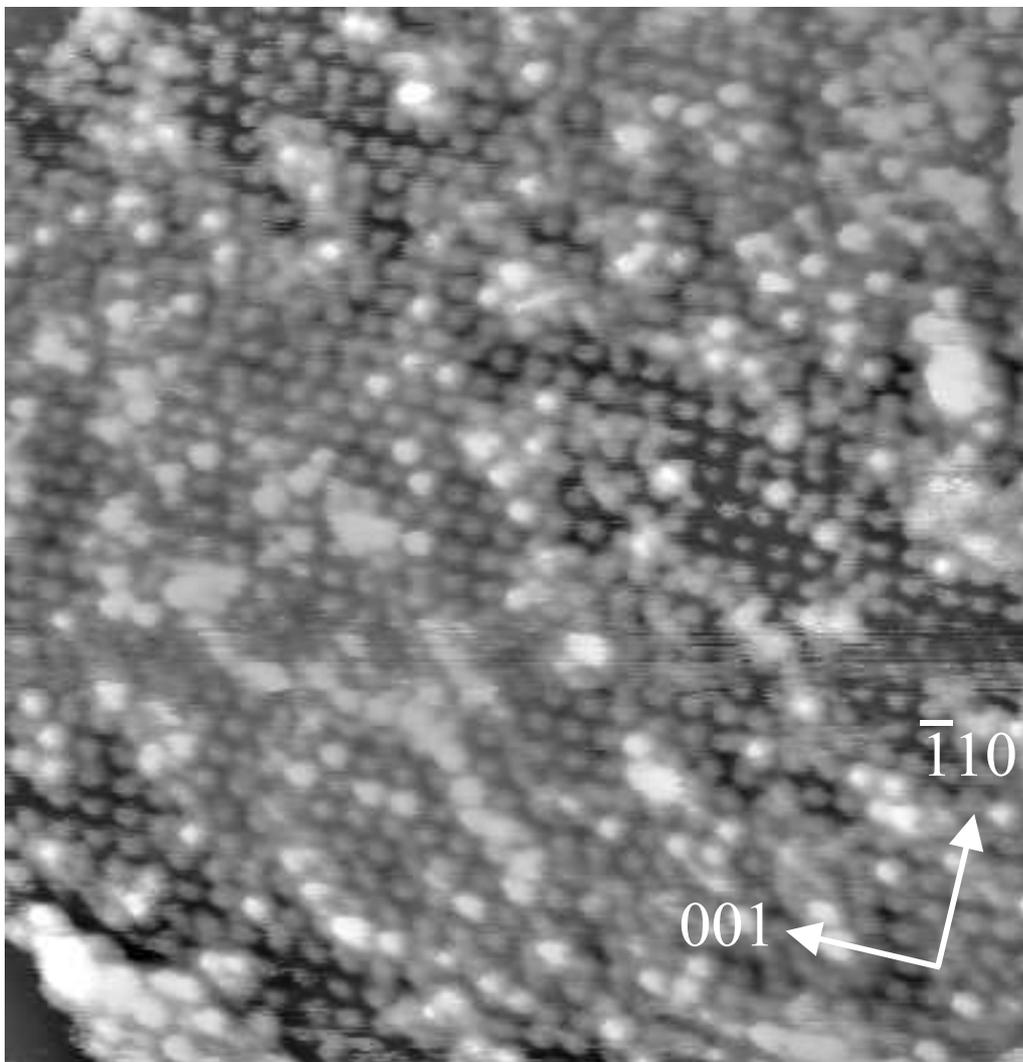
Dabei gilt  $\mu_O(T, p^0) = 1/2 \mu_{O_2}(T, p^0)$ .

In der Arbeit von Reuter und Scheffler wird die Gibbs'sche Freie Enthalpie durch die Gesamtenergie genähert, da sie nur schwach von Schwingungsbeiträgen und Druck abhängt. Die unterschiedliche Druckabhängigkeit der Oberflächenenthalpien für die verschiedenen Terminierungen ergibt sich alleine durch die im Vergleich zum Volumenoxid abweichende Stöchiometrie der Oberfläche: Die Freie Oberflächenenthalpie der stöchiometrischen Oberfläche (RuO<sub>2</sub>(110)-O<sub>bridge</sub>) hat die selbe Zusammensetzung wie das Volumen und zeigt deshalb keine Druckabhängigkeit. Die in Abb. 6.6 mit RuO<sub>2</sub>(110)-Ru bezeichnete mild reduzierte Oberfläche weist eine mit zunehmendem Druck steigende Oberflächenenthalpie auf. Und die Oberflächenenthalpie der zusätzlich zu O<sub>bridge</sub> mit O<sub>cus</sub> bedeckten Oberfläche sinkt mit steigendem Sauerstoffdruck. Die gestrichelte Linie in Abb. 6.6 zeigt die Freie Oberflächenenthalpie für den Fall an, dass nur jeder zweite Ru<sub>cus</sub>-Platz mit einem O<sub>cus</sub>-Atom besetzt ist, also z.B. bei einer (2 × 1)-Struktur. Es zeigt sich deutlich, dass im UHV zwar die stöchiometrische, bei höheren Drücken aber immer die komplett mit O<sub>bridge</sub> und O<sub>cus</sub> bedeckte Oxidoberfläche am stabilsten ist. Der

Druckskala ist zu entnehmen, dass bei 600 K der Übergang von der stöchiometrischen zur  $\text{O}_{cus}$ -bedeckten Oberfläche bei einem Sauerstoffpartialdruck von ca.  $10^{-5}$  mbar stattfindet. Bei Raumtemperatur ist dieser Übergang schon bei einem niedrigeren Druck zu erwarten.

### 6.3 Abbildung der $\text{RuO}_2(110)$ Oberfläche bei hohen Sauerstoffdrücken

Zur Überprüfung dieser Vorhersagen wurde eine stöchiometrische  $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche präpariert und in der STM-Kammer in einer Sauerstoffatmosphäre abgebildet. Abb. 6.7 zeigt einen  $200 \text{ \AA} \times 200 \text{ \AA}$  großen Ausschnitt der  $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche in einer Sauerstoffatmosphäre von 200 mbar. Entlang der  $\langle 001 \rangle$ -Richtung verlaufen, wie im UHV, Reihen



**Abbildung 6.7:** STM-Bild der  $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche bei einem Sauerstoffdruck von 200 mbar ( $200 \text{ \AA} \times 200 \text{ \AA}$ , 0.4 V, 0.8 nA).



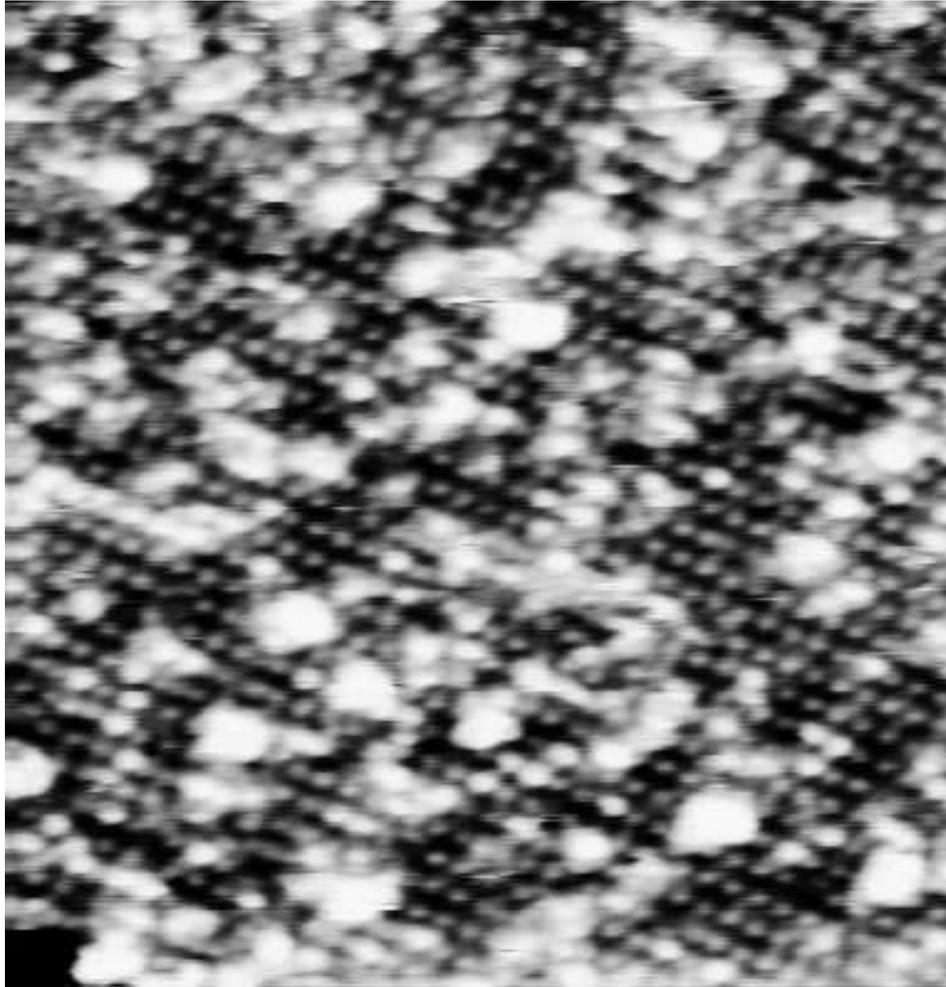
**Abbildung 6.8:** STM-Bild der  $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche bei einem Sauerstoffdruck von 200 mbar ( $80 \text{ \AA} \times 130 \text{ \AA}$ , 0.4 V, 0.8 nA). Die heller abgebildeten Atome machen einen Anteil von ca. 22% aus. Durch weiße Kreise kenntlich gemacht ist ein Bereich mit lokaler  $c(2 \times 2)$ -Struktur (links) und ein Bereich mit lokaler  $(2 \times 1)$ -Struktur (rechts).

mit einem Abstand von ca.  $6.4 \text{ \AA}^3$ . Innerhalb dieser Reihen beträgt der interatomare Abstand jedoch nicht  $3.11 \text{ \AA}$  wie im UHV, sondern ist doppelt so groß. Benachbarte Reihen haben dabei keine feste Phasenbeziehung, lokal beobachtet man quasi-hexagonale  $c(2 \times 2)$ - und rechtwinklige  $(2 \times 1)$ -Bereiche (vgl. Abb. 6.8). Stellenweise finden sich etwas heller abgebildete Teilchen, deren Anteil in Abb. 6.8 ( $22 \pm 4\%$ ) beträgt. Diese Teilchen treten vereinzelt oder in Inseln auf, wo sie dann kaum noch getrennt aufgelöst sind. Auch sie besetzen nur jeden zweiten Platz innerhalb der Reihen.

Das Auftreten dieser neuen Struktur ist sehr überraschend, weil die scheinbare Bedeckung der Oberfläche nur noch halb so groß ist wie bei der stöchiometrischen Oberfläche. Wie in Abschnitt 6.2 begründet, würde man bei den herrschenden Bedingungen jedoch eine im Vergleich zur stöchiometrischen Oberfläche doppelte Bedeckung erwarten, bei der sowohl  $O_{\text{bridge}}$ - als auch  $O_{\text{cus}}$ -Reihen voll besetzt sind. Mit der Rastertunnelmikroskopie allein lassen sich in diesem Fall wegen der fehlenden chemischen Spezifität nur sehr begrenzt Aussagen über die Natur der neuen Phase machen. Prinzipiell sind eine neue Sauerstoffphase, die Bildung eines Ruthenium-*capping-layers* oder auch die Kontamination der Oxidoberfläche durch Gasverunreinigungen als Ursachen für die neue Struktur denkbar. Im Rahmen dieser Arbeit wurde deshalb vor allem versucht, die Probe nach Abpumpen der Sauerstoffatmosphäre eingehender zu charakterisieren.

Um überhaupt von der nachgeordneten Analytik Gebrauch machen zu können, war es zuvor notwendig zu klären, inwieweit die Hochdruckphase im UHV stabil ist. Dazu wurden

<sup>3</sup>Durch thermische Drift ist der Reihenabstand scheinbar kleiner. Ein Vergleich mit dem Rückscan ermöglicht aber die Abschätzung des wahren Abstandes. Der Fehler beträgt ca.  $0.3 \text{ \AA}$ .



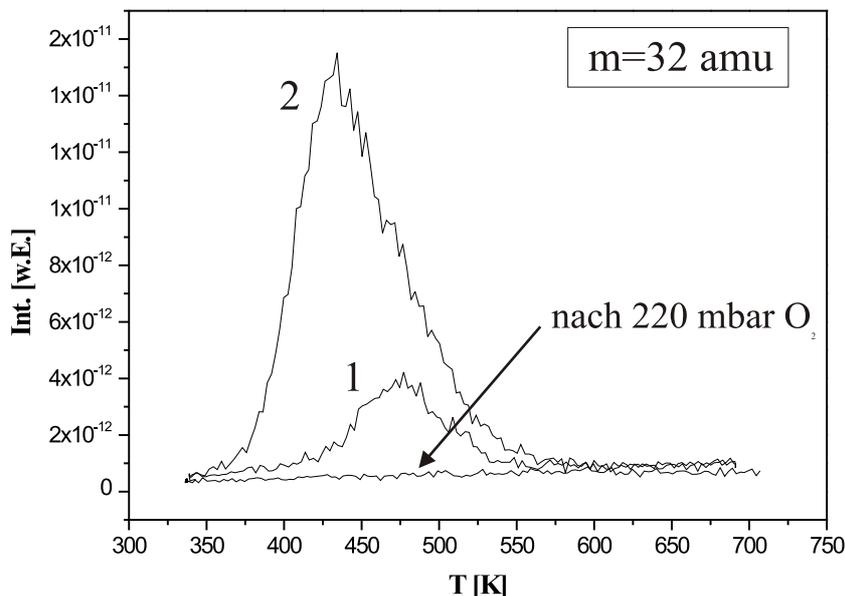
**Abbildung 6.9:** STM-Bild der  $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche bei  $5 \cdot 10^{-8}$  mbar ( $200 \text{ \AA} \times 200 \text{ \AA}$ , 0.4 V, 2.4 nA). Das Bild ist nach Abpumpen einer Sauerstoffatmosphäre von 200 mbar aufgenommen, die Hochdruckstruktur bleibt erhalten.

nach Abpumpen der Gasatmosphäre weitere Tunnelbilder aufgenommen. Die Kammer ist in diesem Zustand noch nicht wieder ausgeheizt, es werden aber Drücke von  $< 5 \cdot 10^{-8}$  mbar erreicht. Unter diesen Bedingungen findet sich die gleiche Struktur wie unter hohen Drücken, wie Abb. 6.9 zeigt. Nach Evakuierung der STM-Kammer war ein Rücktransfer der Probe in die Präparationskammer möglich, wo Drücke von  $< 1 \cdot 10^{-10}$  mbar herrschen. In LEED zeigt die Oberfläche nach wie vor das Beugungsmuster des Oxids wie in Abb. 6.1. Die Tatsache, dass keine Zusatzreflexe durch die doppelte Periodizität in  $\langle 001 \rangle$ -Richtung auftreten, lässt sich durch das Fehlen einer festen Phasenbeziehung zwischen den Reihen erklären. Als aussagekräftiger stellten sich Thermodesorptionsspektren heraus, die im folgenden diskutiert werden.

## 6.4 Thermodesorptionsspektren der Hochdruckphase

In Abschnitt 6.1 wurde im Zusammenhang mit der Oxidpräparation das Thermodesorptionsspektrum einer sauberen, zusätzlich mit Sauerstoff belegten  $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche diskutiert (Abb. 6.3). Es waren im Wesentlichen zwei Maxima zu beobachten, die mit der  $\text{O}_{cus}$ -Spezies und der  $\text{O}_{bridge}$ -Spezies identifiziert wurden, wobei letztere nicht von dem Sauerstoff aus dem Volumenoxid zu trennen war. Ähnliche TDS-Experimente wurden auch zur nachträglichen Charakterisierung der neuen Struktur durchgeführt. Abb. 6.10 zeigt die Situation vor und nach einem Hochdruckexperiment: Vorher werden einige Präparationszyklen durchgeführt, in denen die frisch präparierte Oxidschicht mit ca. 2 L Sauerstoff belegt und anschließend auf 700 K getempert wird. Mit jedem Zyklus steigt dabei die Menge des desorbierenden  $\text{O}_{cus}$  bis zu einem Sättigungswert an, wie die Kurven 1 und 2 für die beiden letzten Präparationsschritte vor dem Hochdruckexperiment zeigen. Die dritte Kurve wurde nach Rücktransfer der Probe aus der zuvor evakuierten Reaktorzelle aufgenommen, stellt also ein Thermodesorptionsspektrum der Hochdruckphase dar. Überraschenderweise fehlt der  $\text{O}_{cus}$ -Peak völlig: Während kleine Sauerstoffdosen im UHV eindeutig die  $\text{Ru}_{cus}$ -Plätze mit der  $\text{O}_{cus}$ -Spezies bevölkern, scheint es bei hohen Drücken einen Mechanismus zu geben, der diese Plätze entweder blockiert oder die Bindungsverhältnisse des Sauerstoffs auf der Oxidoberfläche grundlegend ändert. Verunreinigungen auf der Oberfläche sollten auch mit TDS nachweisbar sein. In diesem Zusammenhang wurde die Desorption von Wasserstoff ( $m=2$  amu), Wasser ( $m=18$  amu), CO ( $m=28$  amu) und  $\text{CO}_2$  ( $m=44$  amu) in Erwägung gezogen. In der Tat wurde eine ausgeprägte Desorption von  $\text{CO}_2$  bei 510 K und 580 K gefunden. Abb. 6.11 zeigt die Desorption für  $m=32$  amu und  $m=44$  amu im Vergleich. Für  $m=32$  amu tritt im Vergleich zu Abb. 6.3 nur ein Maximum auf, das von der Zersetzung des gesamten Oxidfilms und/oder der Desorption von  $\text{O}_{bridge}$  herrührt. Für  $m=44$  amu tritt neben den neuen Peaks bei 510 K und 580 K auch ein schwaches Maximum bei 1060 K auf, das aber auch beim stöchiometrischen Oxid im UHV beobachtet wird. Für  $m=28$  amu und  $m=16$  amu treten ebenfalls zusätzliche Maxima bei 510 K und 580 K auf. Eine eingehendere Analyse des Cracking-Patterns zeigt, daß neben  $\text{CO}_2$  auch ein wenig CO desorbiert, wobei der CO-Anteil im Maximum bei 580 K höher ist als im niederenergetischen Peak. Ansonsten wurden keine auffälligen Abweichungen vom Verhalten der stöchiometrischen Oberfläche festgestellt. Auch flüchtige Rutheniumoxide konnten nicht nachgewiesen werden.

Um die Menge des desorbierenden  $\text{CO}_2$  in den Peaks bei 510 K und 580 K abzuschätzen, kann man die Desorption der Masse  $m=16$  amu vor und nach dem Hochdruckexperiment vergleichen (Abb. 6.12): Das Desorptionsmaximum vor dem Hochdruckexperiment kommt durch die Desorption von  $\text{O}_{cus}$  von der Oberfläche zustande. Es soll angenommen werden, daß der gesamte  $\text{O}_{cus}$  als  $\text{O}_2$  desorbiert und die Sättigungsbedeckung von 0.5-0.75 aller  $\text{Ru}_{cus}$ -Plätze erreicht ist. Demgegenüber soll für die Desorptionsmaxima nach dem Hochdruckexperiment angenommen werden, dass die Maxima mit  $m=16$  amu

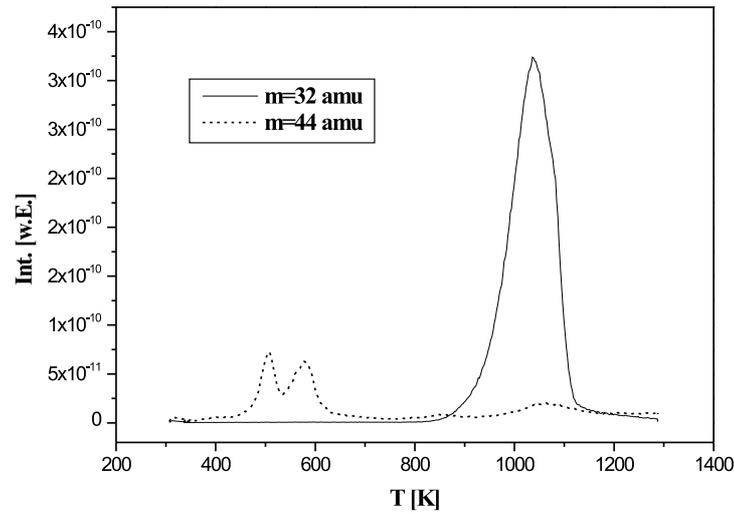


**Abbildung 6.10:** TD-Spektren für  $m=32$  amu vor und nach einem Hochdruckexperiment. In den letzten beiden Präparationszyklen 1 und 2 nimmt die Größe des  $\text{O}_{cus}$ -Peaks zu. Nach dem Hochdruckexperiment lässt sich gar kein  $\text{O}_{cus}$  mehr nachweisen. Heizrate: 4.4 K/s.

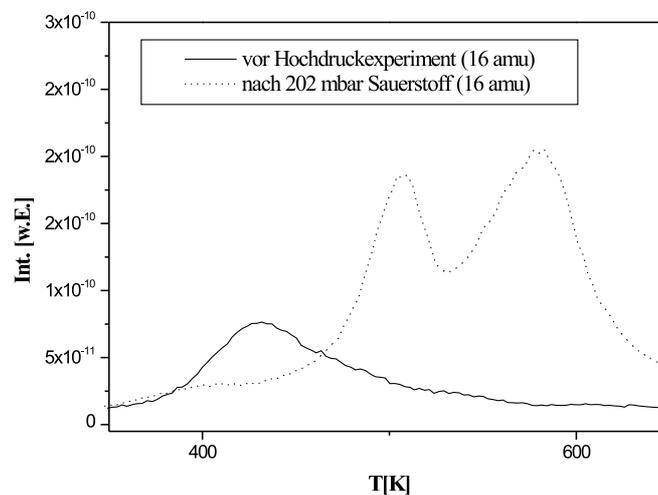
allein durch die Desorption von  $\text{CO}_2$  zustande kommen. Durch Integration der Maxima vor und nach dem Hochdruckexperiment unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Cracking-Pattern von  $\text{O}_2$  und  $\text{CO}_2$  und der verschiedenen Ionisierungswahrscheinlichkeiten<sup>4</sup> erhält man ein Verhältnis von  $\text{CO}_2:\text{O}_2$  von  $5 \pm 1$ . Es muss noch berücksichtigt werden, dass auf ein  $\text{O}_2$  zwei  $\text{O}_{cus}$  kommen. Damit desorbieren nach dem Hochdruckexperiment  $2.5 \pm 0.5$  sovielen  $\text{CO}_2$  Moleküle, wie davor  $\text{O}_{cus}$ -Atome auf der Fläche vorhanden waren. Das heißt, daß z.B. eine Struktur denkbar wäre, in der die kohlenstoffhaltige Spezies alle  $\text{Ru}_{cus}$ -Atome und die Hälfte der  $\text{Ru}_{2f-cus}$ -Atome besetzt. Es sei noch angemerkt, dass das relative Größenverhältnis der beiden Peaks bei 510 K und 580 K nicht bei allen Versuchen konstant war: In einigen Fällen fiel das Maximum bei 580 K deutlich kleiner als das bei 510 K aus.

Der entscheidende Unterschied zwischen dem TDS der stöchiometrischen Oberfläche und dem der Hochdruckphase ist demnach das Fehlen des  $\text{O}_{cus}$ -Peaks und das Auftreten zusätzlicher  $\text{CO}_2/\text{CO}$ -Maxima bei 510 K und 580 K. Es drängt sich der Verdacht auf, dass die kohlenstoffhaltige Spezies, die diese neuen Desorptionsmaxima verursacht, die Oberfläche kontaminiert und die  $\text{O}_{cus}$ -Atome verdrängt. In Untersuchungen von Wendt et al. [86] wurden ebenfalls zwei  $\text{CO}/\text{CO}_2$ -Desorptionspeaks gefunden, allerdings bei 480 K und 560 K. Wenn man von einer leicht verschobenen Temperaturskala ausgeht, können

<sup>4</sup> $\text{CO}_2$  lässt sich 1.4 mal leichter ionisieren als  $\text{O}_2$ .



**Abbildung 6.11:** TD-Spektren für  $m=32$  amu und  $m=44$  amu nach einem Hochdruckexperiment. Für  $m=32$  amu findet sich nur noch ein Desorptionsmaximum bei 1050 K, für  $m=44$  tauchen zusätzlich zu dem aus UHV-Messungen bekannten Maximum bei 1060 K zwei neue, ausgeprägte Desorptionspeaks bei 510 K und 580 K auf. Heizrate: 4.4 K/s.



**Abbildung 6.12:** TD-Spektren für Masse  $m=16$  amu vor und nach dem Hochdruckexperiment zum quantitativen Vergleich der beiden Bedeckungen. Der Peak vor dem Hochdruckexperiment entstammt in erster Näherung einer Desorption von  $O_2$  aus der  $O_{cus}$ -Spezies, der Doppelpick danach einer Desorption von  $CO_2$ . Heizrate: 4.4 K/s.

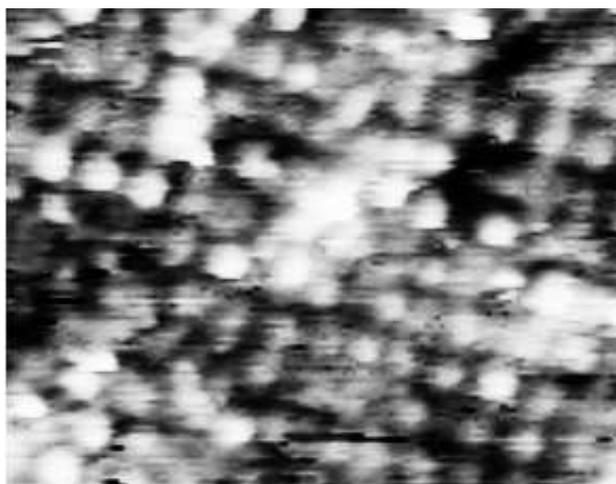
diese Zustände durchaus mit den hier beobachteten identifiziert werden. Auch in dieser Arbeit war der CO-Anteil im höherenergetischen Maximum größer als bei der niedrigeren Temperatur. In [86] wurden diese beiden Zustände CO auf bridge-Plätzen über  $\text{Ru}_{2f-cus}$ -Atomen zugeordnet. Wenn diese Zurordnung korrekt ist, wäre die im STM beobachtete Struktur eine CO-Struktur. Ob unter Hochdruckbedingungen noch  $\text{O}_{bridge}$  auf der Oberfläche vorhanden ist, lässt sich aufgrund der Thermodesorptionsspektren nicht beurteilen, da es nicht vom Sauerstoff aus dem Volumenoxid unterschieden werden kann. Erst mit Hilfe der schwingungsspektroskopischen Daten in Abschnitt 6.7 können solche Fragen beantwortet werden.

## 6.5 Stabilität der Hochdruckphase

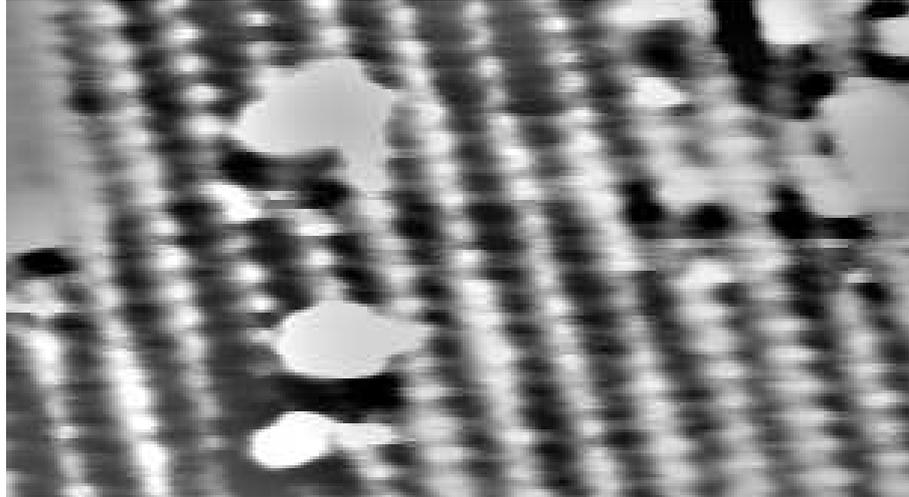
Die Stabilität der Hochdruckphase wurde in zweierlei Hinsicht untersucht: Zum einen wurde die Hochdruckphase einer CO-Atmosphäre ausgesetzt, zum anderen wurde die thermische Stabilität getestet.

Im ersten Fall ergab sich, dass die Hochdruckphase in einer CO-Atmosphäre stabil bleibt. Dazu wurde folgendes Experiment durchgeführt: Die stöchiometrische Oberfläche wurde zunächst einem Sauerstoffdruck von 27 mbar ausgesetzt, um die Hochdruckphase zu erzeugen. Sie konnte *in situ* und auch nach Abpumpen des Sauerstoffs mit dem STM abgebildet werden. Die evakuierte STM-Zelle wurde dann bis zu einem Druck von 21 mbar mit CO gefüllt und die Oberfläche erneut mit dem STM abgebildet. Abb. 6.13 zeigt die Oberfläche nach Abpumpen des Kohlenmonoxids. Die Zweierperiode der Hochdruckstruktur entlang der Reihen ist deutlich zu erkennen.

Zum Test der thermischen Stabilität wurde die Probe nach einem Hochdruckexperiment in die Präparationskammer transferiert und dort auf 750 K geheizt. Diese Temperatur wurde gewählt, weil die neuen, kohlenstoffhaltigen Desorptionsspeaks bei 510 K und 580 K sehr breit sind und sichergestellt werden sollte, daß die zugehörige Spezies kom-



**Abbildung 6.13:** STM-Bild einer  $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche nach 27 mbar Sauerstoff, Abpumpen, 21 mbar CO, Abpumpen ( $80 \text{ \AA} \times 60 \text{ \AA}$ , 0.4 V, 2.4 nA).



**Abbildung 6.14:** STM-Bild ( $70 \text{ \AA} \times 40 \text{ \AA}$ ,  $2.4 \text{ V}$ ,  $0.4 \text{ nA}$ ) einer  $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche, die nach einem Hochdruckexperiment auf  $750 \text{ K}$  geheizt wurde. Statt der Hochdruckphase zeigt sich wieder die stöchiometrische Oberfläche. Bei den großen weissen Defekten handelt es sich um abgefallenes Spitzenmaterial.

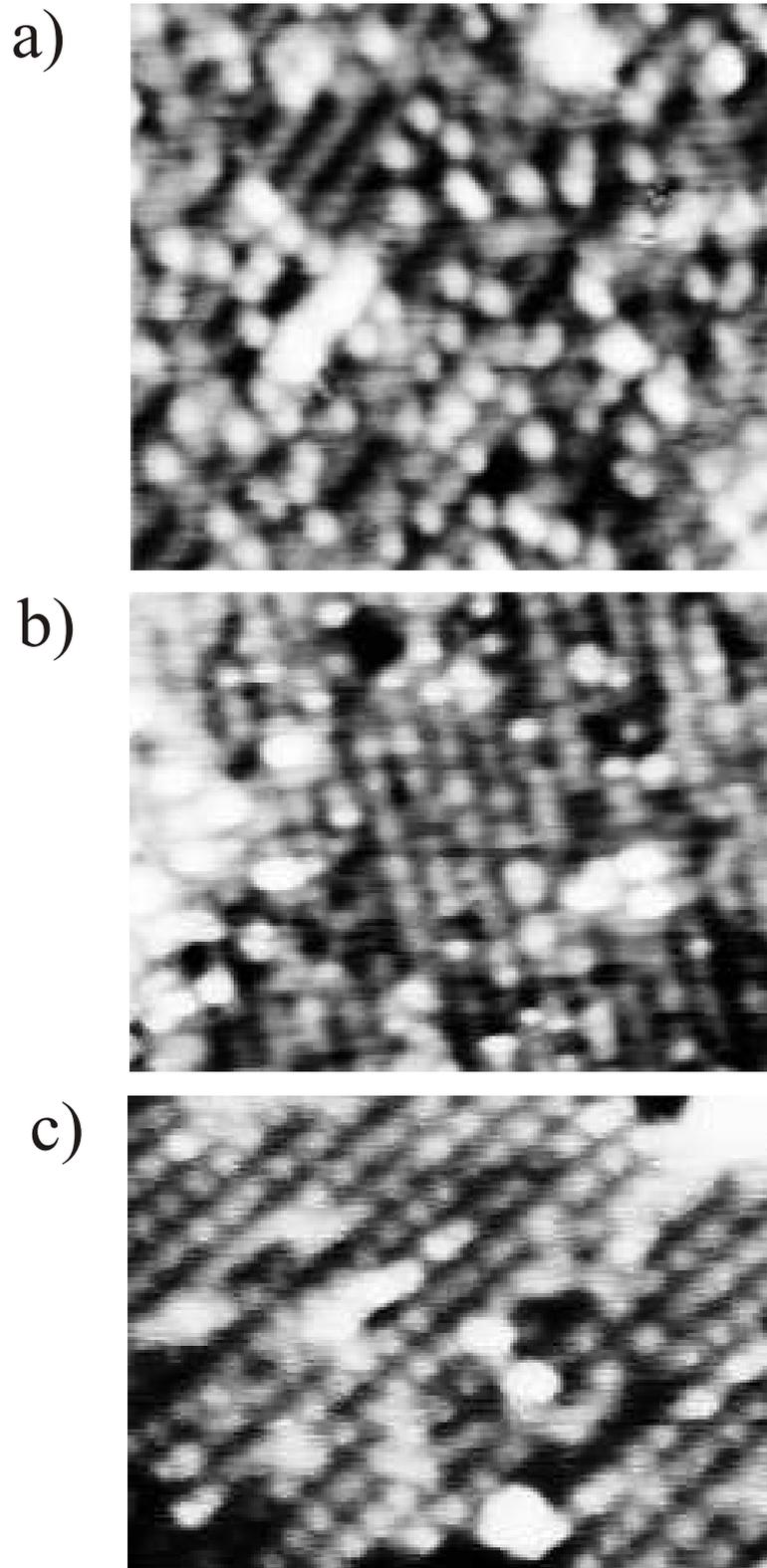
plett desorbiert ist. Abb. 6.14 zeigt die Oberfläche nach Abkühlen der Probe im Vakuum. Die Hochdruckphase ist verschwunden, stattdessen findet sich wieder eine wohlgeordnete, stöchiometrische Oberfläche. Dass es sich in Abb. 6.14 tatsächlich um die stöchiometrische  $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche handelt, wird dadurch bestätigt, dass nach kleinen Dosen Sauerstoff im UHV wieder ein  $O_{cus}$ -Desorptionsmaximum in TDS auftaucht. Die  $\text{Ru}_{cus}$ -Plätze sind demnach wieder vorhanden.

Ideal zur endgültigen Klärung der Hochdruckphase sind schwingungsspektroskopische Messungen, die chemische Information über das System liefern. Um solche Messungen an bestehenden UHV-Apparaturen durchführen zu können, wurde nach Wegen gesucht, die Struktur im UHV zu erzeugen.

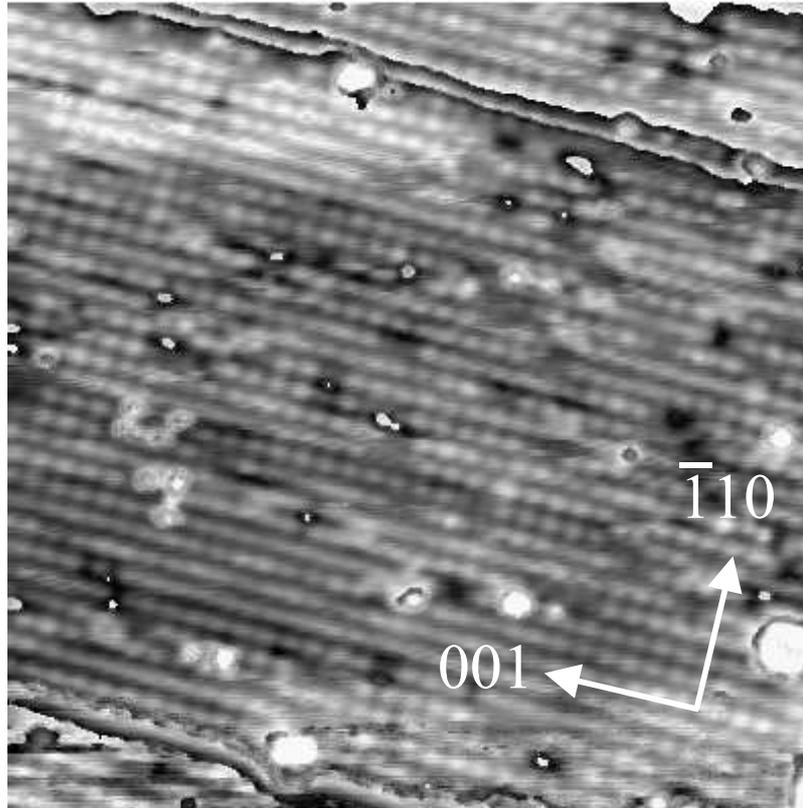
## 6.6 Erzeugung der Hochdruckphase im UHV

Da sich die eigentliche Oxidschicht mit der Gaskapillare leicht in einer UHV-Kammer herstellen lässt, wurde zunächst versucht, die stöchiometrische  $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche bei Raumtemperatur nachträglich mit großen Mengen Sauerstoff ( $1 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$  Hintergrunddruck,  $10 \text{ min}$ ) zu begasen. Wie die STM-Aufnahmen in Abb. 6.15 zeigen, führt dies jedoch zu keiner geordneten  $c(2 \times 2)/(2 \times 1)$ -Struktur (Bild 6.15 a). Die Oberfläche weist nach wie vor Reihen auf, auf denen zusätzlich Fremdatome sitzen. Diese Fremdatome scheinen zumeist zwischen den Reihen, gelegentlich aber auch darauf zu sitzen. Im Gegensatz zu den  $O_{cus}$ -Atomen in Abb. 6.5 treten die Fremdatome hier jedoch nicht paarweise auf, sondern haben meist einen Abstand von zwei Gitterplätzen.

Heizen der Probe auf höhere Temperaturen (Abb. 6.15 b und c) führt zur Ausbildung einer geordneten Phase mit doppelter Periodizität entlang der Reihen, wie sie auch unter



**Abbildung 6.15:** STM-Bilder nach Dosierung von großen Mengen Sauerstoffs auf die stöchiometrische  $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche bei Raumtemperatur a) unmittelbar nach dem Dosieren (0.4 V, 0.8 nA) b) nach Heizen auf 500 K (0.4 V, 8 nA) und c) nach Heizen auf  $\sim 700$  K (0.4 V, 0.8 nA). Alle Bilder sind ca. 100 Å breit.



**Abbildung 6.16:** STM-Bild ( $200 \text{ \AA} \times 200 \text{ \AA}$ ,  $0.4 \text{ V}$ ,  $0.8 \text{ nA}$ ) einer mit Gaskapillare und Heizen in der Präparationskammer hergestellten Hochdruckphase.

Hochdruckbedingungen gefunden wurde.

Mit steigender Heiztemperatur nimmt die Ordnung zu, und überraschenderweise wird die neue Struktur auch nach Heizen auf fast  $700 \text{ K}$  beobachtet, einer Temperatur, bei der die neue, kohlenstoffhaltige Spezies eigentlich schon desorbiert sein sollte. Aufgrund der kurzen Heizdauer im vorliegenden Experiment ist allerdings nicht auszuschließen, daß die Oberfläche noch mit dieser Spezies belegt ist.

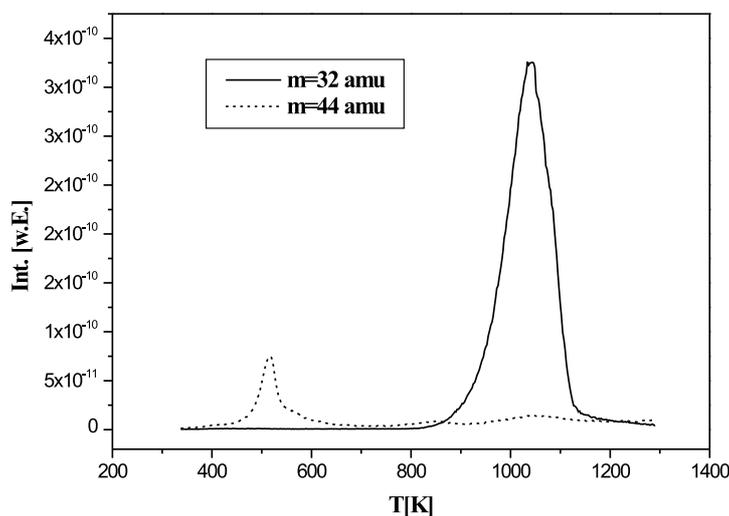
Abb. 6.16 zeigt nochmals ein größeres Bild einer durch Begasen mit der Kapillare und anschließendes Tempern der Probe hergestellten Hochdruckphase. In der rechten oberen und linken unteren Ecke verlaufen zwei parallele Stufenkanten. Auf allen Terrassen findet sich die Doppelperiode der Hochdruckphase. Lokal finden sich auch hier  $c(2 \times 2)$ - und  $(2 \times 1)$ -Bereiche. Innerhalb der Reihen treten gelegentlich Defekte auf, an denen es zu einem Phasensprung und damit Übergang zwischen diesen beiden lokalen Symmetrien kommt. Im linken unteren Bereich des Bildes sind einige Reihen nicht atomar aufgelöst.

In Abb. 6.16 fällt auf, dass entlang der Rasterrichtung in der gleichen Linie manche Reihen atomar aufgelöst sind und andere nicht. Abb. 6.18 zeigt einen Ausschnitt desselben Bildes, das diese Problematik verdeutlicht: Die durch den durchgezogenen roten Kasten kenntlich gemachte Reihe weist keine atomare Auflösung auf. Die benachbarte, linke Reihe hingegen ist durchgängig atomar aufgelöst. Unter der STM-Aufnahme sind vier

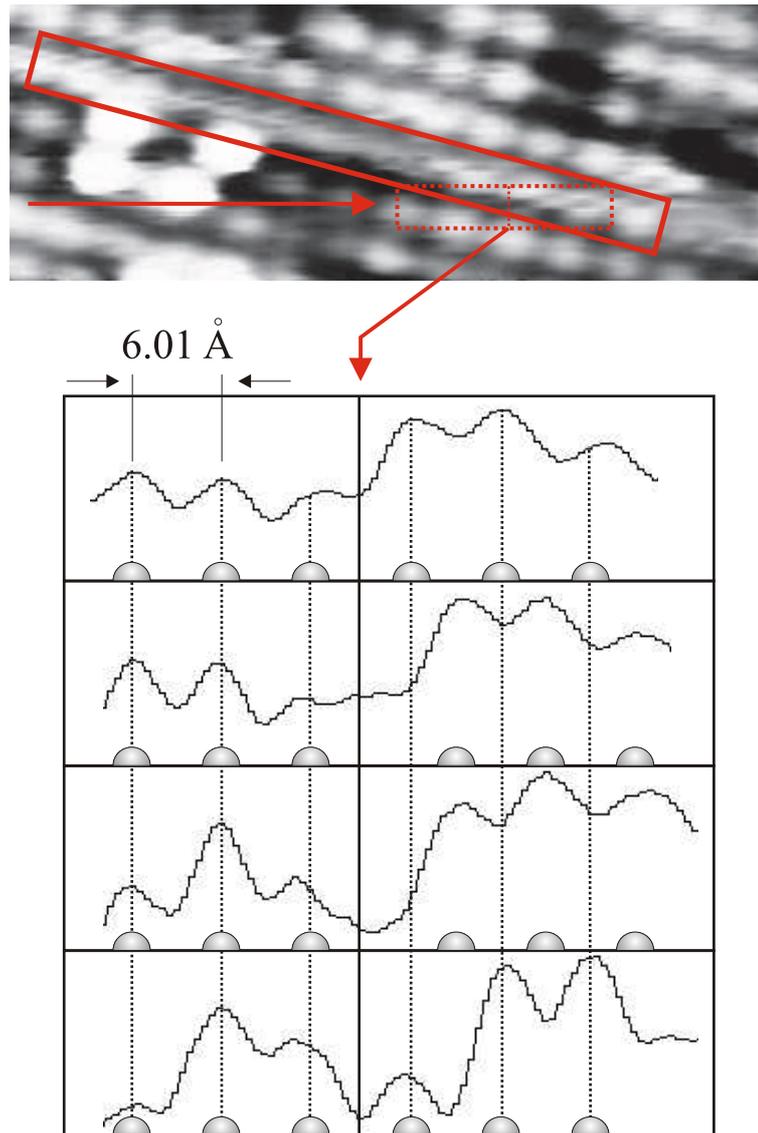
einzelne, aufeinanderfolgende Linienprofile aus dem gestrichelten roten Kasten gezeigt. In jedem dieser Linienprofile sind beide Reihen (die im oberen Bild atomar aufgelöst befindet sich links von der gestrichelten Mittellinie, die nicht aufgelöst rechts davon) atomar aufgelöst und weisen die gleiche, doppelte Periode auf. Bei der im STM-Bild nicht atomar aufgelösten Reihe sind die Atome jedoch in aufeinanderfolgenden Linien um einen Platz gegeneinander verschoben (also um  $3.11 \text{ \AA}$  entlang der Reihe und  $3 \text{ \AA}$  entlang der um  $15^\circ$  gedrehten Rasterrichtung). Das bedeutet, dass die fehlende Auflösung einiger Reihen nur scheinbar ist. Tatsächlich handelt es sich um ein dynamisches Phänomen, d.h. in bestimmten Reihen kommt es zu Fluktuationen. Die Teilchen verändern ihre Positionen entlang dieser Reihen auf einer Zeitskala, die größer als die Zeit für eine Linie ist (hier wird die Zweierperiode aufgelöst), aber kleiner als die Zeit für ein komplettes Bild. Mit anderen Worten, die Teilchen springen mit einer Frequenz  $0.005 \text{ Hz} < \nu < 4 \text{ Hz}$ , ein Verhalten, das bei der *in situ* erzeugten Hochdruckstruktur nicht beobachtet wurde.

Auch im Fall der mit der Gaskapillare erzeugten Struktur wurden Thermodesorptionsspektren durchgeführt. Dazu wurde die stöchiometrische  $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche, wie oben beschrieben, mit Sauerstoff begast und dann bis zu einer Temperatur von ca. 1000 K geheizt. Das so erhaltene TD-Spektrum zeigt Abb. 6.17. Auch hier fehlt für die Masse 32 das  $O_{cus}$ -Maximum, stattdessen wird, wie bei der in der STM-Kammer erzeugten Hochdruckphase, Desorption für die Masse 44 amu im Temperaturbereich zwischen 500 K und 600 K beobachtet. Der höherenergetische Peak tritt hier nur als Schulter in Erscheinung.

Sowohl die STM-Experimente als auch die Thermodesorptionsspektren deuten darauf



**Abbildung 6.17:** Thermodesorptionsspektrum einer stöchiometrischen  $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche, die zuvor mit der Gaskapillare für 16 min bei einem Sauerstoff-Hintergrunddruck von  $1 \cdot 10^{-5}$  mbar begast wurde.



**Abbildung 6.18:** Ausschnitt aus Abb. (6.16) und vier aufeinanderfolgende Linienprofile aus dem gestrichelten Kasten. Während die Atome in der einen Reihe immer am selben Platz sitzen, bewegen sich die Atome der anderen Reihe. Die Zweierperiode bleibt aber erhalten. Da die Reihen in einem Winkel von  $\alpha = 15^\circ$  zur Rasterrichtung verlaufen, wird ein Abstand von  $d = (6.22 \text{ \AA}) \cdot \cos \alpha = 6.01 \text{ \AA}$  für die Zweierperiode gemessen.

hin, daß die Hochdruckphase alternativ zur *in-situ*-Präparation auch durch hohe Dosen Sauerstoff unter Vakuumbedingungen mit anschließendem Heizen erzeugt werden kann. Dass die besten Resultate bei Temperaturen von ca. 700 K erzielt werden, steht allerdings im Widerspruch zu der These der kohlenstoffhaltigen Spezies als Ursache für die neue Struktur. Einziger Unterschied zu der in der Reaktorzelle erzeugten Struktur ist die höhere Mobilität der Atome nach Heizen auf höhere Temperaturen. Damit steht die Möglichkeit zur Untersuchung dieser neuen Phase mit anderen oberflächenanalytischen Methoden offen.

## 6.7 HREELS-Messungen

In der Gruppe Jacobi wurden Messungen an der mit der Gasdusche nach dem hier entwickelten Rezept präparierten Hochdruckphase durchgeführt. Mit HREELS (*high resolution electron energy loss spectroscopy*) können Schwingungsspektren von Oberflächenadsorbaten aufgenommen werden. So lassen sich chemische Informationen gewinnen und Aussagen über Adsorptionsplätze treffen.

Abb. 6.19 zeigt das Verlustspektrum der stöchiometrischen  $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche: Neben dem elastischen Maximum erkennt man zwei Peaks bei 44 meV und 69 meV. In Tabelle 6.1 sind die erwarteten Energieverluste für einige Adsorbate auf der  $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche aufgelistet. Der Peak bei 69 meV kann der Schwingung von  $O_{bridge}$  senkrecht zum Substrat zugeordnet werden, der Verlust bei 44 meV einem Phonon.

Das Verlustspektrum ändert sich erheblich, wenn große Mengen Sauerstoff bei Raumtemperatur ( $1 \cdot 10^{-5}$  mbar, 10 min) angeboten werden (vgl. Abb. 6.20): Neue Verluste treten bei 104 meV, 111 meV und 164 meV auf, der  $O_{bridge}$ -Peak ist leicht verschoben, insgesamt ist der Untergrund höher geworden, was auf eine ungeordnete Oberfläche schließen lässt. Der Verlust bei 104 meV kann  $O_{cus}$  zugeordnet werden. Das Auftreten dieser Schwingung ist verwunderlich, da in den TD-Spektren der Hochdruckphase keine Desorption von  $O_{cus}$  beobachtet wird. Dafür gibt es zwei Erklärungen: Entweder läuft der Prozess, der die  $O_{cus}$ -Plätze in TDS-Experimenten blockiert, sehr langsam ab. Dann erklärt sich der Umstand, dass man zur Erzeugung der Hochdruckstruktur im Vakuum heizen muss dadurch, dass es einfach länger dauert, die kohlenstoffhaltige Spezies zu bilden, die zur beobachteten Hochdruckphase führt. Oder es ist generell auch bei der Hochdruckstruktur  $O_{cus}$  auf der Oberfläche vorhanden, dieser reagiert aber beim Heizen weiter, anstatt zu desorbieren. Das kleine Maximum bei 164 meV zusammen mit dem Maximum bei 111 meV kann unter Umständen einer Karbonatspezies zugeordnet werden (s.u.). Wichtigstes Ergebnis ist das Fehlen jeglicher Verluste, die CO zugeordnet werden könnten. Insbesondere das Fehlen der C-O-Streckschwingung, die mit einem starken dynamischen Dipolmoment verbunden ist, zeigt an, dass keine wesentlichen Mengen CO auf der Fläche sind. Offensichtlich stammen die in den TD-Spektren beobachteten  $\text{CO}_2$ -Maxima nicht direkt aus einer CO-Reaktion.

Da sich die geordnete Struktur bei den STM-Experimenten mit der Gasdusche erst nach Heizen zu höheren Temperaturen bildet, wurden auch mit HREELS Spektren nach Heizen der zuvor massiv mit Sauerstoff beschickten Oberfläche aufgenommen. Dabei wurde einmal eine Temperatur knapp unterhalb der beiden  $\text{CO}_2$ -Desorptionsmaxima gewählt (Abb. 6.21 b) und einmal eine Temperatur zwischen den beiden Peaks (Abb. 6.21 c): Nach Dosieren von ca. 7000 L  $\text{O}_2$  wurde die Probe auf 450 K geheizt. Dabei wurde ein Thermodesorptionsspektrum aufgenommen, das den Beginn einer  $\text{CO}_2$ - und CO-Desorption wie im Fall der STM-Experimente (Abschnitt 6.6) bestätigt. Es ist demnach davon auszugehen, dass sich die analoge Hochdruckphase gebildet hat. Abb. 6.21 zeigt die Schwingungsspektren dieses Experimentes. Im Schwingungsspektrum 6.21 b) fällt zunächst eine Verkleinerung und Verschiebung des zu  $O_{bridge}$  gehörenden Maximums bei 67 meV auf, das

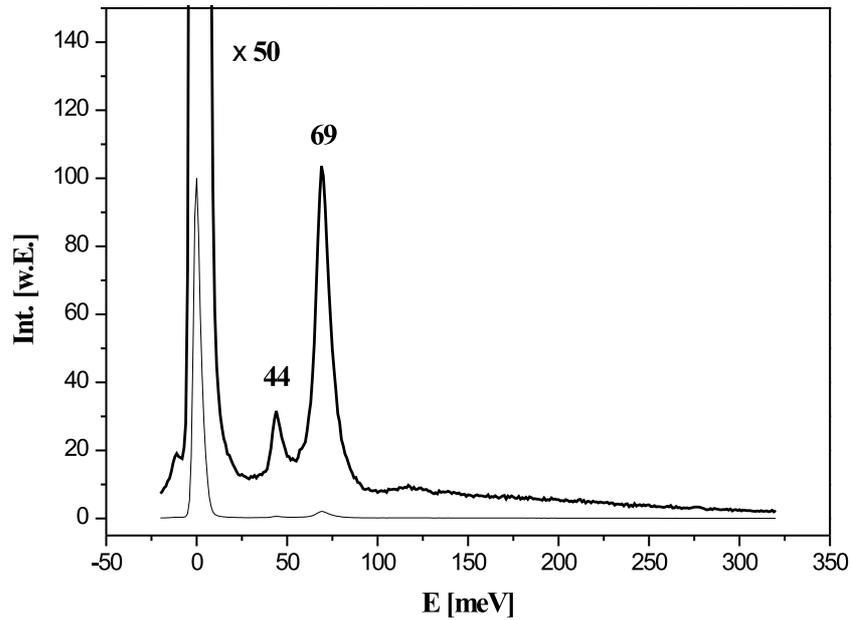


Abbildung 6.19: Schwingungsspektrum der stöchiometrischen RuO<sub>2</sub>(110)-Oberfläche

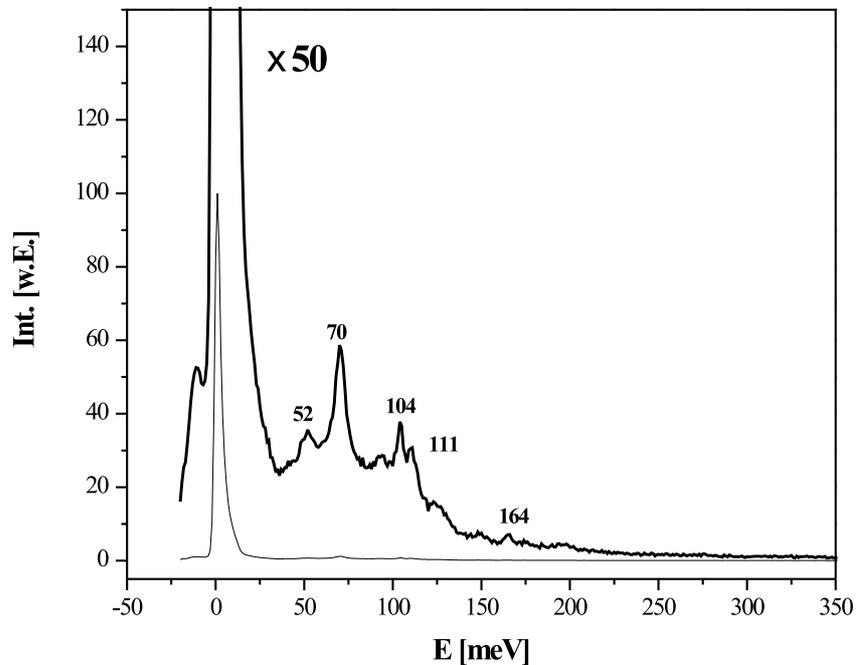


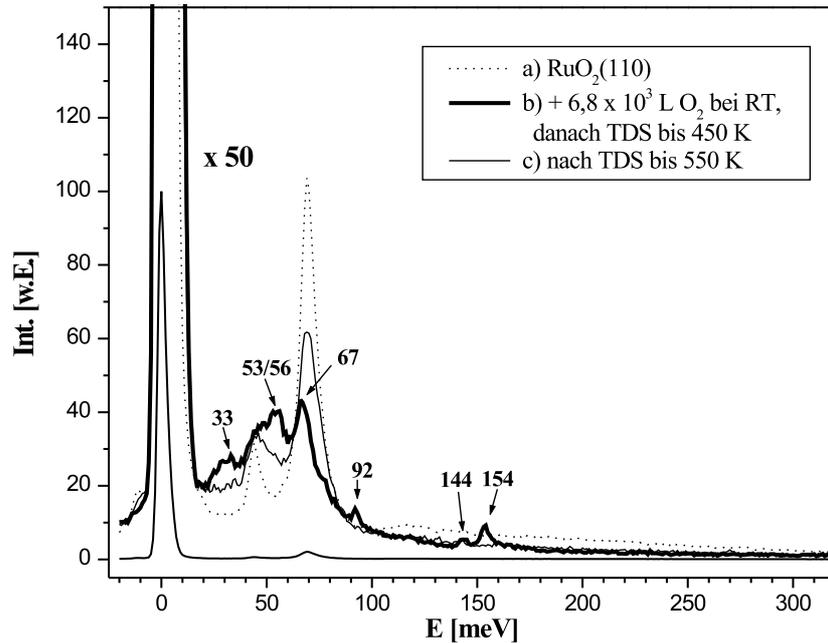
Abbildung 6.20: Schwingungsspektrum der RuO<sub>2</sub>(110)-Oberfläche, nachdem bei Raumtemperatur große Mengen O<sub>2</sub> dosiert wurden.

Oberflächenspezies	Schwingung	Energie [meV]	Referenz
$\text{O}_{bridge}$	$\nu(\text{Ru}-\text{O})$	69	[70]
$\text{O}_{cus}$	$\nu(\text{Ru}-\text{O})$	103	[70]
$\text{CO}_{cus}$	$\nu(\text{Ru}-\text{CO})$	39	[83]
	$\nu(\text{C}-\text{O})$	262	
$\text{CO}_{bridge}(\text{symm.})$	$\nu(\text{Ru}-\text{CO})$	52	[83]
	$\nu(\text{C}-\text{O})$	235	
$\text{CO}_3^{\delta-}$ (monodent.)	$\nu_{as}(\text{OCO})$	175	[84]
	$\nu_s(\text{OCO})$	151	
	$\delta(\text{OCO})$	88	
	$\delta(\text{OCO}_{ad})$	84	
C	$\nu(\text{Ru}-\text{C})$	42	[100, 101]
$\text{H}_2\text{O}$	$\text{T}_{\parallel}(\text{Ru}-\text{H}_2\text{O})$	26	[102]
	$\nu(\text{Ru}-\text{H}_2\text{O})$	57	
	$\delta(\text{H}_2\text{O})$	231	
	$\nu(\text{O}-\text{H})$	437	
$\text{OH}_{ad}$	$\nu(\text{Ru}-\text{OH})$	56	[102]
	$\nu(\text{O}-\text{H})$	447	

**Tabelle 6.1:** Schwingungsenergien einiger Adsorbate auf der  $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche. Das Karbonat  $\text{CO}_3^{\delta-}$  kann in der Monodentat-Bindungsgeometrie (vgl. Abb. 6.22) sowohl über  $\text{Ru}_{cus}$  als auch über  $\text{Ru}_{2f-cus}$  binden. Die Werte für  $\text{CO}_{bridge}$  gelten für eine symmetrische Bindungskonfiguration.

auf der reinen Oberfläche bei 69 meV beobachtet wird. Des weiteren tauchen zusätzliche Maxima bei 33 meV, 53 meV, 92 meV, 144 meV und 154 meV auf. Beim Vergleich mit Tabelle 6.1 erkennt man, dass weder  $\text{O}_{cus}$  noch  $\text{CO}_{cus}$  noch  $\text{CO}_{bridge}$  auf der Fläche detektierbar sind. Das auf der ungetemperten Fläche noch vorhandene  $\text{O}_{cus}$  ist somit verschwunden. CO ist nach wie vor nicht auf der Fläche vorhanden. Der Verlust bei 154 meV liegt energetisch im Bereich der symmetrischen Streckschwingung der in Monodentat-Konfiguration (vgl. Abb. 6.22) gebundenen Karbonat-Spezies. Allerdings fehlt die asymmetrische Streckschwingungsmode, die aber nur dann dipolaktiv ist, wenn das Molekül schräg adsorbiert ist. Für ein senkrecht zur Oberfläche orientiertes oder flach liegendes Karbonat erwartet man keinen Beitrag zum Schwingungsspektrum<sup>5</sup>. Die  $\delta(\text{OCO})$ -Mode des Karbonats kann mit dem Verlust bei 92 meV identifiziert werden. Allerdings sind die Intensitäten relativ gering, es ist also nicht von grossen Mengen Karbonats auszugehen. Die Schwingung bei 53 meV kann unter Umständen auf eine (Ru-C)-Streckschwingung  $\nu(\text{Ru}-\text{C})$  von atomarem Kohlenstoff zurückgeführt werden. Allgemein hat adsorbierter

<sup>5</sup>Ein solcher Fall ist z.B. für  $\text{CO}_3$  auf Ag(110) berichtet worden [103, 104], wo Ag(110) flach auf der Oberfläche adsorbiert [105]. Die asymmetrische Streckschwingungsmode tritt dann nur in nicht-spekularer Streugeometrie auf [104].



**Abbildung 6.21:** Schwingungsspektren von a) stöchiometrischem  $\text{RuO}_2(110)$ , b) einer  $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche, auf der mit der Gaskapsule viel Sauerstoff aufgebracht wurde und die anschließend auf 450 K geheizt wurde und c) der selben Fläche, nach nochmaligem Heizen auf 550 K. Alle Spektren sind auf die Größe des elastischen Peaks normiert.

Kohlenstoff ein sehr kleines Dipolmoment und ist mit HREELS nur schwer nachzuweisen.

Heizen dieser Fläche auf 550 K verändert das Schwingungsspektrum erneut: Die  $O_{\text{bridge}}$ -Schwingungsmode gewinnt an Intensität, die Verlustmaxima bei 154 meV, 144 meV und 92 meV verschwinden ganz, die Maxima bei 52/56 meV und 33 meV werden kleiner. Die Intensität der  $O_{\text{bridge}}$ -Schwingung liegt noch deutlich unterhalb des Ausgangswertes, die Oberfläche ist also entweder ungeordnet oder enthält weniger  $O_{\text{bridge}}$ -Atome. Da nach Heizen auf 550 K mit dem STM immer noch eine gut geordnete Hochdruckphase beobachtet wurde (vgl. Abb. 6.15), liegt es nahe, davon auszugehen, dass die Oberfläche insgesamt weniger  $O_{\text{bridge}}$ -Atome enthält als die stöchiometrische Oberfläche.

Dabei stellt sich angesichts der verschiedenen Schwingungsspektren nach Heizen bei 450 K und bei 550 K die Frage, ob die bei Atmosphärendruck und Raumtemperatur erzeugte Hochdruckstruktur und die mit der Gaskapsule und anschließendem Heizen erzeugte Struktur wirklich identisch sind: Im STM sieht man sowohl unter den Bedingungen von Spektrum 6.21 b) als auch von Spektrum 6.21 c) eine Struktur, die der Hochdruckstruktur ähnelt. Die chemische Zusammensetzung der Oberfläche nach Heizen auf 450 K und 550 K unterscheidet sich jedoch erheblich.

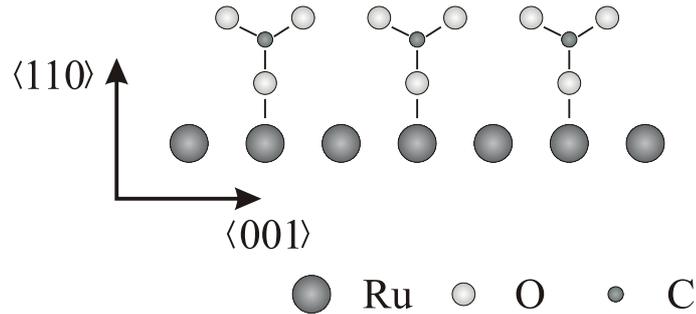
## 6.8 Diskussion

Die in diesem Kapitel vorgestellten Experimente zum Verhalten der RuO<sub>2</sub>(110)-Oberfläche bei hohen Drücken belegen das Auftreten einer neuen, im Widerspruch zu theoretischen Vorhersagen stehenden Struktur: Statt einer Oberfläche, bei der zusätzlich zu den *O<sub>bridge</sub>*-Reihen auch alle Ru<sub>*cus*</sub>-Plätze mit O<sub>*cus*</sub> besetzt sind, findet man bei Sauerstoffdrücken von 200 mbar eine Struktur, die scheinbar eine geringere Bedeckung aufweist als die stöchiometrische Oberfläche: In  $\langle 001 \rangle$ -Richtung verlaufen Reihen im Abstand von  $\sim 6.4 \text{ \AA}$ , innerhalb derer der Atomabstand  $\sim 6.2 \text{ \AA}$  beträgt. Es handelt sich also um eine Überstruktur der RuO<sub>2</sub>(110)-Oberfläche, bei der lokal eine  $c(2 \times 2)$  oder  $(2 \times 1)$  Einheitszelle vorliegt.

In Thermodesorptionsspektren zeigt eine solche Oberfläche keine O<sub>*cus*</sub>-Desorption. Stattdessen wird eine Desorption von CO<sub>2</sub> und CO in zwei ausgeprägten Desorptionsmaxima bei 510 K und 580 K beobachtet. Die stöchiometrische Oberfläche lässt sich durch langsames Heizen auf 750 K wieder regenerieren. Das zeigen STM-Aufnahmen und die Tatsache, dass sich danach wieder O<sub>*cus*</sub> auf der Oberfläche ad- und desorbieren lässt.

Eine im STM gleich erscheinende Phase lässt sich auch mit Hilfe der Gaskapillare, die zur Präparation des Oxidfilms verwendet wird, erzeugen. Dazu müssen grosse Mengen Sauerstoffs angeboten werden mit anschließendem Heizen der Probe. Auffällig ist dabei, daß die besten Resultate nach Heizen auf 700 K erzielt wurden. Bei dieser Temperatur ist die kohlenstoffhaltige Spezies, die in der Reaktorzelle in großen Mengen auf der Oberfläche vorhanden ist, bereits komplett desorbiert. Im Gegensatz zur *in situ* präparierten Oberfläche sind die Atome einer derart geheizten Oberfläche mobil. Es ist denkbar, dass die auf 700 K geheizte Oberfläche ein „Negativ“ der eigentlichen Hochdruckstruktur ist: Die kohlenstoffhaltige Spezies, die die geordnete Hochdruckphase bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck bildet, desorbiert und hinterlässt eine Lückenstruktur. Diese Lückenstruktur kann z.B. durch *O<sub>bridge</sub>*-Atome gebildet werden. Das würde die höhere Mobilität der Atome im Vergleich zur *in situ* erzeugten Phase und die geringere Intensität der *O<sub>bridge</sub>*-Schwingung in HREELS im Vergleich zur stöchiometrischen Oberfläche erklären.

Es stellt sich die Frage, was für eine kohlenstoffhaltige Spezies auf der Oberfläche bei hohen Sauerstoffdrücken stabil ist und wie sie dorthin gelangen könnte. In der Sauerstoffatmosphäre der Hochdruckzellen wurden geringe Mengen ( $\sim 1\%$ ) CO und CO<sub>2</sub> nachgewiesen, und ähnliche Mengen wurden auch beim Dosieren in der UHV-Kammer gefunden. Die HREELS-Messungen zeigen allerdings trotz ausgeprägter CO<sub>2</sub>-Desorption keine großen Mengen gut identifizierbarer Verunreinigungen auf der Oberfläche. CO bildet zwar bei hohen Bedeckungen ebenfalls eine  $c(2 \times 2)/(2 \times 1)$ -Struktur [106], kann aber aufgrund der HREELS-Messungen ausgeschlossen werden. Theoretische Studien von Reuter und Scheffler [107] zeigen weiterhin, dass bei Raumtemperatur und einem Sauerstoffdruck im Bereich von 1 bar erst ab einem CO-Partialdruck in der gleichen Größenordnung mit einer *O<sub>bridge</sub>* / CO<sub>*cus*</sub>-Terminierung der RuO<sub>2</sub>(110)-Oberfläche zu rechnen ist. Außerdem wäre nur eine reine CO-Phase stabil, da eventuell vorhandener O<sub>*cus*</sub> oder *O<sub>bridge</sub>* bei Raumtem-



**Abbildung 6.22:** Schematische Darstellung einer Karbonatstruktur, bei der auf jedem zweiten Platz entlang einer Ru-Reihe ein Karbonatmolekül in Monodentatkonfiguration adsorbiert ist.

peratur sofort mit CO reagieren würde. Die Existenz von CO unter den hier untersuchten Bedingungen wird somit ausgeschlossen.

In den HREELS-Spektren sind einige Verluste sichtbar, die an Karbonat denken lassen. In der Tat kann  $\text{CO}_2$ -Adsorption auf einer mit  $\text{O}_{cus}$  belegten  $\text{RuO}_2(110)$ -Fläche unterhalb von 350 K zur Bildung von Karbonat führen [84]. Die Bildung von Karbonat unter stark oxidierenden Bedingungen in der CO-Oxidation wurde bereits auf einer oxidierten Rh(111)-Fläche postuliert [108, 109]. Bisher wurde allerdings davon ausgegangen, dass sich die temperaturstabilste Karbonatform (Monodentat, vgl. Abb. 6.22) bei ca. 330 K zersetzt [84, 110]. Die  $\text{CO}_2$ -Desorption wird im vorliegenden Fall aber bei sehr viel höheren Temperaturen (510 K–580 K) beobachtet. Diese Tatsache und die kleinen Signale in HREELS lassen Karbonat als Ursache für die Hochdruckphase unwahrscheinlich erscheinen, es sei denn, das Karbonat liegt in einer stärker gebundenen Form vor. Dies könnte z.B. bei einer liegenden Konfiguration der Fall sein: Auf Ag(110) desorbiert das flach liegende  $\text{CO}_3$  erst bei  $\sim 480$  K [103]. Demnach wäre folgendes Szenario denkbar: Bei hohen Sauerstoffdrücken kommt es in der Reaktorzone durch Reaktion des Sauerstoffs mit dem Kohlenstoff der Kammerwände zu Bildung von CO. Dieses adsorbiert auf der  $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche und reagiert im Wesentlichen zu  $\text{CO}_2$ . Als Nebenreaktion läuft dabei die Bildung von Karbonat ab. Dieses Karbonat ist unreaktiv und vergiftet die Oberfläche. Es bildet sich die beobachtete Phase aus, auf der Karbonat entweder auf den  $\text{Ru}_{cus}$ -Reihen oder auf den  $\text{Ru}_{2f-cus}$ -Reihen jeden zweiten Platz besetzt (vgl. Abb. 6.22). Aufgrund der Menge des desorbierten  $\text{CO}_2$  (vgl. Abschnitt 6.4) ist denkbar, dass alle  $\text{Ru}_{cus}$ -Plätze und jeder zweite  $\text{Ru}_{2f-cus}$ -Platz mit einem Karbonat besetzt ist und jeder zweite  $\text{Ru}_{2f-cus}$ -Platz mit Sauerstoff bedeckt ist. In einer solchen  $(\text{CO}_3)_{cus}/(\text{CO}_3)_{bridge}/\text{O}_{bridge}$ -Mischphase wäre im Vergleich zu einer komplett mit  $\text{O}_{bridge}$  und  $\text{O}_{cus}$  belegten Oberfläche die 2.5-fache Menge Sauerstoff gespeichert. Bei der Präparation dieser Phase in der Präparationskammer mit der Gasdusche läuft dieser Prozess langsamer ab, es bildet sich zunächst keine geordnete Struktur. Beim anschließenden Heizen bildet sich zwar eine geordnete Struktur, die der Hochdruckstruktur ähnelt, diese ist aber eine Lückenstruktur, die von  $\text{O}_{bridge}$ -Atomen gebildet wird, die nach dem Zerfall des  $\text{CO}_3$  und der Desorption von  $\text{CO}_2$  auf der Oberfläche zurückbleiben. Die These der

Bildung einer Karbonatphase kann die experimentellen Beobachtungen somit prinzipiell erklären.

Als Alternative zur Karbonatbildung kommt zur Erklärung der  $\text{CO}_2$ -Desorptionpeaks noch die Anreicherung atomaren Kohlenstoffs auf der Oberfläche durch dissoziative Adsorption von CO oder anderen Kohlenstoff-Spezies in Frage. Diese Spezies könnten durch Wandreaktionen unter den hohen Sauerstoffdrücken gebildet werden. Dieser Kohlenstoff wäre bei Raumtemperatur unreaktiv und mit HREELS schwer nachzuweisen. Für dieses Szenario würde die hohe Desorptionstemperatur von  $\text{CO}_2$  sprechen. Das  $\text{CO}_2$  (und das gleichzeitig desorbierende CO) würde durch Reaktion mit dem Volumensauerstoff des  $\text{RuO}_2$  gebildet werden, dessen einsetzende Mobilität bei diesen Temperaturen durchaus denkbar erscheint. Die Bildung der Lückenstruktur würde analog zum Karbonat ablaufen.

Aufgrund der durchgeführten Experimente lässt sich die Natur der beobachteten Hochdruckphase nicht endgültig klären. Sicher scheint aufgrund der TD-Spektren und STM-Experimente zu sein, dass sie durch Kontamination der Oberfläche mit einer kohlenstoffhaltigen Spezies, möglicherweise Karbonat, zustandekommt und in einer CO-Atmosphäre inert ist. Dieses Erkenntnis ist von unmittelbarer Relevanz für die CO-Oxidation: Bei Raumtemperatur kommt es bei hohen Drücken schon bei geringen CO-Anteilen zu einer Vergiftung der  $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche. Bei höheren Temperaturen ist dies zwar nicht notwendigerweise der Fall, aber in der eingangs erwähnten Arbeit von Cant et al. (vgl. Abschnitt 4.1) wurde für Ruthenium ein allmählicher Abfall der Anfangs hohen katalytischen Aktivität auf niedrigere Werte festgestellt. Dieses Verhalten könnte durch die Deaktivierung der unter Reaktionsbedingungen gebildeten  $\text{RuO}_2$ -Schicht durch den hier beobachteten Prozess bedingt sein. Die theoretischen Vorhersagen zum Verhalten der  $\text{RuO}_2$ -Oberfläche bei hohen Drücken geben also ein unvollständiges Bild, das durch weitere *in-situ*-Experimente ergänzt werden muss.