

# 1 Einführung

## 1.1 Motivation

Die Übergangsmetalloxide stellen eine Verbindungsklasse mit einer großen Variationsbreite physikalischer Eigenschaften dar und finden in vielen Bereichen wie beispielsweise der Hochtemperatursupraleitung oder der Katalyse Anwendung. Während die Volumeneigenschaften dieser Systeme schon seit langem untersucht werden, sind in jüngster Zeit insbesondere die Oberflächeneigenschaften dieser Übergangsmetalloxide in den Mittelpunkt des Interesses gerückt. Möchte man daher konkret die chemische Reaktivität dieser Übergangsmetalloxide untersuchen, so darf man nicht unberücksichtigt lassen, daß nicht nur ausgedehnte, kristalline Bereiche zum Geschehen beitragen, sondern Oxid-Aggregate unterschiedlicher Größe und Stöchiometrie bedeutend sein können. Beispielsweise werden diese Effekte in der Katalyse dadurch genutzt, daß kleine Übergangsmetalloxid-Aggregate gezielt auf einen Träger aufgebracht werden.

Als eine der wichtigsten Gruppen der Übergangsmetalloxide, die als Redox-Katalysatoren wirken, gelten die Vanadiumoxide. Das System Vanadium-Sauerstoff ist außerordentlich vielseitig und reicht von definierten niedermolekularen Spezies bis hin zu ausgedehnten Gitterverbindungen. Das Vanadium geht in den Oxidationsstufen 3, 4 und 5 hinreichend stabile Verbindungen mit Sauerstoff ein. Aus diesem Grunde ist eine große strukturelle Vielfalt geboten, die ein Studium der Beziehungen zwischen Struktur und Funktion in ein und demselben Phasendiagramm gestattet. Die Charakterisierung der Vanadiumoxide offenbart eine Vielzahl nicht gelöster Fragestellungen, die sich hauptsächlich mit katalytisch relevanten Aspekten beschäftigen. Dazu zählen insbesondere der Einfluß von Oberflächendefekten und damit der Oberflächenstöchiometrie auf die Reaktivität. En detail bedeutet das: Welche der strukturell unterschiedlichen Sauerstoffatome neigen zur Fehlstel-

lenbildung und steuern damit die Reaktivität, und welche Oxidationsstufen des Vanadiums sind an katalytischen Redoxreaktionen beteiligt ? Darüber hinaus gilt der Fragestellung, ob ein Wechsel der Oxidationsstufe oder die Bildung von Defekten von einer Strukturveränderung begleitet wird, besondere Aufmerksamkeit.

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 546: Struktur, Dynamik und Reaktivität von Übergangsmetalloxid-Aggregaten. Das Gesamtziel dieses Forschungsbereiches ist es, einen Einblick in die Beziehungen zu gewinnen, die zwischen den Strukturen der unterschiedlichen Vanadiumoxidspezies und ihrer Funktion bestehen. Diesbezüglich sind neben der chemischen Funktion vor allem eindeutige Strukturinformationen erforderlich. Ein Teilbereich des Projektes beschäftigt sich mit der Untersuchung von Einkristalloberflächen und dünnen Filmen. Von besonderem Interesse sind nicht-modifizierte und defektbehaftete geordnete Vanadiumoxidoberflächen unterschiedlicher Stöchiometrien. Im Bezug auf reale Systeme sollen die Eigenschaften von Defekten im Oberflächenbereich sowohl hinsichtlich ihrer Elektronenstruktur als auch im Hinblick auf Adsorption untersucht werden.

## 1.2 Konzept dieser Arbeit

Diese Arbeit ist in zwei Teile gegliedert. Der erste Teil widmet sich dem System Vanadiumpentoxid und seinem Adsorptionsverhalten. Im Vordergrund steht hierbei die Fragestellung, wie sich das Adsorptionsverhalten mit der Oxidationsstufe der Vanadiumatome ändert und welchen Einfluß Defekte, die zum einen durch Ionenbeschuß und zum anderen durch die Reduktion mit atomarem Wasserstoff induziert werden, auf das Adsorptionsverhalten haben. Darüber hinaus ist es von Bedeutung, welche der unterschiedlich koordinierten Sauerstoffatome von einer Defektbildung betroffen sind und ob es möglich ist, sowohl die Defekte selbst als auch die elektronische Struktur der Vanadiumatome in deren

näherer Umgebung genauer zu charakterisieren. Im Detail wurde der vereinfachte Fall der Wasserstoffadsorption und die damit einhergehende Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung unter dem Gesichtspunkt näher untersucht, ob es zur Ausbildung von Hydroxylgruppen kommt. Unter Verwendung elektronenspektroskopischer Untersuchungsmethoden wie der Photoelektronenspektroskopie und der hochaufgelösten Elektronenenergieverlustspektroskopie sowie der thermischen Desorptionsspektroskopie wurde diesen Fragestellungen nachgegangen. Eine enge Zusammenarbeit mit der Abteilung Theorie des Fritz-Haber-Instituts gestattete aufschlußreiche Lösungsvorschläge.

Der zweite Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit dem Vanadiumdioxid. Auf Grund der Schwierigkeit, genügend große  $\text{VO}_2$ -Einkristalle zu züchten, gibt es nur sehr wenige Strukturuntersuchungen an  $\text{VO}_2$ -Einkristalloberflächen. Es ist daher von großem Interesse, geordnete  $\text{VO}_2$ -Filme zu erzeugen, deren Schichtdicken zum einen groß genug sind, um die Eigenschaften einer Einkristalloberfläche wiederzugeben, und die zum anderen je nach Bedarf mit geringem Aufwand reproduziert werden können. Es ist gelungen, einen wohlgeordneten  $\text{VO}_2$ -Film auf Titandioxid als Substrat zu züchten und die elektronische Struktur dieses Films mittels winkelaufgelöster Photoelektronenspektroskopie zu untersuchen. Die beobachtete Banddispersion dieses Films wurde sowohl mit den Ergebnissen berechneter Bandstrukturen als auch mit photoelektronenspektroskopischen Untersuchungen an  $\text{VO}_2$ -Einkristalloberflächen verglichen.