

8 Zusammenfassung

Im Hinblick auf die Charakterisierung geordneter Oberflächen eines V_2O_5 -Einkristalls und eines dünnen VO_2 -Films konnte die vorliegende Arbeit einige Ergebnisse zum Sonderforschungsbereich Struktur, Dynamik und Reaktivität von Übergangsmetalloxid-Aggregaten beitragen. Insbesondere an Hand des Systems V_2O_5 ist ein erster Schritt zur Beschreibung von Defektstrukturen und ihren Auswirkungen auf das Adsorptionsverhalten gelungen. Allerdings gibt es noch immer einige offene Fragen, die einer Antwort bedürfen und in nächster Zeit Gegenstand der Untersuchungen sein werden.

Betrachtet man eine geordnete, stöchiometrisch intakte V_2O_5 -Oberfläche, so kann man drei verschiedenartig koordinierte Oberflächensauerstoffatome unterscheiden. So gibt es zum einen einfach koordinierte, terminal gebundene Vanadylsauerstoffatome und zum anderen zweifach und dreifach koordinierte, brückengebundene Sauerstoffatome, die jeweils unterschiedliche Beiträge zur Sauerstoff-2p-Valenzzustandsdichte der V_2O_5 -Oberfläche liefern. Der Vergleich eines experimentell bestimmten Photoelektronenspektrums mit berechneten Zustandsdichten erlaubt die Zuordnung der beobachtbaren Banden, und aus den Veränderungen eines Spektrums sind Informationen über die bei katalytisch aktivierten Oberflächenreaktionen beteiligten Sauerstoffatome zu gewinnen. So haben beispielsweise die brückengebundenen Sauerstoffatome einen maßgeblicheren Anteil an Oberflächenfehlstellen als die terminal gebundenen Vanadylsauerstoffatome, die demzufolge stärker an die Oberfläche gebunden sind.

Während molekularer Wasserstoff nur geringfügige Wechselwirkungen mit einer geordneten V_2O_5 -Oberfläche eingeht, sind nach der Adsorption atomaren Wasserstoffs sowohl in den Photoelektronenspektren als auch in den Schwingungsspektren signifikante Modifikationen zu beobachten. So führt die Adsorption atomaren Wasserstoffs zu Defekten auf der Oberfläche, von denen die brückengebundenen Sauerstoffatome in größerem Maße be-

einflußt werden, als die terminal gebundenen Sauerstoffatome. Der atomare Wasserstoff reduziert die V_2O_5 -Oberfläche, und es entstehen Sauerstoffleerstellen. Dadurch werden die fünffach positiv geladenen Vanadiumkationen der V_2O_5 -Oberfläche reduziert, und es entstehen Vanadiumkationen anderer Wertigkeiten. Die Photoelektronenspektren dieser reduzierten V_2O_5 -Oberfläche offenbaren Gemeinsamkeiten mit denen dünner VO_2 - oder V_2O_3 -Filme. Allerdings sind sowohl auf einer geordneten VO_2 - als auch auf einer geordneten V_2O_3 -Oberfläche, im Gegensatz zur reduzierten V_2O_5 -Oberfläche, an Hand der Photoelektronenspektren Hydroxylgruppen zu beobachten. Wird die V_2O_5 -Oberfläche hingegen durch den Beschuß mit Argonionen defektiert, so kommt es auch dort zur Ausbildung von Hydroxylgruppen. Ein Beschuß der Oberfläche mit Ionen oder die Adsorption atomaren Wasserstoffs hat demnach unterschiedliche Auswirkungen auf die V_2O_5 -Oberfläche. Die entscheidende Voraussetzung für die Bildung von Hydroxylgruppen scheint demnach nicht allein die Reduktionsstufe der Vanadiumkationen zu sein. Vielmehr ist auch die Struktur von Bedeutung, die sich im Bereich der durch Ionenbeschuß oder Wasserstoffreduktion entstandenen Defekte auf der Oberfläche ausbildet. So ist erst dann die Bildung stabiler Hydroxylgruppen zu beobachten, wenn sich hinreichend große Bereiche ausgebildet haben, die strukturell mit denen anderen Vanadiumoxidspezies, wie beispielsweise VO_2 oder V_2O_3 vergleichbar sind. Eine eindeutige Aussage über die tatsächlich an der Oberfläche befindlichen Vanadiumoxidspezies ist an Hand der vorliegenden Meßergebnisse jedoch nicht möglich. Außerdem geht die Erzeugung von Defekten mit einer Veränderung des gitterperiodischen Potentials einher. Die Atome werden versuchen, eine energetisch günstigere Position einzunehmen. Daraus resultiert eine Verzerrung der Struktur, und die elektronischen Zustände der benachbarten Atome verändern sich.

Im Gegensatz zu den Photoelektronenspektren zeigen die Schwingungsspektren nach Adsorption großer Mengen atomaren Wasserstoffs eine deutliche Bande, die auf die Anwesen-

heit von Hydroxylgruppen schließen läßt. Ein Vergleich mit Literaturdaten deutet darauf hin, daß diese Hydroxylgruppen jedoch nicht terminal auf der Oberfläche gebunden sind, sondern möglicherweise unter Einbeziehung eines brückengebundenen Sauerstoffatoms entstanden sind. Die Bildung einer Vanadiumbronze erscheint jedoch in Anbetracht der Daten eher als unwahrscheinlich.

Eine zusätzliche Charakterisierung der reinen sowie der durch Ionenbeschuß defektierten V_2O_5 -Oberfläche erlaubt die thermische Desorption eines CO-Moleküls. Auf einer frisch gespaltenen V_2O_5 -Oberfläche ist ein Desorptionsprozeß erster Ordnung zu beobachten, und die Desorptionsenergien liegen zwischen 16.70 und 18.99 kJ/mol. Wie diese geringen Energiewerte zeigen, liegt das CO auf der reinen V_2O_5 -Oberfläche lediglich physisorbiert vor. Nach dem Ionenbeschuß der Oberfläche kommt es zur Ausbildung weiterer Desorptionszustände. Es werden Adsorptionsplätze besetzt, die auf einer frisch gespaltenen V_2O_5 -Oberfläche nicht vorhanden sind und demzufolge erst durch den Ionenbeschuß entstehen. An diesen Adsorptionsplätzen ist die Ladungsverteilung derart modifiziert, daß eine Desorption erst bei höheren Temperaturen auftritt. Im Bereich um 160 K kommt es zur Ausbildung eines zusätzlichen Zustandes. Da in diesem Temperaturbereich auch die Desorption eines CO-Moleküls von einer V_2O_3 -Oberfläche zu beobachten ist, sind durch den Ionenbeschuß Adsorptionsplätze entstanden, die energetisch mit denen auf einer V_2O_3 -Oberfläche vergleichbar sind.

Dampft man metallisches Vanadium auf eine TiO_2 (110)-Oberfläche auf und heizt den Kristall anschließend in einer Sauerstoffatmosphäre, so ist es möglich, einen wohlgeordneten VO_2 (110)-Film mit einer Dicke von annähernd 15 Å zu züchten. Mittels winkelaufgelöster Photoemission wurde die Banddispersion dieses VO_2 -Films bestimmt und mit einer berechneten Bandstruktur verglichen. Obgleich sämtliche Messungen bei einer Temperatur von 300 K durchgeführt wurden, zeigte das Beugungsbild eindeutig die tetragonale Struktur

der Hochtemperaturphase. Zur Bestimmung der experimentellen Bandstruktur wurde aus jedem der gemessenen Photoelektronenspektren der instrumentelle Anteil herausgefaltet, um die Positionen der einzelnen Energiebänder zu bestimmen. Im Mittel war es möglich, auf diese Weise fünf bis sechs Bandpositionen eindeutig zu bestimmen und die Energiedispersion $E(k_{\perp})$ als Funktion der senkrechten Impulskomponente k_{\perp} aufzutragen. Die so bestimmte Bandstruktur zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit der Dispersion der berechneten Energiebänder. Ein Vergleich der Meßdaten des dünnen VO_2/TiO_2 (110)-Films mit denen einer durch Heizen und Ionenbeschuß präparierten VO_2 (110)-Einkristalloberfläche offenbart indes deutliche Unterschiede. So zeigen die Photoelektronenspektren der Einkristalloberfläche schwächere Strukturen als die Spektren eines dünnen Films, das bedeutet: die Sauerstoff-2p-Bande ist in geringerem Maße strukturiert als die eines dünnen Films.