

Kapitel 1

Metalloxide —

Eine etwas längere Einleitung

Oxide spielen eine Schlüsselrolle in einem weiten Bereich technologisch interessanter Anwendungen. So haben einige Oxide, wie auch die in dieser Arbeit untersuchten Oxide von Nickel und Magnesium, katalytische Eigenschaften. MgO z.B. ist bezüglich der Wasserstoff-Deuterium-Austauschreaktion und der Dehydrierung von Essigsäure und Methanol aktiv [1]. Sehr verbreitet sind Oxide als Trägermaterialien für Übergangsmetall-Katalysatoren. Die Wahl des Trägermaterials und die Art seiner Präparation beeinflussen Verteilung, Dispersion und Wirkungsweise des aktiven Metalls. Weiterhin ist das Verständnis der Metall-Oxid Grenzfläche in Anwendungen der Mikroelektronik moderner SOI-(*semiconductor on insulator*)-Technologie, Kontaktierungen, Photovoltaik und Sensorik, aber auch im Korrosionsschutz, z.B. der bekannten Passivierung der Aluminiumoberflächen durch einen dünnen Oxidfilm, von Interesse. Geordnete Oxide werden häufig als Substrat für die im Zuge der weiteren Miniaturisierung zunehmend an Bedeutung gewinnende Epitaxie verwendet. Eine Übersicht der zahlreichen Aktivitäten geben Campbell [2] und Henry [3].

In der Oberflächenphysik und -chemie bilden die Oxide hinsichtlich ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften aber auch in Bezug auf die experimentellen Herausforderungen eine besondere Klasse. Oxide haben meist eine sehr große Bandlücke und sind damit Halbleiter oder Isolatoren. Bekannt sind die Folgen daraus für einige physikalische Eigenschaften, z.B. die Dissipation thermischer Energie, die in diesen Kristallen allein durch Gitterschwingungen getragen werden kann.

Die Einheitszelle eines Ionenkristalls enthält positive und negative Gesamtladungen an den Positionen der Atome. Die Periodizität dieser Ladungsanordnung sorgt über das Volumen gemittelt für eine verschwindende Raumladung. Eine einfache Kristallstruktur ist die kubisch-flächenzentrierte Kochsalzstruktur, in der auch die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Oxide NiO und MgO vorliegen.

An der Oberfläche hingegen wird diese Regelmäßigkeit des Kristallgitters und damit auch der elektrostatischen Anordnung (Madelungfeld) unterbrochen. Die möglichen Anschnitte lassen sich in zwei Kategorien unterscheiden, je nachdem ob die Flächenladungsdichte der entstandenen Oberfläche verschwindet und die Oberflächenenergie einen endlichen Wert ergibt, oder eine Ladungssorte vorherrschend die äußerste Schicht bildet. Im Gegensatz zur erstgenannten unpolaren Oberfläche besitzt die letztere, polare Fläche nach dem Modell $2N$ gestapelter alternierender Flächenladungen der Ladungsdichte S im Abstand d ein mit der Anzahl der Schichten divergierendes Potential an der Oberfläche ϕ

$$\phi = \frac{1}{\epsilon_0} (Nd(2S - 1) + d(1 - S)) \quad (1.1)$$

und muss¹ diese abbauen. Zur Kompensation des elektrischen Potentials gibt es mehrere Möglichkeiten:

1. Die äußersten Ladungen müssen reduziert oder verschoben werden. Dies führt zur Reduktion der Ladungen oder der Anzahl der Ionen der obersten Lagen, Rekonstruktion oder abschnittsweise wechselnder Terminierung.
2. Es kann ein zusätzliches Dipolmoment an den Kristalloberflächen aufgebracht werden, etwa durch Adsorption geeigneter elektrisch geladener Admoleküle².
3. Die energetische Bilanz kann auch günstiger ausfallen, wenn die Oberfläche in große Bereiche abweichend von der ursprünglichen Richtung orientierter unpolare Oberflächen facettiert und nur wenige energetisch ungünstige Ecken- und Kantenatome enthält. Diese Möglichkeit ist insbesondere dann sehr wahrscheinlich, wenn eine Oberfläche, z.B. beim Spalten eines Kristalls, erst noch gebildet werden muss und zur Facettierung kein Stofftransport notwendig ist.

¹Diese Arbeit ist auf der Grundlage der neuen Rechtschreibregeln geschrieben.

²Der reversible Übergang zwischen der Rekonstruktion und der Stabilisierung durch Adsorption von OH-Gruppen konnte auf einer polaren NiO(111)-Oberfläche, als dünner Film auf Ni(111) präpariert, demonstriert werden [4].

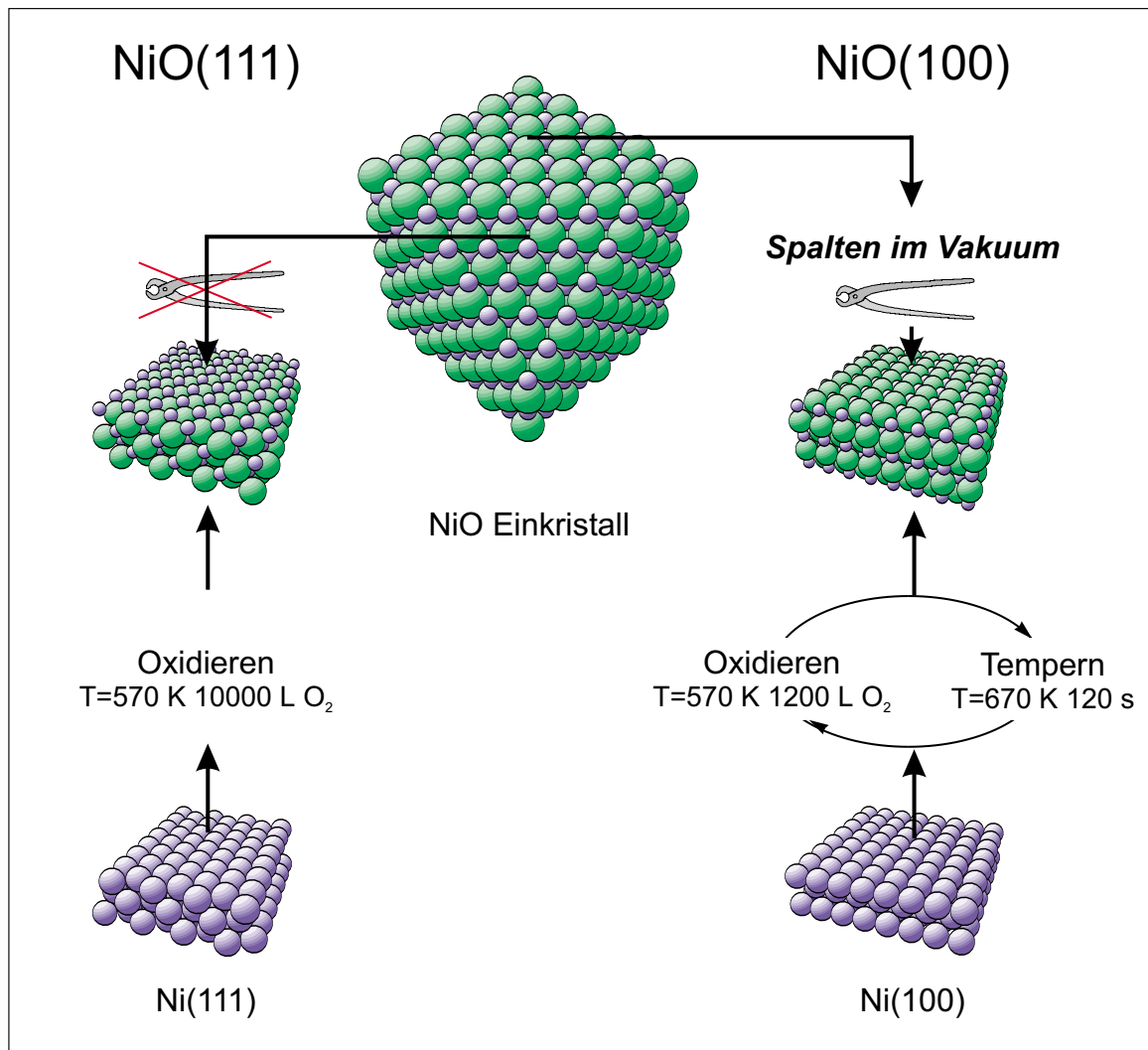


Abbildung 1.1: Präparation von Oxidoberflächen durch Spaltung eines Einkristalls (von oben nach unten) oder Präparation eines dünnen Filmes (von unten nach oben) [5].

Bei MgO und NiO sind die unpolaren (100)-Flächen energetisch so stark bevorzugt, dass selbst bei einem Versuch der Spaltung entlang einer anderen Richtung die Oberfläche ausschließlich aus großen (100)-Facetten aufgebaut wird, selbst wenn die Summe der Oberflächen dadurch deutlich vergrößert wird³. Auf weitere Präparationsmöglichkeiten von Oxidoberflächen, auch mit Orientierungen, die durch Spaltung nicht gebildet werden können, soll zu einem späteren Zeitpunkt noch näher eingegangen werden.

³Nur unter besonderen Anstrengungen entsteht die ebenfalls unpolare, aber energetisch ungünstigere (110)-Oberfläche [6]

Die Lage an der Oberfläche des Kristalls wirkt sich auch auf die Geometrie der obersten Atomlage einer natürlichen Spaltfläche aus. Zunächst soll die Relaxation der gesamten äußersten Lage betrachtet werden. Die Gitterabstände in einem Ionenkristall können anhand einer Gleichgewichtsbedingung der elektrostatischen Anziehung und einer kurzreichweitigen interatomaren Abstoßung verstanden werden [7]. Das Potential einer schachbrettartigen Ladungsanordnung wie eine MgO(100)-Lage klingt wie $\exp(-\lambda z)$ senkrecht zu ihr ab. In MgO(100) ist für einen Lagenabstand $z = d$, die halbe Gitterkonstante (vgl. Abb. 1.2), der Exponent $-\lambda d \simeq -3 \dots -4$. Die kurzreichweitige Abstoßung kann gut mit ein Lennard-Jones Potential proportional r^{-n} mit $n \simeq 6 \dots 12$ beschrieben werden. Der d -abhängige Teil der Energie pro Elementarzelle

$$E = -A \left(\sum_{m=0}^{\infty} (-1)^m e^{-\lambda(d_1+md)} \right) + \frac{B}{d_1^n} \quad \text{an der Oberfläche} \quad (1.2)$$

$$E = -2A \left(\sum_{m=0}^{\infty} (-1)^m e^{-\lambda((m+1)d)} \right) + 2\frac{B}{d_1^n} \quad \text{im Volumen} \quad (1.3)$$

mit den Materialkonstanten A und B , sowie dem Abstand der äußersten Lage d_1 . Minimierung der Energie für die beiden Gleichungen (1.2) und (1.3) führt auf einen impliziten Ausdruck für d_1 . In erster Näherung ergibt dieser

$$\frac{d_1 - d}{d} = \frac{e^{-\lambda d}}{n + 1 - \lambda d}. \quad (1.4)$$

Mit den oben angegebenen Zahlenbeispielen wird der rechte Nenner negativ und damit der äußerste Gitterabstand verkürzt, wie es für Oxide die Regel ist. Bei MgO(100) wird nach dieser Abschätzung etwa 1% Relaxation erwartet.

Die oberste Schicht muss nicht nur als Ganzes verschoben werden. Das elektrische Feld der unteren Schichten, welches auf die oberste wirkt, zeigt bei den (100)-Oberflächen der Kochsalzstruktur an den Anionen immer nach außen und den Kationen nach innen. Es induziert, je nach der Polarisierbarkeit der Ionensorte, ein unterschiedlich starkes Dipolmoment dem elektrischen Feld folgend. Diese treibt entgegengesetzt zum Gradienten des Feldes die Anion- und Kationeilschichten unterschiedlich stark in Richtung Vakuum, es entsteht *rumpling* [7]. In der Regel kann der Sauerstoff stärker polarisiert werden als das Kation und wird daher stärker nach außen verschoben. Auf die Geometrie der MgO(100)- und NiO(100)-Oberflächen gehen die Abschnitte 13.1.1 und 13.2 ein.

Zunächst lässt sich schon mit diesen einfachen Überlegungen aus der Elektrostatik ein gegenüber Metallen völlig unterschiedliches und vielschichtiges Adsorptionsver-

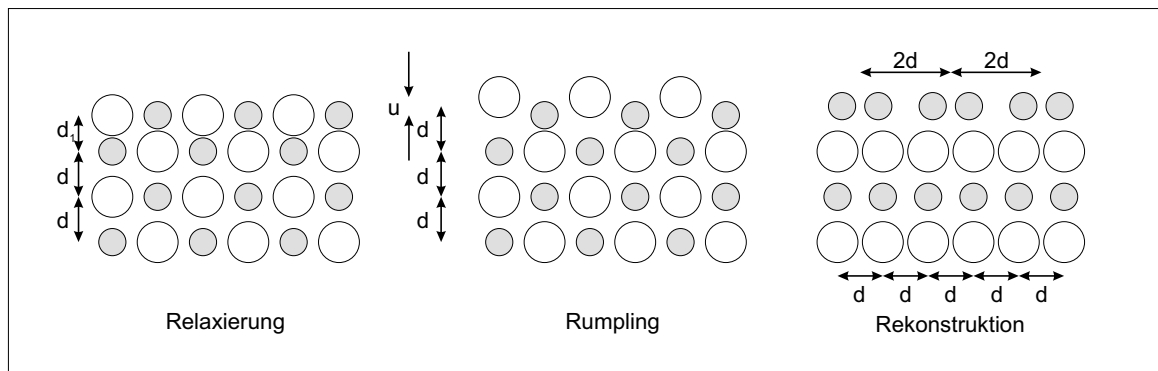


Abbildung 1.2: Relaxierung (rechts), *rumpling* (Mitte) und Rekonstruktion (links) der obersten Atomlage.

halten von Gasen erwarten. Das Potential vor einer unpolaren Oberfläche klingt zwar nach außen sehr schnell ab, wird aber im atomaren Maßstab große Gradienten aufweisen und multipolare Wechselwirkungen mit einem Adsorbat induzieren (s.u.). Die Amplitude des Feldes wird wegen seiner kurzen Reichweite überwiegend von der äußersten Schicht bestimmt [8] und damit stark von ihren Besonderheiten abhängen. Entsprechend werden verschiedene Orientierungen der ionischen Oberfläche, lokale Störungen, Defekte und Stufen, starke Auswirkungen auf das Feld haben. Die Bedeutung des Madelungfeldes für quantenchemische Berechnungen dieser Oxide betont Pacchioni [9].

Die Bindung einfacher Moleküle wie CO an die Oberflächen der reinen Metalle hier betrachteter Oxide, z.B. CO an Ni, ist bereits gut verstanden. In dem nach Blyholder benannten *5 σ -donation-2 π -backdonation* Prozess [10] findet ein Elektronenübertrag von dem 5σ -Orbital auf das Band des Metalls bei gleichzeitiger Rückübertragung von Ladung in das 2π -Molekülorbital statt.

Bei den Oxiden bietet sich ein gänzlich anderes Bild. Nähert sich dasselbe Adsorbat dem Anion des Oxides, tritt es dagegen bald in abstoßende Pauli-Wechselwirkung mit den voll besetzten angrenzenden Sauerstofforbitalen. Die Sauerstoffionen sind im Allgemeinen deutlich größer als die Metallionen. Dort stehen nur relativ scharfe Niveaus der lokalisierten Metallelektronen zur Verfügung. Auch aus dieser chemischen Argumentation heraus ist eine deutliche Veränderung des Verhaltens von Adsorbaten an abweichend koordinierten Substratatom, Defekten, zu erwarten.

Die Physisorption wird durch Potentiale bestimmt, die nicht wie eine chemische Bindung abgesättigt werden [11]. Eine Bindung ist möglich, wenn die Summe

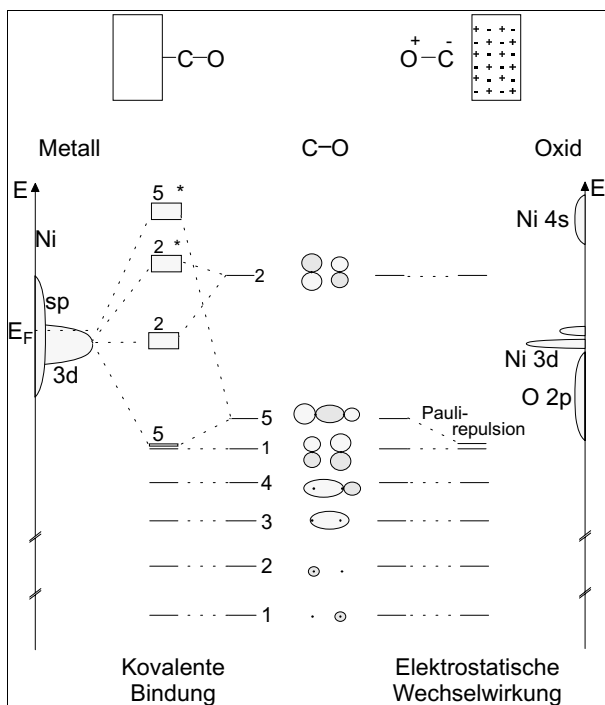


Abbildung 1.3: Zur Bindung von CO an metallisches Nickel und NiO, siehe Text.

aus attraktiven und repulsiven Wechselwirkungen eine Potentialmulde ergeben, die ausreichend tief ist, einen gebundenen Grundzustand eines Adsorbates zu enthalten. Repulsive Beiträge sind die oben schon angesprochene Pauliabstoßung und unter Umständen Wechselwirkungen permanenter Ladungen ($m=1$), Dipole ($m=2$), Quadrupole ($m=4$) und höherer Multipole. Ihr Potential verhält sich mit der Entfernung wie $r^{-(m_1+m_2-1)}$. Stets attraktiv ist die Wechselwirkung mit durch das eigene Feld induzierten Dipolen. Die Berechnung der Multipolmomente bzw. der Polarisierbarkeit und damit der induzierten Dipole hängt von der Verteilung der Elektronen in den beteiligten Molekülen ab und ist daher eine Aufgabe der Quantenchemie. Sie kann mit Störungstheorie erster Ordnung beschrieben werden.

In der störungstheoretischen Behandlung der Wechselwirkung zweier Subsysteme tritt in zweiter Ordnung die stets attraktive Dispersionswechselwirkung auf. Sie entsteht durch die Wirkung eines Elektrons eines Subsystems auf ein zweites Elektron des anderen Subsystems. Die Dispersionswechselwirkung gehört zu den in der Eielektronen-Näherung nicht mehr beschreibbaren Korrelationseffekten [11]. Wegen seiner besonderen Bedeutung zum Verständnis der Physisorption an den Metalloxiden und ihrer aktuellen Diskussion werden die Begriffe in Abschnitt 3 genauer gefasst. In Bezug auf die untersuchten Systeme gehen auf diese Problematik die Seiten 111 ff. näher ein.

Systematische Versuche, die zur Katalyse bestimmter Reaktionen führende Wechselwirkung realer Oxidoberflächen mit Metalloxyden und Gasen auf atomarer Ebene zu verstehen, sind ebenso schwierig wie entscheidend für die Weiterentwicklung dieser Technologien. Ein Teil der Schwierigkeiten entsteht durch die Vielzahl möglicher Oberflächentopographien in dem oft porösen oder pulverförmigen Material eines technischen Katalysators, von denen jeweils, wie eingangs motiviert, sehr unterschiedliches Verhalten zu erwarten ist. Selbst wenn es gelänge, die verschiedenen Oberflächen genau zu charakterisieren, würde die Zuordnung einzelner Effekte zu den Details der Oberfläche noch immer eine äußerst anspruchsvolle Aufgabe darstellen. Darüber hinaus entziehen sich diese Oberflächen den meisten bewährten Methoden der Oberflächenwissenschaft. Dem gesamten Instrumentarium der Elektronenspektroskopie und Abbildungen durch Elektronen (LEED, STM) setzt die Eigenschaft des Oxids als Isolator durch lokale Aufladungen starke Einschränkungen entgegen. Selbst davon unabhängige Methoden wie IRS, AFM und SFG, um nur einige zu nennen, scheitern, wenn sich die aktiven Bereiche nicht auf einer äußeren, leicht zugänglichen Oberfläche, sondern beispielsweise in Poren befinden.

Diese Probleme können durch Entwicklung geeigneter, wohldefinierter Modellsysteme im UHV umgangen werden, allerdings zum Preis von Umgebungsbedingungen, die von dem technischen Einsatz weit entfernt sind. Dieses Dilemma wird häufig als *pressure gap* bezeichnet. Die Präparation sauberer und wohlgeordneter Oxide ist noch immer eine schwierige Aufgabe aktueller Forschungen [12]. Die besten Oberflächen, entsprechende Güte des Einkristalls vorausgesetzt, werden in der Regel durch Spalten des Kristalls in Abwesenheit jeglicher Verunreinigungen im UHV erzielt. Wie eingangs bereits hergeleitet, ist diese Möglichkeit auf natürliche, mithin unpolare, Spaltflächen beschränkt und kann an einem Kristall leider nicht beliebig häufig wiederholt werden.

Besondere Erfolge erzielen dünne Oxidfilme auf geeigneten metallischen Trägern, wenn es gelingt, sie einerseits in der Stöchiometrie und Struktur der oberste(n) Atomlage(n), insgesamt also ihrem chemischen Verhalten Adsorbaten gegenüber, hinreichend genau den Einkristalloberflächen nachzubilden und andererseits die Schichtdicken so klein zu halten, dass ihre Leitfähigkeit noch ausreicht, lokale Aufladungen zu verhindern. Ein solches Modellsystem bietet erhebliche experimentelle Vorteile, da nun die Elektronenspektroskopien, LEED, STM, sowie die an den komplexen Oberflächen interessante, in dieser Arbeit vorgestellte, Spektromikroskopie anwendbar werden. Außerdem kann die Oxidschicht stets durch Ionenbeschuss entfernt und wieder

ein definierter Anfangszustand präpariert werden. Kühlung, Heizung und Messung der Temperatur lassen sich bequem mit den von den Metallen bereits bekannten Probenaufbauten und Elektronenstoßheizung durchführen.

Die Oxidfilme lassen sich in zwei Kategorien unterteilen, je nachdem, ob sie durch ihren Wachstumsmechanismus auf eine bestimmte Stärke begrenzt sind oder die Dicke durch die Wachstumsbedingungen kontrolliert werden muss. Der $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$ -Film (siehe [13] und Teil III) ist ein Vertreter der ersten Klasse, während die in Teil IV besprochenen NiO- [14] und MgO-Filme [15, 16] zur letzteren gehören.

Mit sorgfältiger Analyse ist sicherzustellen, dass die Struktur der dünnen Filme, die als Modell für die idealen Oxidoberflächen dienen, nicht zu sehr von den idealen Oxidoberflächen abweicht. Es könnte mit einer starken Veränderung der Reaktivität durch eine mögliche Beeinflussung durch die Metall-Oxidfilm-Grenzschicht gerechnet werden. Ebenso sind bei den nur wenige Atomlagen starken Filmen Defekte wie Löcher oder Grenzen von Rotationsdomänen von zu der Unterlage kommensurablen Ausrichtungen denkbar, die in den idealen Oxidoberflächen nicht vorkommen können. Geeignet für den notwendigen Vergleich sind Untersuchungen, die auf beiden Oberflächentypen gleichermaßen durchführbar sind. Die vorliegende Arbeit will hierzu mittels der temperaturprogrammierten Desorption (TPD) von CO, NO und Wasser von NiO und MgO, Teil IV, denen ältere Messungen auf entsprechenden Filmen gegenüberstehen, einen Beitrag leisten.

Die quantenchemische Theorie versucht aus grundlegenden Prinzipien einen Zugang zu den elementaren Vorgängen an den Oberflächen zu schaffen und daraus Erwartungen an beobachtbare Größen zu formulieren. Theoretische Modelle sind für die Interpretation der in der Regel makroskopischen Messergebnisse oft unerlässlich. Die ständige Verfeinerung der Theorie wiederum muss an erfolgreicher Reproduktion der Messungen überprüft werden. Die vorliegenden Desorptionsexperimente sollen eine solide Datengrundlage, die bisher noch nicht zweifelsfrei verfügbar war, für den Vergleich zur theoretische Beschreibung schaffen.

Mit dem vorhandenen experimentellen und theoretischen Instrumentarium sind bereits viele Erkenntnisse über die nächsten Schritte auf dem Weg zum Verständnis der heterogenen Katalyse gesammelt worden, dem Wachstum von Metalldeponaten auf Oxiden [2] und ihrer Wirkung gegenüber Adsorbaten [3]. Für die Veränderung des chemischen Verhaltens kleiner Mengen deponierter Metalle auf der Oxidoberfläche

ist das Oxidationsverhalten von Tantaldeponaten nur ein Beispiel. Teil III reißt diese Problematik an.

Die Untersuchung oxidischer Oberflächen stellt neue Anforderungen an die apparative Ausstattung des Experimentators. Einen Schwerpunkt in dieser Arbeit bildet der Aufbau eines neuen Spektrometersystems für den Elektronensynchrotron Speicherring BESSY II, welches die Anforderungen zur Präparation verschiedenster Arten dünner Filme besonders berücksichtigt. Mit Heliumkühlung sind auch nur sehr schwach gebundene Adsorbate der Messung zugänglich. Neben der bewährten Elektronenspektroskopie nutzt dasselbe Gerät auch die aufladungsunempfindliche Fluoreszenz. Die Messungen zur Oxidation der Tantaldeponate sind zugleich Nachweis der Einsatzfähigkeit des Experiments.

Im Zusammenhang mit den detaillierten chemischen Informationen, die die Photoelektronenspektroskopie liefert, erscheint immer wieder die schlechte Ortsauflösung als ein Hauptnachteil. Es kann häufig nicht unterschieden werden, welche spezielle Struktur auf einer Oberfläche für den beobachteten Effekt verantwortlich ist. Bisher werden deshalb die Oberflächen sehr homogen präpariert, etwa durch die Verwendung wohldefinierter, ausgedehnter Einkristalle. Um dennoch Objekte, deren Charakteristika gerade auf begrenzten lateralen Ausdehnungen beruhen, beispielsweise kleine Aggregate auf Oberflächen in der heterogenen Katalyse, untersuchen zu können, sind große Anstrengungen unternommen worden, diese zumindest sehr definiert zu präparieren. Die Strategie besteht darin, die Größenverteilung der Deponate reproduzierbar herzustellen und zu messen [17] oder viele definiert gleiche Aggregate aufzubringen [18]. Eine Übersicht der Clusterpräparationen gibt Henry [3].

Eine Verbindung von Spektroskopie und Mikroskopie kann diese entscheidende Schwierigkeit entschärfen, wenn die Ortsauflösung ausreicht, gezielt einzelne Objekte auf der Oberfläche zur Spektroskopie auszuwählen. Sechs Arbeitsgruppen haben sich in zur Entwicklung eines Photoelektronenmikroskops, welches gleichzeitig die bildgebenden Elektronen nach ihrer Energie filtern kann, zusammengeschlossen. Nach dem hochgesteckten Ziel, die wichtigsten Elektronenspektroskopien, davon einige mit einer Ortsauflösung von bis zu 2 nm, einer typischen Größe kleiner Cluster, zur Verfügung zu stellen, wird das Gerät SMART⁴ genannt.

Das Spektrometer und das Laborexperiment für Teil IV entstanden im Rahmen

⁴Spectro-microscope for all relevant techniques

von Teil II dieser Arbeit. Die geleisteten Beiträge zum Spektromikroskop, die Probenpräparation, Schwingungsisolation und Einordnung der BESSY-Apparaturen in den Gesamtzusammenhang mit dem Monochromator werden dort vorgestellt.