

Kapitel 5

Substratpräparation und -charakterisierung

5.1 Präparation

5.1.1 Unpromotierte Eisenoxidfilme

Wie bereits ausführlich in der Literatur^{19,22} beschrieben, können geordnete Eisenoxidfilme unterschiedlicher Stöchiometrie durch epitaktisches Wachstum auf Platin (111)-Oberflächen präpariert werden. Zuerst wurde deswegen der Pt(111)-Einkristall durch wiederholte Sputter-Heiz-Oxidations-Zyklen gereinigt, bis die XPS- bzw. NEXAFS-Spektren keine Kontaminationen (insbesondere keine Kohlenstoffkontaminationen) mehr zeigten und ein für Pt(111) charakteristisches LEED-Bild mit scharfen Beugungsreflexen beobachtet werden konnte. Hierbei wurde die Probe im Vakuum bis auf 1300 K bzw. in 1×10^{-6} mbar O_2 bis 1000 K geheizt. Das Sputtern wurde mit Argonionen (1 kV) durchgeführt. Der Argondruck wurde so gewählt, daß ein Sputterstrom von ca. 10-12 μA gemessen wurde.

Die unpromotierten Eisenoxidfilme wurden durch Aufdampfen von metallischem Eisen auf die Probe bei Raumtemperatur und einer nachfolgenden Oxidation bei höheren Temperaturen präpariert. Je nach Menge an aufgedampftem Eisen, Sauerstoffpartialdruck und Oxidationstemperatur bilden sich FeO(111)-, Fe₃O₄(111)- oder α -Fe₂O₃(0001)-Filme aus. Für die Präparation von FeO(111) war nur eine geringe Eisenmenge (1-2 Monolagen (ML)) nötig. Die nachfolgende Oxidation wurde bei 1000 K in 1×10^{-6} mbar O_2 durchgeführt.

Wurde mehr Eisen aufgedampft (~ 20 ML) konnte durch eine Oxidation bei 870 K in 1×10^{-6} mbar O_2 ein geschlossener Fe₃O₄(111)-Film präpariert werden. Filme, die bei so niedriger Temperatur präpariert werden, weisen viele Defekte auf.⁵³ Diese können bei einer Oxidation bei höherer Temperatur (1000 K) ausgeheilt

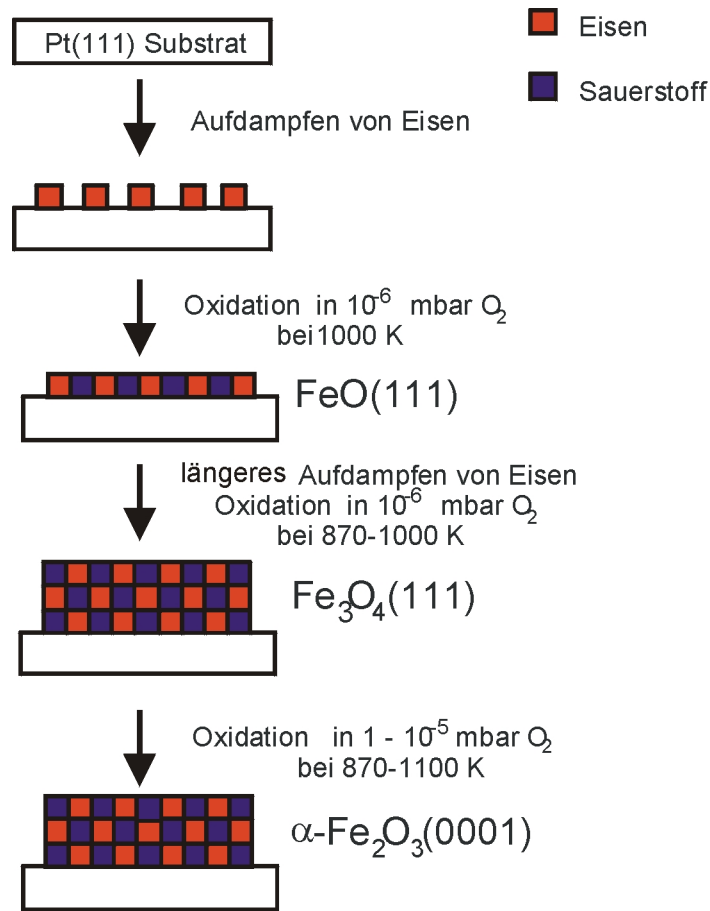


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der Präparation von unpromotierten Eisenoxidfilmen auf einem Platin(111)-Einkristall.

und daher ein LEED-Bild mit schärferen Reflexprofilen beobachtet werden. Oxiert man gleich bei hoher Temperatur bildet sich i. a. kein geschlossener Film aus.

Das α -Fe₂O₃(0001) wird aus Fe₃O₄(111) präpariert. Die Umwandlung geschieht durch Oxidation bei Sauerstoffpartialdrücken $\geq 5 \times 10^{-5}$ mbar. Üblicherweise wurde die Probe daher unter UHV-Bedingungen in eine separate Hochdruckzelle transferiert. Die Abhängigkeit der Oberflächenstruktur vom Sauerstoffpartialdruck bei der Oxidation wird in der Literatur²⁹ ausführlich diskutiert. Die Oxidationstemperatur sollte mindestens 870 K betragen, damit die Umwandlungsreaktion genügend schnell abläuft. Nach dem Rücktransfer in die Meßkammer wurde die Probe kurzzeitig im Vakuum auf 500 K geheizt, um Kontaminationen zu entfernen. Dies hatte immer eine Verbesserung des LEED-Bildes zur Folge. Die Präparation der unpromotierten Eisenoxidfilme ist schematisch in Abbildung

5.1 dargestellt.

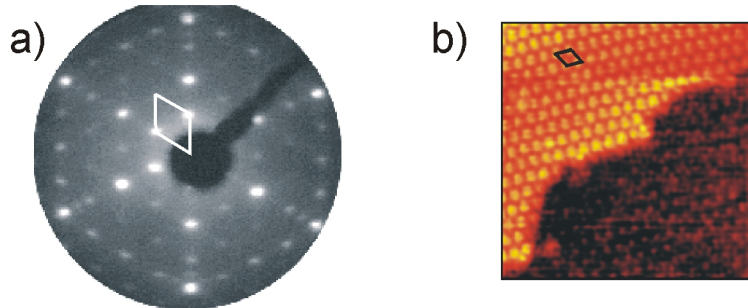


Abbildung 5.2: LEED-Bild und STM-Aufnahme des epitaktischen kaliumpromotierten Eisenoxidfilms.²⁷ Die Elementarzellen sind angegeben.

5.1.2 Kaliumpromotierte Eisenoxidfilme

Kürzlich konnte erstmals ein geordneter kaliumpromotierter Eisenoxidfilm hergestellt werden.²⁷ Dieser läßt sich durch Aufdampfen einer größeren Menge (≥ 5 ML) metallischen Kaliums auf $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ und anschließendes Tempern auf 970 K präparieren. Das LEED-Bild dieses Films zeigt ebenfalls eine hexagonale Struktur mit einer (2x2)-Überstruktur bezüglich des $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$. Das LEED-Bild und eine STM-Aufnahme sind in Abbildung 5.2 dargestellt.

Trotz ausgedehnter Untersuchungen mit TDS, STM und Augerelektronenspektroskopie (AES) war es nicht möglich zu klären, welche Phase hier vorliegt. Es wurden jedoch Hinweise gefunden, daß es sich bei dieser Struktur nicht um eine reine Oberflächenphase handelt, sondern das Kalium während des Temperns auch in den Festkörper diffundiert ist.^{26,27} Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit quantitative XPS-Untersuchungen (vgl. Kapitel 5.2.2) durchgeführt. Diese sollten nicht nur die Stöchiometrie der Phase bestimmen, die das LEED-Bild zeigt, sondern auch die Vorgänge während des Temperns untersuchen. Dabei sollte geklärt werden, ob es während der Präparation zur Ausbildung weiterer K-Phasen kommt, die kein LEED-Bild zeigen.

5.2 Charakterisierung

5.2.1 Beugung langsamer Elektronen (LEED)

Die SPALEED-Beugungsbilder (90 eV) der sauberen Substrate Pt(111), FeO(111), Fe₃O₄(111), α -Fe₂O₃(0001) sowie des kaliumpromotierten Films sind in Abbildung 5.3 dargestellt.

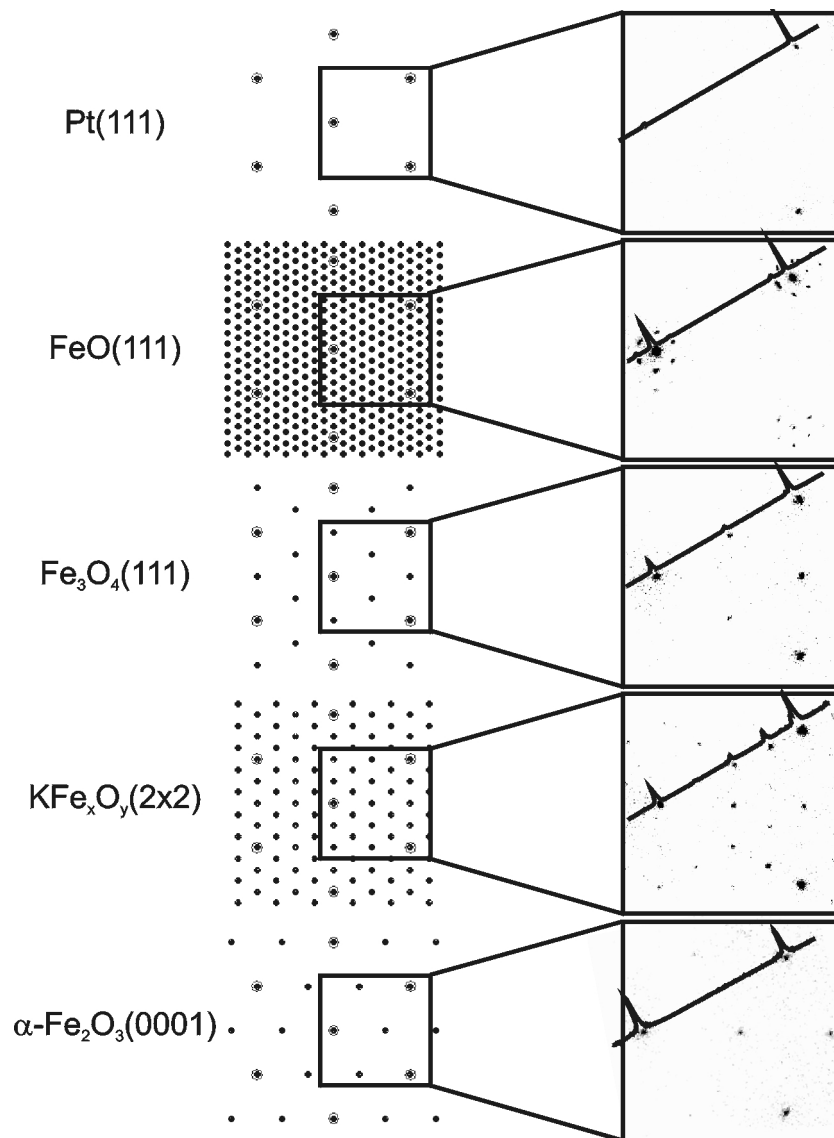


Abbildung 5.3: links) theoretische LEED-Bilder,⁷³ rechts) SPALEED-Bilder von den Substraten.

Ausgewählte Linienprofile sind eingefügt. Die 2-dimensionalen Bilder sind alle in guter Übereinstimmung mit den LEED-Bildern der Literatur^{19,27} bzw. mit den theoretisch berechneten.⁷³

5.2.2 Photoelektronenspektroskopie

XPS

Unpromotierte Eisenoxidfilme In Abbildung 5.4 sind XP-Spektren der unpromotierten Substrate dargestellt. Der Bindungsenergiebereich umfaßt hier die Fe 2p sowie die O KL₂₃L₂₃ Signale. Die markierten Bindungsenergie-Positionen der Peaks sind in Tabelle 5.1 angegeben. Sowohl die Spektren wie auch die Peaklagen sind in guter Übereinstimmung mit den Angaben in der Literatur.⁷⁴⁻⁷⁹ Die O 1s Bindungsenergie betrug immer 529.8 eV.

	Fe 2p _{3/2}	Fe 2p _{1/2}	Fe _{sat} ²⁺	Fe _{sat} ³⁺	O KL ₂₃ L ₂₃
Fe	706.3	719.1	-	-	-
FeO(111)	710.0	723.2	715.5	-	740.0
Fe ₃ O ₄ (111) (Fe ²⁺)	710.0	723.2	715.5	-	741.4
Fe ₃ O ₄ (111) (Fe ³⁺)	711.3	724.8	-	719.2	
α-Fe ₂ O ₃ (0001)	711.3	724.8	-	719.2	741.4

Tabelle 5.1: Bindungsenergien (eV) im XPS-Spektrum von Eisenverbindungen (vgl. Abbildung 5.4).

Kaliumpromotierte Eisenoxidfilme Das Spektrum des kaliumpromotierten Films ist in Abbildung 5.5 mit dem vom Fe₃O₄(111) verglichen. Sowohl die Peakpositionen wie auch die Peakformen der Spektren des kaliumpromotierten Films sind denen des Fe₃O₄(111) sehr ähnlich. Die Eisen- und Sauerstoff-Signalintensitäten des kaliumpromotierten Films sind etwas kleiner als die des reinen Fe₃O₄(111).

Neben den abgebildeten Peaks wurde auch noch das K LMM Signal aufgenommen. Da dieses bei einer viel höheren Bindungsenergie erscheint, also die emittierten Elektronen eine viel niedrigere kinetische Energie besitzen, ist die Oberflächenempfindlichkeit des K LMM Signals deutlich größer als die des K 2p Signals. Aus dem Verhältnis der Signalintensitäten von K 2p zu K LMM kann daher geschlossen werden, ob der Oberflächenbereich des Films hinsichtlich des Kaliums homogen zusammengesetzt ist. Da dieses Verhältnis bei dem kaliumpromotierten Film deutlich kleiner ist, als für eine homogene Zusammensetzung zu

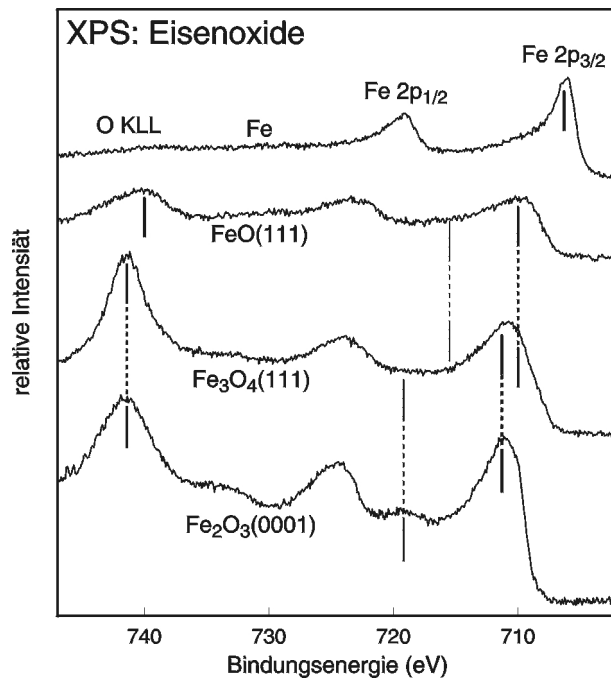


Abbildung 5.4: XP Spektren (Fe 2p) von den Substraten: Fe, FeO(111), Fe₃O₄(111), und α -Fe₂O₃(0001).

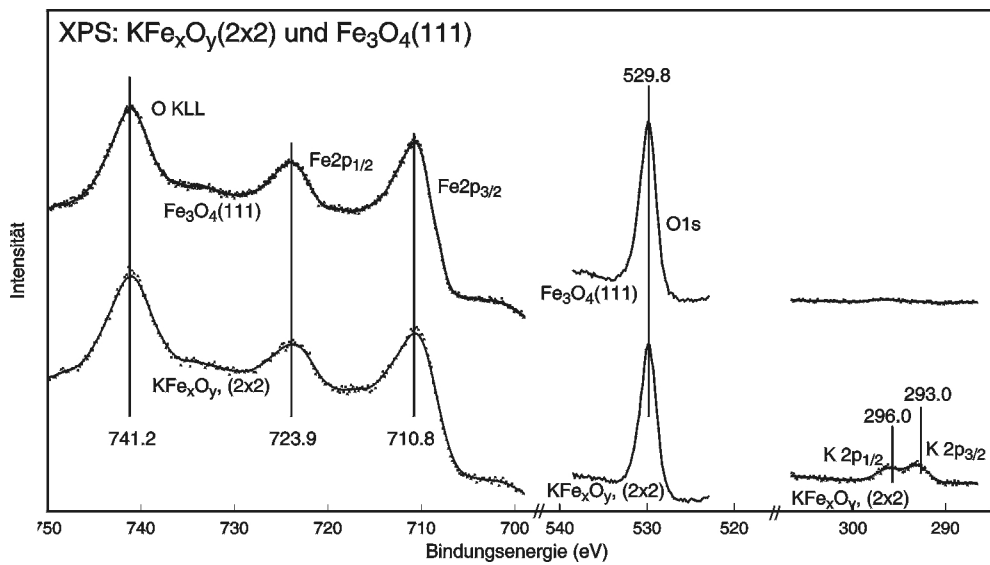


Abbildung 5.5: XP Spektren von a) Fe₃O₄(111) verglichen mit b) kaliumpromotierter Eisenoxidfilm.

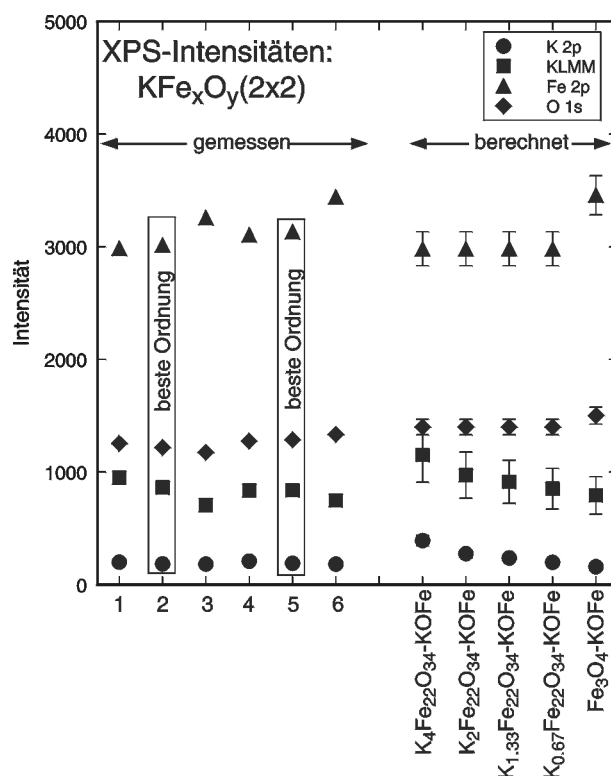


Abbildung 5.6: Vergleich von XP Intensitäten des kaliumpromotierten Eisenoxidfilms mit nach dem mit dem diskreten Schichtenmodell berechneten Intensitäten von Verbindungen mit den angegebenen Modellzusammensetzungen. Die Oberflächenterminierung ist in allen Fällen eine volle K-O-Fe-Lage, wie in Abbildung 4.9 gezeigt.

erwarten ist (vgl. Abbildung 5.14), kann man auf eine Oberflächenanreicherung des Kaliums schließen. Zusätzlich ist der Kaliumgehalt klein im Vergleich zu einer dicken Kalium-Schicht (vgl. Abbildung 5.9). Daraus kann man schließen, daß der Festkörper nur sehr wenig Kalium enthält, und Kalium an der Oberfläche angereichert ist. Versucht man die Signalintensitäten mit Hilfe eines diskreten Schichtenmodells⁸⁰ anzupassen so stellt man fest, daß nur Phasen der Zusammensetzung $K_x\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$ mit einer K-Fe-O-Terminierung dieses Intensitätsmuster wiedergeben können. Mögliche Anpassungen mit diesen Zusammensetzungen ($0 \leq x \leq 4$) sind in Abbildung 5.6 gezeigt. Die beste Anpassung erfolgt mit $x=0.67$.

Trotz des geringen Kaliumgehalts nach dem Tempern auf 870K entsteht diese Überstrukturphase aber erst, wenn eine Mindestmenge an Kalium ($\sim 5\text{-}10\text{ML}$) auf das Eisenoxid aufgedampft wurde. Auch dies ist ein Hinweis darauf, daß es sich bei dieser Struktur nicht um eine reine Oberflächenphase handelt, sondern

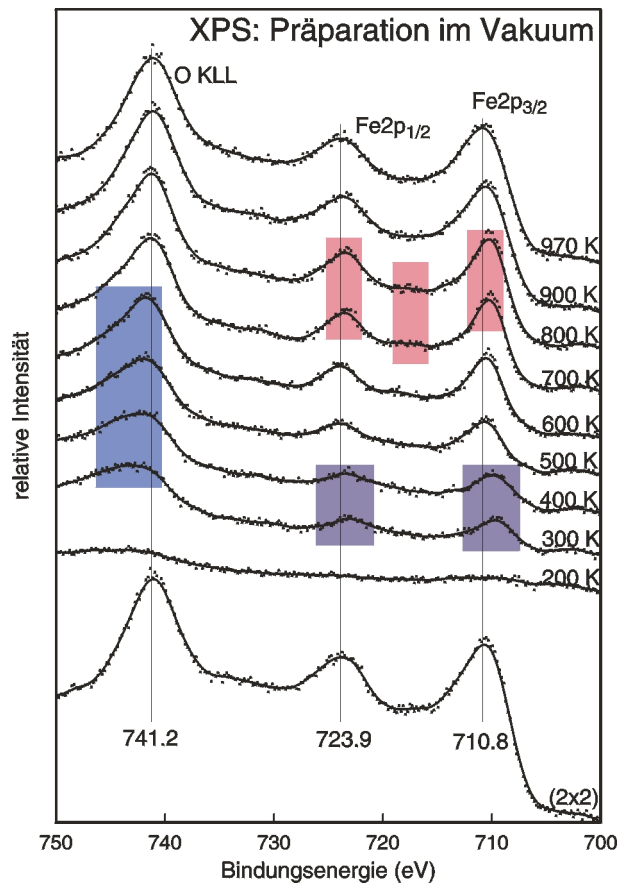


Abbildung 5.7: XP Spektren (Fe 2p) von $K_x\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}(0001) + \text{K}$ getempert bei den angegebenen Temperaturen. lila: Reduktion zu Fe^{2+} , pink: Oxidation des Eisens zu Fe^{3+} , blau: OH.

das Kalium während des Temperns auch in den Festkörper diffundiert. Für eine detailliertere XPS-Untersuchung zum Verhalten des Systems $K_x\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}(0001) + \text{K}$ während des Temperns wurden bei 200K eine große Kaliummenge (~ 30 ML) auf $K_x\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}(0001)$ aufgedampft. Anschließend wurde die Probe in 100K-Schritten hochgeheizt, jeweils für 1-2 Minuten bei der Temperatur gehalten und dann wieder abgekühlt. Dann wurden jeweils die Fe 2p, O 1s, K 2p und K LMM Spektren aufgenommen. Die Fe 2p, O 1s, K 2p Spektren sind in den Abbildungen 5.7 - 5.9 dargestellt. Diese Experimente wurden mit einem Wasserhintergrunddruck von 1×10^{-8} mbar wiederholt (Abbildungen 5.10 - 5.12) und mit den Messungen unter Vakuum verglichen. Nach dem Aufdampfen von Kalium bei 200 K ist das Eisensignal (vgl. Abbildung 5.7) sehr schwach und stukturlos. Das K 2p Spektrum (Abbildung 5.9) zeigt Plasmonenverluste und damit die Existenz von metallischem Kalium. Die

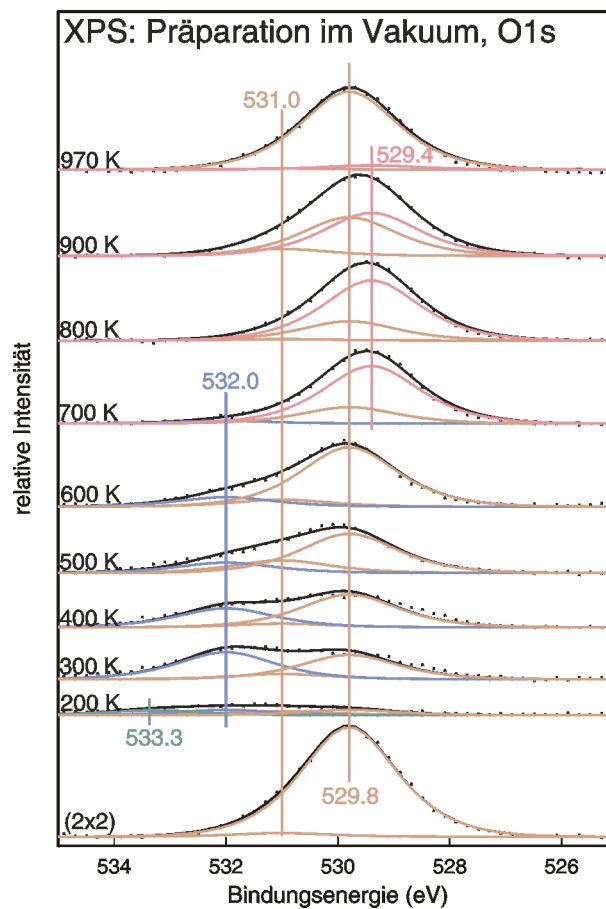
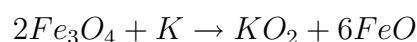


Abbildung 5.8: XP Spektren (O 1s) von $K_xFe_{22}O_{34}(0001) + K$ getempert bei den angegebenen Temperaturen.

Bindungsenergie des K $2p_{2/3}$ ist 293.9 eV, also etwas kleiner als für metallisches Kalium zu erwarten (294.4 eV^{32}) ist. Dies deutet auf eine partielle Hydroxylierung des metallischen Kaliums durch Restgas-Wasser hin. Die von Null verschiedene Intensität im O 1s Spektrum (vgl. Abbildung 5.8) bei 532.0 eV, die in der Literatur^{79, 81, 82} KOH zugeordnet wird bestätigt das.

Das O 1s Signal weist zudem noch Komponenten bei 533.3 eV und 529.8 eV. Das Signal bei 533.3 eV wird in der Literatur⁸³ als dem KO_2 zugehörig beschrieben. Es scheint sich an der Substrat-K-Grenzfläche durch Diffusion von Sauerstoff in die Kaliumschicht gebildet zu haben:



Nach thermodynamischen Berechnungen⁸⁰ ist das KO_2 bei diesen Temperaturen und Drücken auch die stabile Phase im Kalium-Sauerstoff-Phasendiagramm.

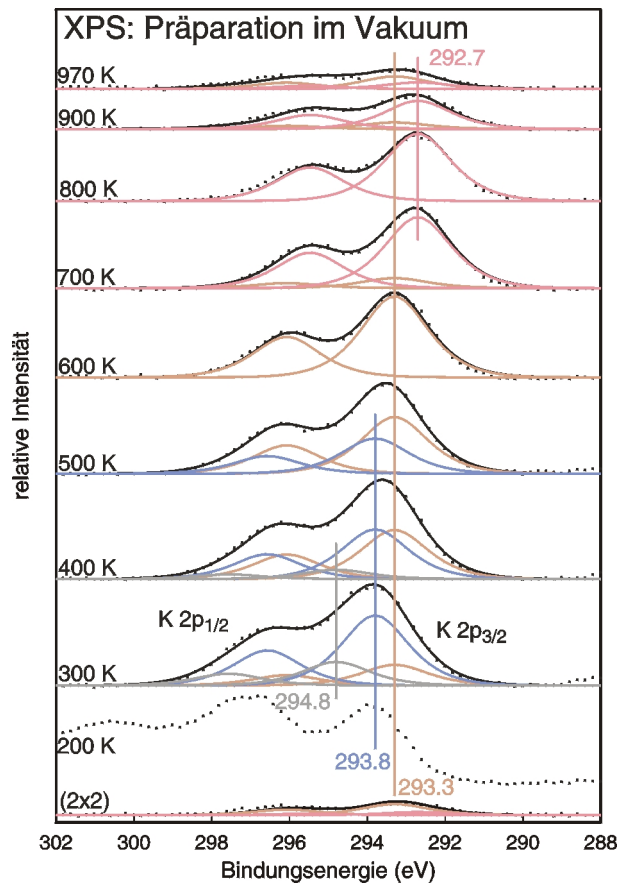


Abbildung 5.9: XP Spektren (K 2p) von $\text{Fe}_3\text{O}_4(111) + \text{K}$ getempert bei den angegebenen Temperaturen. Das Spektrum bei 200 K zeigt Plasmonenverluste.

Die dritte Komponente bei 529.8 eV könnte dem K_2O_2 zugeschrieben werden. Die Bindungsenergie von K_2O_2 wird in der Literatur mit 529.7-532.0 eV angegeben.⁸³⁻⁸⁷ Außerdem ist die Bindungsenergie des Substrats bei der gleichen Bindungsenergieposition. Da die mittlere freie Weglänge für Elektronen des O 1s größer ist, als die des Fe 2p, kann ein Beitrag des Substrats nicht ausgeschlossen werden.

Tempern auf 300 K führt zu einer deutlichen Erhöhung der Eisen und Sauerstoffsignale sowie zum Verschwinden der Plasmonenverluste im K 2p Spektrum. Dies kann als Desorption vom Multilag-Kalium gedeutet werden. Nun ist auch die Reduktion des Substrats zu einer FeO artigen Spezies anhand einer Verschiebung des Fe 2p Spektrums zu niedrigeren Bindungsenergien zu beobachten.

Bei 300 K kann jetzt die Existenz von KOH nicht nur durch das Vorhandensein einer Sauerstoffkomponente bei 532.0 eV bestätigt werden, auch das K

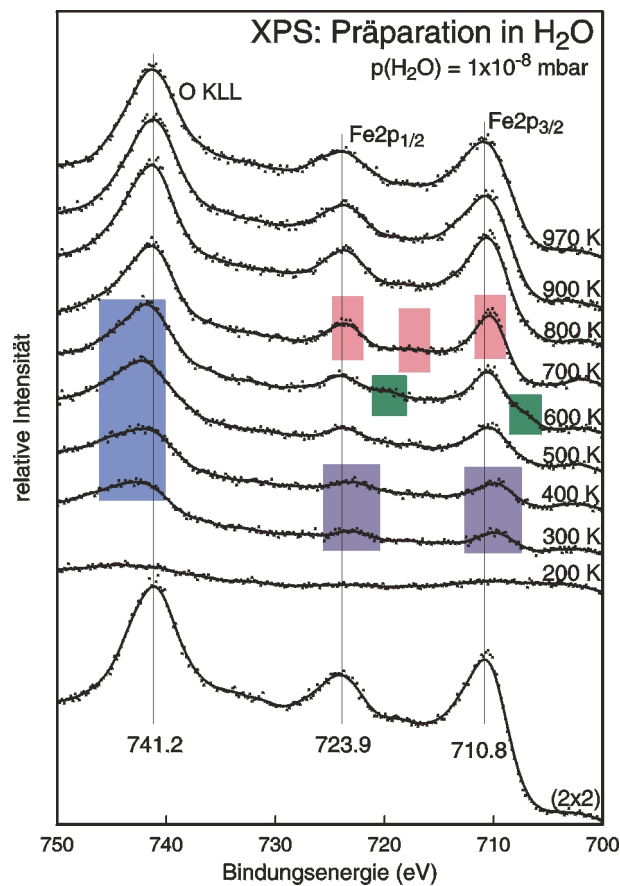


Abbildung 5.10: XP Spektren (Fe 2p) von Fe₃O₄(111) + K getempert bei den angegebenen Temperaturen unter 1x10⁻⁸ mbar Wasser. lila: Reduktion zu Fe²⁺, pink: Oxidation des Eisens zu Fe³⁺, grün: Reduktion zu Fe⁰, blau: OH.

2p Spektrum zeigt eine Komponente (293.8 eV), die in der Literatur^{79,82} dem KOH zugeordnet wird. Außerdem kann oxidisch vorliegendes Kalium (529.8 eV, 293.3 eV⁸⁸) sowie K⁰ (294.8 eV⁸⁸) identifiziert werden. Es ist wahrscheinlich, daß hier die oxidische Kalium-Komponente ebenfalls dem K₂O₂ entspricht. Nicht nur thermodynamische Berechnungen sagen die Stabilität dieser Phase unter diesen Bedingungen voraus, auch können die Phasen KO₂ und K₂O aufgrund ihrer O 1s Bindungsenergiepositionen ausgeschlossen werden (533.3 eV⁸³ und 528.0 eV⁸⁵⁻⁸⁷). Die Spektren bei 400 K und 500 K sind ähnlich denen bei 300 K mit nur leicht veränderten Intensitäten der Peakkomponenten. Der Fe 2p Peak erscheint bei 500 K wieder an der Position von Fe₃O₄(111), was auf eine Reoxidation des Films hindeutet. Die Menge an KOH nimmt mit zunehmender Temperatur ab. Dies ist einer Zersetzung oder Desorption des KOH, die bei diesen Temperatu-

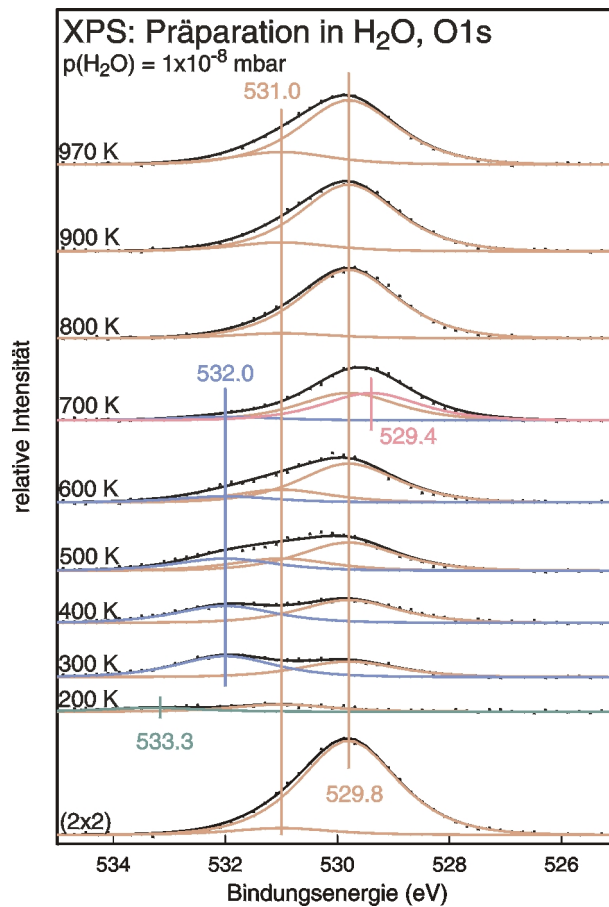


Abbildung 5.11: XP Spektren (O 1s) von $\text{Fe}_3\text{O}_4(111) + \text{K}$ getempert bei den angegebenen Temperaturen unter 1×10^{-8} mbar Wasser.

ren beschrieben wird,⁸² zuzuschreiben. Die Intensität von K^0 nimmt ebenfalls ab. Dies kann mit einer Desorption des Kaliums oder einem Fortschreiten der Oxidation oder Hydroxylierung erklärt werden.

Bei 600 K sind nur noch Komponenten zu beobachten, die oxidischem Kalium, Eisenoxid oder Fe^0 (vgl. Abbildung 5.10) zugeschrieben werden können. Die Reduktion des oxidischen Eisens zu Fe^0 ist in Übereinstimmung mit Beobachtungen in Thermodesorptions-Untersuchungen. Hier wurde ein scharfes Desorptionssignal bei 550 K der Kalium-Desorption von metallischem Eisen zugeordnet.²⁶ Offensichtlich existiert diese Spezies nur in einem engen Temperaturbereich und konnte beim Tempern im Vakuum nicht beobachtet werden. Die Reduktion zu Fe^0 ist ebenfalls in Übereinstimmung mit thermodynamischen Berechnungen für die Festkörperreaktion (Ausschluß der Gasphase) von Eisenoxid mit metallischem Kalium bis zu Temperaturen von 704 K.

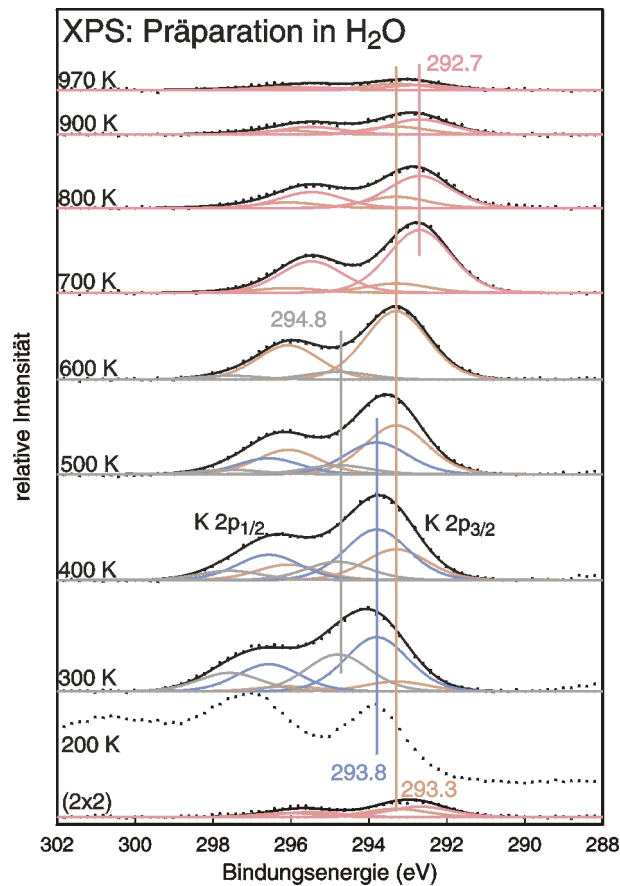


Abbildung 5.12: XP Spektren (K 2p) von Fe₃O₄(111) + K getempert bei den angegebenen Temperaturen unter 1x10⁻⁸ mbar Wasser.

Es wurde versucht die Spektren von Fe₃O₄(111), von K_xFe₂₂O₃₄(0001) und das Fe⁰ haltige Spektrum als Summe der Spektren von Fe(Fe⁰), FeO(111)(Fe²⁺) und α-Fe₂O₃(0001)(Fe³⁺) darzustellen. Dies ist in Abbildung 5.13 gezeigt. Eine ähnliche Vorgehensweise wurde auch in der Literatur erfolgreich angewandt um den Oxidationsgrad von Eisenfolien zu bestimmen.^{89,90} Die Spektren von Fe₃O₄(111) und K_xFe₂₂O₃₄(0001) können sehr gut mit Fe²⁺- und Fe³⁺-Komponenten angepaßt werden. Das Spektrum des K-bedeckten und auf 600 K getemperten Films zeigt deutlich das Vorhandensein von Fe⁰, kann aber dennoch, wie das Differenzspektrum zeigt, nicht gut angepasst werden. Das gilt vor allem für das gemessene scharfe Fe 2p Signal bei ~710 eV. Dies ist genauso für die bei 700 K und 800 K gemessenen Spektren sowohl unter Vakuum, als auch unter Wasser und ist ein Hinweis auf das Vorhandensein einer zusätzlichen homogenen Phase, die auch Eisen enthält.

Die O 1s und K 2p Spektren bei 700 K enthalten nur eine dominierende Kompo-

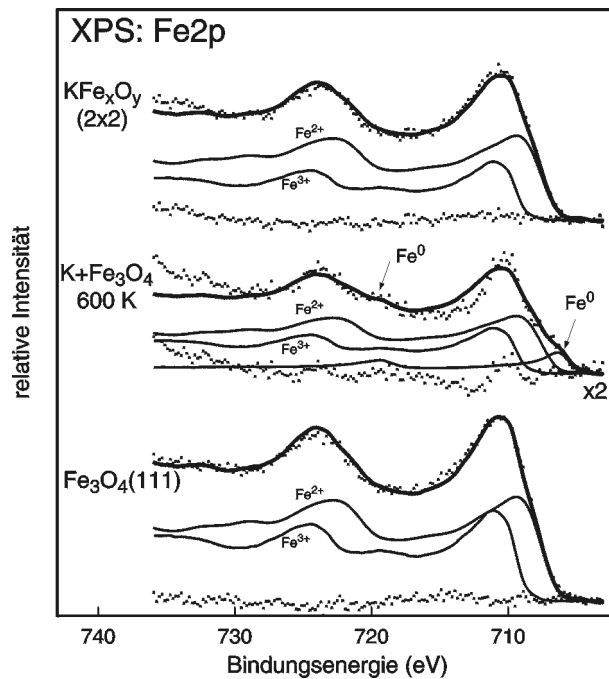


Abbildung 5.13: Anpassung des Fe 2p Signals von $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$, $\text{K}_x\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$ -(0001) und der 600 K Spektrens mit den Spektren von Fe, $\text{FeO}(111)$ und $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ (aus Abbildung 5.4).

nente, was auf eine homogene Zusammensetzung hinweist. Auch das Verhältnis der Intensitäten von K 2p und K LMM Signal bei 700 K (vgl. Abbildung 5.14) deutet auf eine homogene Zusammensetzung dieser Phase hin. Diese Phase muß außerdem kaliumreich sein, da die absolute Intensität der Kalium-Signale hoch ist. Alle Signale sind zusätzlich noch zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben. Da die Intensität der typischen Fe^{3+} -Satelliten zugenommen hat ist diese Verschiebung nicht mit einer Reduktion zu erklären, sondern kann nur mit der Bildung einer ternären Fe^{3+} enthaltenden Phase in Verbindung gebracht werden. Diese Phase ist vermutlich KFeO_2 , da ähnliche Bindungsenergien (529.8 eV, 708.9 eV und 292.6 eV) bereits für KFeO_2 beobachtet worden sind⁶³ und auch die Bildungstemperatur von KFeO_2 niedriger als die von $\text{K}_x\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}(0001)$ ⁸⁰ ist.

Bei 800 K ändern sich die Spektren nur quantitativ aber nicht qualitativ. Oberhalb von 800 K nimmt der Kaliumgehalt stark ab. Die O 1s und Fe 2p Spektren sind wieder bei den Bindungsenergien des $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ zu beobachten und die Intensität der Fe^{3+} -Satelliten hat abgenommen. Letzlich findet man bei 970 K wieder Spektren wie sie für das $\text{K}_x\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}(0001)$ beobachtet wurden. Das LEED-Bild dieser Struktur kann jedoch erst nach längerem Tempern wieder erhalten

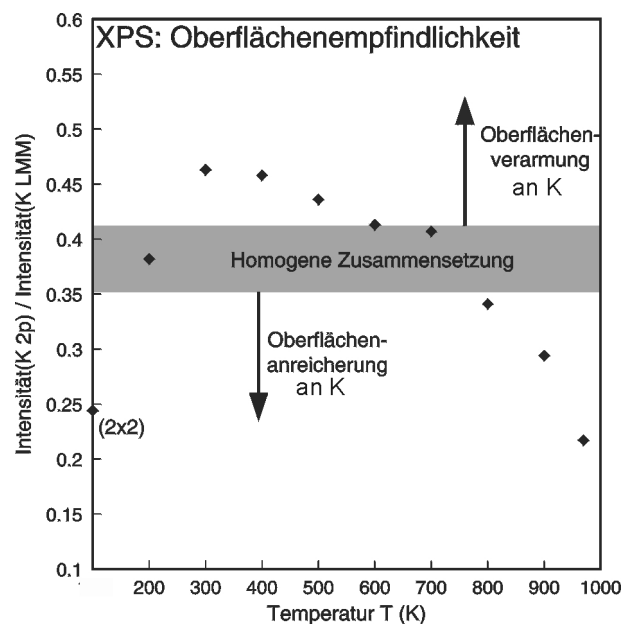


Abbildung 5.14: Verhältnis der XPS-Intensitäten von K 2p zu K LMM während des Temperexperiments im Vakuum.

werden.

Die Spektren der Filme, die in 1×10^{-8} mbar Wasseratmosphäre präpariert wurden, zeigen prinzipiell die gleichen Verläufe. Der größte Unterschied ist der, daß ab Temperaturen oberhalb 700K die Kaliumabnahme deutlich schneller abläuft. Da selbst längeres Heizen im Vakuum nicht zu so einer dramatischen Abnahme des Kaliumsignals führt, scheint diese Abnahme mit der Bildung von KOH und seiner sofortigen Zersetzung oder Desorption zusammenzuhängen.

Abbildung 5.14 zeigt das Verhältnis der XPS-Intensitäten des K 2p zum K LMM Signal in Abhängigkeit der Tempertemperatur. Das Intensitätsverhältnis beträgt ~ 0.25 für den $K_x\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}(0001)$ Film. Dies entspricht einer relativen Oberflächenanreicherung von Kalium, denn der Wert für die homogene K-Verteilung im dicken metallischen Film (bei 200 K) ist ~ 0.40 . Bei 300-500 K ist die Oberfläche wenig an Kalium verarmt, d. h. der oberflächenempfindlichere K LMM Peak zeigt relativ zur homogenen Zusammensetzung eine zu kleine Intensität. Diese Verarmung kann, in Übereinstimmung mit der Spektrenformanalyse, einer Hydroxylierung der oberflächennahen Bereiche zugeschrieben werden. Zwischen 600 und 700 K Tempertemperatur wird wieder der Wert für eine homogene Zusammensetzung erreicht. Auch dies ist in Übereinstimmung mit der postulierten Bildung einer ternären Phase bei 700 K mit homogener Kaliumverteilung im Festkörper. Oberhalb dieser Temperaturen kann eine Oberflächenanreicherung beobachtet werden.

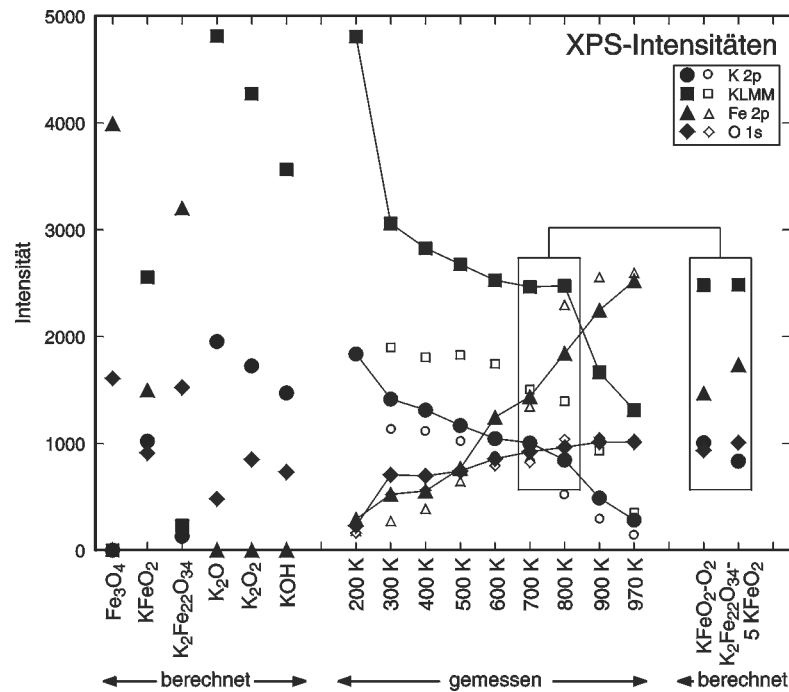


Abbildung 5.15: Vergleich von XP Intensitätsmuster während des Temperns mit nach dem diskreten Schichtenmodell berechneten Intensitäten von Verbindungen mit den angegebenen Modellzusammensetzungen.

Bei 900 K wird wieder der Wert der (2x2)-Phase erreicht.

In Analogie zu Abbildung 5.6 wird in Abbildung 5.15 versucht, die sich während des Temperns verändernden Signalintensitäten, mit nach dem diskreten Schichtenmodell für Modellsubstanzen berechneten Intensitäten, zu vergleichen.

Nach dem Aufdampfen bei 200 K sind nur die Intensitäten der K-Signale hoch. Die kleinen Sauerstoffsignale können wiederum mit der Bildung von KOH mit Wasser aus dem Restgas sowie durch Bildung von Kaliumoxid an der K-Substrat Grenzschicht erklärt werden. Bei 300 K ist die Kalium-Multilage desorbiert und sowohl die Sauerstoff- wie auch die Eisen-Intensität nimmt zu. Das Intensitätsmuster bei 300 K und 400 K ist durch eine Mischung aus Eisenoxid, KOH und K₂O₂ zu erklären. Dies ist ebenfalls in Übereinstimmung mit der Analyse der Bindungsenergien und thermodynamischen Betrachtungen.⁸⁰ Ab 400 K steigt die Intensität des Fe 2p Signals stärker als die Sauerstoffintensität. Das weist entweder auf ein Eindringen des Eisens in die kalium- und sauerstoffhaltigen, oberflächennahen Schichten, oder eine Desorption von Kalium und Sauerstoff hin. Das Intensitätsmuster bei 700 K ist in guter Übereinstimmung mit dem berechneten Intensitätsmuster des KFeO₂. Die Zusammensetzung bei 800 K enthält mehr Eisen und weniger Kalium im Festkörper. Der Kaliumgehalt in der ober-

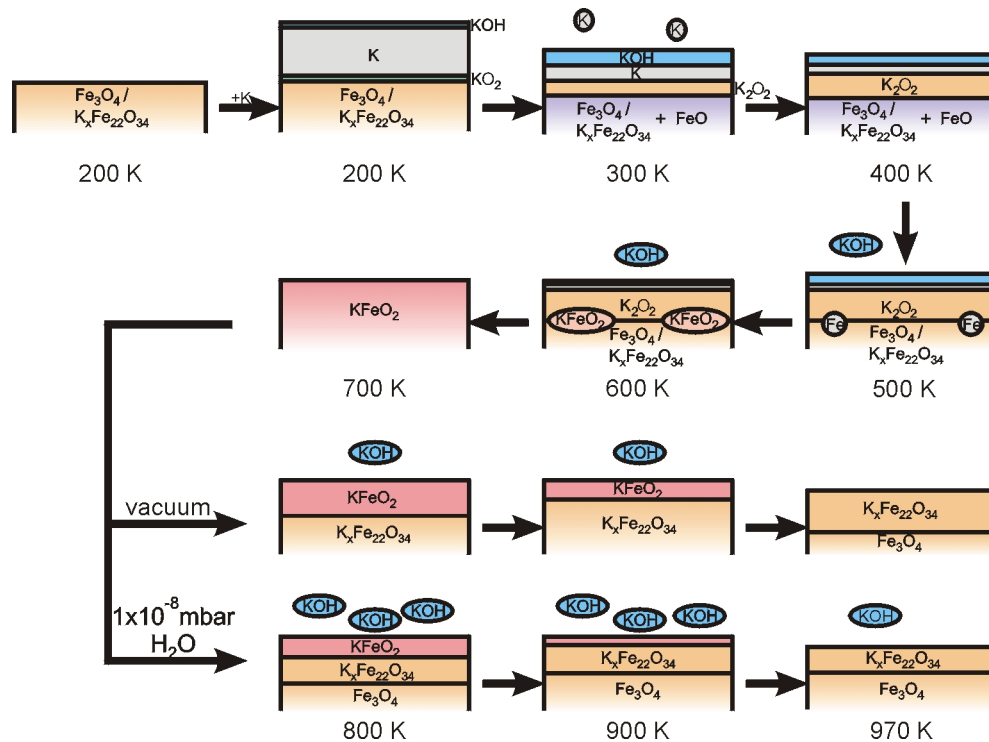


Abbildung 5.16: Modell zur Reaktion von $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ mit metallischem Kalium während des Tempens im Vakuum und in 1×10^{-8} mbar Wasser.

flächennahen Region bleibt jedoch konstant. Eine mögliche Anpassung dieser Intensitätsmuster ist KFeO_2 auf einer Schicht $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}(0001)$. Zwischen 900 und 970 K wird die Zusammensetzung der $\text{K}_x\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}(0001)$ Phase erreicht. Die hier ermittelten Temperaturen bei der Bildung von KFeO_2 und $\text{K}_x\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}(0001)$ unter reduziertem Druck sind in Übereinstimmung mit der Literatur.^{63,91} Beim Tempen in einer Wasseratmosphäre ist die K LMM Intensität über den ganzen Temperaturbereich niedriger, was auf eine ausgedehntere Hydroxylierung der oberflächennahen Schichten hindeutet. Zusätzlich beginnt die extrem starke Abnahme der Kaliumintensität bereits oberhalb 700 K. Es scheint, daß Wasser essentiell für die Abnahme des Kaliumgehaltes bei höheren Temperaturen ist. Dies ist auf eine Bildung und Desorption von KOH zurückzuführen. Wahrscheinlich ist sogar beim Tempen im Vakuum das Wasser des Restgases für die Abnahme des Kaliums verantwortlich. In Abbildung 5.16 sind die Phasenumwandlungen während des Tempens schematisch dargestellt.

Startpunkt ist entweder das $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ oder das $\text{K}_x\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}(0001)$ auf das bei 200 K eine größere Menge metallisches Kalium aufgedampft wurde. Aufgrund der hohen Reaktivität des metallischen Kaliums bildet sich KOH durch Wasser im

Restgas an der Festkörper-Vakuum-Grenzfläche. An der Substrat-Kalium Grenzfläche kommt es zur Ausbildung von KO_2 . Bei 300 und 400 K wird das Substrat reduziert und zeigt FeO-artige Spektren. Zusätzlich ist das K^0 Signal kleiner und das Oxid hat sich in K_2O_2 umgewandelt. Der KOH-Gehalt ist gestiegen. Bei 400 K startet die Desorption oder Zersetzung des KOH. Bei 600 K tritt eine Fe^0 Spezies, eventuell als Produkt der Disproportionierung von FeO, auf. Die Signal-Intensitäten lassen sich nicht durch eine homogene Zusammensetzung erklären und es sind noch immer KOH-Anteile vorhanden. Eine Mischung aus Kalium- und Eisenoxiden und -hydroxiden, sowie von KFeO_2 ist daher anzunehmen. Bei 700 K hat sich der gesamte Film zu KFeO_2 umgewandelt. Ab 800 K nimmt der Kaliumgehalt stark ab. Interessanterweise verarmt der Film vom Volumen aus, vermutlich durch Bildung von $\text{K}_x\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}(0001)$ unter einer oberflächennahen KFeO_2 -Schicht.

Zusammenfassend sind alle Peakpositionen der kaliumhaltigen Komponenten in Tabelle 5.2 angegeben.

Diese Untersuchungen zeigen, daß es möglich ist, dem Realkatalysator ähnliche Modellkatalystorschichten (vgl. Kapitel 1) zu präparieren und zu untersuchen.

	Fe 2p _{3/2}	Fe 2p _{1/2}	Fe _{sat} ²⁺	Fe _{sat} ³⁺	O 1s	K 2p _{3/2}
K	-	-	-	-	-	294.8
KOH	-	-	715.5	-	532.0	293.8
KO ₂	-	-	715.5	-	533.3	293.2
K ₂ O ₂	-	-	-	-	529.8	293.3
KFeO ₂	710.2	723.2	-	718.5	529.4	292.7
K _x Fe ₂₂ O ₃₄	710.8	723.9	-	715.5, 719.3	529.8	293.0

Tabelle 5.2: Bindungsenergien (eV) im XPS-Spektrum von Kaliumverbindungen (vgl. Abbildungen 5.7 - 5.12).

UPS

Die He I UP-Spektren der sauberen Substrate sind in Abbildung 5.17, ausgewählte He II UP-Spektren der sauberen Substrate sind in Abbildung 5.18 dargestellt.

Die Interpretation von Valenzbandphotoelektronenspektren ist nicht trivial und ist in der Literatur umstritten. Bei der Interpretation der Eisenoxid-Spektren wird in der Literatur erst der O 2p-Anteil der Spektren separiert. Dies geschieht entweder durch Wahl einer hohen Anregungsenergie (XPS-Valenzbandspektren)⁷⁴ oder durch resonante Photoemission. Bei hohen Anregungsenergien ist der Anregungswirkungsquerschnitt für O 2p im Vergleich zu Fe 3d deutlich kleiner als

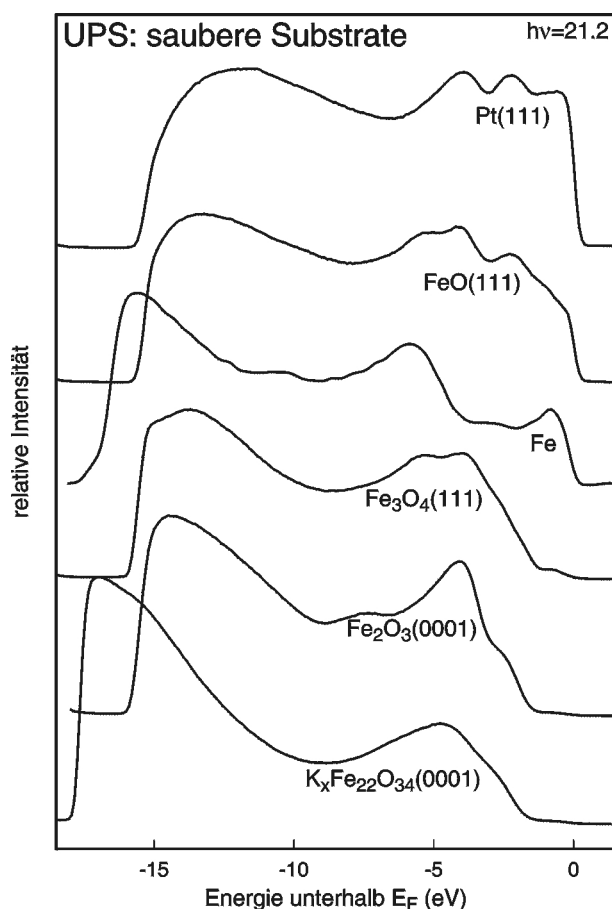


Abbildung 5.17: UP Spektren (He I) von den Substraten: Pt(111), FeO(111), Fe, $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ und $\text{K}_x\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}(0001)$.

für kleine Anregungsenergien. Bei der resonanten Photoemission werden Spektren mit Anregungsenergien kurz vor und nach der Fe $3p \rightarrow 3d$ Absorptionskante (ca. 56 eV) aufgenommen. Die Differenz dieser beiden Spektren sollte nur Fe 3d Zustände zeigen.⁹² Die so separierten Fe 3d Spektren werden nun an Hand von berechneten Übergängen von $3d^n \rightarrow 3d^{n-1} \rightarrow 3d^n \underline{L}$,⁹³ mit Hilfe der Ligandenfeldtheorie betrachtet.⁹⁴ \underline{L} ist hier ein Sauerstoff-Anion mit einem fehlenden Elektron, d. h. das Loch am Eisenkation wird durch die umgebenden Sauerstoffliganden abgeschirmt.^{74,92}

In neuerer Zeit wird die elektronische Struktur von Eisenoxiden aufgrund von berechneten Bandstrukturen interpretiert.⁹⁵ Da die Interpretation der gemessenen Valenzbandphotoelektronenspektren nicht Bestandteil dieser Arbeit ist, kann hier nur angemerkt werden, daß die Spektren von Pt (111), $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ und $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ mit den in der Literatur bekannten Spektren^{74,96} qualitativ übereinstim-

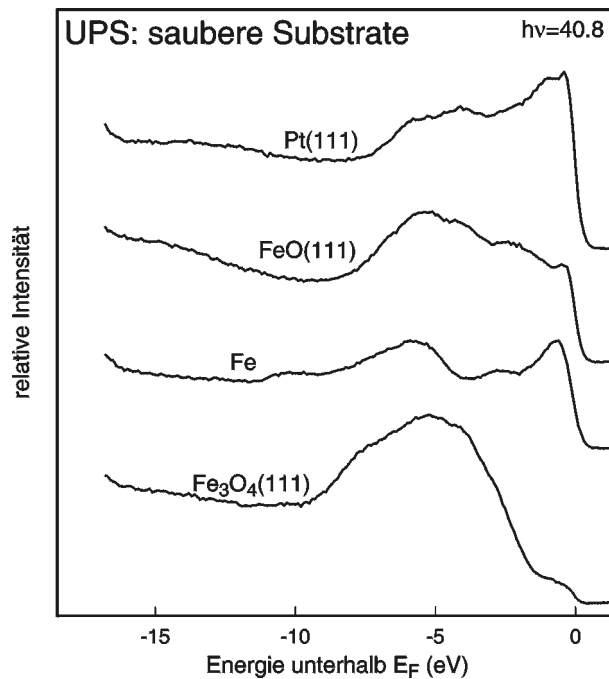


Abbildung 5.18: UP Spektren (HeII) von den Substraten: Pt(111), FeO(111), Fe, und Fe₃O₄(111).

men. Das Eisenspektrum zeigt eine zusätzlich zu den aus der Literatur bekannten Signalen^{97,98} des Eisens eine Intensität bei 5.5 eV. Diese kann Sauerstoff zugeschrieben werden, d. h., daß sich während des Aufdampfens von metallischem Eisen bereits partiell Oxide und/oder Hydroxide bilden. Das Spektrum des FeO(111)-Films läßt sich schwer mit dem FeO-Spektrum der Literatur⁹⁹ vergleichen, da der sehr dünne FeO-Film noch Platinzustände zeigt. Für den kaliumpromotierten Film ist noch keine Referenz vorhanden, da das UP-Spektrum im Rahmen dieser Arbeit erstmals aufgenommen wurde.

5.2.3 Röntgenabsorption an der Nahkante (NEXAFS)

In Abbildung 5.19 und 5.20 sind die NEXAFS-Spektren der unpromotierten Substrate dargestellt. Abbildung 5.19 zeigt die Absorption an der Sauerstoff K Kante, während die Abbildung 5.20 die Absorption an den Eisen L₂ und L₃ Kanten zeigt. Die Absorptionsspektren an der Sauerstoffkante des Fe₃O₄(111)- und α-Fe₂O₃(0001) -Films sind in guter Übereinstimmung mit den Festkörperspektren der Literatur.¹⁰⁰ Das Spektrum des dünnen FeO(111)-Films ist mit dem FeO Festkörperspektrum nur schwer zu vergleichen. Alle Spektren in Abbildung 5.19

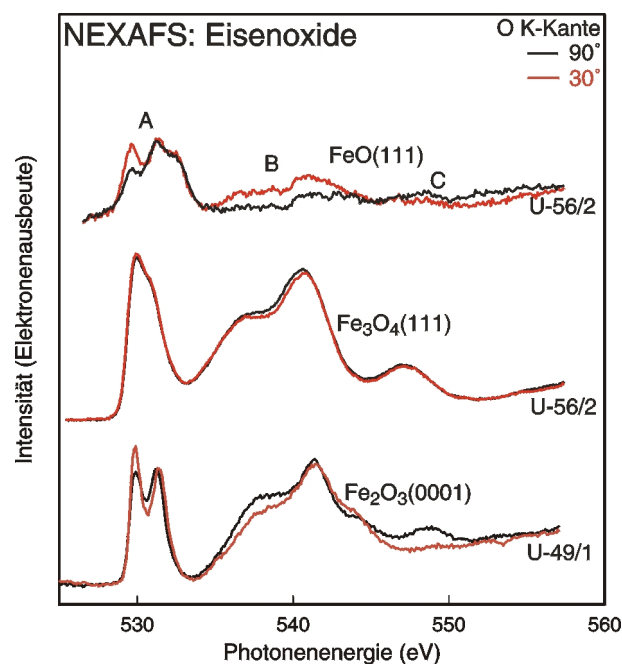


Abbildung 5.19: NEXAFS-Spektren (O K-Kante) von den Substraten: FeO(111), $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ und $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$.

zeigen im wesentlichen 3 Gruppen von Signalen (A, B und C). Die Peakpositionen sind in Tabelle 5.3 angegeben.

Die Signalgruppe A wird Übergängen zugeordnet, bei denen O 1s Elektronen in antibindende O 2p Zustände, die mit Fe 3d Zuständen hybridisiert sind, angeregt werden.¹⁰¹ Die Aufspaltung, die in dieser Signalgruppe beobachtet wird, wird dabei einer Aufspaltung der unbesetzten Eiseniveaus im Ligandenfeld der umgebenden Sauerstoffatome (t_{2g} und e_g) zugeschrieben.¹⁰² Die Aufspaltung beträgt 1.5 eV ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$) bzw. 0.8 eV ($\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$) und ist ebenfalls in guter Übereinstimmung mit der Literatur.¹⁰⁰ Daß die Aufspaltung beim $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ nicht so gut aufgelöst ist kann an den verschiedenen Koordinationssphären bzw. unterschiedlich geladenen Zentralionen im $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ liegen.

Die Signalgruppe B wird Übergängen von O 1s Elektronen in Hybridzustände aus O 2p-, Fe 4s- und Fe 4p-Niveaus zugeordnet.^{101,102} Berechnungen mit Hilfe der Vielfachstreuung zeigten, daß die Signalgruppe B aufgrund von Streuung der Photoelektronen mit der ersten Sauerstoffschale, die Signalgruppe C dagegen durch Streuung an der 2. Sauerstoffschale entsteht.¹⁰⁰ Diese Interpretation würde auch die niedrigen Intensitäten des B- und C-Signals im FeO Spektrum erklären. Hier sind die Sauerstoffschalen nicht festkörperähnlich ausgeprägt und ein berechnetes Spektrum für einen Cluster aus 5 Atomen (O in der Mitte umgeben

	A	B	C
FeO(111)	529.6	536.5	548.4
	531.3	538.6	
	532.4	540.9	
Fe ₃ O ₄ (111)	530.0	536.8	547.0
	530.8	540.6	
α -Fe ₂ O ₃ (0001)	529.8	537.6	548.7
	531.3	541.3	
		543.9	547.0

Tabelle 5.3: Photonenergien (eV) im NEXAFS-Spektum (O K-Kante) von Eisenoxiden (vgl. Abbildung 5.19).

von 4 Fe) ist daher im Bereich der Signale B und C ähnlich dem des FeO(111)-Films.¹⁰⁰ Die Aufspaltung in der Signalgruppe A des FeO(111)-Spektrums ist bisher in keinem Einkristallspektrum beobachtet worden. Lediglich in schlechter aufgelösten Spektren von FeO Pulver¹⁰³ bzw. einem dünnen FeO(111) Film sind diese Strukturen erahnbar.⁷⁵ Ebenso wie der FeO(111)-Film zeigt auch der α -Fe₂O₃(0001) -Film bei der Messung eine Abhängigkeit von der Einstrahlrichtung des anregenden Lichts. Diese Winkelabhängigkeit ist ebenfalls in Übereinstimmung mit der Literatur.¹⁰⁴

Die Absorptionsspektren an den Eisen L-Kanten sind in Abbildung 5.20 dargestellt. Die zugehörigen Peakpositionen sind in Tabelle 5.4 angeben.

	L ₃	L ₂
FeO(111)	709.1	722.7
	710.8	724.4
Fe ₃ O ₄ (111)	707.5	720.8
	708.5	722.7
	709.1	724.7
	710.2	
α -Fe ₂ O ₃ (0001)	708.5	722.3
	709.1	724.0
	710.6	
	714.1	

Tabelle 5.4: Photonenergien (eV) im NEXAFS-Spektum (Fe L-Kante) von Eisenoxiden (vgl. Abbildung 5.20).

Die Fe L-Kanten Spektren des Fe₃O₄(111) und des α -Fe₂O₃(0001) sind in guter Übereinstimmung mit experimentellen^{105,106} und theoretischen^{106,107} Befunden

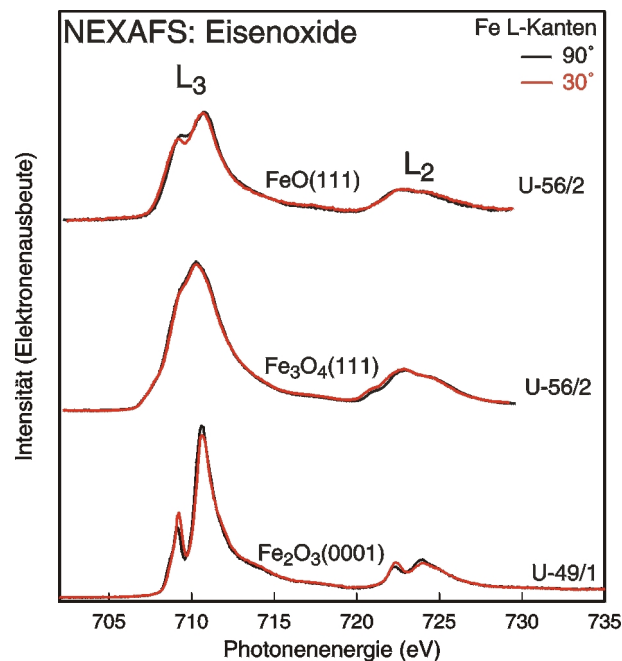


Abbildung 5.20: NEXAFS-Spektren (Fe $L_{2,3}$ -Kante) von den Substraten: FeO(111), Fe₃O₄(111) und α -Fe₂O₃(0001).

der Literatur. Das Spektrum des FeO(111) ist aufgrund höherer Auflösung bei den hier gezeigten Experimenten schwer mit experimentellen oder theoretischen Spektren der Literatur zu vergleichen.¹⁰⁶ Abweichungen sollten im Zusammenhang mit der speziellen Struktur des nur sehr dünnen FeO(111)-Films stehen. Die Spektren zeigen sowohl an der L_2 wie auch an der L_3 Kante eine Aufspaltung der Signale. Die Ursache für diese Aufspaltung und das Intensitätsverhältnis zwischen diesen Signalen liegt in der Ligandenfeldaufspaltung der d-Elektronen des Eisenkations im umgebenden Sauerstoffligandenfeld und in elektronischen Wechselwirkungen.¹⁰⁶ Ähnlich wie an den Sauerstoffkanten ist hier das Spektrum des Fe₃O₄(111) nicht so deutlich strukturiert.

