

6 Messungen

6.1 Ergebnisse der photoelektronenspektroskopischen Untersuchungen

Eine grundlegende Fragestellung bei der Interpretation von Photoelektronenspektren ist die Zuordnung der beobachteten Banden.

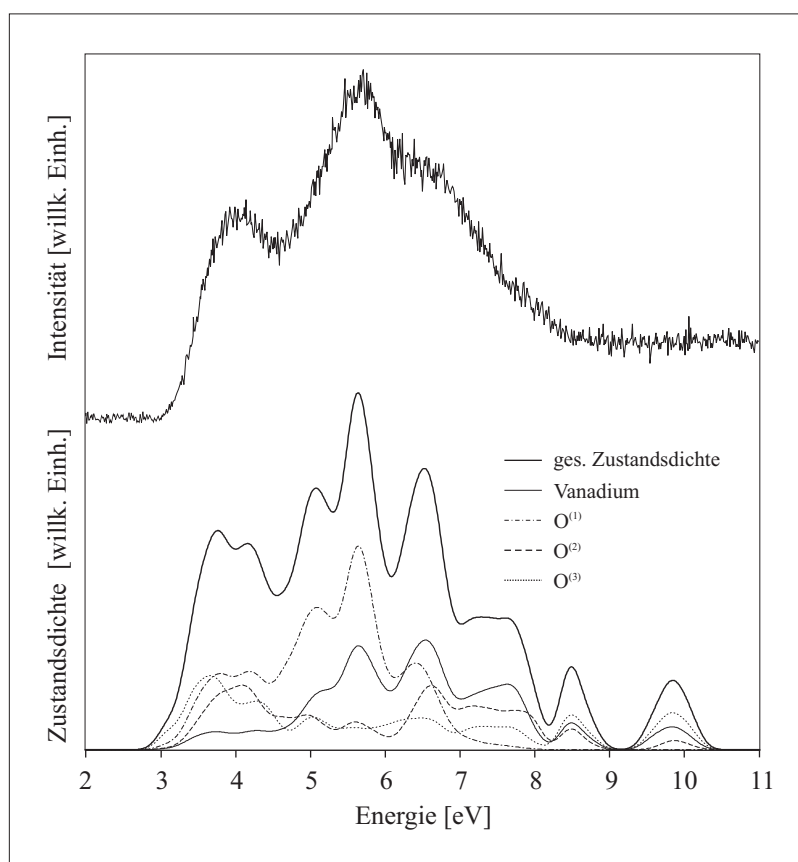


Abbildung 33: Vergleich der berechneten Zustandsdichten für einen $V_{16}O_{49}H_{18}$ -Cluster mit einem V_2O_5 (001)-Photoelektronenspektrum ($h\nu=40.8$ eV, Normalemission, $T=300$ K). Die Energieskala der Berechnung wurde der Messung entsprechend verschoben.

Abbildung (33) zeigt das gemessene Photoelektronenspektrum einer frisch gespaltenen V_2O_5 (001)-Oberfläche sowie die berechneten Zustandsdichten eines $V_{16}O_{49}H_{18}$ -Clusters

[48]. Die theoretischen Zustandsdichten zwischen 8 und 10.5 eV sind auf die terminierten Wasserstoffatome zurückzuführen, die dazu dienen, die am Rande des Clusters befindlichen Sauerstoffatome elektronisch abzusättigen. Die unterschiedlich koordinierten Oberflächensauerstoffatome (Abbildung (9)) - terminal gebundene Vanadylsauerstoffatome O(1) sowie zweifach koordinierte und dreifach koordinierte, brückegebundene Sauerstoffatome O(2) beziehungsweise O(3) - liefern unterschiedliche Beiträge zur Sauerstoff-2p-Valenzzustandsdichte der V_2O_5 (001)-Oberfläche. Allerdings ist die Behauptung, das Valenzband des V_2O_5 bestehe nur aus Sauerstoff-2p-Banden, so nicht korrekt. Da die Bindung im V_2O_5 nicht ideal-ionisch ist, sondern auch kovalente Anteile hat, ist der Beitrag der Vanadiumzustände, wie aus Abbildung (33) ersichtlich, nicht zu vernachlässigen. Bei der Beschreibung von Photoelektronenspektren wird das Valenzband im folgenden häufig als Sauerstoff-2p-Bande bezeichnet, ohne die Beiträge der Vanadiumzustände explizit zu erwähnen. Das Profil des gemessenen Spektrums stimmt weitgehend mit der berechneten Gesamtzustandsdichte überein und ein unmittelbarer Vergleich mit den einzelnen berechneten Zustandsdichten ermöglicht die Zuordnung der unterschiedlichen Sauerstoffspezies. Aus den Veränderungen eines Photoelektronenspektrums bei Modifikationen der Oberfläche sind somit Informationen über die bei katalytisch aktivierten Oberflächenreaktionen beteiligten Sauerstoffatome zu gewinnen. Dieses gilt jedoch nur näherungsweise. Beispielsweise geht das Entfernen eines Oberflächensauerstoffatoms und eine damit verbundene Erzeugung von Fehlstellen mit einer Veränderung des gitterperiodischen Potentials einher. Die Atome versuchen, eine energetisch günstigere Position einzunehmen, und daraus resultiert eine Verzerrung der Struktur. Das Entfernen eines Oberflächensauerstoffatoms führt demzufolge nicht nur zum Verschwinden der dazugehörigen Bande. Vielmehr werden sich auch die elektronischen Zustände der benachbarten Atome und somit die Spektren verändern. Die markante Bande bei etwa 5.5 eV läßt sich hauptsächlich einer Emission aus den termi-

nal gebundenen Sauerstoffatomen O(1) zuordnen. Eine Mischung aus den Zuständen der Vanadiumatome und der brückengebundenen Sauerstoffatome O(2) und O(3) resultiert in einer Bande bei etwa 7 eV, während die Bande bei etwa 4 eV zu gleichen Anteilen der Emission aller drei Sauerstoffspezies zugeordnet werden kann.

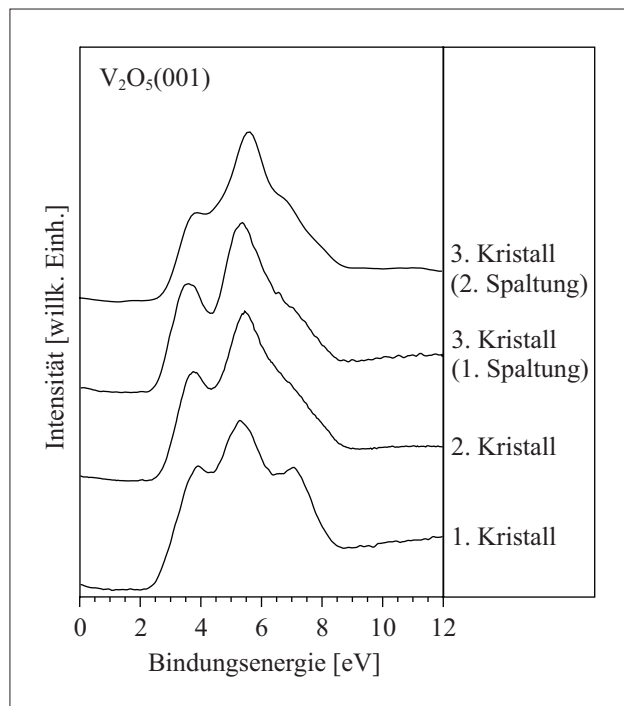


Abbildung 34: Photoelektronenspektren unterschiedlicher V_2O_5 -Kristalle, aufgenommen unmittelbar nach der Spaltung im Ultrahochvakuum [29] ($h\nu=40.8$ eV, Normal-emission, $T=300$ K)

Abbildung (34) zeigt die Photoelektronenspektren unterschiedlicher, im Ultrahochvakuum gespaltener V_2O_5 -Kristalle [29]. Differenzen sind hauptsächlich bei 7 eV erkennbar, wogegen die dominante Bande bei 5.5 eV kaum Veränderungen zeigt. Die brückengebundenen, zweifach und dreifach koordinierten Sauerstoffatome O(2) und O(3) haben demzufolge einen maßgeblicheren Anteil an Oberflächenfehlstellen als die terminal gebundenen, einfach koordinierten Vanadylsauerstoffatome O(1), die stärker an die Oberfläche gebunden sind [6, 49, 50, 51, 52].

6.1.1 Austrittsarbeit

Einen weiteren Anhaltspunkt für die Anwesenheit von Oberflächenfehlstellen liefert die Bestimmung der Austrittsarbeit, denn Oberflächenfehlstellen haben lokal unterschiedliche Austrittsarbeiten zur Folge. Die Gesamtenergie eines Photoelektrons setzt sich zusammen aus einem kinetischen und einem potentiellen Anteil. Nach Abzug der Photonenenergie von dieser Gesamtenergie erhält man, auch ohne Informationen über die Austrittsarbeit der Probe, die entsprechende Bindungsenergie. Diejenigen Elektronen, die den sogenannten niederenergetischen „cutoff“ bilden, verfügen gerade über die benötigte Energie, um die Austrittsarbeit der Probe zu überwinden. Somit hat ihre kinetische Energie direkt nach dem Austritt aus der Probe den Wert Null und ihre Gesamtenergie steckt in der potentiellen Energie, die der Austrittsarbeit der Probenoberfläche entspricht. Bei einer homogenen Oberfläche bildet die „cutoff“-Flanke eine senkrechte Linie, die einzig bedingt durch eine begrenzte instrumentelle Auflösung oder thermische Effekte eine Verbreiterung aufweisen kann.

6.1.1.1 Experimentelle Bestimmung der Austrittsarbeit

Langsame Elektronen in der Nähe des niederenergetischen „cutoffs“ reagieren empfindlich auf elektrische und magnetische Felder in der Meßkammer, so daß eine Beschleunigungsspannung von -5 eV an die Probe gelegt wird, um ein Photoelektronenspektrum mit einer Anregungsenergie von 21.22 eV respektive HeI-Strahlung, aufzuzeichnen. Da V_2O_5 keine Intensität in der Nähe der Fermikante hat, wird zusätzlich ein Referenzspektrum des metallischen Probenhalters aufgenommen, um die Fermikante, den sogenannten hochenergetischen „cutoff“, zu bestimmen. Zieht man die Breite des Spektrums, die sich aus der Differenz des hochenergetischen und des niederenergetischen „cutoffs“ ergibt,

von der Photonenenergie 21.22 eV ab, so erhält man die Austrittsarbeit. Abbildung (35) zeigt den niederenergetischen „cutoff“ einer im Ultrahochvakuum gespaltenen V_2O_5 (001)-Oberfläche sowie die erste Ableitung dieses Spektrums.

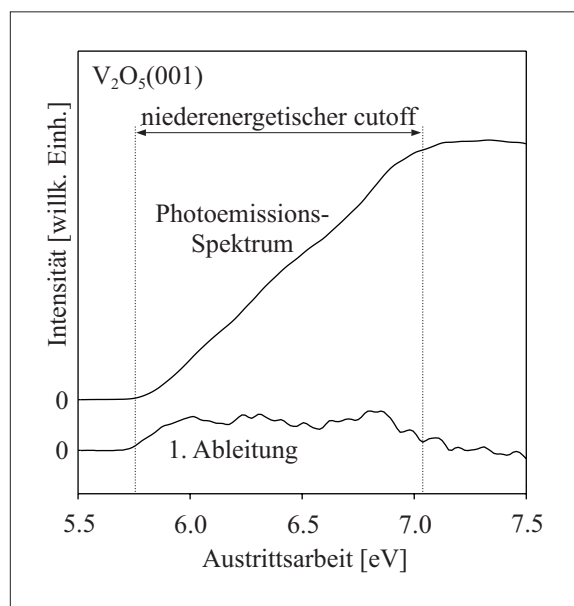


Abbildung 35: Niederenergetischer „cutoff“ einer im UHV gespaltenen V_2O_5 (001)-Oberfläche sowie die erste Ableitung dieses Spektrums ($h\nu=21.22$ eV, Normalemission, $T=298$ K).

Der relativ breite „cutoff“-Bereich ergibt einen breiten Bereich lokal unterschiedlicher Austrittsarbeiten auf der Oberfläche, die von 5.8 bis 7.1 eV variieren. Die ermittelten Werte sind in guter Übereinstimmung mit dem von Zhang et al. [53] bestimmten Wert von ungefähr 6.5 eV. Allerdings ist die Austrittsarbeit der V_2O_5 -Oberfläche größer als die einiger anderer 3d-Übergangsmetalloxide [54]. Lokal unterschiedliche Austrittsarbeiten deuten auf Inhomogenitäten der Oberfläche hin, die schon an Hand von STM-Ergebnissen beobachtet wurden [55]. Die erste Ableitung zeigt drei sehr schwach ausgeprägte Banden bei 6.0, 6.3 und 6.8 eV. Diese kann man als Anzeichen für drei unterschiedliche Arten von Oberflächenfehlstrukturen deuten.

6.1.2 Wasserstoffadsorption

Ein wichtiger Reaktionsschritt bei der Oxidation von Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von V_2O_5 ist die Wasserstoffabstraktion. Daher ist es naheliegend, den vereinfachten Fall der Wasserstoffadsorption und die damit einhergehenden Adsorbat-Substrat-Wechselwirkungen näher zu untersuchen. In Abbildung (36) sind Photoelektronenspektren der V_2O_5 (001)-Oberfläche gezeigt, die unterschiedlichen Mengen molekularen respektive atomaren Wasserstoffs ausgesetzt wurden.

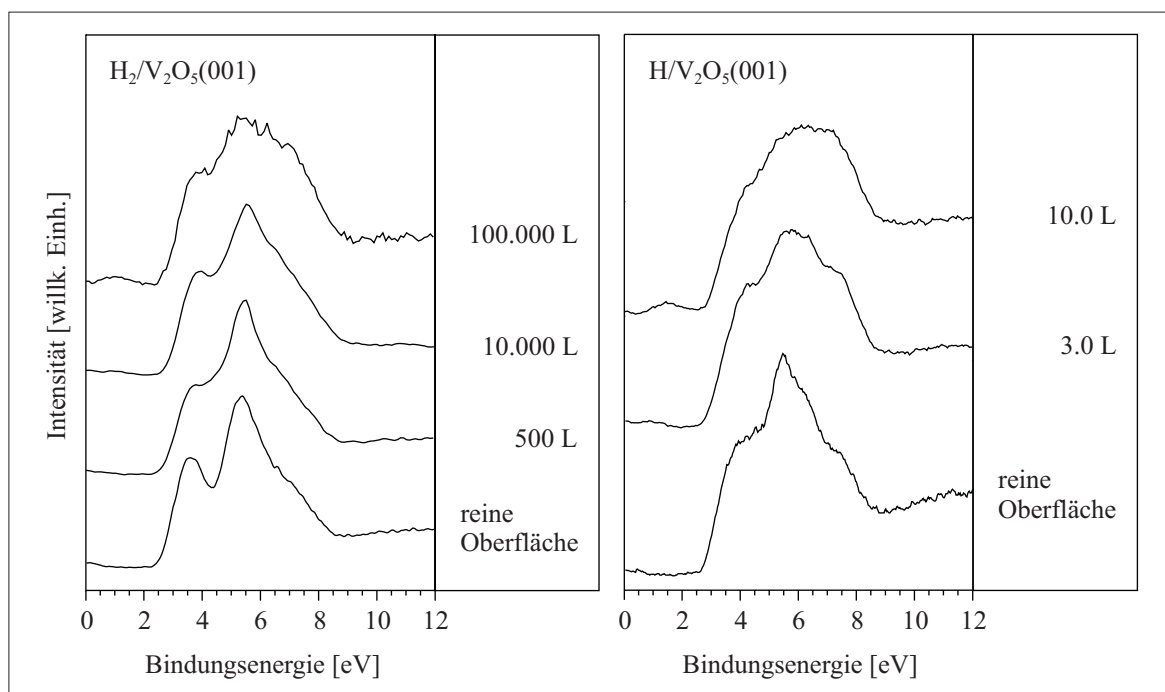


Abbildung 36: Photoelektronenspektren der V_2O_5 (001)-Oberfläche für verschiedene Mengen molekularen [29] bzw. atomaren Wasserstoffs ($h\nu=40.8$ eV, Normalemission, $T=298$ K).

Nach einer Dosierung von 500 L molekularen Wasserstoffs ist die Bande bei 3.5 eV nur noch andeutungsweise erkennbar, und in der Bandlücke treten keine zusätzlichen Strukturen auf. Nach der Dosierung von 10.000 L ist eine schwache Struktur im Bereich der Bandlücke zu beobachten, die nach Adsorption von 100.000 L noch ausgeprägter erscheint.

Zugleich bildet sich eine zusätzliche Bande bei einer Bindungsenergie von etwa 7 eV aus. Die Modifikation der Sauerstoff-2p-Valenzbandstruktur sowie die erhöhte Zustandsdichte in der Bandlücke, zurückzuführen auf die Anwesenheit von Vanadium 3d-Elektronen, deuten auf eine Reduktion der Vanadiumkationen und eine damit verbundene partielle Reduktion der V_2O_5 -Oberfläche hin. Die Spektren zeigen erst bei relativ hohen Mengen eine signifikante Veränderung. Die Wechselwirkungen mit molekularem Wasserstoff oder die wasserstoffinduzierten Effekte sind also verhältnismäßig schwach. Auf Grund der relativ hohen Dissoziationsenergie von $432 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [56] für molekularen Wasserstoff, ist eine thermische Spaltung des Moleküls unter den gegebenen Temperaturbedingungen nicht zu erwarten, und für die Modifikationen zeigt sich möglicherweise der geringe Anteil an atomarem Wasserstoff im Gas verantwortlich, der beispielsweise von einer Zersetzung am Ionisationsmanometer herrührt. Ein spezieller Wasserstoffdoser, konstruiert nach einem Konzept von U. Bischler und E. Bertel [57], ermöglicht es, gezielt atomaren Wasserstoff zu erzeugen. Molekularer Wasserstoff gelangt durch ein mittels Elektronenbeschuss auf etwa

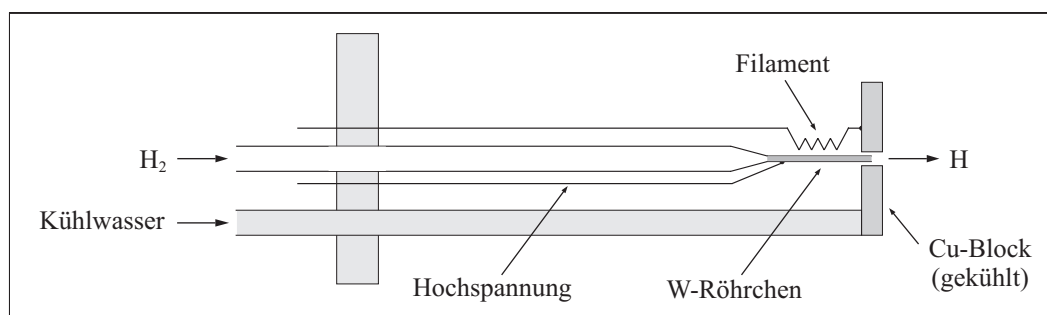


Abbildung 37: Darstellung des Wasserstoffdosers [58].

1800 bis 2000 K geheiztes 0.6 mm dünnes Wolframröhrchen. Da die Länge dieses Wolframröhrchens bedeutend größer ist als sein innerer Durchmesser, kollidiert die Mehrzahl der Wasserstoffmoleküle mit der Röhrchenwand. Zwischen der glühenden Wand und dem Wasserstoffgas stellt sich ein thermodynamisches Gleichgewicht ein und für die Reaktion

$0.5 H_2 \rightleftharpoons H$ dissoziiert der Großteil der Wasserstoffmoleküle gemäß der Gleichgewichtskonstanten $K(t) = p_H/\sqrt{p_{H_2}}$. Auf diese Weise wird ein Fluß von 10^{14} bis 10^{15} Teilchen atomaren Wasserstoffs pro Sekunde bei einem Hintergrunddruck von etwa 10^{-8} mbar erreicht. Hohe Mengen atomaren Wasserstoffs ab Größenordnungen um etwa 1000 L (1 L = 1 Langmuir = 1 sek· 10^{-6} Torr) benötigen jedoch Expositionszeiten von mehreren Minuten. Bereits eine Dosierung von 3 L atomaren Wasserstoffs führt zu einer derart ausgeprägten Veränderung des Spektrums, wie sie erst nach der Dosierung von 100.000 L molekularen Wasserstoffs erkennbar ist (Abbildung (36)). Nach Dosierung von 10 L atomaren Wasserstoffs ist die Struktur des Sauerstoff-2p-Bandes kaum noch zu erkennen. Zusammengefaßt betrifft eine Veränderung jedoch hauptsächlich die seitlichen Banden bei 3.5 und 7 eV und nicht so sehr die dominante Bande bei 5.5 eV. Basierend auf der obigen Interpretation liegt die Vermutung nahe, daß Wasserstoff die brückengebundenen Sauerstoffatome O(2) und O(3) stärker beeinflusst als die terminalen Sauerstoffatome O(1), da diese stärker an die Oberfläche gebunden sind als die brückengebundenen Sauerstoffatome. V_2O_5 besitzt eine ausgeprägte Neigung zur Ausbildung von Sauerstoffvakanz und zählt zu den am leichtesten reduzierbaren Übergangsmetalloxiden [59]. Es ist daher anzunehmen, daß der atomare Wasserstoff die Oberfläche reduziert und Sauerstoffleerstellen entstehen. Um jedoch die Ladungsneutralität zu erhalten, bleibt negative Ladung der Sauerstoffionen zurück, und an der Oberfläche entsteht eine erhöhte Elektronenkonzentration. Dadurch werden die fünffach positiv geladenen Vanadiumkationen der stöchiometrisch intakten V_2O_5 -Oberfläche reduziert. Es entstehen niederwertigere Vanadiumkationen, und die ursprünglich leeren Vanadium-3d-Niveaus werden teilweise besetzt. Dieses erklärt zudem die Zustandsdichte im Bereich der Bandlücke. Einen Nachweis über den Verbleib oder eine Lokalisierung der möglicherweise an der Oberfläche gebildeten Hydroxylgruppen erbringen die schwingungsspektroskopischen Messungen in Kapitel (6.2.1.1).

Abbildung (38) zeigt in gleicher Weise die Photoelektronenspektren einer V_2O_5 -Oberfläche mit unterschiedlichen Mengen atomaren Wasserstoffs. Allerdings wurden in Gegensatz zu Abbildung (36) erheblich höhere Mengen gewählt.

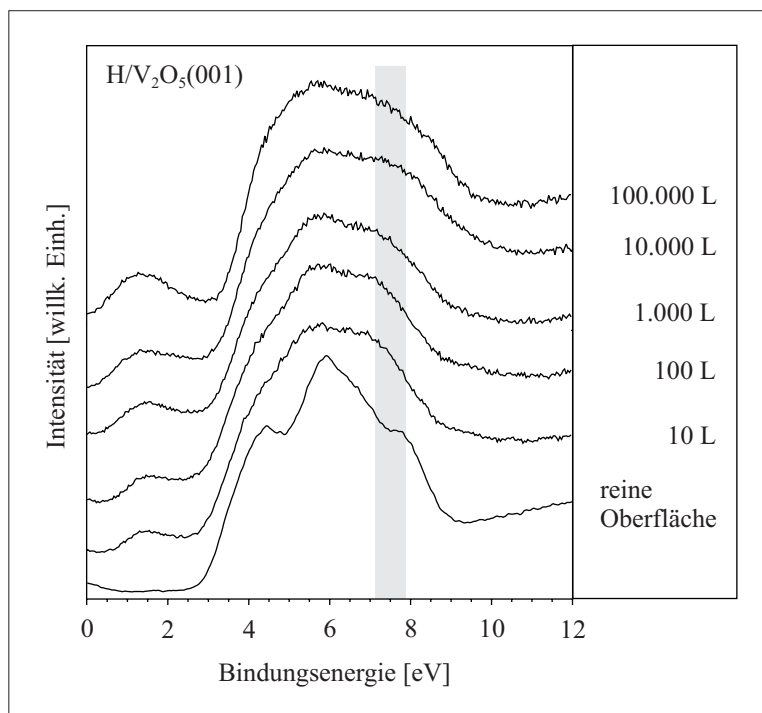


Abbildung 38: Photoelektronenspektren des Systems H/V₂O₅ (001) für unterschiedliche Mengen atomaren Wasserstoffs ($h\nu=40.8$ eV, Normalemission, T=300 K)

Mit steigender Wasserstoffdosierung (ab 10 L) geht keine ausgeprägte Veränderung der Sauerstoff-2p-Banden einher. Ab einer Dosis von 1.000 L entsteht lediglich angedeutet eine schwache Struktur bei etwa 7.7 eV. Bedeutend signifikanter ist die Veränderung der Struktur in der Bandlücke. Mit zunehmender Dosis steigt die Intensität dieser Bande, verursacht durch Emission aus 3d-Niveaus des Vanadiums, an. Zusätzlich erscheint nach Adsorption von 100.000 L bei 3 eV ein deutlicher Intensitätseinbruch zwischen dieser Vanadium-3d-Bande und dem Valenzband. Bei Dosierungen bis 10.000 L bildet dieser Übergang lediglich ein Plateau aus, und es sind noch Zustandsdichten vorhanden. In

Abbildung (39) sind neben V_2O_5 -Spektren mit hohen Dosierungen atomaren Wasserstoffs die Photoelektronenspektren eines dünnen $VO_2(110)/TiO_2(110)$ -Films sowie eines dünnen $V_2O_3(0001)/Au(111)$ -Films [60] dargestellt.

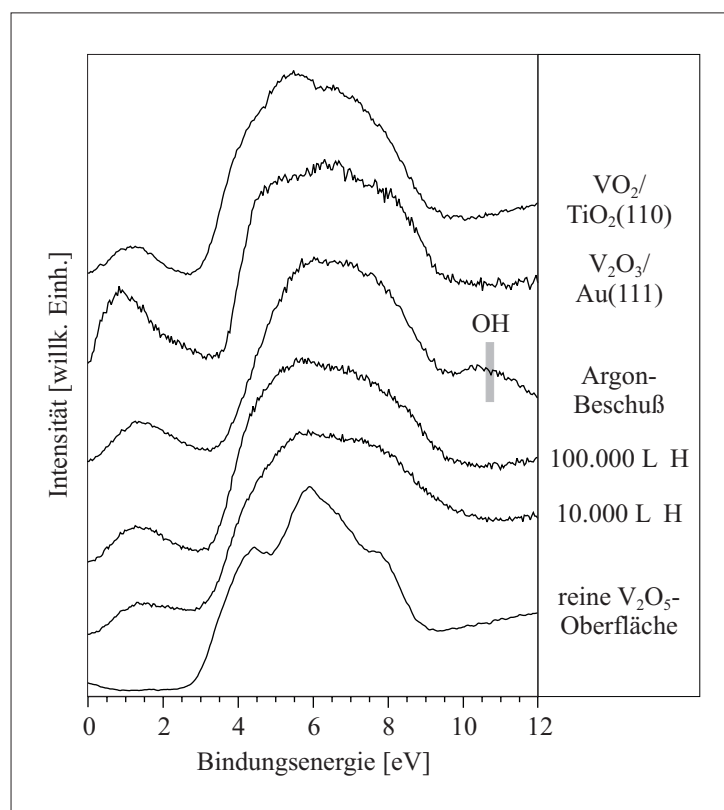


Abbildung 39: Photoelektronenspektren des Systems $H/V_2O_5(001)$ für unterschiedliche Dosierungen, nach Argonbeschuß [29] sowie eines $VO_2(110)/TiO_2(110)$ und eines $V_2O_3(0001)/Au(111)$ -Films [60] ($h\nu=40.8$ eV, Normalemission, $T=300$ K)

Die Intensität der Vanadium-3d-Bande ist bei einem $V_2O_3(0001)/Au(111)$ -Film doppelt so stark ausgeprägt wie bei einem $VO_2(110)/TiO_2(110)$ -Film. Dieses erklärt sich aus der Tatsache, daß die d-Orbitale des Vanadiums im V_2O_3 mit zwei Elektronen besetzt sind, während sie im VO_2 nur ein Elektron besitzen. Vergleicht man nun die beiden Spektren dünner Filme mit dem Spektrum einer nach Adsorption von 100.000 L atomaren Wasserstoffs belegten V_2O_5 -Oberfläche, so sind strukturelle Gemeinsamkeiten erkennbar. Zum

einen der deutliche Intensitätseinbruch zwischen der Sauerstoff-2p- und der Vanadium-3d-Bande und zum anderen die Form der Sauerstoff-2p-Banden. Ein wichtiges Detail während des Züchtungshergangs dünner VO_2 - beziehungsweise V_2O_3 -Filme ist die folgende Beobachtung. Je besser die Qualität des Beugungsbilds eines Films ist, desto deutlicher ist auch die Trennung der Vanadium-3d- und der Sauerstoff-2p-Banden ausgeprägt [61]. Diese Beobachtung ist folglich als Indiz für die Ordnung der Oberfläche nutzbar. Vergleichbare Ergebnisse liefert auch eine V_2O_5 -Oberfläche, die dem Beschuß durch Edelgasionen ausgesetzt wird [29, 53]. Durch Ionenbeschuß können Defekte an Festkörperoberflächen erzeugt werden, und offensichtlich reagiert auch die V_2O_5 -Oberfläche empfindlich auf derartigen Beschuß. Die Sauerstoff-2p-Valenzband-Struktur dieser Oberfläche erscheint weit weniger strukturiert als diejenige der defektfreien Oberfläche, und im Bereich der Bandlücke bildet sich eine Bande aus. Das Photoelektronenspektrum der defektierten Oberfläche [29] läßt ebenfalls Ähnlichkeit mit den entsprechenden Spektren der reduzierten Vanadiumoxid-Spezies VO_2 und V_2O_3 erkennen (vgl. Abbildung (39)). Röntgenphotoelektronenspektroskopische Daten zeigen, daß sich nach einem Beschuß durch Argonionen vorwiegend vierwertige Vanadiumkationen an der Oberfläche befinden [53]. Allerdings erlauben die Daten keine eindeutige Aussage, ob beispielsweise die Vanadiumoxid-Spezies VO_2 oder V_6O_{13} (vier V^{4+} -Kationen und zwei V^{5+} -Kationen) ausgebildet wird. Überdies ist im Bereich um etwa 11 eV eine deutlich ausgeprägte Bande zu beobachten. Der Vergleich mit einem NiO/Ni - und einem $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$ -Film zeigt, daß Hydroxylgruppen bei etwa 7 und 11 eV zu erwarten sind [62]. Demnach sind Defekte, die durch Ionenbeschuß generiert werden, in der Lage Hydroxylgruppen auszubilden. Defekte, die durch atomaren Wasserstoff erzeugt werden, vermögen dieses hingegen nicht.

6.1.2.1 Wasserstoffadsorption auf anderen Vanadiumoxiden

Im Gegensatz zu einer reduzierten V_2O_5 -Oberfläche ist nach der Dosierung des Wasserstoffs sowohl auf der im Ultrahochvakuum gespaltenen VO_2 -Oberfläche eines Einkristalls [35] als auch auf einem VO_2/TiO_2 -Film die Bildung von Hydroxylgruppen zu beobachten.

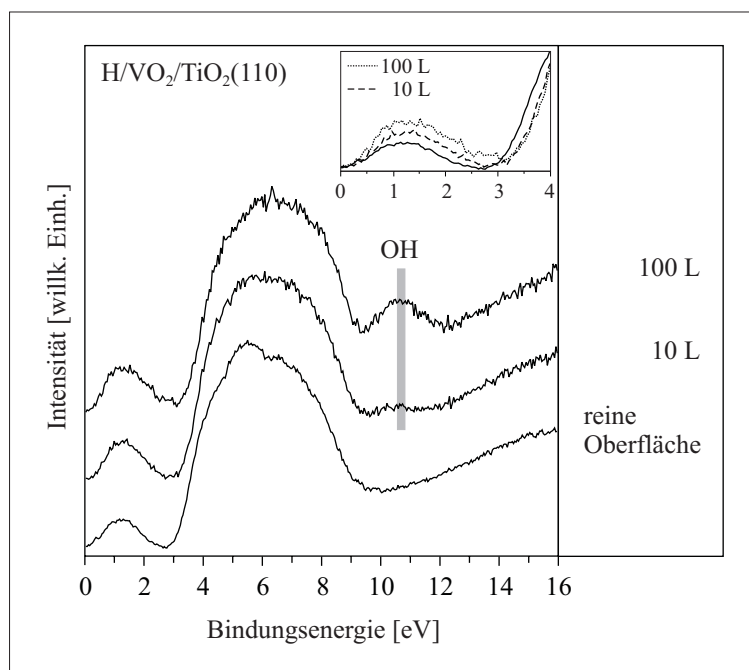


Abbildung 40: Photoelektronenspektren eines $VO_2(110)/TiO_2(110)$ -Films für unterschiedliche Dosierungen atomaren Wasserstoffs, sowie eine vergrößerte Darstellung der Vanadium-3d-Bande ($h\nu=40.8$ eV, Normalemission, $T=300$ K).

Auf einer VO_2 -Einkristalloberfläche bildet die Hydroxylgruppe eine Bande bei etwa 10 eV aus. Gleichzeitig ist ein Rückgang der Intensität der Sauerstoff-2p-Banden sowie ein geringer Anstieg der Intensität der Vanadium-3d-Bande im Vergleich zur reinen VO_2 -Oberfläche zu beobachten. Diese Ergebnisse lassen sich als chemische Reduktion der Oberfläche durch atomaren Wasserstoff deuten [35]. Ein vergleichbares Resultat liefert auch

die Dosierung atomaren Wasserstoffs auf einen VO_2 (110)/ TiO_2 (110)-Film, dargestellt in Abbildung (40). Besonders deutlich ausgeprägt ist die mit zunehmender Wasserstoffdosis ansteigende Bande bei etwa 10.5 eV und die Formänderung der Sauerstoff-2p-Banden sowie der Anstieg der Intensität der Vanadium-3d-Bande. Eine derartige Bande im Bereich um 10 eV, die auf die Anwesenheit von Hydroxylgruppen schließen läßt, wurde bei keinem der unterschiedlichen Reduktionsstadien der V_2O_5 -Oberfläche beobachtet. Verlustspektren eines V_2O_3 (0001)/Au(111)-Films zeigen ebenfalls deutliche Anzeichen für die Ausbildung von Hydroxylgruppen [60].

Die Wertigkeit der Vanadiumkationen respektive die Anzahl der Elektronen in den d-Orbitalen ist demnach nicht die alleinige Voraussetzung für die Bildung von Hydroxylgruppen. Vielmehr scheint für eine Ausbildung stabiler Hydroxylgruppen auch der Ordnungsgrad der Oberfläche entscheidend zu sein. Durch die Wasserstoffreduktion der V_2O_5 -Oberfläche werden die Vanadiumkationen des V_2O_5 zu niederwertigeren Kationen reduziert. Die Wertigkeit dieser Kationen wird mit denen des VO_2 oder V_2O_3 vergleichbar sein, gleichwohl sind nur auf wohlgeordneten VO_2 - und V_2O_3 -Oberflächen Hydroxylgruppen zu beobachten. Die Reduktion durch Wasserstoff vermag es demnach nicht, auf der reduzierten V_2O_5 -Oberfläche genügend große Bereiche auszubilden, in denen strukturell geordnetes VO_2 oder V_2O_3 vorliegt.

Ein vergleichbares Ergebnis resultiert aus der Oxidation eines dünnen Vanadiumblechs im Ultrahochvakuum [63]. Durch Variation der dosierten Sauerstoffmenge und der Temperatur ist es möglich, ungeordnete Vanadiumoxide unterschiedlicher Oxidationsstufen zu erzeugen. So zeigen röntgenphotoelektronenspektroskopische Messungen zum einen dreiwertiges Vanadium wie im V_2O_3 und fünfwertiges Vanadium wie im V_2O_5 , zum anderen jedoch auch instabile Oxide, deren Oxidationszahl kleiner als drei ist. Vierwertiges Vanadium, wie es im VO_2 vorliegt, konnte jedoch nicht beobachtet werden. Bei keiner der beiden stabilen

Vanadiumoxidspezies, die der Oxidationsstufe des V_2O_3 respektive V_2O_5 entsprechen, ist jedoch nach Dosierung von molekularem Wasserstoff eine Adsorption nachweisbar. Die instabilen Vanadiumoxide zeigten bei etwa 290°C (563 K) eine Desorption der Sauerstoffatome. Sobald die Sauerstoffatome von der Oberfläche desorbiert sind und wieder reines Vanadium vorliegt, ist eine Wasserstoffadsorption möglich. Der Wasserstoff verläßt dann bei etwa 750°C (1023 K) wieder die Oberfläche. Sowohl bei den stabilen Vanadiumoxidspezies V_2O_3 und V_2O_5 als auch bei den instabilen Vanadiumoxidspezies verhindert demnach die entstandene ungeordnete Vanadiumoxidschicht die Adsorption des Wasserstoffs [63].

Allerdings erlauben die verfügbaren Ergebnisse keine eindeutigen Aussagen darüber, welche Wertigkeit die Vanadiumkationen der reduzierten V_2O_5 -Oberfläche zeigen, da zum jetzigen Zeitpunkt keine röntgenphotoelektronenspektroskopischen Messungen an reduzierten V_2O_5 -Oberflächen vorliegen.

6.2 Ergebnisse der schwingungsspektroskopischen Messungen

Zum Nachweis, ob sich nach Adsorption von Wasserstoff Hydroxylgruppen ausbilden, ist die hochaufgelöste Elektronenenergieverlustspektroskopie eine geeignete Methode. Das Schwingungsspektrum adsorbierter Teilchen wird in äußerst empfindlicher Weise von den Bindungsverhältnissen, den Kraftkonstanten der Bindungen, der lokalen Geometrie des Wechselwirkungsplatzes und der Masse der wechselwirkenden Teilchen beeinflusst. Im Chemisorptionszustand werden Elektronen zwischen den adsorbierten Teilchen und dem Festkörper ausgetauscht. Somit ändert sich sowohl der effektive Ladungszustand chemisorbierter Teilchen gegenüber freien Teilchen als auch der Ladungszustand der belegten Oberfläche gegenüber der reinen Oberfläche.

Das V_2O_5 besitzt 39 optische Phononen ($3(N-1)$, $N=14$ ist die Anzahl der Atome in der Elementarzelle), von denen 15 infrarotaktiv, 21 ramanaktiv und drei Moden inaktiv sind

[64]. Abbildung (41) zeigt das Schwingungsspektrum einer im Ultrahochvakuum gespaltenen V_2O_5 (001)-Oberfläche mit einer Auflösung von 2.12 meV (17 cm^{-1}). Sämtliche im folgenden gezeigte Spektren wurden bei 300 K mit einer Primärenergie von 7.46 eV in spekulärer Geometrie ($\alpha_{ein} = \alpha_{aus} = 65^\circ$) aufgenommen.

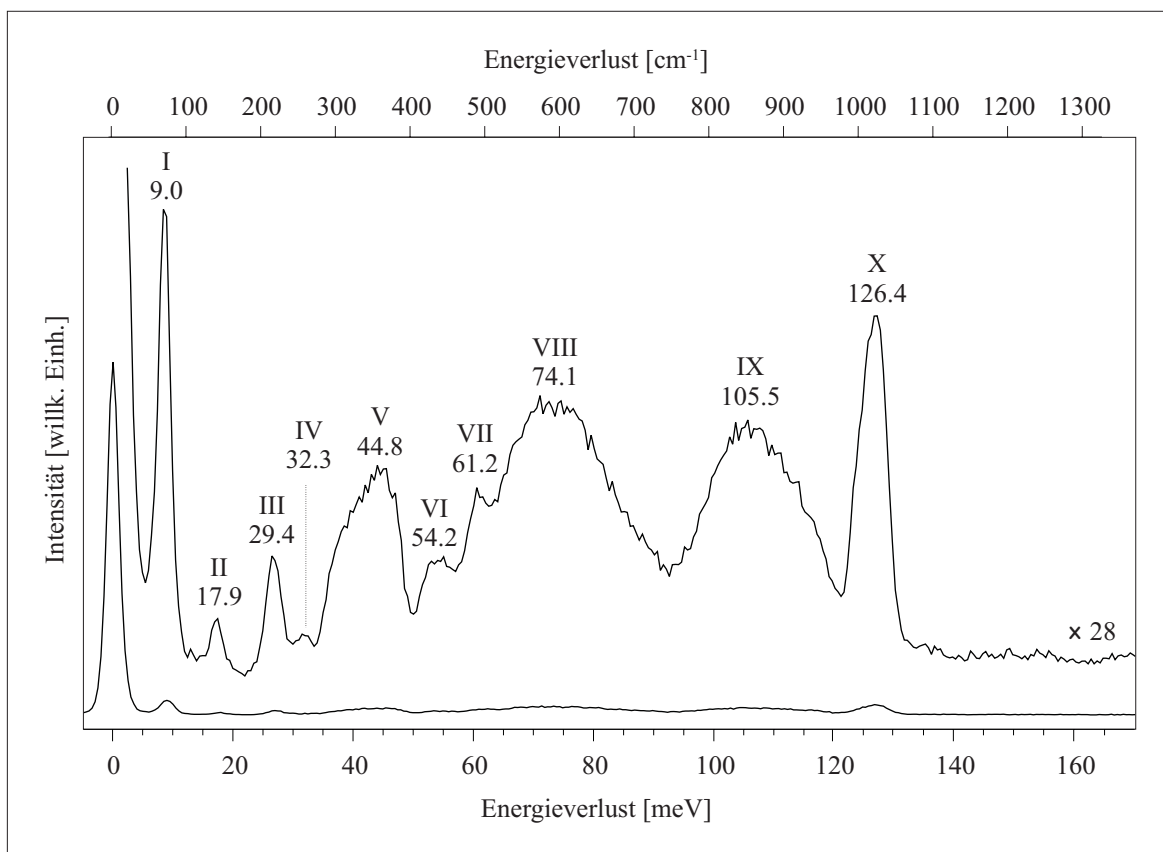


Abbildung 41: Das Phononenspektrum einer im Ultrahochvakuum gespaltenen V_2O_5 (001)-Oberfläche.

Es sind zehn deutlich trennbare Banden erkennbar, von denen die erste Bande bei etwa 9 meV (73 cm^{-1}) nahe der elastischen Bande liegt und bei schlechterer Auflösung in deren Flanke verschwindet. Die Energiewerte der einzelnen Banden sind in Abbildung (41) angegeben.

Um jedem der Verluste eine Normalschwingung zuzuordnen, haben Poelman et al. mit

Hilfe der dielektrischen Theorie für anisotrope Materialien [65] ein theoretisches Verlustspektrum simuliert [66, 67]. Die Verwendung der Ergebnisse eigener Infrarotabsorptions- und ramanspektroskopischer Messungen [64] ermöglicht es ihnen, die einzelnen Verluste zu identifizieren und in drei Gruppen, die unterschiedlich koordinierten Sauerstoffatome betreffend, einzuordnen.

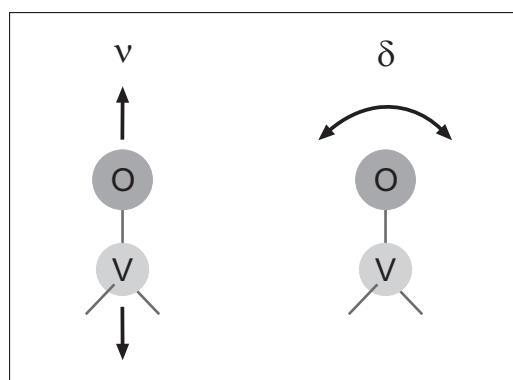


Abbildung 42: Normalschwingungen am Beispiel eines VO-Fragmentes. ν beschreibt eine Streckschwingung und δ eine Deformationsschwingung. Die Pfeile bedeuten die Richtung der Auslenkung der Atomkerne.

Die beiden ersten Verluste *I* und *II* resultieren aus einer Gittertranslation parallel zur *c*-Achse beziehungsweise *a*-Achse. Die Verluste *III*, *V* und *X* sind durch die Vanadylgruppe, mit anderen Worten durch die Doppelbindung zwischen dem Vanadiumatom und dem Sauerstoffatom O(1) bedingt. En detail lassen sich Verlust *X* der Streckschwingung zwischen beiden Atomen parallel zur *c*-Achse und die Verluste *III* und *V* einer Deformationsschwingung parallel zur *b*- respektive *a*-Achse zuordnen (eine Unterscheidung beider Schwingungsformen ist Abbildung (42) zu entnehmen). Die Bindungen zwischen einem Vanadiumatom und den zweifach brückengebundenen Sauerstoffatomen O(2) zeichnen sich verantwortlich für Verlust *VII*, zurückführbar auf eine Deformationsschwingung parallel zur *c*-Achse, sowie Verlust *IX*, hervorgerufen durch eine Streckschwingung parallel zur *a*-Achse. Die Verluste *IV*, *VI* und *VIII* haben ihren Ursprung in den Bindungen zwischen einem Vanadiumatom und den dreifachkoordinierten Sauerstoffatomen O(3). Im einzelnen resultiert Verlust *VIII* aus einer Streckschwingung parallel zur *b*-Achse, Verlust *IV* hingegen ist die Folge einer Deformationsschwingung parallel zur *c*-Achse, und Verlust

VI ergibt sich als Kombination einer Biege- und Streckschwingung parallel zur a -Achse.

6.2.1 Adsorption von Wasserstoff

In Abbildung (43) sind die Verlustspektren einer im Ultrahochvakuum gespaltenen V_2O_5 (001)-Oberfläche gezeigt, die steigenden Mengen molekularen Wasserstoffs ausgesetzt wurde.

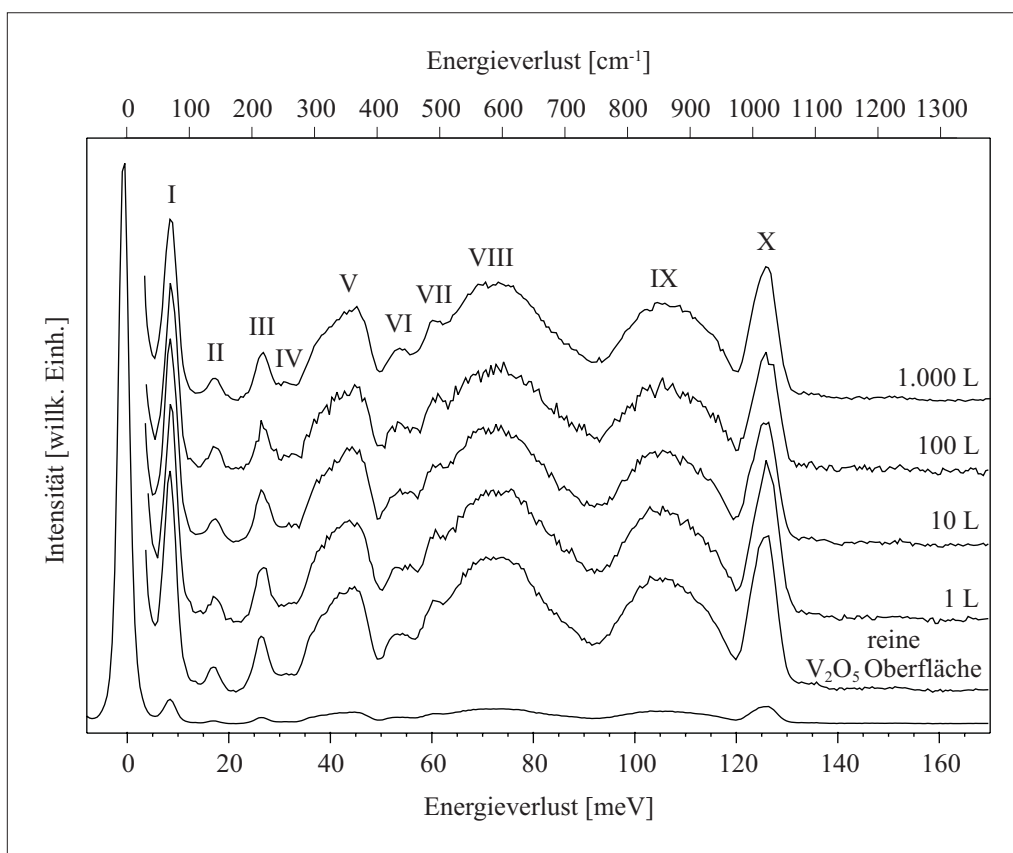


Abbildung 43: Verlustspektren einer im Ultrahochvakuum gespaltenen V_2O_5 (001)-Oberfläche, die steigenden Mengen molekularen Wasserstoffs ausgesetzt wurde.

Mit steigender Belegung sind keine Veränderungen erkennbar, und die im vorigen Abschnitt diskutierten Banden bleiben ausnahmslos unverändert. Da die Schwingungsspektroskopie eine hochempfindliche Meßmethode ist, die schon auf kleinste Einflüsse reagiert, kann

man an Hand der Ergebnisse darauf schließen, daß der molekulare Wasserstoff bei einer Temperatur von 300 K keinerlei Wechselwirkung mit einer V_2O_5 (001)-Oberfläche eingeht. Modifikationen der Verlustspektren zeigen sich erst nach der Belegung mit atomarem Wasserstoff. In Abbildung (44) sind die Verlustspektren einer im Ultrahochvakuum gespaltenen V_2O_5 (001)-Oberfläche gezeigt, die steigenden Mengen atomaren Wasserstoffs ausgesetzt wurde.

Eine Verbreiterung von Strukturen sowie eine Verschlechterung der Auflösung sind Erscheinungen, die häufig mit der Störung der Kristalloberfläche, beispielsweise verursacht durch Fehlstellen, Defekte oder Verunreinigungen, einhergehen. Da der Ursprung der einzelnen Verluste bereits im vorigen Abschnitt erläutert wurde, ist es möglich, an Hand der Veränderungen Aussagen darüber zu treffen, an welcher Stelle der atomare Wasserstoff die V_2O_5 -Oberfläche angreift. Prägnant ist, daß die Verluste V , $VIII$ und X , bedingt durch die Vanadylgruppe beziehungsweise die dreifach koordinierten Sauerstoffatome $O(3)$, mit steigender Wasserstoffadsorption kaum betroffen sind. Die Verluste VII und IX hingegen, hervorgerufen durch die Bindungen zwischen dem Vanadiumatom und den zweifach brückengebundenen Sauerstoffatomen $O(2)$, verschwinden mit steigender Bedeckung. Entstehen auf der V_2O_5 -Oberfläche Defekte, so kommt es in der näheren Umgebung dieser Fehlstellen zu einer Veränderung der elektronischen Struktur, die sich auf die Form der Spektren auswirkt. Diese Auswirkungen zeigen sich insbesondere in den Flanken der Verluste V , $VIII$ und X . Es entstehen neue Verluststrukturen, die sich in einer Verbreiterung dieser Verlustbanden manifestieren. Außerdem verschwinden die Verluste I,II und III , bedingt durch eine Verschlechterung der Auflösung mit steigender Bedeckung, in der Flanke des elastischen Peaks.

Die bereits in Kapitel (6.1.2) diskutierten Ergebnisse - atomarer Wasserstoff wechselwirkt vorrangig mit den zweifach brückengebundenen Sauerstoffatomen $O(2)$ und weniger mit

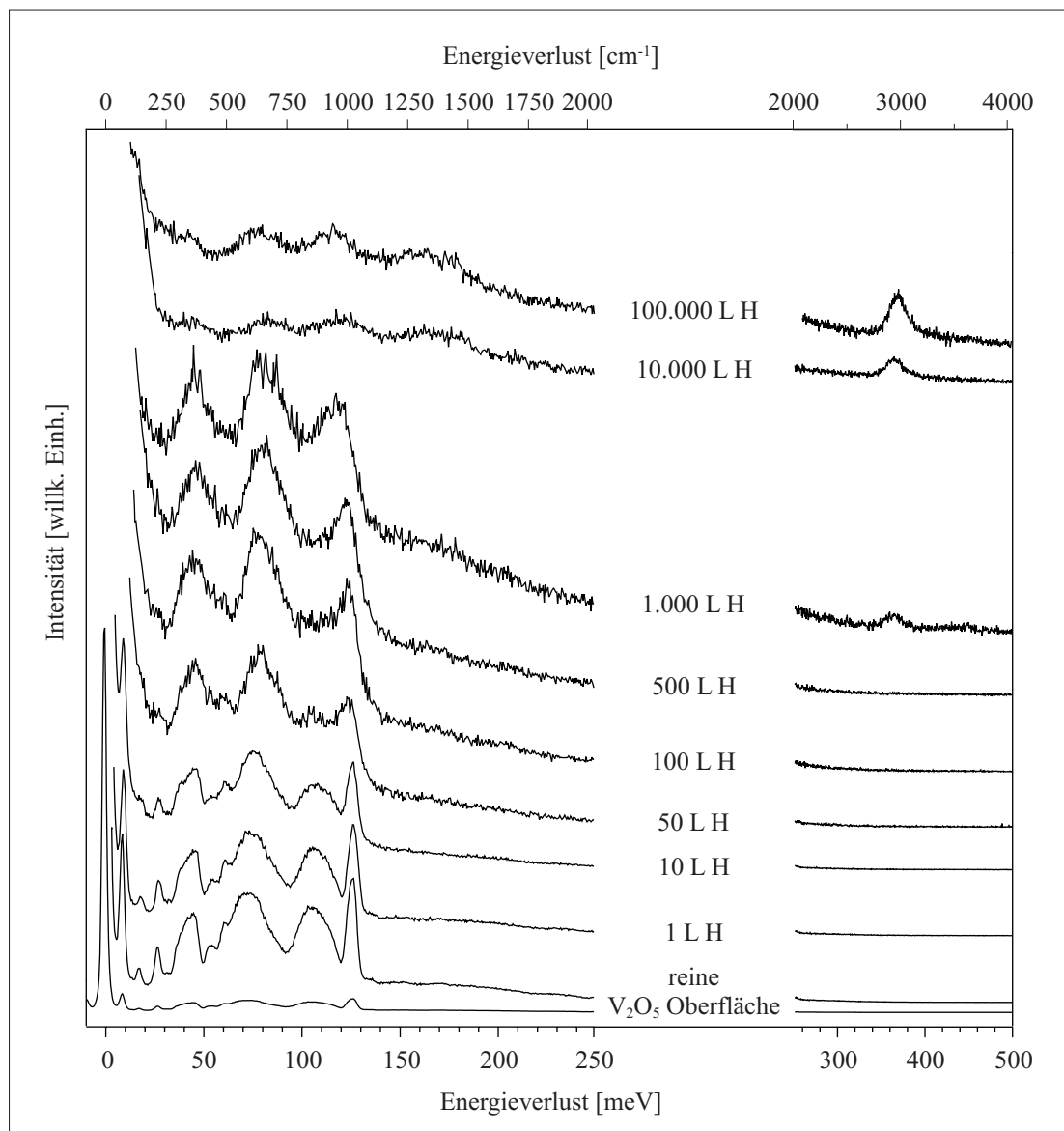


Abbildung 44: Verlustspektren einer im Ultrahochvakuum gespaltenen V_2O_5 (001)-Oberfläche, die steigenden Mengen atomaren Wasserstoffs ausgesetzt wurde.

den doppelt gebundenen Vanadylsauerstoffatomen O(1) - werden durch die vorliegenden schwingungsspektroskopischen Messungen bekräftigt.

Nach der Dosierung von 500 L atomaren Wasserstoffs kommt es im Bereich um etwa 170 meV (1370 cm^{-1}) zur Ausbildung einer zusätzlichen schwachen Bande, deren Intensität

mit Erhöhung der Dosis ansteigt. Nach der Dosierung von 1000 L atomaren Wasserstoffs entsteht bei etwa 365 meV (2944 cm^{-1}) eine weitere Bande, deren Intensität ebenfalls mit ansteigender Dosis zunimmt. Zudem sind die Verluste *V*, *VIII* und *X* nach Dosierung von 10.000 L und 100.000 L atomaren Wasserstoffs nur noch andeutungsweise erkennbar. Ob es sich bei den neu entstandenen Banden möglicherweise um die Schwingungen von Hydroxylgruppen handelt, bedingt durch die Adsorption des Wasserstoffs, wird im folgenden Abschnitt eingehend diskutiert.

6.2.1.1 Bildung von Hydroxylgruppen

Die V_2O_5 (001)-Oberfläche hat, wie aus Abbildung (45) ersichtlich, bezogen auf ihre Vanadiumnachbarn fünf unterschiedlich koordinierte Sauerstoffatome O(a) bis O(e).

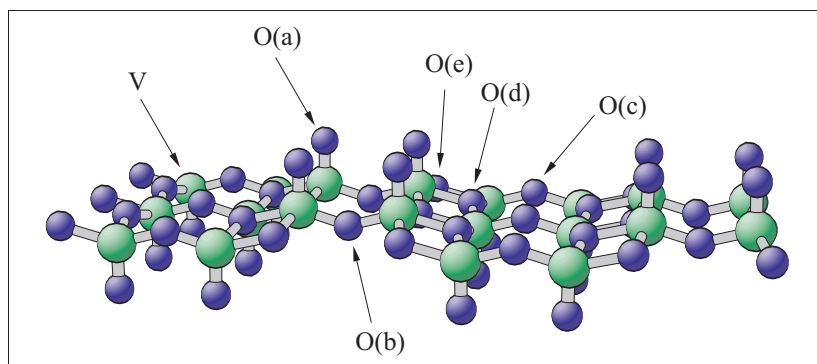


Abbildung 45: Eine V_2O_5 (001)-Lage und die fünf unterschiedlich koordinierten Sauerstoffatome O(a) bis O(e) [9].

Hermann et al. [68] haben berechnet, daß Wasserstoff auf jedem der fünf unterschiedlichen Oberflächensauerstoffatome O(a) bis O(e) adsorbiert und sich Hydroxylgruppen ausbilden. Als Modell der V_2O_5 -Oberfläche fanden zum einen eine isolierte V_2O_5 -Lage und zum anderen ein $\text{V}_{10}\text{O}_{31}\text{H}_{12}$ -Cluster Verwendung. Beide Modelle liefern vergleichbare Ergebnisse. So bilden sich die stärksten Wasserstoff-Sauerstoff-Bindungen auf dem Vanadylsauerstoffatom

O(a) (-2.46 eV für eine isolierte Schicht und -2.58 eV für einen $V_{10}O_{31}H_{12}$ -Cluster) und den zweifach gebundenen Brückensauerstoffatomen O(c) (-2.72 eV bzw. -2.55 eV) aus. Hingegen liegen die Bindungen mit den zweifach gebundenen Brückensauerstoffatomen O(b) und den dreifach-koordinierten Sauerstoffatomen O(d) und O(e) zwischen -1.45 eV und -2.02 eV, sind also weniger stark ausgeprägt.

Ergänzend zu den Sauerstoff-Wasserstoff-Bindungsenergien haben Hermann et al. [68] die Energien der Sauerstoff-Wasserstoff-Streckschwingungen dieser Hydroxylgruppen senkrecht zur V_2O_5 (001)-Oberfläche berechnet. Der größte Energiewert ergab sich für die Schwingungen der auf den Vanadylsauerstoffatomen O(a) gebildeten Hydroxylgruppen. Für das Modell einer isolierten Schicht berechneten sie einen Energiewert von 485 meV (3912 cm^{-1}) und für einen $V_{10}O_{31}H_{12}$ -Cluster 422 meV (3404 cm^{-1}). Die Bewegung dieser Schwingung ist entlang der Vanadium-Sauerstoff-Bindung ausgerichtet, so daß daraus eine Kopplung mit der Sauerstoff-Wasserstoff-Streckschwingung resultiert. Die berechneten Energiewerte sind vergleichbar mit den aus infrarotabsorptionsspektroskopischen Messungen gewonnenen Daten anorganischer Hydroxylverbindungen 456 meV (3678 cm^{-1}) [69] oder der Sauerstoff-Wasserstoff-Streckschwingungen in unterschiedlichen Metallhydroxiden, die sich in Größenordnungen zwischen 440 meV (3549 cm^{-1}) und 460 meV (3710 cm^{-1}) bewegen [69]. In gleicher Weise sind auch die Schwingungsmoden einer freien Hydroxylgruppe mit 446 meV (3597 cm^{-1}) in diesem Größenbereich zu finden [69]. Die am stärksten gebundenen Hydroxylgruppen auf V_2O_5 weisen Schwingungsenergien von 407 meV (3283 cm^{-1}) respektive 418 meV (3371 cm^{-1}) auf. Diese Energiewerte sind ein wenig geringer, da die Sauerstoff-Wasserstoff-Streckschwingung in diesem Fall senkrecht zur Vanadium-Sauerstoff-Bindung ausgerichtet ist. Die Schwingungsenergien der übrigen Hydroxylgruppen sind bedingt durch deren Bindungsenergien geringer, da die Wasserstoffatome stärker durch die Vanadiumnachbarn beeinflusst werden. Die Energiewerte dieser

Schwingungen sind 252 meV (2032 cm^{-1}) beziehungsweise 302 meV (2436 cm^{-1}) für das Sauerstoffatom O(b), 329 meV (2653 cm^{-1}) beziehungsweise 390 meV (3145 cm^{-1}) für das Sauerstoffatom O(d) sowie 251 meV (2024 cm^{-1}) beziehungsweise 341 meV (2750 cm^{-1}) für das Sauerstoffatom O(e).

Zieht man die beobachtbaren Banden der Hydroxyl-Streckschwingungen auf unterschiedlichen Oxiden (alle Angaben beziehen sich auf Messungen bei Raumtemperatur) zum Vergleich heran, so beobachtet man auf einem dünnen NiO(111)- sowie einem dünnen NiO(100)-Film einen Verlust bei 460 meV (3710 cm^{-1}) [62]. Ferner gibt es Vergleichswerte auf Einkristalloberflächen. So liegt die Verlustbande der Hydroxyl-Streckschwingung auf einer TiO_2 (110)-Oberfläche bei 457 meV (3690 cm^{-1}) [70], auf einer $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001)-Oberfläche bei 461 meV (3720 cm^{-1}) [71] und auf einer defektfreien MgO(110)-Oberfläche bei 475 meV (3830 cm^{-1}) [72].

Die Fragestellung, ob sich nach der Adsorption des atomaren Wasserstoffs Hydroxylgruppen gebildet haben, läßt sich nun durch einen Vergleich der Verlustspektren mit den angeführten Literaturdaten ergründen. Nach der Dosierung des Wasserstoffs müßten sich im Energiebereich zwischen 251 meV (2024 cm^{-1}) und 485 meV (3912 cm^{-1}), insbesondere jedoch um etwa 460 meV (3710 cm^{-1}), zusätzliche Energieverlustbanden ausbilden. Im Gegensatz zu der bei 365 meV (2944 cm^{-1}) beobachteten Schwingungsbande befindet sich die bei etwa 170 meV (1370 cm^{-1}) erkennbare Bande nicht im Bereich der oben diskutierten Energiewerte.

Die Intensität der bei 365 meV (2944 cm^{-1}) erkennbaren Schwingungsbande ist nach der Dosierung von 10.000 L und 100.000 L atomaren Wasserstoffs vergleichbar mit den nur noch andeutungsweise erkennbaren Schwingungsmoden des V_2O_5 . Obwohl die V_2O_5 -Oberfläche wie in Kapitel (6.1.2) diskutiert bereits nach der Dosierung weniger Langmuir atomaren Wasserstoffs deutlich defektiert ist, kommt es erst nach der Dosierung von 1000 L atomaren

Wasserstoffs zur Ausbildung dieser Bande. Erst nach der Dosierung von 1000 L atomaren Wasserstoffs ist die Oberfläche demzufolge stark genug reduziert, so daß eine Adsorption stattfinden kann.

In den meisten Schwingungsspektren organischer Substanzen treten Kohlenstoff-Wasserstoff-Streckschwingungsbanden im Bereich zwischen 354 meV (2855 cm^{-1}) und 365 meV (2940 cm^{-1}) sowie Kohlenstoff-Wasserstoff-Deformationsschwingungsbanden zwischen 171 meV (1380 cm^{-1}) und 182 meV (1470 cm^{-1}) in Erscheinung [73]. Eine mögliche Quelle für derartige Kohlenstoff-Wasserstoff-Verunreinigungen ist der Wasserstoffdoser. Bedingt durch seine Funktionsweise erfordern Dosierungen über 1000 L eine Betriebsdauer von mehreren Minuten. Es ist daher nicht auszuschließen, daß sich in dieser Zeit mögliche Verunreinigungen aus dem glühenden Wolframröhrchen lösen. Eine der am häufigsten in einem Wolframkristall vorkommenden und am schwierigsten zu entfernenden Verunreinigungen ist der Kohlenstoff, der an die Oberfläche diffundiert, sobald der Kristall geheizt wird [74]. Liegt das Wolfram wie im Falle eines dünnen Röhrchens in polykristalliner Form vor, so beginnt sich der Kohlenstoff bei etwa 2200 K im Kristall zu lösen [75]. Es ist demzufolge möglich, daß der Kohlenstoff mit dem überaus reaktiven atomaren Wasserstoff reagiert und sich Kohlenwasserstoffverbindungen bilden, die dann auf der V_2O_5 -Oberfläche adsorbieren. Obwohl der Wasserstoffdoser vor dem Betrieb vorgeheizt wird und weder ein Druckanstieg noch Auffälligkeiten in der Zusammensetzung des Restgases zu erkennen waren, werden die Möglichkeiten einer Kohlenwasserstoffadsorption an dieser Stelle kurz erläutert.

Vergleichbare Kohlenstoff-Wasserstoff-Deformationsschwingungsbanden zwischen 143 meV (1153 cm^{-1}) und 171 meV (1300 cm^{-1}) sowie Kohlenstoff-Wasserstoff-Streckschwingungsbanden zwischen 325 meV (2620 cm^{-1}) und 365 meV (2945 cm^{-1}) wurden nach Adsorption von CH_3 auf Kupfer [76], Platin [77], Nickel [78] und Rhenium [79] gemessen. In gleicher

Weise wurden für die Adsorption von CH_2 auf Kupfer [76], Ruthenium [80] und Molybdän [81] Verlustbanden im Bereich zwischen 141 meV (1135 cm^{-1}) und 180 meV (1450 cm^{-1}) beziehungsweise 353 meV (2850 cm^{-1}) und 378 meV (3050 cm^{-1}) ermittelt. Obgleich sich die beobachtete Schwingungsbande bei 365 meV (2944 cm^{-1}) einer Kohlenstoff-Wasserstoff-Streckschwingung zuordnen läßt, gehört die Schwingungsbande bei 170 meV (1370 cm^{-1}), wie man der folgenden Abbildung entnehmen kann, eher zu einem niederwertigeren Vanadiumoxid.

In Abbildung (46) sind die Verlustspektren der reduzierten V_2O_5 -Oberfläche, einer TiO_2 -Oberfläche sowie eines VO_2 - und eines V_2O_3 -Films [82] dargestellt. Auf Grund der Isomorphie von TiO_2 und VO_2 sind die Schwingungsspektren beider Substanzen ähnlich ausgebildet. Bedingt durch unterschiedliche Atomgewichte und Kraftkonstanten unterscheiden sich die Spektren jedoch in den Energiewerten ihrer Schwingungsbanden. Das Beugungsbild des VO_2 -Films, an welchem die schwingungsspektroskopischen Messungen durchgeführt wurden, war jedoch nicht derart geordnet wie das in Abbildung (25) gezeigte Bild, denn die Beugungsreflexe waren diffus und nur schwach erkennbar. Vergleicht man nun das Spektrum der durch die Dosierung von 100.000 L atomaren Wasserstoffs reduzierten V_2O_5 -Oberfläche mit dem Spektrum des VO_2 -Films, so kann man zum einen die Schwingungsbande D bei 170 meV (1370 cm^{-1}) und zum anderen die mit A , B und C bezeichneten Banden eindeutig dem Vanadiumoxid zuordnen. An Hand des Verlustspektrums eines geordneten $\text{V}_2\text{O}_3(0001)/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}(100)$ -Films sind vier Schwingungsbanden zu beobachten [82]. Die erste Bande bei 47.3 meV (382 cm^{-1}) sowie die dritte Bande bei 128.22 meV (1034 cm^{-1}) lassen sich den Banden A beziehungsweise C der reduzierten V_2O_5 -Oberfläche zuordnen, während die zweite Bande bei 78.3 meV (631 cm^{-1}) und die vierte Bande bei 157.53 meV (1264 cm^{-1}) keine eindeutigen Zuordnungen erlauben. Zusammenfassend formuliert sind die in Abbildung (46) dargestellten Schwingungsbanden A bis D auf eine

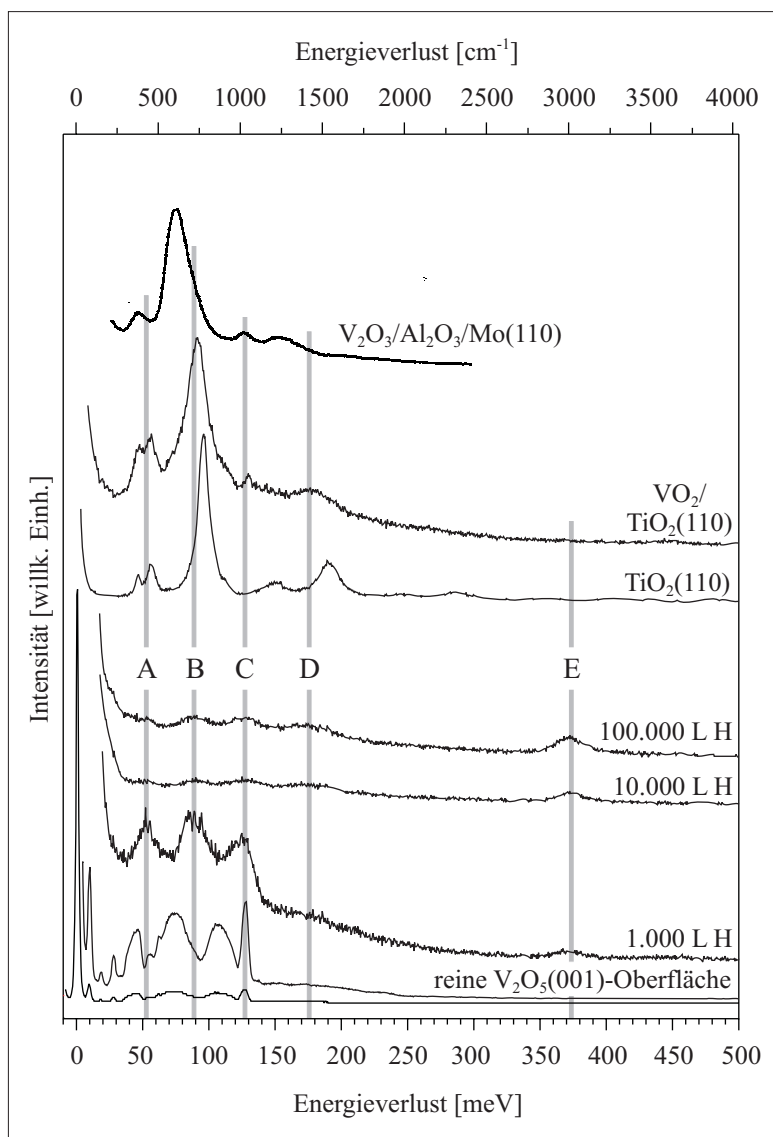


Abbildung 46: Verlustspektren der reduzierten V_2O_5 (001)-Oberfläche, des TiO_2 (110) sowie eines VO_2 (110)/ TiO_2 (110)-Films und eines V_2O_3 (0001)/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}(110)$ -Films [82] ($T=300 \text{ K}$).

Vanadiumoxidspezies zurückführbar. Eine eindeutige Bestimmung, ob es sich beispielsweise um VO_2 , V_2O_3 oder gar eine Vanadiumoxid-Mischphase handelt, ist aber nicht möglich. Die Schwingungsbande *D* bei 170 meV (1370 cm^{-1}) ist folglich keine Kohlenstoff-Wasserstoff-Deformationsschwingungsbande und auch die Bande *E* bei 365 meV (2944 cm^{-1}) wird nicht von adsorbierten Kohlenwasserstoffen herrühren, denn Deformations-

und Streckschwingungsbanden treten nicht unabhängig voneinander auf [73].

Obwohl die Banden der Hydroxyl-Streckschwingungen auf unterschiedlichen Oxiden in einem Bereich zwischen 457 meV (3690 cm^{-1}) und 475 meV (3830 cm^{-1}) liegen [62, 70, 71, 72], ist zu überprüfen, ob die Bande bei 365 meV (2944 cm^{-1}) möglicherweise doch aus einer Hydroxylschwingung resultiert. Henderson et al. [83] haben nach Adsorption von Wasser auf einer chromterminierten $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3(001)/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)$ -Oberfläche zwei unterschiedlich koordinierte Hydroxylgruppen beobachtet. Zum einen eine an das Oberflächen-Chromkation terminal gebundene Hydroxylgruppe bei 446 meV (3600 cm^{-1}) und zum anderen eine brückengebundene Hydroxylgruppe bei 358 meV (2885 cm^{-1}), die durch das verbliebene Wasserstoffatom und ein Gittersauerstoffatom der ersten Lage gebildet wird. Eine vergleichbare Situation wäre auch auf der V_2O_5 -Oberfläche denkbar. So werden durch die Dosierung des atomaren Wasserstoffs zunächst brückengebundene Sauerstoffatome von der Oberfläche entfernt. Sobald die Oberfläche in einem ausreichenden Maße reduziert ist, kommt es dann an noch verbliebenen brückengebundenen Sauerstoffatomen zur Ausbildung von verbrückten Hydroxylgruppen. Zusätzlich zur Streckschwingung beobachteten Henderson et al. bei 113 meV (915 cm^{-1}) auch die Deformationsschwingung einer Hydroxylgruppe. Die Bande dieser Deformationsschwingung ist nach Dosierung des atomaren Wasserstoffs auf einer V_2O_5 -Oberfläche jedoch nicht zu sehen, denn in diesem Bereich liegen auch die Phononen des Vanadiumoxids, deren Intensität die der Deformationsschwingungen überlagern. Allerdings ist das Vorhandensein dieser verbrückten Hydroxylgruppen durchaus nicht widerspruchlos. Nach der Adsorption von Wasser auf einer $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)/\text{Cr}(110)$ -Oberfläche konnten Schwingungsmessungen, die in unserer Arbeitsgruppe durchgeführt wurden [84], das Vorhandensein dieser Hydroxylschwingungen bis jetzt noch nicht bestätigen. Es war lediglich eine Hydroxyl-Bande bei 449 meV (3620 cm^{-1}) zu beobachten.

6.2.1.2 Vanadiumbronze

V_2O_5 läßt sich durch Alkalimetalle wie beispielsweise Natrium, Lithium und Kalium oder durch Wasserstoff zu farbigen, metallisch leitenden Vanadiumbronzen M_xVO_y beziehungsweise H_xVO_y reduzieren [85, 86]. Der Wasserstoff kann sowohl elektroche-

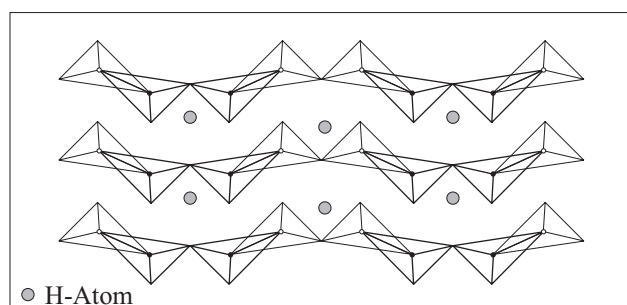


Abbildung 47: Struktur einer Vanadiumbronze $H_xV_2O_5$ [85].

misch als auch durch einen Wasserstoff-„Spillover“-Prozeß in das Kristallgitter des V_2O_5 eingebaut werden. Wird die polykristalline Wasserstoff-Vanadium-Bronze mittels „Spillover“-Prozeß hergestellt, so werden zunächst etwa 1.6 Gewichtsprozent Platin in die V_2O_5 -Struktur eingebaut. Das Platin dient als Katalysator, an dem die Wasserstoffmoleküle dissoziieren. Ein derart entstandenes Wasserstoffatom kann dann in das Oxidgitter eingebaut werden [87, 88]. Der Wasserstoffeinbau geschieht bei einem dem Atmosphärendruck vergleichbaren Wasserstoffdruck. Infrarotabsorptionsspektren einer $H_xV_2O_5$ -Verbindung ($x=0.33$) zeigen, daß der Wasserstoff in Form von Hydroxylgruppen in die Sauerstoffmatrix eingebaut wird, und es sind typische Schwingungsbanden im Bereich um etwa 420 meV (3400 cm^{-1}) zu beobachten. Ist der Wert von x größer als eins, so bilden sich $V-OH_2$ -Gruppen aus, während das V_2O_5 für $x > 3$ amorph wird und das V_2O_5 -Gitter eine strukturelle Umordnung erfährt [88]. Vergleichbare Schwingungsbanden sind zu beobachten, wenn $Sr_{0.61}Ba_{0.39}Nb_2O_6$ -Kristalle mit Protonen dotiert werden [89]. Die so entstandene Struktur ist vergleichbar mit der einer Wolfram-Bronze, und es ist eine charakteristische Hydroxyl-Schwingungsbande bei etwa 434 meV (3496 cm^{-1}) zu

beobachten. Auf Grund dieser Ergebnisse kann man ausschließen, daß es durch die Adsorption großer Mengen atomaren Wasserstoffs zur Entstehung einer Vanadiumbronze kommt, da die typischen Hydroxylschwingungsbanden um etwa 450 meV, wie bereits erwähnt, nicht beobachtet werden. Darüber hinaus ist fraglich, ob die angebotene Menge atomaren Wasserstoffs für eine Bronzefbildung ausreicht.

6.3 Thermodesorptionsspektroskopische Messungen

Zur Charakterisierung einer reinen sowie einer durch Ionenbeschuß defektierten V_2O_5 -Oberfläche wurde die thermische Desorption des CO-Moleküls untersucht. Das CO-Molekül dient als eine Art Sonde, über die indirekt Aussagen über die Struktur der V_2O_5 -Oberfläche möglich sind. Eine wichtige Größe, die direkt aus den Spektren resultiert, ist die Desorptionsenergie und die damit einhergehende Bindungsenergie eines CO-Moleküls auf der V_2O_5 -Oberfläche. Zusätzliche Informationen lassen sich auch aus der Form oder der Anzahl der Desorptionsbanden herleiten. Liegen zwischen einem adsorbierten Teilchen und dem Substrat nur schwache Wechselwirkungen mit Bindungsenergien unter 50 kJ/mol vor, so spricht man von Physisorption [19]. Bei der Physisorption bleiben sowohl die geometrische Struktur als auch die elektronischen Eigenschaften der freien Teilchen und der freien Oberfläche im wesentlichen erhalten. Auf Grund dieser schwachen Wechselwirkungen erfordern Experimente zur Physisorption die Einstellung tiefer Temperaturen. Im Gegensatz zur Physisorption führt die Chemisorption von Teilchen an der Oberfläche zu deutlichen Änderungen in der elektronischen Struktur der freien Moleküle und der Unterlage. Der Begriff Chemisorption beschreibt eine starke chemische Wechselwirkung mit Wechselwirkungsenergien von mehr als 50 kJ/mol. Darüber hinaus kann es in beiden Fällen zu einer Dissoziation der Moleküle auf der Oberfläche kommen, denn neben der Bindungsenergie zwischen Molekül und Unterlage ist auch die Bindungsenergie des Moleküls von Bedeutung.

Verändert sich die Stöchiometrie der Oberfläche beispielsweise durch den Beschuß mit Ionen, dann wäre zu erwarten, daß sich diese Veränderungen auch auf die Adsorptionseigenschaften auswirken. Der gezielte Ionenbeschuß erzeugt Defekte, die sich nicht nur auf die Oberfläche, sondern auch auf die darunter liegenden Lagen auswirken. Es werden Vanadium-Sauerstoff-Fragmente entfernt, und es kommt zur Ausbildung von Fehlstellen. Daraus resultiert eine gestörte Ladungsverteilung auf der Oberfläche, und es ergeben sich unterschiedliche Adsorptionsplätze, die energetisch nicht homogen sind und zu ungleich stark ausgeprägten Bindungen zwischen Substrat und Adsorbat und somit zu unterschiedlichen Desorptionstemperaturen führen. Ein stärker gebundenes Adsorbat wird im allgemeinen bei höheren Temperaturen desorbieren als ein schwach gebundenes Adsorbat. In einem Desorptionsspektrum treten in diesem Fall mehrere Desorptionsbanden bei unterschiedlichen Temperaturen auf. Liegt eine monoenergetische Adsorption respektive Desorption ohne wesentliche Wechselwirkungen der adsorbierten Moleküle vor, so ist die Bande vergleichsweise schmal und nahezu symmetrisch ausgebildet [19]. Eine detaillierte Analyse der Form und der Breite einer Desorptionsbande erlaubt demzufolge zusätzliche Aussagen über den Adsorptionsvorgang auf einer Oberfläche.

6.3.1 Modifizierter Probenaufbau

Bei Verwendung von Stickstoffkühlung wurde keine CO-Adsorption auf V_2O_5 beobachtet, so daß zur Messung bei niedrigen Desorptionstemperaturen der Einsatz einer Heliumkühlung notwendig war. Die Temperaturmessung erfolgt mit Hilfe eines NiCr-Ni-Thermoelementdrahts, der zur Minimierung seiner Wärmeleitfähigkeit nur einen Durchmesser von $50 \mu\text{m}$ aufweist. Um eine höhere Heizleistung zu erzielen, wurde die Probenheizung für die thermischen Desorptions-Messungen ein wenig modifiziert. Statt der bifilar in Al_2O_3 -Röhrchen angebrachten Tantaldrähte wird der Kristall über ein Wolfram-Filament geheizt, das oberhalb des Kristalls spiralförmig um den Halter gewickelt ist. Zur

elektrischen Isolation befindet sich zwischen Halter und Filament eine Keramikapselung. Auf Grund der geringen Größe der V_2O_5 -Kristalle werden diese wie bereits beschrieben auf den Probenhalter aufgeklebt und im Ultrahochvakuum gespalten.

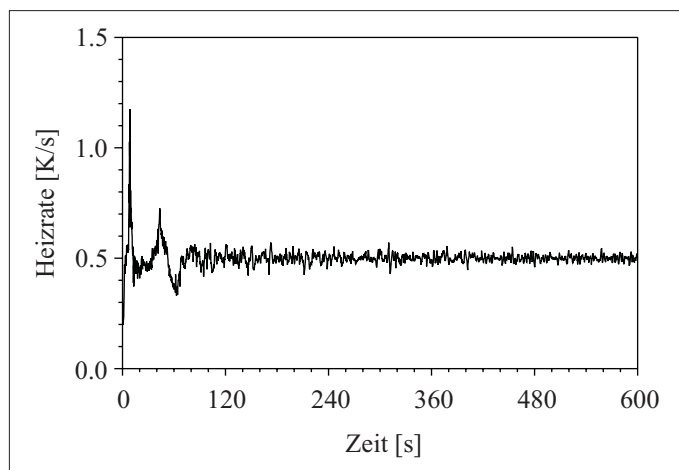


Abbildung 48: Die Heizrate der Temperaturregelung.

Aus Abbildung (48) ist ersichtlich, daß die eingestellte Heizrampe zu Beginn der Messung nicht dem vorgegebenen Sollwert von 0.5 K/s folgt. Es gibt einen Überschwinger zu Beginn des Heizens und einen weiteren nach etwa 40 Sekunden. Diese Unregelmäßigkeiten sind auf die Konstruktion des Filaments zurückzuführen und haben erkennbare Auswirkungen auf die folgenden Spektren. Darüber hinaus konnte bei gleichzeitiger Kühlung der Probe nur eine Temperatur von maximal 300 K erreicht werden, denn höhere Heiztemperaturen waren, bedingt durch den verwendeten Probenaufbau, nicht realisierbar.

6.3.2 CO auf V_2O_5 (001)

Die Abbildungen (49) und (50) zeigen die thermischen Desorptionsspektren von CO auf einer im Ultrahochvakuum gespaltenen V_2O_5 (001)-Oberfläche. Da sich im Restgas „eine gewisse Menge“ CO mit der Masse 28 befindet, wurde bei sämtlichen Messungen ^{13}CO mit

der Masse 29 verwendet.

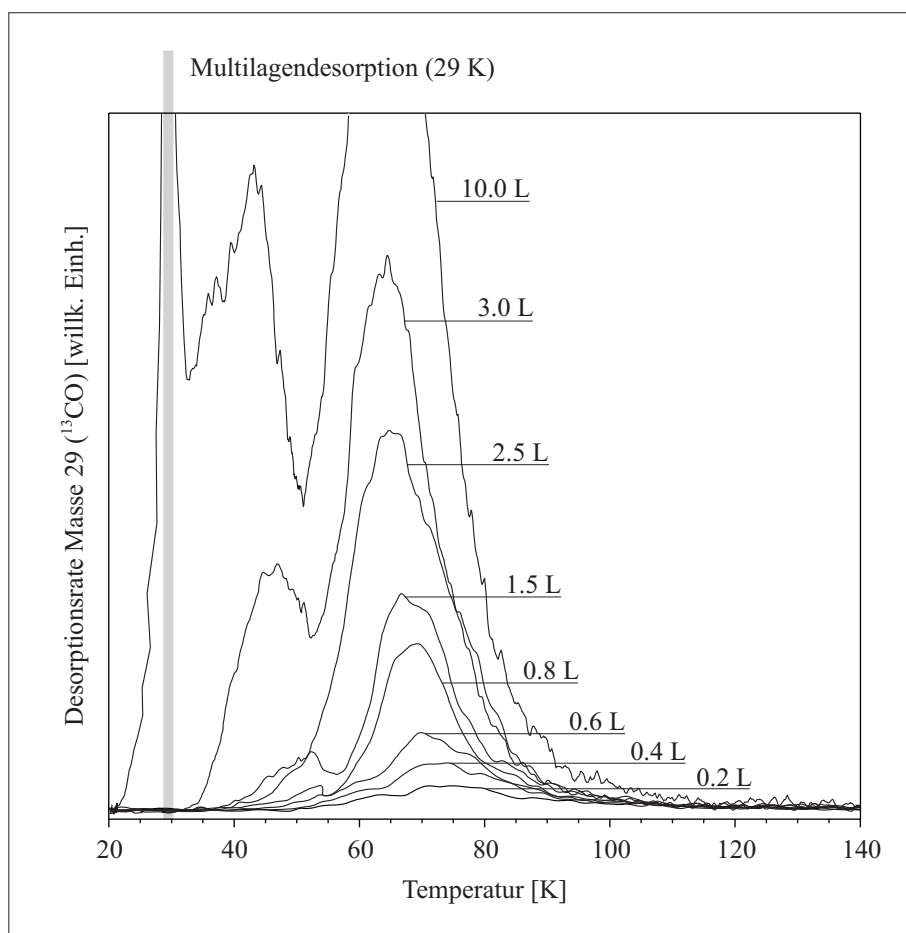


Abbildung 49: Thermische Desorptionsspektren von CO auf einer im Ultrahochvakuum gespaltenen V₂O₅ (001)-Oberfläche. Die adsorbierten CO-Mengen sind an den Spektren angegeben.

Der Einbruch der Intensität im Bereich von 55 K ist bedingt durch die oben beschriebene, unregelmäßige Heizrampe. Gleichwohl ist eine deutliche Trennung von Multilagen- und Monolagendesorption möglich. Oberhalb von 140 K bis zur maximal erreichbaren Temperatur von 300 K findet keine weitere Desorption statt.

Die in Abbildung (50) erkennbare Intensität zwischen 180 und 220 K, deutlicher ausgeprägt in Abbildung (51), läßt sich eindeutig einer Desorption vom Probenhalter zuordnen,

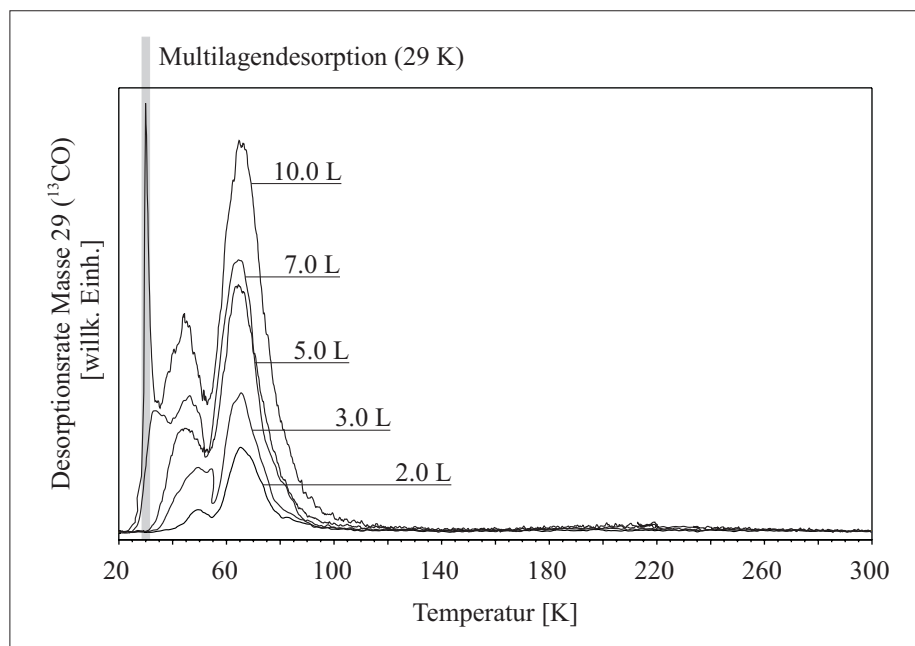


Abbildung 50: Thermische Desorptionsspektren von CO auf einer im Ultrahochvakuum gespaltenen V_2O_5 (001)-Oberfläche. Die adsorbierten CO-Mengen sind an den Spektren angegeben.

die bei höheren CO-Belegungen auftritt. Wird die ansteigende Flanke der Multilagendesorption, wie in Kapitel (4.3.1) beschrieben, zur Kalibrierung der Temperatur verwendet, erhält man einen Wert von 29 K für die Multilagendesorption von CO. Aus Abbildung (50) ist erkennbar, daß die Monolagenbedeckung zwischen 5 und 7 L CO-Dosis erreicht ist, da bei 7 L bereits der Ansatz der Multilagendesorptionsbande erscheint. Eine genaue Bestimmung des Bedeckungsgrades war im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht möglich. Mit steigender CO-Anfangsbedeckung ist eine Intensitätszunahme der Desorptionsbande zu beobachten. Die angebotenen CO-Moleküle besetzen solange die möglichen Adsorptionsplätze, bis eine maximale Bedeckung erreicht ist, das bedeutet: die Anzahl der angebotenen CO-Moleküle entspricht der Anzahl der zur Verfügung stehenden Adsorptionsplätze auf der Oberfläche. Wird die Anzahl der CO-Moleküle jedoch weiter erhöht, so kommt es zur Ausbildung von CO-Multilagen, die wie bereits erwähnt bei 29 K desorbieren. Abgesehen

von dieser Multilagendesorption, ist nur ein deutliches Maximum erkennbar, das je nach CO-Bedeckung zwischen 73 K und 64.5 K liegt. Bedingt durch den Intensitätseinbruch bei 55 K wird eine präzise Bestimmung erschwert. Allerdings ist keine signifikante Verschiebung des Desorptionsmaximums in Abhängigkeit von der Anfangsbelegung erkennbar. Es liegt demzufolge eine Desorption erster Ordnung vor. Die nach Redhead (Gleichung (8)) bestimmten Desorptionsenergien sind sehr gering und liegen zwischen 16.70 (0.17 eV) und 18.99 kJ/mol (0.20 eV). Das bedeutet, daß das CO-Molekül auf der V_2O_5 -Oberfläche lediglich physisorbiert. Die Desorptionsbande ist darüber hinaus sehr schmal, und die rechte Flanke fällt steil ab. Zudem sind die Desorptionsbanden, unter Vernachlässigung des durch das Filament bedingten Intensitätseinbruchs, annähernd symmetrisch ausgebildet. Es liegt demzufolge eine sogenannte monoenergetische Adsorption beziehungsweise Desorption vor, das bedeutet: auf einer defektfreien V_2O_5 (001)-Oberfläche existiert nur eine Art von Adsorptionsplatz, auf dem das CO-Molekül physisorbieren kann. Diese Ergebnisse sind in Anbetracht der an Hand der photoelektronenspektroskopischen Messungen (Kapitel (6.1.1.1)) beobachteten Heterogenität der V_2O_5 -Oberfläche erstaunlich. Es wäre zu erwarten, daß diese Heterogenität eine gestörte Ladungsverteilung auf der Oberfläche verursacht und sich unterschiedliche, nicht homogene Adsorptionsplätze bilden. Eine mögliche Erklärung für die unterschiedlichen Ergebnisse könnte die Herkunft und damit die unterschiedliche Herstellungsweise der eingesetzten V_2O_5 -Kristalle liefern. So wurden die photoelektronenspektroskopischen Messungen an Kristallen durchgeführt, die uns von der Universität Augsburg zur Verfügung gestellt wurden, während für die thermodesorptionsspektroskopischen Messungen Kristalle aus dem Paul-Drude-Institut (Berlin) verwendet wurden.

6.3.3 CO auf ionenbeschossenem V_2O_5 (001)

Der Beschuß mit Argonionen führt, wie bereits diskutiert, zu Defekten auf der Oberfläche, die nicht nur die Sauerstoffatome, sondern auch die Vanadiumatome betreffen. Die Dauer dieses Beschusses wurde im folgenden schrittweise erhöht und die Desorptionstemperaturen der CO-Moleküle von dieser defektierten Oberfläche bestimmt. Der Ionenbeschuß erfolgte bei 300 K, der Argondruck in der Kammer betrug $1 \cdot 10^{-5}$ mbar und die Beschleunigungsspannung 1 kV respektive 2 kV. Um das Kondensieren von Verunreinigungen zu verhindern, wurde mit dem Kühlen der Probe begonnen, sobald der Basisdruck in der Kammer geringer als $1 \cdot 10^{-10}$ mbar war. In Abbildung (51) sind die thermischen Desorptionsspektren von CO auf einer durch Ionenbeschuß defektierten V_2O_5 -Oberfläche dargestellt.

Einige Spektren weisen einen durch die unregelmäßige Heizrampe bedingten Intensitätseinbruch im Bereich um 55 K sowie die deutliche Bande um 200 K, verursacht durch eine Desorption vom Probenhalter, auf. Mit einer Zunahme der CO-Belegung ist, wie bereits in den vorangegangenen Abschnitten diskutiert, auch ein Intensitätsanstieg der Desorptionsbande verbunden.

Nach Ionenbeschuß mit einer Beschleunigungsspannung von 1 kV sind auf den ersten Blick keine weiteren Desorptionszustände zu beobachten. Die bereits auf einer reinen V_2O_5 -Oberfläche beobachteten Desorptionsbanden im Bereich um 70 K bleiben erhalten. Allerdings setzt die Desorption später ein, und die Desorptionsbanden sind um etwa 10 K in Richtung höherer Energien verschoben. Der Ionenbeschuß modifiziert demnach die Oberfläche derart, daß die Bindung zwischen den CO-Molekülen und Oberfläche stärker wird. Erst nach Erhöhung der Beschleunigungsspannung auf 2 kV sind signifikante Änderungen der Spektren zu beobachten. Es bilden sich zusätzliche Desorptionsbanden aus, deren Desorptionstemperaturen zum einen deutlich über denen der reinen V_2O_5 -Oberfläche liegen und zum anderen verbreitert sind. Im Detail ist zu beobachten, daß die Banden, die

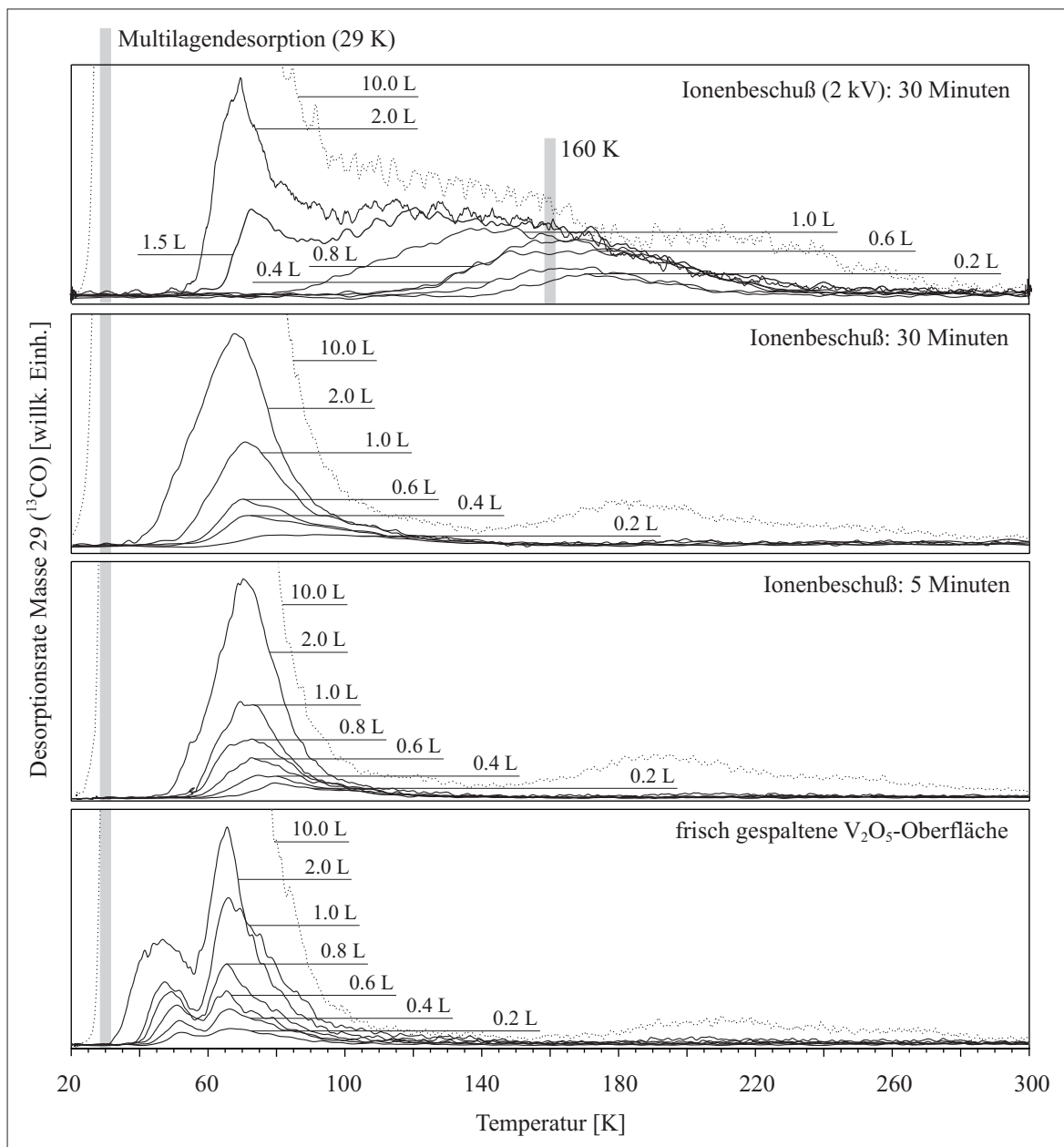


Abbildung 51: Thermische Desorptionsspektren von CO auf einer $\text{V}_2\text{O}_5(001)$ -Oberfläche, die schrittweise ansteigendem Argonbeschuß ausgesetzt wurde.

aus einer Belegung bis 1.0 L CO resultieren, im Gegensatz zu den Desorptionsbanden einer frisch gespaltenen V_2O_5 -Oberfläche eine deutliche Verbreiterung aufweisen. Obgleich nur ein Maximum erkennbar ist, welches mit steigender Bedeckung in Richtung geringerer

Temperaturen tendiert, ist es keineswegs sicher, daß nur ein einziger Desorptionszustand vorliegt. Vielmehr deutet die Verbreiterung der Banden darauf hin, daß sich diese aus mehreren Desorptionszuständen zusammensetzen, deren Desorptionsenergien sehr eng beieinander liegen. Die nach Redhead (Gleichung (8)) berechneten Desorptionsenergien ergeben Werte zwischen 38.3 und 45.7 kJ/mol, so daß auch hier eine Physisorption der CO-Moleküle auf der Oberfläche vorliegt. Wählt man hingegen Bedeckungen, die größer sind als 1.0 L, so erscheint darüber hinaus die bereits auf einer reinen Oberfläche beobachtbare Bande bei etwa 70 K. Wird die Anzahl der CO-Moleküle weiter erhöht, so steigt die Intensität dieser 70 K-Bande im Gegensatz zur zweiten, bei höheren Temperaturen liegenden Desorptionsbande an. Diese wird zunehmend breiter und bildet eine Art Plateau aus, bei welchem die eindeutige Bestimmung eines Maximums nicht mehr möglich ist. Bietet man der defektierten Oberfläche eine geringe Menge CO an, so werden zunächst Adsorptionsplätze besetzt, die auf einer frisch gespaltenen V_2O_5 -Oberfläche nicht vorhanden sind und demzufolge erst durch den Beschuß mit Ionen entstehen. An diesen Adsorptionsplätzen ist die Ladungsverteilung derart modifiziert, daß eine Desorption erst bei höheren Temperaturen auftritt. Bei Belegungen, die größer als 1.0 L sind, sind diese Plätze vollständig besetzt, und die CO-Moleküle beginnen zusätzlich Adsorptionsplätze zu besetzen, die mit denen auf einer reinen V_2O_5 -Oberfläche vergleichbar sind, und es bildet sich eine Bande bei etwa 70 K aus. Es ist demnach möglich durch Ionenbeschuß die Struktur der Oberfläche in der Art zu modifizieren, daß zusätzliche Adsorptionsplätze entstehen. Die energetische Verschiedenartigkeit dieser Plätze von denen einer stöchiometrisch intakten V_2O_5 -Oberfläche äußert sich in unterschiedlichen Desorptionstemperaturen. Als nächstes wäre nun zu überprüfen, ob es an Hand der Desorptionstemperaturen möglich ist, die defektierte Oberfläche detaillierter zu charakterisieren.

Die Desorption von CO von einer reinen Vanadium-(111)-Oberfläche ist bei etwa 200 K zu beobachten [90]. Im Bereich von 200 K ist jedoch, abgesehen von der bereits erwähnten Desorption vom Probenhalter, keine ausgeprägte Bande vorhanden. Die nur schwach erkennbare Struktur kann der abfallenden Flanke einer Bande zugeordnet werden, die bei tieferen Desorptionstemperaturen auftritt. Ein Ionenbeschuß vermag es demnach nicht, auf der Oberfläche in dem Maße Defekte zu induzieren, daß Bereiche ausgebildet werden, in denen metallisches Vanadium vorliegt. Auf einem dünnen $V_2O_3(0001)/Au(111)$ -Film desorbiert CO bei etwa 160 K [61]. Photoelektronenspektroskopische Untersuchungen zeigen, daß das CO-Molekül liegend auf der V_2O_3 -Oberfläche adsorbiert. Zum jetzigen Zeitpunkt der Untersuchungen wird daher angenommen, daß die Adsorption eines CO-Moleküls auf V_2O_3 vergleichbar ist mit der Adsorption eines CO-Moleküls auf einer $Cr_2O_3(111)$ -Einkristalloberfläche. Das CO-Molekül adsorbiert in gleicher Weise liegend, jedoch nur dann, wenn die Oberfläche chromterminiert ist. Auf einer sauerstoffterminierten Cr_2O_3 -Oberfläche findet oberhalb von 100 K keine CO-Adsorption statt [91, 92]. Auf der defektierten V_2O_5 -Oberfläche ist im Bereich um 160 K eine deutliche Desorption erkennbar. Die durch den Ionenbeschuß entstandenen Adsorptionsplätze sind energetisch mit denen auf einer V_2O_3 -Oberfläche vergleichbar. Es handelt sich hierbei jedoch nur um einzelne Bereiche, denn nach Erhöhung der CO-Menge tritt die Bande bei 70 K, die bereits bei der frisch gespaltenen V_2O_5 -Oberfläche zu beobachten war, erneut auf. Allerdings ist diese Zuordnung keineswegs eindeutig, da zu diesem Zeitpunkt keine verwendbaren Ergebnisse zur CO-Desorption von anderen Vanadiumoxidspezies wie beispielsweise VO, VO_2 oder V_6O_{13} vorliegen.