

Spektroskopische Untersuchungen an oxydischen Modelloberflächen

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

von der KIT-Fakultät für Chemie und Biowissenschaften

des

Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

M. Sc. Ludger Schöttner

aus

Bad Homburg vor der Höhe

1. Referent: Prof. Dr. Christof Wöll

2. Referent: Prof. Dr. Olaf Deutschmann

Tag der mündlichen Prüfung: 19.07.2018

Danksagungen

Ich bedanke mich bei meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Christof Wöll für die Annahme als Doktorand am Institut für Funktionelle Grenzflächen des Karlsruher Instituts für Technologie und für die Vergabe eines spannenden Forschungsthemas. Unter seiner Aufsicht war es mir möglich, die Herausforderung einer Promotion zu meistern und mein Wissen im Bereich der Oberflächenspektroskopie zu vertiefen.

Ich bedanke mich bei Herrn Prof. Dr. Olaf Deutschmann für die freundliche Übernahme des Korreferats zu der von mir angefertigten Dissertation. Die halbjährigen Zwischengespräche im Rahmen meiner Promotionstätigkeit waren mir stets eine große Hilfe.

Ich bedanke mich bei Herrn Dr. Alexei Nefedov, Herrn Dr. Yuemin Wang und Herrn Dr. Fabian Bebensee für die Einweisung in die instrumentelle/präparative UHV-Methodik sowie für die andauernde Bereitschaft bei arbeitsinternen Angelegenheiten weiterzuhelfen.

Der Helmholtz-Graduiertenschule „Energy-related Catalysis“ danke ich für den Erhalt eines Promotionsstipendiums von 09/2014 bis 08/2017 und für die Teilnahmemöglichkeit am Dreijahreslehrplan zur Förderung der wissenschaftlichen Kompetenzen. Herrn Dr. Steffen Tischer und Frau Dr. Claudia Antinori möchte für die großartige Koordinierung der jährlichen Sommer- und Winterschulen danken.

Mein Dank gilt Herrn Dr. Hartmut Gliemann und Herrn Dr. Peter Weidler für die stets hilfreiche Beratung bei wissenschaftlichen und administrativen Problemstellungen.

Ich möchte mich bei meinen Kolleginnen und Kollegen aus der THEO-Gruppe und COOG-Abteilung für die angenehme Arbeitsatmosphäre bedanken.

Bei Herrn Dr. Marco Moors bedanke ich mich für die Assistenz bei einer Messung an Pt_3Ti und für die Aufstellung eines Projektentwurfs.

Ich möchte mich bei Herrn Prof. Dr. Joachim Sauer, Frau Dr. Elena Voloshina und Herrn Dr. Roman Ovcharenko für die fruchtbare Zusammenarbeit am gemeinsamen „Wasser-Eisenoxid“-Projekt bedanken.

Herrn PD Dr. Lars Heinke danke ich für seine engagierte Unterstützung im Rahmen meiner abgeleiteten Lehrpflicht.

Ich bedanke mich bei Herrn Dr. Engelbert Redel für die inspirierenden Gespräche innerhalb und außerhalb der Mittagszeit.

Meinen Eltern Herrn Dr. Jürgen Schöttner und Frau Ursula Schöttner sowie meiner Schwester Frau Dr. Marievonne Schöttner danke ich herzlich dafür, dass sie mich so liebevoll und großzügig während meiner Studienzeit unterstützt haben.

Besonders bedanken möchte ich mich bei all meinen Freunden, die mir stets mit Rat und Tat zur Seite standen und mir persönlich dadurch immer eine Stütze waren.

Allgemein gebührt mein Dank allen Personen, die zu dem Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Abkürzungsverzeichnis

AES	Augerelektronenspektroskopie
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion
BESSY	Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung
CPS	Auszählung pro Sekunde
CSG	Zentimeter-Sekunde-Gramm
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DOS	Zustandsdichte
DTGS	Deutერიertes Triglycinsulfat
EELS	Elektronenenergieverlustspektroskopie
Fcc	Flächenzentriert
FIR	Fernes Infrarot
FTIR	Fourier-Transform-Infrarot
HR	Hochaufgelöst
IR	Infrarot
IRRAS	Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie
LEED	Beugung niederenergetischer Elektronen
MCT	Quecksilber-Cadmium-Tellurid
MIR	Mittleres Infrarot
NEXAFS	Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie
NIR	Nahes Infrarot
PES	Photoelektronenspektroskopie
PM-IRRAS	Polarisationsmodulierte Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie

RT	Raumtemperatur
SRPES	Synchrotron-Strahlung Photoelektronenspektroskopie
STM	Rastertunnelmikroskopie
TDM	Übergangsdipolmoment
TDS	Thermische Desorptionsspektroskopie
TPD	Temperatur-programmierte Desorption
UHV	Ultrahochvakuum
UHV-FTIRS	Ultrahochvakuum-Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie
UPS	Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
XUV	Extrem ultraviolette Strahlung

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen der IR-Spektroskopie	4
2.1	Messprinzip	4
2.2	Funktionsweise eines FTIR-Spektrometers	11
2.3	IRRAS	17
3	Experimentalteil	24
3.1	UHV-Apparatur „THEO“	24
3.2	NEXAFS/SRPES-Anlage bei BESSY II.....	29
3.3	Probenträger und Probenvorbereitung.....	31
3.4	Dosierverfahren.....	33
3.5	Temperaturmessung eines Wolframdrahtes	34
3.6	Struktureigenschaften von α -Fe ₂ O ₃ (0001)-Oberflächen.....	39
3.6.1	Beschreibung des Laborexperiments	39
3.6.2	Kenntnisstand.....	39
3.6.3	Angewandte Kristallpräparationsverfahren	42
3.6.4	Reine α -Fe ₂ O ₃ (0001)-Oberflächen	43
3.6.5	Reduzierte α -Fe ₂ O ₃ (0001)-Oberflächen	48
3.7	Eigenschaften und Präparation von Pt ₃ Ti(111)-Oberflächen	60
4	Wechselwirkung von Wassermolekülen mit α-Fe₂O₃(0001)-Oberflächen...	66
4.1	Einleitung	66
4.2	Ergebnisse und Diskussion	69
4.2.1	D ₂ ¹⁶ O-Adsorption auf Fe-terminierten α -Fe ₂ O ₃ (0001)-Oberflächen .	69
4.2.2	IR-Bandenzuordnung durch Isotopensubstitutionsexperimente	76
4.2.3	Wasserstoffbrückenbindungen und Adsorptionsgeometrien.....	79
4.3	Zusammenfassung.....	83
5	Kompetitive Segregationseffekte an Pt₃Ti(111)-Oberflächen unter oxidierenden Bedingungen	85
5.1	Einleitung	85
5.2	Ergebnisse und Diskussion	87
5.2.1	Elektronenzustände reiner und oxidierter Pt ₃ Ti(111)-Oberflächen ..	87
5.2.2	CO-Adsorption auf reinen und oxidierten Pt ₃ Ti(111)-Oberflächen...	93
5.3	Zusammenfassung.....	104

6	Zusammenfassung.....	106
7	Literaturverzeichnis	108

1 Einleitung

Die UHV-Oberflächenanalytik stellt ein vergleichsweise modernes Gebiet der chemischen und physikalischen Wissenschaften dar und fundierte sich erst ab 1951 zeitgleich mit der Entwicklung des XPS-Spektrometers durch Kai Siegbahn in der allgemeinen Forschung, dem aufgrund dessen später im Jahre 1981 der Nobelpreis für Physik verliehen wurde. Die Inspiration und Motivation der UHV-Oberflächenwissenschaft obliegt im Allgemeinen der mechanistischen Aufklärung von etablierten heterogenen katalytischen Prozessen. Darauf bezogen beinhaltet der „oberflächenwissenschaftliche Ansatz“ eine präzise Untersuchung der Moleküladsorption unter hochkontrollierbaren Bedingungen an wohldefinierten Modelloberflächen. Auch wenn die Informationen, die in einer solchen Idealumgebung erhalten werden können, nicht direkt übertragbar sind auf die wahren Gegebenheiten eines wesentlich unzugänglicheren, realen Katalyse-Systems wird über das Messen der Wechselwirkungen von Molekülen mit wohlgeordneten Oberflächen eine solide Grundlage geschaffen, die es ermöglicht, fundamentale Zusammenhänge zwischen Struktur und Reaktivität zu verstehen. Dass der „oberflächenwissenschaftliche Ansatz“ eine bedeutende Verfahrensweise ist, um katalytische Elementarprozesse an adsorbierten Phasen aufzuklären, zeigt die Vergabe des Nobelpreises für Chemie an Gerhard Ertl im Jahr 2007.¹

Der „oberflächenwissenschaftliche Ansatz“ muss sich drei Problemen stellen, die es zu überwinden gilt, um erhaltene Informationen auch auf makroskopische Systeme transferieren zu können: Die Drucklücke, die Komplexitätslücke und die Materiallücke.² Um die Drucklücke zu schließen, gibt es verschiedene Messtechniken wie die *operando*-Spektroskopie, die eine Untersuchung an einem katalytischen System unter Synthesebedingungen erlauben.³ Die Komplexitätslücke an einem Material kann beispielsweise überwunden werden, indem man bei der Auswertung die Ergebnisse, die an einzelnen Oberflächenfacetten erhalten wurden, den Resultaten gegenüberstellt, welche an einer Multifacetten-Probe erzielt wurden.^{4, 5} Damit die Materiallücke geschlossen werden kann, hat man sich zunehmend in den letzten Jahrzehnten der Untersuchung von Metalloxidoberflächen zugewandt.⁶⁻⁹ Generell sind Metalloxide nämlich häufig wichtige Komponenten eines heterogenen Katalysators und die Wirksamkeit eines heterogenen Katalysators wird durch die Materialeigenschaften einer Katalysatoroberfläche bestimmt.¹⁰⁻¹³

Bedauerlicherweise ist die katalytische Funktionalität von metalloxydischen Oberflächen aufgrund einer experimentellen Unzugänglichkeit, die mehrheitlich von einer hohen strukturellen, optischen und elektronischen Komplexität herrührt,¹⁴ häufig noch nicht ausreichend verstanden. Erst der Gebrauch von modernen spektroskopischen Messtechniken ermöglicht eine detaillierte Untersuchung von oberflächenchemischen Bindungen auf atomarer Ebene. Die UHV-FTIRS ist eine dieser Analysetechniken und hat sich aufgrund ihrer hohen Oberflächenempfindlichkeit als sehr effektive Methode zur strukturellen Aufklärung chemischer und photochemischer Reaktionen an Metalloxidoberflächen erwiesen.¹⁵⁻¹⁷ Diese Methode wurde im Rahmen der Doktorarbeit vordergründig angewandt, um neues Wissen zu Grenzflächenwechselwirkungen zwischen Molekülen und oxydischen Oberflächen in Abhängigkeit der Oberflächenmorphologie zu erwerben. Als Probentechnik wurde IRRAS verwendet, da im Wesentlichen die Moleküladsorption auf einseitig polierten Einkristalloberflächen im UHV nach dem „oberflächenwissenschaftlichen Ansatz“ untersucht wurde.

An Metalloxideinkristallen sind die Schwingungsbanden oberflächenadsorbierter Moleküle bei IRRAS aufgrund eines geringen Substratreflexionsvermögens von Natur aus sehr schwach, insbesondere im Monolagenbereich.¹⁶ Deshalb sind in der Regel bei derartigen Untersuchungen auch Optimierungsmaßnahmen zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses notwendig. Damit verbunden ist die Herausforderung, für möglichst ideale Umgebungsbedingungen zu sorgen und geeignete Messparameter zu finden. Für dielektrische Substrate besteht der Vorteil der IRRAS-Methode darin, dass Schwingungsbanden polarisationsabhängig aufgelöst werden können, was Informationen zur Orientierung anisotroper Molekülschichten liefert.¹⁸ Aufgrund der etwas erhöhten Methodenspezifität werden die wichtigsten Grundlagen zu diesem Thema im weiteren Protokollverlauf wiedergegeben (Kapitel 2). Technische und präparative Details werden im Experimentalteil behandelt (Kapitel 3). Neben der IR-Spektroskopie wurden in dieser Arbeit auch andere Oberflächenanalysemethoden (XPS, LEED, etc.) genutzt, um die kontroversen Oberflächenstrukturen der ausgewählten Substrate separat zu untersuchen oder um wichtige Ergebnisse mit zusätzlichen Referenzen zu belegen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Themenkomplexe bearbeitet, die nicht direkt miteinander zusammenhängen, jedoch für sich genommen höchst interessante Projekte an anwendungsbezogenen Modellsystemen darstellen:

Der erste Themenkomplex befasst sich mit der Wasseradsorption an $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ (Kapitel 4). Hierfür wurden polarisationsabhängige IRRAS-Messungen und SRPES-Messungen durchgeführt, die zur Aufklärung von Wasseradsorbatstrukturen auf $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ dienen. Zu beachten ist, dass in dieser Studie ausschließlich mit schwerem Wasser (D_2O) gearbeitet wurde und weiterhin die Nomenklatur von Wasser synonym zu der von schwerem Wasser gebraucht wurde. Extern bezogene Ergebnisse aus DFT-Rechnungen wurden zur Interpretation der IR- und SRPES-Daten genutzt, sodass auf dieser gemeinsamen Basis ein Oberflächenmodell zur Adsorbatkonfiguration von Wasser auf $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ entwickelt werden konnte.

Der zweite Themenkomplex befasst sich mit der Oberflächenchemie von reinem und oxidiertem $\text{Pt}_3\text{Ti}(111)$ und konzentriert sich auf die IR-spektroskopische Untersuchung der Adsorption von Kohlenstoffmonoxid (CO) (Kapitel 5). Zunächst wurde die strukturelle und elektronische Veränderung der $\text{Pt}_3\text{Ti}(111)$ -Oberfläche infolge einer kontrollierten Oxidation über XPS untersucht. Darauf aufbauend geben die komplementär erhaltenen IRRAS-Daten zur CO-Adsorption auf reinem und oxidiertem $\text{Pt}_3\text{Ti}(111)$ nicht nur Einblick in die lokale elektronische Umgebung von Pt-Gitterplätzen, sondern vermitteln auch Informationen zu auftretenden Diffusionsprozessen, die im Zuge der sauerstoffinduzierten Segregation stattfinden. Weitere Anstrengungen in Form von unterstützenden XPS-Messungen wurden unternommen, um vermutete CO-Adsorptionsspezies an $\text{Pt}_3\text{Ti}(111)$ zu bestätigen.

2 Grundlagen der IR-Spektroskopie

2.1 Messprinzip

Die Infrarotspektroskopie gilt als eine der wichtigsten physikalischen Messverfahren und wird aufgrund ihrer Vielseitigkeit und Zuverlässigkeit in nahezu allen Bereichen der chemischen Analytik eingesetzt. Ein wesentlicher Vorteil der IR-Spektroskopie gegenüber anderen Messtechniken besteht in der einfachen Probenhandhabung: Es können Gase, Flüssigkeiten und Festkörper gemessen werden, wobei schon sehr kleine Mengen an Substanz genügen um eindeutige Messergebnisse zu erhalten.¹⁹ Weiterhin muss ein Analyt für eine Messung nicht in Lösung angesetzt werden, sodass zum Beispiel auch unlösliche Polymere untersucht werden können. Auch Schnelltestverfahren in der Kriminologie zum Beispiel am Zollfahndungsamt nutzen handliche IR-Spektrometer, um Verstöße gegen das Betäubungsmittelgesetz aufzudecken.

Die IR-Spektroskopie zählt zu den Methoden der Molekülspektroskopie, da durch Absorption von Infrarotstrahlung spezifische Schwingungs- oder Rotationszustände angeregt werden, welche die Deutung von strukturellen Charakteristika erlauben. Üblicherweise wird in der IR-Spektroskopie die Lichtenergie der mit der Materie wechselwirkenden elektromagnetischen Strahlung in Form von Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ ausgedrückt. Allgemein entspricht die Wellenzahl dem Kehrwert der Wellenlänge λ und ist als proportionale Größe der Lichtfrequenz ν zu betrachten. Weiterhin ist die Wellenzahl gemäß dem CSG-Einheitensystem ein Maß für die Anzahl an Perioden einer elektromagnetischen Welle in einer Einheitslänge von 1 cm, sodass deren Einheit nach Konvention in cm^{-1} angegeben wird.

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda}$$

Grundsätzlich lässt sich die Bandbreite an elektromagnetischer IR-Strahlung in drei Teilbereiche fächern, also NIR, MIR und FIR. (**Tabelle 1**). Je nach Anwendungszweck werden dabei die verschiedenen spektralen Größenordnungen abgerufen, wobei zu erwähnen ist, dass die Grenzintervalle der einzelnen IR-Bereiche nicht ganz genau festgelegt sind. In der analytischen Chemie ist MIR-Licht von großer Bedeutung, da sich in diesem Spektralbereich Molekülgrundschwingungen von sämtlichen funktionellen Gruppen anregen lassen.

Tabelle 1: Benennung und Kategorisierung von IR-Licht in untergliederten Spektralbereichen.

IR-Bereiche	Wellenlänge [nm]	Wellenzahl [cm ⁻¹]	Frequenz [Hz]
NIR	800-2500	12500-4000	$3,75 \cdot 10^{14}$ - $1,20 \cdot 10^{14}$
MIR	2500-25000	4000-400	$1,20 \cdot 10^{14}$ - $1,20 \cdot 10^{13}$
FIR	25000-1000000	400-10	$1,20 \cdot 10^{13}$ - $3,00 \cdot 10^{11}$

Die Methode der NIR-Spektroskopie ist vor allem in der Umweltchemie recht häufig anzutreffen, da sich hier zum Beispiel Vegetationsdichten in der Fernerkundung bestimmen lassen. Weiterhin wird sie aber auch sehr häufig im pharmazeutischen Sektor zur Qualitätskontrolle zum Beispiel im Produktionsablauf bei der Überprüfung von Substanz-Zusammensetzungen genutzt. Für umweltchemische Untersuchungen ist der FIR-Bereich von Bedeutung, da Atmosphärgase in diesem Bereich besonders stark adsorbieren. Den Grenzübergang von langwelliger FIR-Strahlung hin zu Mikrowellen nennt man Terahertzstrahlung. Definitionsgemäß ist dieser Übergang im Spektralbereich zwischen 3 THz (100 Wellenzahlen) und 300 GHz (10 Wellenzahlen) anzusiedeln. Die Anregung von Rotationen erfolgt im Mikrowellenbereich.

Um ein tieferes Verständnis für die Schwingungsspektroskopie zu erlangen, ist es notwendig, sich mit den physikalischen Grundlagen des klassischen und quantenmechanischen Oszillatormodells auseinanderzusetzen. Das Modell des ungedämpften eindimensionalen Federschwingers ist hierbei die einfachste mögliche Variante zur klassischen Beschreibung einer harmonischen Schwingung. Hierbei schwingt ein Massekörper m , der über eine Schraubfeder an einer starren Wand befestigt ist, geradlinig entlang der Federausrichtung. Die Energie der Schwingung bleibt für ungedämpfte Systeme erhalten, sodass der Schwingungsvorgang nicht abklingt. Die mathematische Darstellung erhält man durch Kombination des Hookeschen Gesetzes $F = -kx$ mit dem 2. Newtonschen Gesetz der klassischen Mechanik $F = m \cdot \ddot{x}$ unter Verwendung der Federkonstante k des um x ausgelenkten Massekörpers aus der Ruhelage zum Zeitpunkt t . Es ergibt sich folgende Differentialgleichung:

$$-kx = m \frac{d^2x}{dt^2}$$

Die Gleichung kann unter Zuhilfenahme des allgemeinen Ansatzes $x(t) = A \sin(\omega t) + B \cos(\omega t)$ gelöst werden, wobei die Konstanten A und B die Schwingungsamplituden darstellen. Die umgestellte Formel nach der Kreisfrequenz ω lautet dann:

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

Für ein Federpendel, das zum Zeitpunkt $t = 0$ um x_0 ausgelenkt wurde, berechnen sich die Werte für die Schwingungsamplituden aus den Anfangsbedingungen zu $A=0$ und $B=x_0$, da $\sin(0)=0$ und $\cos(0)=1$ erfüllt sein müssen. Das Federpendel schwingt also nach dem Loslassen um seine Gleichgewichtslage $x(t)$ gemäß der folgenden Bewegungsgleichung:

$$x(t) = x_0 \cos\left(\sqrt{\frac{k}{m}} t\right)$$

Für manche Systeme, wie dem zweiatomigen Molekül, ist es notwendig, die Relativbewegung von zwei Massepunkten berücksichtigen, sodass anstelle der Masse m eines Körpers die reduzierte Masse μ verwendet werden muss.

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$

Die Potentialfunktion der harmonischen Schwingung ergibt sich aus der Integration des Hookeschen Gesetzes nach $V = -\int_0^x F \cdot dx$ und wird durch eine Parabel beschrieben, in der die Federkonstante die Krümmung der potentiellen Energie zur Ruhelage festlegt. Ein enges Potential mit steilem Anstieg entspricht hohen Werten für k und bedeutet eine straffe Federung.

$$V(x) = \frac{1}{2} kx^2$$

Für große Auslenkungen entspricht das harmonische Potential nicht mehr der Realität. Man würde erwarten, dass die Feder bei starker Zugbelastung irgendwann bricht, sodass die potentielle Energie nicht unendlich große Werte annehmen kann. Das anharmonische Potential (Morse-Potential) berücksichtigt diesen Aspekt, indem es eine endliche Potentialmulde mit der Tiefe D_e vorgibt und daher eine bessere Beschreibung bezüglich der Schwingungsanregung von molekularen Bindungen

liefert. Zu beachten ist, dass der Nullpunkt bei $r = r_e$ am Gleichgewichtsabstand liegt. Der Kurvenverlauf um das Minimum verläuft annähernd parabolisch.

$$V(x) = D_e(1 - e^{-ax})^2 \quad \text{mit } a = \sqrt{k/2D_e} \quad \text{und } x = r - r_e$$

Das klassische Modell ist leider nicht ganz richtig: So besagt das quantenmechanische Postulat von Heisenberg, dass die genauere Ortsmessung eines Teilchens gleichzeitig dessen exakte Impulsbestimmung unmöglich macht und umgekehrt. Somit kann der energetische Zustand bei $x = 0$ und $p = 0$ aus dem klassischen Oszillatormodell nicht existieren. Heisenberg orientierte sich bei der Aufstellung der Unschärferelation an der De-Broglie-Beziehung, in der Materieteilchen über Wellenfunktionen $\Psi(x,t)$ beschrieben werden und Teilchen mit bestimmten Impulsen eine definierte Wellenlänge annehmen. Der genaue Aufenthaltsort ist nicht bekannt. Eine Aussage darüber das Teilchen an einem bestimmten Ort anzutreffen, kann aber über die Bornsche Interpretation der Wahrscheinlichkeitsdichte nach $|\Psi(x,t)|^2$ getroffen werden. Im klassischen Modell fehlt zudem eine Erklärung, warum nur diskrete Energien für die Schwingungsanregung zulässig sind. Die Übergänge sind nämlich nicht kontinuierlich, sondern erfolgen durch einen Quantensprung, bei der Strahlung in Form von Wellenpaketen emittiert bzw. absorbiert wird. Im Bohrschen Atommodell werden allen Elektronen verschiedene Quantenzahlen zugewiesen, sodass die Bahndrehimpulse von Elektronen im Atom als ganzzahlige Vielfache des Planckschen Wirkungsquantums h ausgedrückt werden können. Bei elektronischen Übergängen korreliert die Frequenz der Spektrallinie ν mit dem Abstand der Energieniveaus ΔE von den beteiligten Umlaufbahnen gemäß dem Bohrschen Frequenzprinzip, was gleichzeitig auch mit der sogenannten Resonanzbedingung gleichzusetzen ist.²⁰

$$\Delta E = h\nu$$

In der Schwingungsspektroskopie werden zwar keine elektronischen Übergänge beobachtet, aber die Grundaussage des Frequenzprinzips bleibt auch hier erhalten, da lichtabsorbierende Teilchen in definiert höhere Schwingungszustände angeregt werden. Die Energieeigenwerte E_n können mithilfe der zeitunabhängigen Schrödingergleichung für den eindimensionalen harmonischen Oszillator gefunden werden:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta + \frac{1}{2} \mu \omega^2 x^2 \right] \psi_n(x) = E_n \psi_n(x)$$

Die Eigenfunktionen $\psi_n(x)$ ergeben sich in diesem Fall aus den Hermite-Polynomen, weswegen auch das quantenmechanisch harmonische Oszillatorpotential eine der wenigen Fälle ist, für die eine analytische Lösung der Schrödinger-Gleichung bekannt ist. Die erlaubten Schwingungsniveaus E_n für die Schwingungsquantenzahlen $n = 0, 1, 2, \dots$ sind demnach:²¹

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega = \left(n + \frac{1}{2} \right) h \tilde{\nu} c = \left(n + \frac{1}{2} \right) \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Aus der Gleichung wird ersichtlich, dass sich die Energie im Grundzustand E_0 nicht am Potentialminimum befinden kann. Daher besitzen auch ruhende Teilchen am absoluten Temperaturtiefpunkt stets eine bestimmte Nullpunktschwingungsenergie. Diese existiert nur im quantenmechanischen Oszillatormodell und ist als wichtige Schlussfolgerung der Unschärferelation zu bewerten. Nach dem Korrespondenzprinzip nähert sich für große Quantenzahlen die Wahrscheinlichkeitsdichte von Teilchen jenen der klassischen Physik an. Als Auswahlregel sind im harmonischen Oszillatormodell nur Übergänge von $\Delta n = \pm 1$ erlaubt. Die Besetzung der einzelnen Schwingungsniveaus erfolgt nach Boltzmann, wobei N_1 und N_0 jeweils die Anzahl an besetzten Zuständen auf den jeweiligen Schwingungsniveaus vorgeben. Die Boltzmann-Konstante ist durch k gegeben.

$$\frac{N_1}{N_0} = e^{-\frac{h\tilde{\nu}c}{kT}}$$

Die Schrödinger-Gleichung konnte auch für den anharmonischen Oszillator gelöst werden. Die erlaubten Energieniveaus berechnen sich nach dem folgenden Ausdruck:²²

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega - \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 x_e \hbar \omega$$

Der Parameter $x_e = a^2 \hbar / 2\mu \omega$ wird als Anharmonizitätskonstante bezeichnet. Der Grundzustand nimmt auch hier wie im quantenmechanischen harmonischen Oszillatormodell einen Wert von $V(x) > 0$ an, sodass die Dissoziationsenergie eines Moleküls demnach nicht über D_e , sondern über D_0 festgelegt ist (**Abbildung 1**).

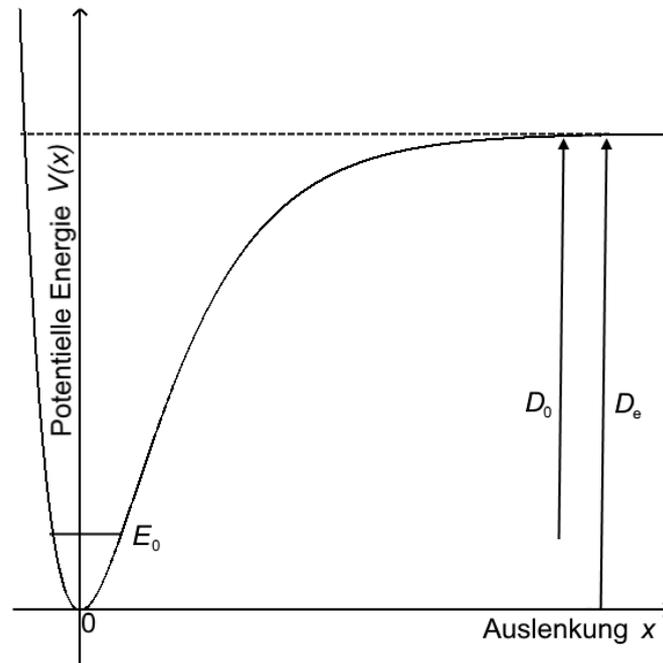


Abbildung 1: Schematische Darstellung eines anharmonischen Oszillators nach der Morse-Funktion.

Die Wellenfunktionen des anharmonischen Oszillators entsprechen nicht mehr unbedingt denen einer symmetrischen Sinuskurve. Der Grund liegt in der Erweiterung der Auswahlregel durch das Auftreten von Oberschwingungen: Waren bei dem harmonischen Oszillator nur Übergänge von $\Delta n = \pm 1$ erlaubt, so können bei dem anharmonischen Oszillator auch höhere Übergänge wie $\Delta n = \pm 2, \pm 3$ beobachtet werden. Allerdings ist die Übergangswahrscheinlichkeit für Oberschwingungen deutlich geringer als für eine Grundschiwingung, was sich tendenziell auch an schwachen Bandenintensitäten bemerkbar macht. Die erste Oberschwingung liegt beispielsweise in der Größenordnung einer Verdopplung der Grundfrequenz. Zusätzlich sind auch Kombinationsschwingungen möglich, sodass die Schwingungen $\tilde{\nu}_1$ und $\tilde{\nu}_2$ eines Moleküls entweder addiert oder voneinander subtrahiert werden, und damit eine neue Bande im IR-Spektrum erzeugen. Gelegentlich tritt auch der Effekt der Fermi-Resonanz auf. Hierbei koppeln Obertonschwingungen mit Kombinations- oder Grundschiwingungen ähnlicher Frequenz, was dazu führt, dass beide Banden weiter auseinanderrücken und sich in ihrem Intensitätsverhältnis tendenziell eher angleichen.

Durch die Absorption von IR-Licht können verschiedene Modi in der molekularen Struktur angeregt werden. Man unterscheidet grundsätzlich zwischen

Streckschwingungen und Biegeschwingungen. Letztere sind vorzugsweise im oder nahe dem Fingerprint-Bereich ($1500\text{-}600\text{ cm}^{-1}$) eines IR-Spektrums vorzufinden. Bei Streckschwingungen erfolgt eine Dehnung oder Stauchung entlang der Bindungsachse, wohingegen bei Biegeschwingungen eine Deformation des Bindungswinkels auftritt (**Abbildung 2**).

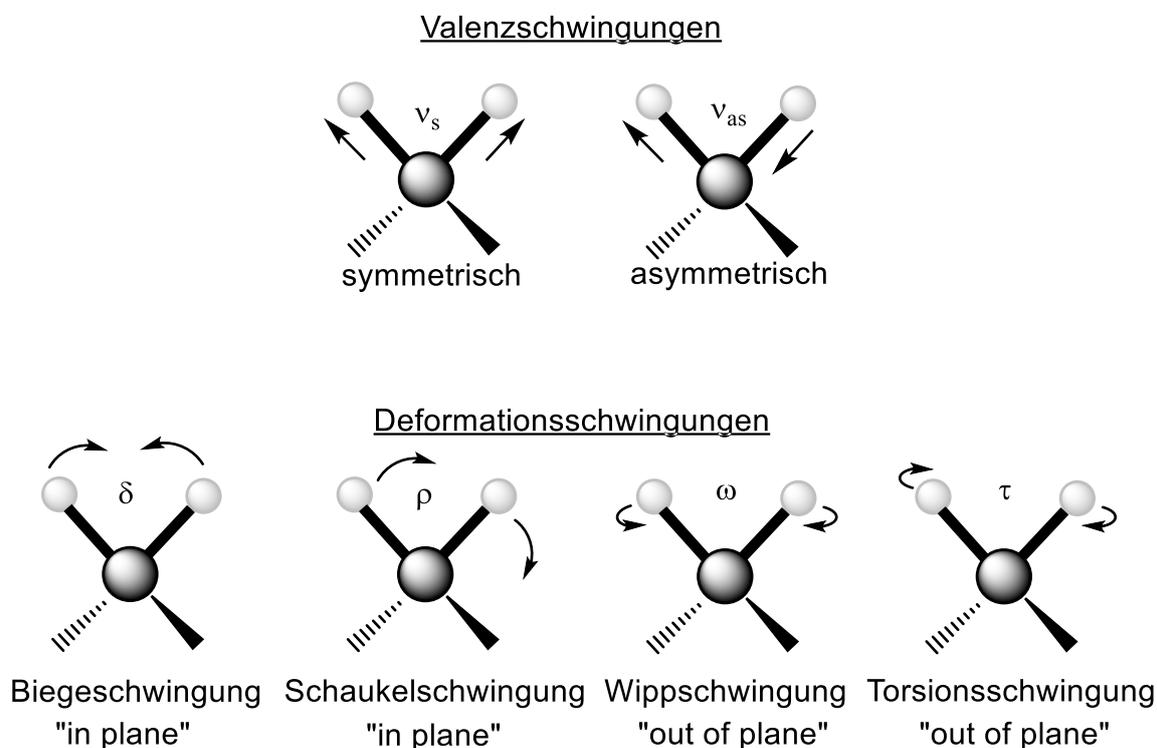


Abbildung 2: Schwingungsformen am Beispiel einer CH_2 -Gruppe.

Die Streckschwingungen von funktionellen Molekülgruppen verhalten sich charakteristisch bezüglich ihrer Bandenposition und ihrem Intensitätsverhalten, sodass diese anhand von Tabellenwerken leicht zu prüfen sind.²³ Aus dem Übergangsdipolmomentintegral $\langle \Psi_{n'} | \hat{\mu} | \Psi_n \rangle$ erhält man Informationen über die Wahrscheinlichkeit einer Schwingungsanregung. Hier stellen $\Psi_{n'}$ und Ψ_n die jeweiligen Wellenfunktionen der beiden elektronischen Zustände vor und nach der Anregung dar. $\hat{\mu}$ ist durch den Operator des elektrischen Dipolmoments μ gegeben. Damit eine Schwingung IR-aktiv ist, darf das Integral nicht 0 werden. Die IR-Bandenintensität ist proportional zum Übergangsdipolmomentintegral.^{24, 25} Die Dipolmomentableitung ($d\mu/dQ$) entscheidet über die IR-Bandenintensität und fließt quadratisch in dessen Berechnung mit ein.^{26, 27} Q sei eine dimensionslose Normalkoordinate.

Nach der beschriebenen Auswahlregel sind für zweiatomige, homonukleare Spezies wie O_2 , N_2 , H_2 etc. keine IR-Absorbanzen zu erwarten. Zweiatomige, heteronukleare Moleküle wie CO oder HCl besitzen jedoch einen IR-aktiven Schwingungsfreiheitsgrad entlang der Bindungsachse. Für mehratomige Moleküle, mit mehr als zwei Atomen, kann die Anzahl an Schwingungsfreiheitsgraden gemäß $f = 3N - 6$ oder im Falle einer linearen Anordnung nach $f = 3N - 5$ berechnet werden, wobei N die Anzahl an Atomen im Molekül widerspiegelt. Für das gewinkelte D_2O -Molekül ergeben sich die 3 Normalschwingungen, asymmetrische Valenzschwingung, symmetrische Valenzschwingung und Biegeschwingung (**Abbildung 3**).²⁸ Der Begriff Normalschwingung schließt gekoppelte Schwingungen aus, das heißt, jede Normalschwingung kann einzeln angeregt werden. Die Anzahl an Schwingungsfreiheitsgraden im Molekül ist also symmetriebedingt, sodass im Falle von CO_2 neben den zwei obligatorischen Streckschwingungen zwei senkrecht zueinanderstehende Deformationsschwingungen zu erwarten sind.

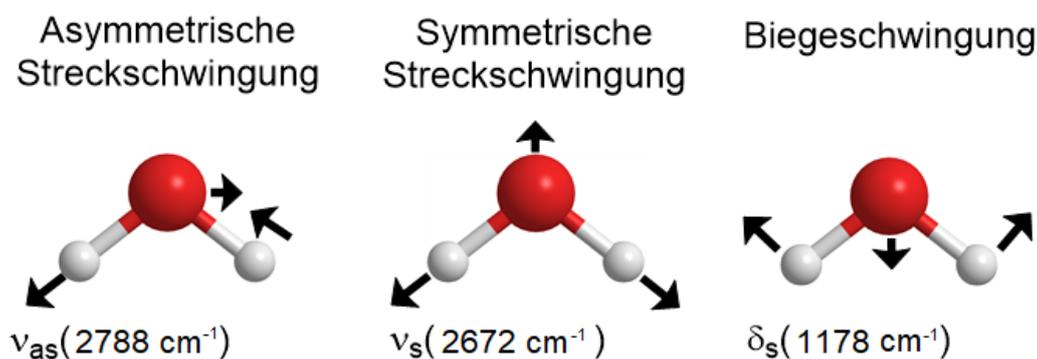


Abbildung 3: Normalschwingungen des schweren Wasser-Moleküls (D_2O).

2.2 Funktionsweise eines FTIR-Spektrometers

Mit der Entwicklung der Lasertechnik Anfang der 60iger Jahre begann auch die Renaissance der IR-Spektroskopie. Bereits 1969 wurde das erste FTIR-Spektrometer von Digilab (heute Agilent Technologies) vorgestellt. Die neue Technologie war so bahnbrechend, dass 10 Jahre später nahezu alle klassischen Continuous-Wave (Scanning) Geräte vom Markt verschwunden waren und durch moderne FTIR-Spektrometer ersetzt wurden. Grundsätzlich ist ein FTIR-Spektrometer aus den folgenden Komponenten aufgebaut: Ein schwarzer Körper dient als Lichtquelle und sendet im idealisierten Fall nur Wärmestrahlung nach der Planck-Verteilung aus. Als Strahlungsquelle dienen beispielsweise aufgeheizte Nernst-Stifte aus ZrO_2 oder

Globare aus SiC. Das abgestrahlte Licht wird durch eine Anordnung von mehreren parabolischen und planaren Spiegeln gebündelt in das Interferometer eingelenkt, um dann seinen Strahlengang zur Probenmesskammer und dem Detektor fortzuführen. Bevor auf das Interferometer eingegangen wird, soll zunächst auf verschiedene Charakteristika von Detektoren hingewiesen werden. Grundsätzlich sind Detektoren optoelektronische Bauteile, die das gemessene optische Signal in ein elektrisches Signal umzuwandeln vermögen. Der Detektor wiederum ist über eine angebrachte Schnittstelle mit einer elektronischen Recheneinheit verknüpft, welche das gemessene Signal in ein Spektrum umwandelt.

Die einzelnen Detektoren unterscheiden sich abhängig von ihrer Funktionsweise in Sensitivität und Arbeitsbereich (**Abbildung 4**).

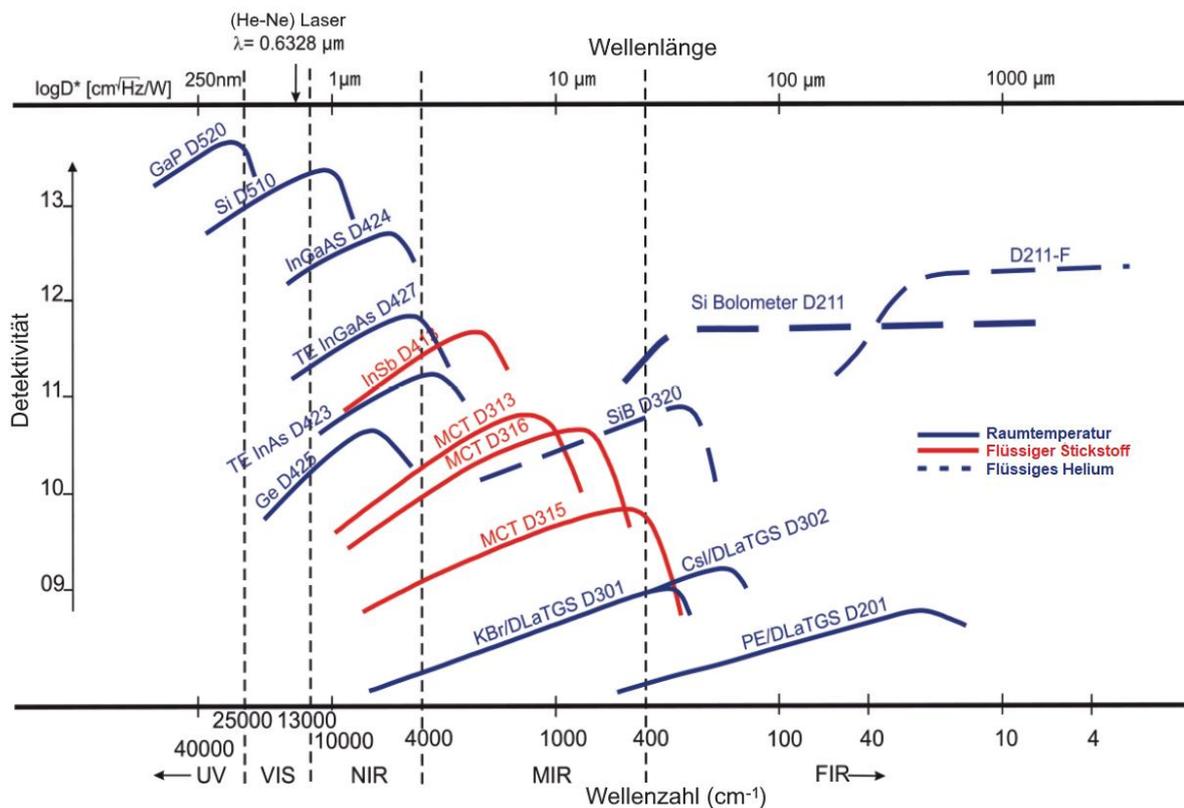


Abbildung 4: Arbeitsbereiche und Sensitivität von kommerziellen IR-Detektoren. Die Grafik wurde dem FTIR-Spektrometer beigelegten Handbuch der Vertex-Serie von Bruker entnommen.

Je nachdem in welchem Spektralbereich gemessen werden soll, ist der Detektor so zu wählen, dass der gewünschte Messbereich mit dem Wirkungsbereich des Detektors übereinstimmt und damit eine maximale Sensitivität gewährleistet. Der Ein- und Ausbau eines Detektors in das IR-Spektrometer verläuft in der Regel problemlos. Die Kenngröße für die Sensitivität eines Detektors ist die Detektivität D^* und definiert nach:

$$D^* = \frac{\sqrt{A_D}}{NEP}$$

Die aktive Detektoroberfläche A_D wird in der Einheit cm^2 angegeben. Die äquivalente Rauschleistung NEP ist ein Maß für die optische Strahlungsleistung, welche gerade noch am Sensorausgang als Signal registriert wird, und damit effektiv der Rauschspannung entspricht. D^* trägt die Einheit $\text{cm}\sqrt{\text{Hz}}/\text{W}$. Physikalisch lassen sich Detektoren in thermische Sensoren und Photodetektoren untergliedern. Zu den thermischen Sensoren zählt man beispielsweise DTGS-Detektoren, die nach dem pyroelektrischen Prinzip funktionieren. Hier wird durch Wärmestrahlung eine Polarisation des Detektormaterials hervorgerufen, die durch interne Ladungsverschiebung ein Spannungssignal als Funktion der Temperatur erzeugt. Die andere Klasse der Detektoren umfasst Halbleiterbauelemente aus Werkstoffen wie MCT, InSb oder Si. Diese arbeiten nach dem Prinzip einer Photodiode. Die Funktionsweise lässt sich mit dem Bändermodell von Halbleitern erklären. Hier können Elektronen durch Lichtabsorption von dem Valenzband in das Leitungsband angeregt werden, unter der Voraussetzung, dass die Energie des einfallenden Lichtes mindestens der Bandlücke entspricht. Man bezeichnet diesen Vorgang als inneren photoelektrischen Effekt. Die im Halbleitermaterial induzierten Elektron-Loch-Paare erzeugen eine Spannung, welche sich proportional zur einfallenden Lichtintensität verhält. Mathematisch lässt sich dieser Sachverhalt über die Quanteneffizienz ausdrücken. In Imaging- oder Mapping-IR-Geräten werden sogenannte „focal plane arrays“ verwendet, welche über optische Brechungseffekte eine orts aufgelöste IR-Messung zulassen. Ein Photodetektor muss zudem abgekühlt werden, um thermische Anregung von Elektronen im Halbleitermaterial zu unterbinden, da sonst ein Dunkelstrom verursacht werden würde, was einen Stabilitätseinbruch der Detektivität zur Folge hätte. Der InSb-Detektor eignet sich zum Beispiel zur Messung von schwachen OD-Banden.

Das Michelson-Interferometer stellt die zentrale Einheit eines FTIR-Spektrometers dar. Die Funktionsweise sei im folgenden Abschnitt zunächst schematisch für monochromatisch einfallendes Licht erläutert. Am Strahlenteiler spaltet sich das einfallende Licht in zwei Teilbündel auf (**Abbildung 5**).

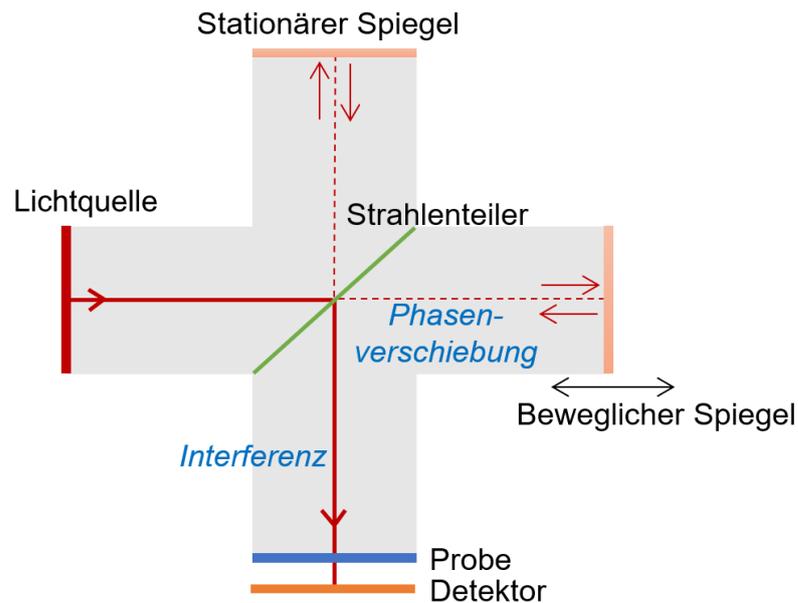


Abbildung 5: Aufbau eines Michelson-Interferometers.

Der eine Teil wird auf einen stationären Spiegel reflektiert. Der andere Strahlenanteil transmittiert auf einen beweglichen Spiegel. Die beiden Strahlenbündel werden an den Spiegeln zurückreflektiert und daraufhin überlagert. An der Nullpunkt-Lage (Zero Point Retardation) sind beide Interferometerarme gleich lang sind. Man erhält nach der Trennung und der Wiedervereinigung den größtmöglichen Wert an konstruktiver Interferenz. Sobald der Spiegel sich bewegt, werden die Phasen der Lichtwellen gegeneinander verschoben. Bei Bewegung des Spiegels um eine Strecke Δx weisen daher die Strahlhälften vor der Rekombination eine Weglängendifferenz von $2\Delta x$ auf. Die Interferenzbedingung am Michelson-Interferometer lautet:

$$2\Delta x = z\lambda$$

Substituiert man für Δx einen entsprechenden Wellenlängenanteil von λ und löst die Gleichung nach z auf, spricht man nach Erhalt von ganzzahligen Werten von konstruktiver Interferenz während vielfache Werte von $1/2$ eine destruktive Interferenz ausdrücken. Wird der Spiegel beispielsweise um eine Viertelwellenlänge bewegt, löschen sich beide Wellen bei Wiedervereinigung durch destruktive Interferenz aus, da z einem Wert von $1/2$ entspricht. Die beiden Strahlbündel verhalten sich räumlich kohärent, wenn ihr optischer Wegunterschied kleiner als die Kohärenzlänge der Lichtquelle ist. Ein Michelson-Interferometer verarbeitet polychromatisches Licht. Ein Interferogramm beinhaltet also das Interferenzverhalten für die Gesamtheit der einzelnen Wellenlängen. Gegenüber dem klassischen IR-Spektrometer bietet die

FTIR-Technik folgende Vorteile: Die Messzeit wird deutlich verringert, da alle Wellenlängen gleichzeitig am Detektor erfasst werden (Fellgett-Vorteil). Dadurch verbessert sich auch das Signal-zu-Rausch Verhältnis. Im Gegensatz zu dispersiven IR-Spektrometern müssen einzelne Wellenlängen bei FTIR-Geräten nicht mehr an einem Monochromator erzeugt werden. Insgesamt werden deshalb größere Lichtausbeuten vom Detektor erfasst, sodass die Empfindlichkeit deutlich gesteigert ist (Jacquinot-Vorteil). Die Wellenzahl-Kalibration eines mitlaufenden He-Ne-Lasers sorgt für hohe Messpräzision (Connes-Vorteil).

In einem kommerziell erhältlichen Michelson-Interferometer scannt der Spiegel mit einer konstanten Geschwindigkeit V' , wobei t die Zeit ist, die der Spiegel braucht, um sich aus seiner Nullpunkt-Lage zu bewegen. Die Retardierung entspricht der optischen Weglängendifferenz und ist definiert nach:

$$\delta = V' \cdot t$$

Das Detektorsignal $S(\delta)$ liefert als Funktion der Retardierung das Interferogramm, welches mathematisch durch folgendes Integral repräsentiert wird.²⁹

$$S(\delta) = \int_{-\infty}^{\infty} I(\tilde{\nu}) \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\tilde{\nu}$$

Durch eine Fourier-Cosinus-Transformation erhält man die Intensität $I(\tilde{\nu})$ in Abhängigkeit der Wellenzahl $\tilde{\nu}$.

$$I(\tilde{\nu}) = \int_{-\infty}^{\infty} S(\delta) \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\delta$$

Ist das Interferogramm nicht symmetrisch aufgebaut, muss eine komplexe Fourier-Transformation durchgeführt werden. Unter Einbeziehung der Eulerschen-Formel kann obige Gleichung umgestellt werden zu:

$$I(\tilde{\nu}) = \int_{-\infty}^{\infty} S(\delta) e^{-2i\pi\tilde{\nu}\delta} d\delta$$

Anhand dieser mathematischen Operation lässt sich also ein IR-Spektrum aus dem Interferogramm berechnen (**Abbildung 6**).

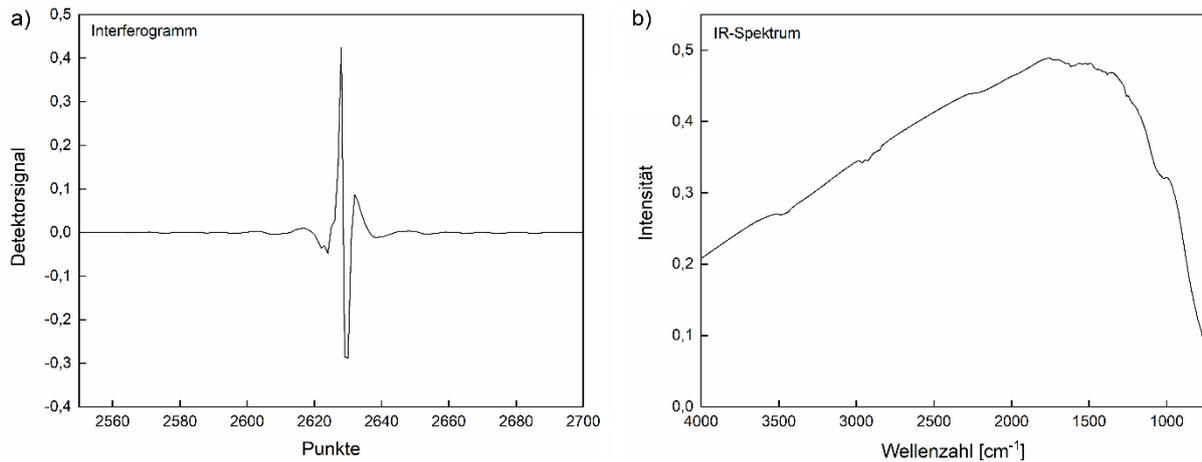


Abbildung 6: a) IRRAS-Messung eines reinen $\text{Fe}_2\text{O}_3(0001)$ -Einkristalls. a) Interferogramm und b) korrespondierendes Hintergrundspektrum.

Für eine spektroskopische IR-Messung sollte zunächst ein Hintergrundspektrum aufgenommen werden. Erst danach ist das Probenspektrum aufzuzeichnen. Das Probenspektrum wird dann durch das Hintergrundspektrum geteilt, um je nach Probenart entweder ein Spektrum im Absorbanz- oder im Transmissionsmodus zu erhalten. Durch diese notwendige Operation wird die Basislinie korrigiert.

Oft kann in den IR-Spektren ein etwas zackiger Bandenverlauf beobachtet werden, was auch unter dem Begriff Lattenzauneffekt bekannt ist. Man kann das Spektrum nachträglich glätten, indem man dem Interferogramm an beiden Enden Nullen hinzufügt (Zero-filling). Die Auflösung wird dadurch nicht verbessert, die dichtere Zusammenschließung der Datenpunkte sorgt allerdings für ein besseres Erscheinungsbild. Ein weiteres Problem der FTIR-Spektroskopie besteht darin, dass der bewegliche Spiegel nur eine endliche Weglänge zurücklegen kann. Das Interferogramm endet also abrupt an beiden Enden, was eine Störung der Linienform nach der Fouriertransformation zu Folge hat. Man kann dem entgegenwirken und das Spektrum durch Apodisation korrigieren, indem man das Interferogramm beispielsweise mit der 3-Term Blackman-Harris-Fensterfunktion multipliziert.

2.3 IRRAS

Die IRRAS ist eine wichtige Probentechnik der Infrarotspektroskopie und wird häufig zur Untersuchung von Dünnschichten auf flachen und reflektierenden Oberflächen verwendet.³⁰ Der Reflexionsvorgang findet bei IRRAS extern statt, und unterscheidet sich darüber von der ATR-Infrarotspektroskopie, bei der eine Messung von Dünnschichten über ein internes Reflexionselement erfolgt. Gerne werden IRRAS-Messungen an wohldefinierten Substratoberflächen durchgeführt, z. B. auf derer von flachen Einkristallen. Die periodisch geordnete Gitterstruktur der Oberfläche dient den zu untersuchenden dünnen Molekülschichten nämlich als Vorlage zur Selbstanordnung, sodass man unter diesen Voraussetzungen Schwingungsspektren mit einer scharf geprägten Bandensignatur erhält. Die Realisierbarkeit und Empfindlichkeit einer IRRAS Messung reicht runter bis in (Sub)-Monolagenbereich, besonders wenn diese unter UHV-Bedingungen durchgeführt werden. Gemessen wird in der Regel die Absorbanz (siehe unten). Die Peakform einer einzelner IR-Bande entspricht standardgemäß dem Profil einer Lorentz-Kurve (Bruker Opus Manual). Gelegentlich treten auch anomale Linienformen an molekülbedeckten Oberflächen im IRRAS auf, welche durch unterschiedliche Interferenzeffekte zu erklären sind.³¹⁻³⁵

Das Funktionsprinzip von IRRAS basiert auf einem einfachen Modell der Wellenoptik und kann folgendermaßen beschrieben werden: Trifft elektromagnetische IR-Strahlung auf eine Phasengrenze zwischen zwei optisch unterschiedlich dichten Medien, kommt es gleichzeitig zur Brechung (Snelliussches Brechungsgesetz) und zur Reflexion/Absorption (Fresnelsche Formeln, Kramers-Kronig Beziehung) von Licht (**Abbildung 7**).

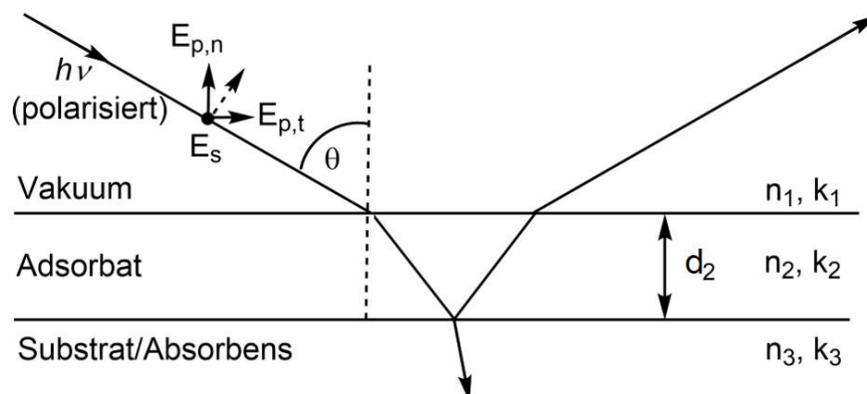


Abbildung 7: Optisches Modell zur Strahlengeometrie und Polarisation von IR-Licht am Dreiphasensystem.

Gemessen wird bei IRRAS der reflektierte Anteil an Licht, worüber Absorbanzen bestimmt werden. Aufgrund diverser Vorteile, die im Folgenden nun etwas genauer aufgeführt sind, werden IRRAS-Messungen gerne mit linear polarisierter IR-Strahlung (p- und s-Polarisation) durchgeführt (PM-IRRAS). Der Unterschied zwischen p- und s-Polarisation definiert sich über die Lage der elektrischen Feldvektoren entsprechend polarisierter Lichtanteile. Die elektrischen Feldvektoren von p-polarisierter Strahlung liegen in der Einfallsebene des Lichts und zerlegen sich in normal ($E_{p,n}$) und tangential ($E_{p,t}$) zur Oberfläche liegende Komponenten, während der elektrische Feldvektor der s-polarisierten Strahlung nur senkrecht (E_s) zur Einfallsebene ausgerichtet sein kann.¹⁸

Die Intensität und das Vorzeichen eines IR-Peaks ergeben sich aus der Wechselwirkung des Übergangsdipolmoments mit dem Vektor des E-Feldes. Zu erwähnen ist weiterhin, dass die Absorbanz von infrarotaktiven funktionellen Gruppen aus oberflächenangelagerten Stoffen gemäß dem Lambert-Beer'schen Gesetz abhängig von deren Schichtdicke und Konzentration ist. Eine Molekülschwingung lässt sich nur dann anregen, wenn die elektrischen Feldkomponenten parallel zu den Übergangsdipolmomenten ausgerichtet sind (**Abbildung 8**).

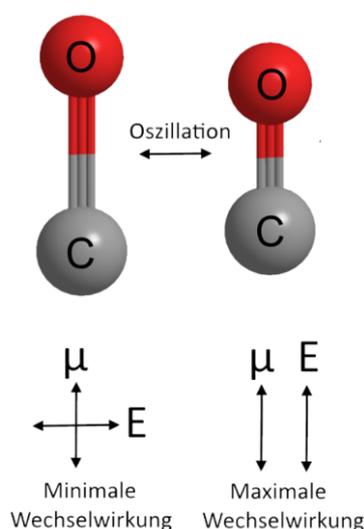


Abbildung 8: Vereinfachte Darstellung zur Schwingungsanregung und richtungsabhängigen Wechselwirkung von elektrischen Feldvektoren polarisierter Lichtanteile mit den Dipolmomentänderungen am Beispiel von CO.

Nach der Oberflächenauswahlregel erzeugen E-Felder von elektromagnetischen Wellen, deren Feldvektoren parallel zur Oberfläche ausgerichtet sind, keine Reflektivität an metallischen Substraten, da diese durch eine im Substrat induzierte Verschiebungspolarisation kompensiert werden.^{36, 37} Im Gegensatz zu metallischen Substraten beschränkt sich der Einsatz von IR-Strahlung an dielektrischen Materialien hingegen nicht nur auf unpolarisierte oder p-polarisierte Lichtanteile, sondern es können auch Reflexionsmessungen mit s-polarisiertem Licht durchgeführt werden.³⁸ Polarisationsabhängige IRRAS-Messungen geben detaillierte Informationen zur Orientierung von Adsorbaten auf dielektrischen Substraten.¹⁵ Die Absorptionsbanden, die durch E_s angeregt werden, sind bekanntermaßen immer negativ, während die durch p-polarisiertes Licht angeregten IR-Banden ($E_{p,n}$ und $E_{p,t}$ zeigen immer entgegengesetzte Vorzeichen) abhängig von der Adsorbat-Orientierung negativ oder positiv sein können (für Details siehe Ref.¹⁵). Auch der Einfallswinkel und die optischen Konstanten von Adsorptiv und dielektrischem Substrat nehmen großen Einfluss auf die Formeigenschaften von IR-Absorptionsbanden.

Zudem erfolgen IRRAS Messungen in der Regel unter streifendem Einfall ($\theta = 80^\circ$ zur Oberflächennormalen), da tendenziell so die Fläche an Streulicht vergrößert wird und sich an diesem Winkel üblicherweise akzeptable Fresnel-Reflexionskoeffizienten ergeben. Zudem befindet sich der Brewster-Winkel, eine Größe bei der an dielektrischen Medien p-polarisiertes Licht nicht reflektiert wird (oft bei ca. $\theta_B = 60^\circ$ vorzufinden), in der Regel jenseits des streifenden Einfallswinkels.³⁹ Einseitig polierte Substratoberflächen sorgen weiterhin für glatte bzw. glänzende Oberflächen und schaffen optimale Reflexionsbedingungen. Zudem müssen die Unebenheiten der Oberfläche kleiner sein als die Wellenlänge des reflektierten Lichts, damit eine gerichtete Reflexion auftritt.

Eine besondere Herausforderung stellen IRRAS-Messungen an Metalloxid-Substraten dar, da diese über hohe Brechungsindizes und niedrige Extinktionskoeffizienten verfügen, sodass sich insgesamt und im Gegensatz zu metallischen Substraten daraus eher geringe Reflexionsgrade ergeben.³⁹ Aufgrund des kleinen Reflexionsvermögens wird bei IRRAS-Messungen an Metalloxiden die Verwendung von besonders empfindlich arbeitenden Detektoren empfohlen.

Ein wichtiges Anwendungsfeld der IRRAS-Spektroskopie ist die Untersuchung von modellartigen Feststoff-Gas-Grenzflächen. Aufgrund der hohen

Oberflächensensitivität von IRRAS können detaillierte Einblicke zur Wechselwirkung (Chemisorption, Physisorption) zwischen Adsorbat und Adsorbens erhalten werden. Derartige Experimente werden in der Regel unter UHV-Bedingungen mit kleinen Molekülen (CO, H₂O, D₂O, CO₂, CH₃OH, N₂O...) durchgeführt. Besonders CO, als zweiatomige Heteromolekül, eignet sich zur IR-Charakterisierung von metallischen oder metalloxydischen Oberflächen, da idealerweise pro Oberflächenspezies nur eine Schwingungsbande im IR-Spektrum gemessen wird (CO-Molekül als Sonde).¹⁵

An ionischen Kristalloberflächen mit einer rechteckigen Bravais-Gitterstruktur kann die Bindung von mehrzähligen Adsorbaten richtungsorientiert festgelegt sein. Beispielsweise ergaben sich an den Systemen Formaldehyd/TiO₂(110)⁴⁰ und Kohlenstoffdioxid/ZnO(10 $\bar{1}$ 0),⁴¹ Carbonsäure/ZnO⁴² Unterschiede in den polarisationsabhängigen IRRAS-Spektren nach Veränderung der azimuthalen Ausrichtung der Kristalloberfläche. Es konnte nachgewiesen werden, dass sich die Dipolmomente oberflächenanglagerter Adsorbate, welche zum Strahlengang hin orientiert vorlagen, auch gezielt durch einen tangentialen E-Feldvektor von p-polarisiertem Licht ($E_{p,t}$) angeregt wurden.^{41, 42}

Auf einem Dielektrikum berechnet sich die Absorbanz $A = -\log(R/R_0)$ am Dreiphasensystem für einzelne elektrische Feldkomponenten polarisierter IR-Strahlung wie folgt:^{43, 44}

$$A_{p,n} = -\frac{16\pi}{\ln 10} \left(\frac{\cos \theta}{\frac{\zeta_3^2}{n_3^4} - \cos^2 \theta} \right) \left(\frac{\sin^2 \theta}{(n_2^2 + k_2^2)^2} \right) \frac{n_2 k_2 d_2}{\lambda}$$

$$A_{p,t} = -\frac{16\pi}{\ln 10} \left(\frac{\cos \theta}{\frac{\zeta_3^2}{n_3^4} - \cos^2 \theta} \right) \left(-\frac{\zeta_3^2}{n_3^4} \right) \frac{n_2 k_2 d_2}{\lambda}$$

$$A_s = -\frac{16\pi}{\ln 10} \left(\frac{\cos \theta}{n_3^2 - 1} \right) \frac{n_2 k_2 d_2}{\lambda}$$

R und R_0 beschreiben jeweils die gemessene Reflektivität eines adsorbatbeschichteten Substrats und eines reinen Substrats. Üblicherweise berechnet man Absorbanzen bei fester Wellenlänge λ und als Funktion des Einfallswinkels θ .

\hat{n}_j ist der komplexe Brechungsindex $n_j - ik$ und fließt in $\zeta_j = \hat{n}_j \cos \theta_j = \sqrt{(\hat{n}_j^2 - n_1^2 \sin^2 \theta)}$ ein.

Der tiefgestellte Parameter oder j beschreibt die jeweilige Phase, wobei $j = 1$ für das Vakuummedium, $j = 2$ für das Adsorbat und $j = 3$ für das Substrat festgelegt wurden. Extinktionskoeffizienten sind über k definiert. Die Schichtdicke des Adsorbats formuliert sich über d_2 .

IRRAS-Beispiele zur CO-Adsorption auf $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ sind im Folgenden gegeben. Das mit p-polarisierter Strahlung gemessene IRRA-Spektrum zeigt nach Adsorption von CO auf $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ bei 65 K eine einzelne Bande mit negativem Vorzeichen bei 2169 cm^{-1} , welche die Bindung von CO an die Fe^{3+} -Kationen einer Fe-terminierten $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche beschreibt (**Abbildung 9 a**). Gleichzeitig konnte mit s-polarisiertem IR-Licht das Übergangsdipolmoment von CO nicht angeregt werden.

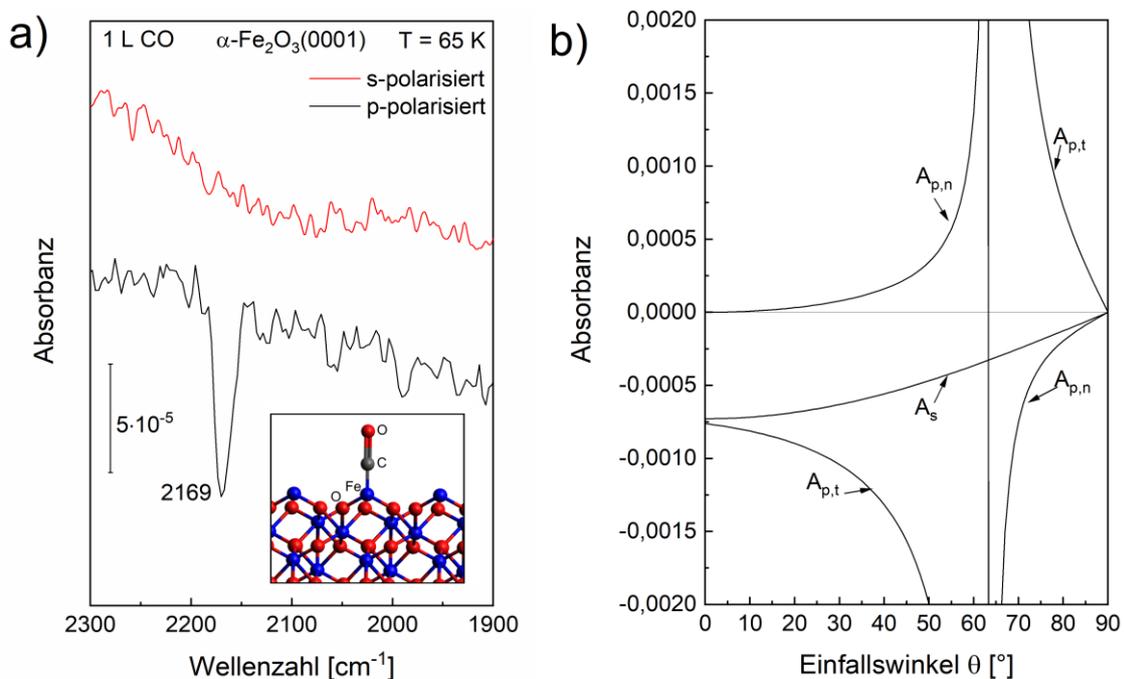


Abbildung 9: a) Polarisationsabhängige IRRAS-Daten nach Dosierung von 1 L CO auf einer $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche bei 65 K. Die Messung erfolgte unter streifendem Einfall bei 80° . Das CO-Molekül bindet in senkrechter Orientierung an eine Fe-terminierte $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche. b) Berechnete Absorbanzen für die einzelne elektrische Feldkomponenten polarisierter Strahlung als Funktionen des Einfallswinkels eines bei $\lambda = 4610\text{ nm}$ (2169 cm^{-1}) angeregten CO/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ -Systems. Zur Berechnung wurden folgende optische Konstanten verwendet: $n_1 = 1$, $k_1 = 0$; $n_2 = 1,25$, $k_2 = 0,01$; $n_3 = 2,384$, $k_3 = 0,003$.⁴⁵⁻⁴⁷ Die Schichtdicke d_2 wurde auf 325 pm abgeschätzt.

Die polarisationsabhängigen IRRAS-Daten zeigen, dass die adsorbierten CO-Moleküle eine senkrecht zur $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche stehende Orientierung einnehmen, da die Schwingung durch $E_{p,n}$ angeregt wird.

Das System eignet sich aufgrund der Einfachheit beispielsweise auch für die Berechnung von Absorbanzen bei definierter Wellenlänge. Das entsprechende Rechnungsergebnis ist in **Abbildung 9** b gezeigt und veranschaulicht, dass bei stehender Orientierung des CO-Moleküls auf $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ eine negative Bande durch Anregung von $E_{p,n}$ bei einem Einfallswinkel von $\theta = 80^\circ$ entstehen kann.

Gerade CO-Messungen an metalloxydischen Adsorbentien sind hochinteressant, da man allgemein beobachten kann, dass die isolierte Valenzschwingung eines CO-Adsorbats mit steigender Bedeckung zu immer kleineren Wellenzahlen hin angeregt wird (Rotverschiebung).⁴⁸⁻⁵² Auch an $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ ließ sich dieses Phänomen im Verlauf einer bedeckungsabhängigen CO-Adsorptionsmessung bei 65 K nachweisen (**Abbildung 10**).

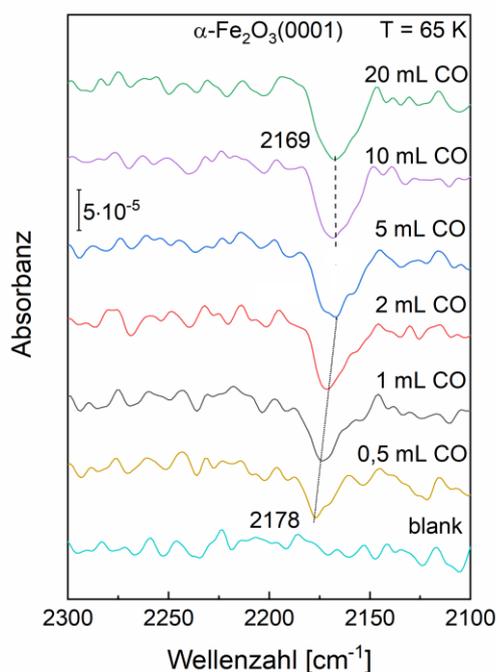


Abbildung 10: Aufgenommene IRRAS-Spektren mit p-polarisiertem Licht zur CO-Adsorption an $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ für angezeigte Dosiswerte bei 65 K. Alle Adsorptionsplätze an $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ waren nach einer Dosierung von 10 mL CO bei 65 K vollständig besetzt.

In der Vergangenheit wurden Versuche unternommen, bedeckungsabhängige Wellenzahlverschiebungen an CO-Adsorbaten mathematisch zu definieren. Kopplungsbeiträge $\Delta\omega_{\text{dyn}} = \omega - \omega_0$ zwischen adsorbierten CO-Molekülen können mit der modifizierten Hamaker-Gleichung angenähert werden (dynamischer Shift):^{48, 53-55}

$$\omega = \omega_0 \left(1 + \frac{\alpha_v \theta \sum_0}{1 + \alpha_e \theta \sum_0} \right)^{1/2}$$

Die Rechnung zum Kopplungsbeitrag wird nun am Beispiel von CO auf $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ durchgeführt. Hier sei ω_0 die Wellenzahl einer isolierten CO-Schwingung ($\theta \rightarrow 0$). Der Wert wurde experimentell auf $\omega_0 = 2178 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt. Aus dem literaturadaptierten Polarisierbarkeitskoeffizienten $\alpha_v = 0,027 \text{ \AA}^3$ konnte nach $\alpha_{\parallel} = \alpha_v + \alpha_e$ und dem Wert $\alpha_{\parallel} = 2,6 \text{ \AA}^3$, welcher für ein zur CO-Molekülachse parallel ausgerichtetes E-Feld der IR-Strahlung gilt, der Polarisierbarkeitskoeffizient $\alpha_e = 2,573 \text{ \AA}^3$ berechnet werden.^{55, 56} Die Dipolsumme $\sum_0 = T+V$ setzt sich aus der direkten Dipolsumme $T = Cn^{3/2}$ und dem Bildipol V zusammen. Ein Bildipol wurde am Dielektrikum nicht berücksichtigt. Der Ausdruck $n = 2/\sqrt{3}a^2$ wurde zur Beschreibung der atomaren Dichte der Adsorptionsplätze aufgrund der trigonalen Symmetrie von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ unter Verwendung der Gitterkonstanten $a = 5,04 \text{ \AA}$ benutzt.^{54, 57} C sei eine Konstante mit der Größe $8,89$.⁵⁴ Die direkte Dipolsumme T wurde auf $0,086 \text{ \AA}^{-3}$ berechnet. Der Kopplungsbeitrag zur Wellenzahlverschiebung $\Delta\omega_{\text{dyn}}$ beträgt somit 2 cm^{-1} im Falle einer sich vollständig bedeckenden Oberfläche, also unter Verwendung von $\theta = 1 \text{ ML CO}$ auf $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$. Das berechnete Intervall zum Kopplungsbeitrag fällt vergleichsweise klein aus im Gegensatz zur gesamt gemessenen Frequenzdifferenz. Das heißt, ein Großteil der Verschiebung wird von einer direkten Adsorbat-Substratwechselwirkung verursacht (statischer Shift).

3 Experimentalteil

3.1 UHV-Apparatur „THEO“

IRRAS- und XPS-Messungen wurden an der UHV-Apparatur „THEO“ (Prevac) durchgeführt. Die derzeit am Institut für Funktionelle Grenzflächen stationierte Anlage kombiniert mehrere Messeinrichtungen in einer Apparatur, und gewährleistet auf einfache Weise eine kombinierte Oberflächencharakterisierung sowie von Einkristall- als auch von Pulverproben (**Abbildung 11**). Das herausragende Design von „THEO“ wird durch ein filigranes Transfersystem bezeugt, dass den wunschgemäßen Probentransport von und zu beliebigen Standorten innerhalb der Anlage erlaubt.

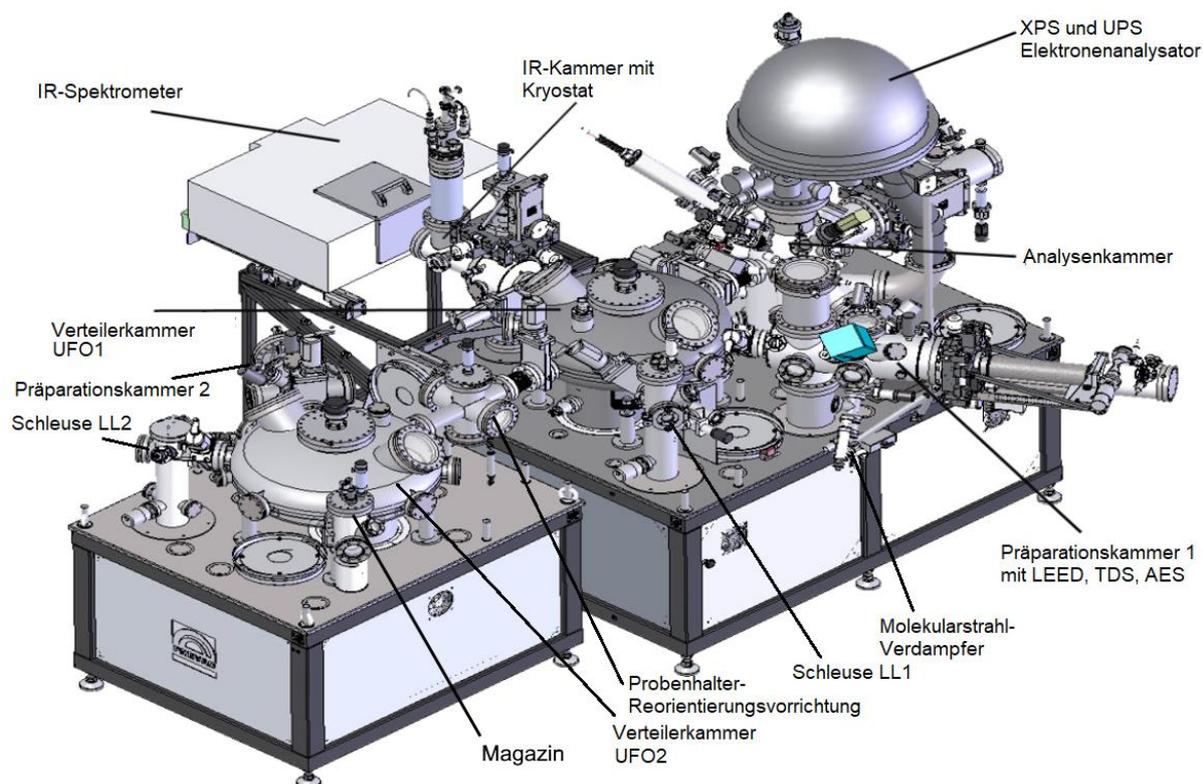


Abbildung 11: Technische Zeichnung zu „THEO“.

Das Grundgerüst der UHV-Anlage setzt sich aus zwei Verteilerkammern (UFO's) zusammen, welche durch eine Probenhalter-Reorientierungsvorrichtung miteinander verbrückt sind. Daran angeschlossen sind multifunktionale Vakuumgerätschaften wie zwei Schleusenkammern, zwei Präparationskammern, die IR-Kammer, die XPS/UPS-Analysekammer und ein Probenlager. Die Präparationskammer 1 ist mit LEED-

(BDL800 von OCI Microengineering) und TDS-Messinstrumentierung (Quadrupol Massenspektrometer RGA200 von Stanford Research Systems) ausgestattet sowie mit einem Molekularstrahlverdampfer, einer Quarzwaage und einer Ionenzerstäuberkanone bestückt. Der Basisdruck von „THEO“ liegt nach Ausheizen der Kammer im 10^{-10} mbar Bereich. Die einzelnen Kammern sind durch sogenannte Tor-Sicherheitsventile voneinander abgetrennt, um im Falle eines Vakuumeinbruchs die betreffende Kammer von der benachbarten Einheit zu isolieren. Typischerweise werden in der Vakuumtechnik einzelne Kammersysteme über kurze und breite Rohre miteinander verbunden, um die Arbeitsleistung der Pumpen bei geöffneter Durchführung möglichst wenig zu beeinträchtigen.

Die sicherlich auffälligste Komponente der UHV-Anlage stellt der hemisphärische Elektronenanalysator (Scienta R4000) der Analysenkammer dar. Dieser findet seine Hauptanwendung bei XPS-Messungen, kann jedoch auch für UPS-Messungen benutzt werden. Die für XPS obligatorisch benötigte Röntgenquelle sendet im Betrieb K_{α} -Strahlung von separat angebrachten Magnesium- oder Aluminiumanoden aus. Unter konsekutiver Benutzung beider Anoden lassen sich in symbiotischer Messung Auger-Peaks leicht von photoelektronischen Linien abstrahieren. Der Transferarm kann durch einen elektrischen Motor um seine eigene Achse rotiert werden. Daher können XPS-Messungen auch winkelaufgelöst durchgeführt werden. Für den Betrieb der UPS steht eine He-Gasentladungslampe zur Verfügung mit deren Hilfe sich nach Heliumzufuhr He I (21.21 eV) und He II (40.82 eV) Strahlung erzeugen lässt. Weiterhin ist die Analysenkammer mit einer internen Elektronenkanone bestückt. Sie kann üblicherweise zur Kompensation von strahleninduzierten Ladungseffekten auf der Probenoberfläche benutzt werden.

Die innovative Konstruktion der IR-Vorrichtung ist besonders hervorzuheben. Ein kommerziell erhältliches IR-Spektrometer (Bruker Vertex 80v) ist im Probenraum am Strahleneingang/-ausgang mit Flanschen bestückt und darüber direkt mit dem Vakuumabteil der IR-Kammer verbunden (**Abbildung 12**). Eine Schutzverkleidung am Probenraum wird daher nicht benötigt. Der Innenraum des Spektrometers kann unter 2 mbar evakuiert werden. Angebrachte KBr-Einkristall-Fenster an der Vakuumkammer gestatten zudem eine vollständige IR-Transparenz. Zudem gibt es speziell gefertigte Metallaufsätze, welche auf die KBr-Fenster aufgebracht werden und mit Viton O-Ringen abgedichtet sind. Zusammen werden diese an die Flansche des IR-Spektrometers geklemmt. Eine derartige Komponentenordnung schafft

Voraussetzung für Luftdrücke unterhalb von 10^{-6} mbar im optischen Pfad und führt zum Ausschluss von IR-aktiven Atmosphärgasen wie Wasser und CO_2 im Spektrum. Das Vakuum sorgt zudem für ein hohes und langanhaltendes Stabilitätsvermögen während der Messung.

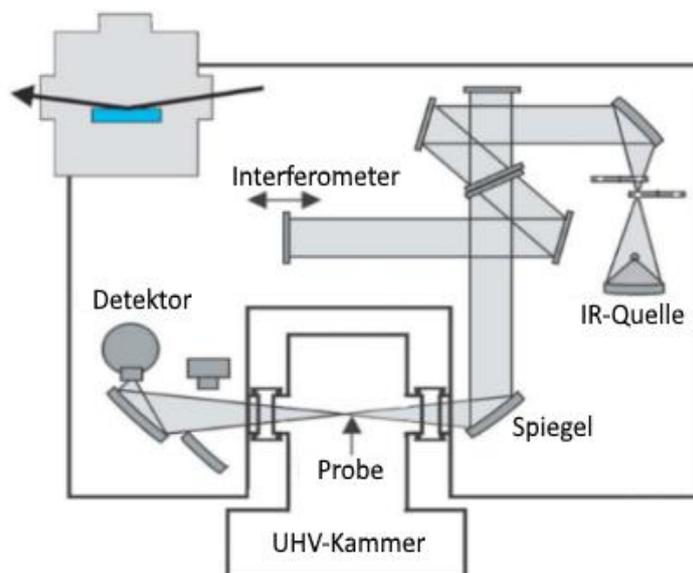


Abbildung 12: Strahlengang und Komponenten des IR-Spektrometers bei UHV-IRRAS-Experimenten in schematischer Darstellung.⁵⁸

Die Andockstation in der IR-Kammer kann zudem um 90° gedreht werden, sodass Messungen sowohl in Reflexion als auch in Transmission vorgenommen werden können. Typischerweise erfolgen Adsorptionsmessungen an Pulverproben in Transmission. Hierfür muss zunächst die Pulversubstanz in ein feines Stahlnetz gepresst und auf einen Probenträger mit löchriger Durchführung gelegt werden, sodass der IR-Strahl vertikal den Analyten passiert kann.

Ein integrierter Kryostat an der IR-Vakuumkammer bietet zudem die Möglichkeit, Adsorptionsexperimente bei tiefer Temperatur durch Fluide von Stickstoff oder Helium zu realisieren. An Standard-Molybdän-Probenträgern können durch Verwendung von tiefgekühltem Helium bzw. flüssigem Stickstoff Endtemperaturen von um die 65 K bzw. 115 K erzielt werden. Ein interner Polarisator kann für die Erzeugung von p- und s-polarisiertem Licht in IRRAS-Messungen genutzt werden. Weiterhin erlaubt eine spezielle Arretierung die schnelle Abkopplung und Remontage des IR-Spektrometers an die IR-Kammer durch eine Schienenführung. Der Vorteil eines solchen

Grundgerüstes besteht darin, dass es einfach in der Handhabung ist und allgemein anfallende Wartungsarbeiten verkürzt.

Es besteht zudem die Möglichkeit die Signal-zu-Rausch Qualität in den IR-Spektren durch Wahl eines geeigneten Detektors zu optimieren. Als Infrarotsensoren stehen ein Narrow-Band MCT-Detektor, ein Mid-Band MCT-Detektor, ein DTGS-Detektor und ein InSb-Detektor von der Firma Infrared Associates Inc. zur Verfügung. Alle Sensoren werden in der Vakuumdetektorkammer des Spektrometers platziert, wobei MCT- und InSb-Detektoren jeweils mit flüssigem Stickstoff zu kühlen sind. DTGS-Sensoren werden hingegen bei Raumtemperatur betrieben. Für die Erzeugung von MIR-Licht können sowohl ein externer als auch interner Globar aus Siliziumcarbid als Strahlungsquelle verwendet werden. Der externe Globar emittiert bei 1400 °C und wird bei angeschlossener Wasserkühlung betrieben. Der interne Globar wird aufgrund der geringeren Ausstrahlungsintensität lediglich durch Luft gekühlt. Bei voller Auslastung erreicht dieser eine Endtemperatur von 1200 °C. Die elektromagnetische Emissionsverteilung der thermischen Strahler ähnelt derer von schwarzen Körpern und entspricht daher dem Planckschen Strahlungsgesetz. Folglich ist das Emissionsspektrum des internen Globars im Gegensatz zum externen Globar aufgrund der kleineren Betriebstemperatur rotverschoben.

Die Erzeugung des Ultrahochvakuums im geschlossenen System wird durch den Einsatz von Turbomolekularpumpen erzielt. Dieser Pumpentyp besticht durch ein hohes Saugvermögen und gewährleistet dadurch die Einstellung und Aufrechterhaltung niedriger Enddrücke. Turbomolekularpumpen arbeiten aber nur effizient, wenn bereits ein Hochvakuum erreicht wurde, also die Vakuumkammer durch eine Vorpumpe optimalerweise auf unter 10^{-3} mbar ausgepumpt wurde. Abhängig von der Größe des zu evakuierenden Raumes und dessen Endanwendung in der Kammer wird „THEO“ von Turbomolekularpumpen des Typs Turbovac SL80 sowie SL300 der Firma Leybold betrieben. Zusätzlich sind die beiden UFO-Kammern an „THEO“ mit Ionengetterpumpen von GammaVacuum ausgestattet. Diese wirken unterstützend für Turbomolekularpumpen und können nach sachgerechter Wartung in einen sehr niedrigen Druckbereich von 10^{-11} mbar vorstoßen. Besonders Wasser und Wasserstoff erweisen sich als äußerst hartnäckige Restgase in der Pumpentechnik und können selbst von Turbomolekularpumpen nur schwer dem Vakuumraum entzogen werden. Die Schwierigkeiten beim Abpumpen ergeben sich vor allem aus den physikalischen Eigenschaften der entsprechenden Moleküle. Bei Wasser wird die Pumpenresistenz

durch einen hohen Siedepunkt und sowie durch dessen Oberflächenspannung begünstigt, wohingegen elementarer Wasserstoff aufgrund seiner geringen Größe und hohen Geschwindigkeit die rotierenden Turbinenschaufeln einer Turbomolekularpumpe auch entgegen der molekularen Strömungsrichtung passieren kann. Abhilfe bei Wasserstoffverunreinigung schafft die Verwendung einer internen Titansublimationspumpe. Hierbei werden Kontaminationsgase an sublimierte Titancluster gebunden. Den Turbomolekularpumpen werden ölfreie Vakuumpumpen mit den Bezeichnungen Scrollvac SC 50 D von Leybold sowie Dry Scroll Pump SH-110 von Agilent vorangeschaltet. Ein gemeinsames Kennzeichen der Vorpumpen ist der integrierte Scrollverdichter. Hierbei wird die Gasverdrängung während des Pumpvorgangs durch zwei ineinander verschachtelte Getriebeschnecken bewerkstelligt, wobei die vom Motor angetriebene Spirale (Orbiter) die stationäre Spirale in gegenläufiger Bewegung umläuft.

Die Druckmessung erfolgt an allen Kammern mit Kaltkathoden-Ionisations-Vakuummetern über einen Druckbereich von 10^{-8} - 10^3 mbar. Die Analysenkammer, die Präparationskammer 1 und die IR-Kammer sind zusätzlich mit Glühkathoden-Ionisation-Vakuummetern (Bayer-Alpert-Kathode) bestückt. Diese arbeiten im Ultrahochvakuumbereich deutlich genauer wie die Full-Range-Kaltkathoden, sodass bei Begasungsversuchen ein eingelassener Druck im Bereich von 10^{-11} - 10^{-5} mbar bevorzugt hier abgelesen werden sollte. Weil in XPS- und LEED-Messungen Elektronenquellen eingesetzt werden, sind die Glühkathoden-Ionisationsmanometer aufgrund der druckempfindlichen Feldemission an Schaltverriegelungen gekoppelt. Sobald der Druck einen gewissen Grenzwert im oberen Arbeitsbereich der Druckmessröhren überschreitet, schaltet sich die Elektronik der Messinstrumente zum Schutz der Filamente automatisch ab.

Alle an Einkristall-Proben durchgeführten IRRAS-Messungen erfolgten unter streifendem IR-Lichteinfall ($\theta = 80^\circ$). Sämtliche IR-Spektren zur Moleküladsorption wurden im Absorbanzmodus aufgezeichnet. Zu messende Proben wurden über Justage durch den Manipulator stets so positioniert, dass eine Signal-Amplitude am Detektor erreicht wurde. Die IR-Software Opus von Bruker wurde verwendet, um Einstellungsoptionen von Messparametern wie Scan-Zahl, spektrale Wellenzahl-Auflösung und Scan-Zeit vorzunehmen. Die Auflösung des IR-Spektrometers wurde auf 4 cm^{-1} eingestellt. Es wurden für die Messung eines einzelnen IR-Spektrums jeweils 2048 Scans akkumuliert. Zu beachten ist, dass die IR-Messungen zur Wasser-

Adsorption an $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ unter Verwendung des InSb-Detektors sowie des externen Globars durchgeführt wurden. Für alle anderen IR-Messungen kam der MCT-Detektor und der geräteinterne Globar zum Einsatz.

XP-Spektren wurden mit der von Scienta eigens entwickelten Software SES aufgezeichnet. Der Emissionswinkel variierte je nach Bedarf und wurde daher stets gesondert vermerkt. Grundsätzlich erfolgten XPS-Messungen an $\text{Pt}_3\text{Ti}(111)$ mit Mg K_α Strahlung, während Eisenoxide mithilfe von Al K_α Strahlung gemessen wurden. Die wichtigsten Parameter, um adäquate Messergebnisse zu erhalten, sind der Messbereich, die Energieauflösung, die Scanzeit, die Passenergie und die Scananzahl.

3.2 NEXAFS/SRPES-Anlage bei BESSY II

SRPES- und NEXAFS-Messungen an Eisenoxiden wurden an der Endstation der HESGM-Beamline (engl. high-energy spherical grating monochromator) bei BESSY II (Berlin-Adlershof) durchgeführt (**Abbildung 13 a**). Die dort stationierte Anlage ist ein UHV-taugliches System (Prevac), das aus rostfreien Edelstahlwänden mit ca. 10 mm Dicke so konstruiert ist, dass der Nutzer vollständig vor der hochbrillanten Synchrotronstrahlung abgeschirmt wird. Die Luken bestehen aus >1 mm transparenten Bleiglas-Fenstern, und eignen sich aufgrund der hohen atomaren Masse und Dichte von Blei als zuverlässige Schutzverkleidung gegen hochfrequentes Licht.

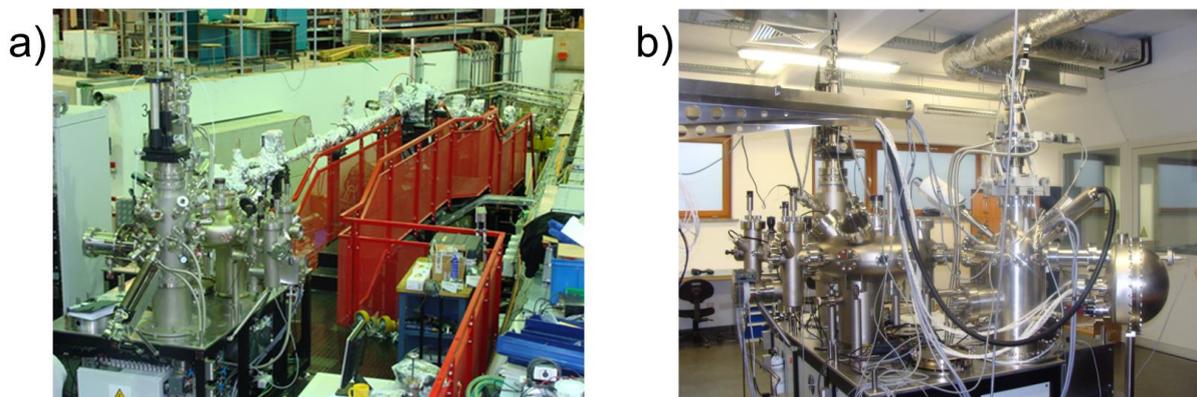


Abbildung 13: a) UHV-NEXAFS-Anlage an der HESGM-Beamline bei Bessy II. b) Die gleiche Vakuummessapparatur vor Inbetriebnahme.

Die Apparatur verfügt über eine Präparationskammer, eine Analysenkammer mit Kühlvorrichtung, eine UFO-Verteilerkammer mit integriertem Transferarm, eine Parkstation und eine Schleusenkammer (**Abbildung 13 b**). Die wichtigsten

Komponenten der Analysenkammer stellen der seitlich angebrachte Elektronenanalysator (Scienta R3000) und der NEXAFS-Detektor (Einzelkomponenten von Photonis) dar. Mithilfe einer internen Röntgenquelle kann zudem der Gebrauch von Synchrotronstrahlung in PES-Messungen umgangen werden. In der Präparationskammer lassen sich zu messende Proben heizen, sputtern und mit organischen Molekülen beschichten. Ein elektronischer Manipulator sorgt hierbei für die korrekte Probenausrichtung.

Die HESGM-Beamline ist zur Abstraktion von Strahlungsenergie optimiert, welche im Spektralbereich von XUV-Licht liegt. Allgemein sind die vom Synchrotron abgestrahlten Lichtfrequenzen kontinuierlich verteilt und liegen vollständig polarisiert vor. Um aber Messproben auf spektroskopische Eigenschaften hin untersuchen zu können, wird monochromatisches Licht benötigt. Dieses wird über Dispersion an einem in der Beamline integrierten, optischen Gitterelement erzeugt. So kann eine effektiv nutzbare Bandbreite im Energiebereich zwischen 153-880 eV abgedeckt werden. In der SRPES wird zur Messung elementspezifischer Kernschalenniveaus gerne die Anregungsenergie dabei so gewählt, dass die kinetische Energie der Austrittselektronen ungefähr einem Richtwert von 50 eV entspricht.⁵⁹ Dies hat den Vorteil, dass nur oberflächennahe Elektronen den Analysator erreichen können, die mobilisierten Elektronen aus dem Volumen hingegen verlieren schon ihre Energie auf dem Weg zur Oberfläche durch unelastische Streueffekte.

Besonders gut eignet sich die Beamline für NEXAFS-Messungen an den K-Kanten von C, N, O, F. Aber auch die L-Kanten von einigen Elementen, wie zum Beispiel die von Fe, können gemessen werden. NEXAFS-Messungen können prinzipiell unter verschiedenen Einfallswinkeln stattfinden, um zum Beispiel die Orientierung von Molekülen auf Oberflächen zu bestimmen.^{60, 61} In einigen Fällen ist dies nicht erforderlich, dann genügt eine Charakterisierung bei festem Winkel. Üblicherweise ist die Probenoberfläche dabei in einem Winkel von 55 ° zum Polarisationsvektors des elektrischen Feldes der eintreffenden Röntgenstrahlung ausgerichtet. Bei einem Polarisationsgrad von $P = 1$ ist die Intensität des absorbierten Lichts bei diesem Einfall gemäß $\theta = \arctan \sqrt{2P}$ unabhängig von der Molekülorientierung und wird deshalb auch magischer Winkel genannt.⁶²

Die SRPES-Methode wurde im Rahmen der Untersuchungen zur strukturellen Entwicklung von Eisenoxidoberflächen (siehe Kapitel 3.6.5) angewendet und außerdem zur Identifizierung von Wasseradsorbaten an $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ genutzt (siehe Kapitel 4.2.1). Der Emissionswinkel betrug in jedem Fall 90° . Die verwendeten Anregungsenergien sind explizit angegeben. Die Aufnahme der Spektren erfolgte mit der Software SES von Scienta.

NEXAFS-Messungen an der HESGM-Beamline wurden zur Studie der elektronischen Struktur von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ durchgeführt (siehe Kapitel 3.6.4). Hierbei wurde an der 2700 V Hochspannung ein Basiswert von 2,3 kV eingestellt. Das Hintergrundrauschen in den Absorptionsspektren wurde an der O K-Kante durch eine Gegenspannung von -150 V reguliert, während die Fe L-Kante bei einer Gegenspannung von -550 V gemessen wurde (partielle Elektronenausbeute). Vor jeder Messung galt es, die Spiegel der Beamline nachzujustieren, um eine maximale Strahlenintensität am Detektor zu gewährleisten. Die Software EDM wurde zur Aufzeichnung der Daten eingesetzt.

3.3 Probenträger und Probenvorbereitung

Je nach gewünschter Endanwendung einer Probe am UHV-System muss die Wahl für einen geeigneten Probenhalter getroffen werden. Allgemein fungieren diese als Transportmittel für montierte Proben durch die UHV-Kammer und lassen sich je nach Ausstattung auch zu Heiz- und Kühlzwecken einsetzen. Die folgende Grafik zeigt ein ausgewähltes Sortiment an verschiedenen Probenträgern (**Abbildung 14**).



Abbildung 14: Übersicht zu verschiedenen Probenhalterttypen für PTS-Andockstationen. Die Modellskizzen wurden dem Online-Produktkatalog von Prevac entnommen.

Für die Präparation und Messung eines Einkristalls eignen sich der Elektronenstrahl-Heizprobenträger PTS 1200 EB/C-K Mo sowie der Heizwiderstand-Probenträger PTS 1000 RES/C-K von Prevac. Bevor eine Einkristallprobe in die UHV-Kammer eingeschleust werden kann, muss diese durch Metallklammern auf der Heizplatte fixiert werden. Die Befestigung der Probe durch die Klammer dient vor allem der Erdung der Oberfläche, schützt den Kristall aber natürlich auch vor weiterer Erschütterung. Die Temperaturmessung der Probe erfolgt durch ein Thermoelement des K-Typs (NiCr-NiAl). Üblicherweise lässt dieses sich recht gut zwischen Probenunterseite und Heizplatte platzieren. Wegen ihrer Thermostabilität sind in den Probenträgern vorwiegend Materialien wie Tantal, Molybdän und Aluminiumoxidkeramiken als Hauptbestandteile verbaut.

Beim Elektronenstrahl-Heizprobenträger werden Elektronen an einem Glühfilament thermisch emittiert und durch eine angelegte Hochspannung auf die Heizplatte hin beschleunigt, weswegen dieser auch befähigt ist, sehr hohe Temperaturen von ca. 1200 K innerhalb einer sehr kurzen Zeitspanne zu erreichen. Der Heizwiderstand-Probenträger erwärmt Proben deutlich kontinuierlicher und langsamer mit erreichbaren Höchsttemperaturen von 1000 K. Seine Vorteile liegen vor allem in der einfachen Handhabung und der Möglichkeit, eine IR-Messung an gepressten Pulvertabletten in Transmission (PTS 1000 IR Res/C-K) vorzunehmen. Zudem lassen sich Proben bequemer und zeitsparender montieren als beim Elektronenstrahlheizprobenträger. Die Funktionsweise des Heizwiderstand-Probenträgers entspricht dem Prinzip einer Herdplatte. Die bewegten Elektronen des angelegten Filamentstroms kollidieren mit den atomaren Metallrümpfen aus dem Filament, worauf sich dieses hin erwärmt.

Vor dem Einschleusen in das UHV wurden die polierten Oberflächen aller untersuchten Einkristall-Proben mit reinem Ethanol abgespült und im Anschluss mit stickstoffhaltiger Zuluft trocken gespült. Danach wurden die Einkristall-Präparate jeweils auf einen Elektronenstrahl-Heizprobenträger montiert. Ein Thermoelement (K-Typ) wurde einheitlich zwischen Probenträgerheizplatte und Probenkristallunterseite platziert. Die Darstellung von hochreinen und geordneten Oberflächen wurde unter UHV-Umgebung mit den Standardpräparationstechniken erzeugt (Kapitel 3.6.3 und Kapitel 3.7). Eine ideal präparierte Oberfläche weist im XPS keinerlei messbare Anteile an Fremdelementen auf und erzeugt im LEED ein scharfes Muster gemäß den strukturellen Erwartungen.

3.4 Dosierverfahren

Alle Dosierexperimente wurden bei einem Basisdruck von $<10^{-10}$ mbar durchgeführt. Vor dem eigentlichen Probentransfer wurde der Kryostat der Messkammer zunächst für mehrere Stunden mit flüssigem Stickstoff oder flüssigem Helium abgekühlt, um eine vorzeitige Verunreinigung der zu untersuchenden Oberfläche durch nicht erwünschte Adsorbate zu verhindern. Somit sind die Kühlmittel nicht nur wichtig für das Erreichen niedriger Proben Temperaturen, sondern sie üben auch gleichzeitig die Funktion einer Kühlfalle an der Kupferabschirmung aus. Die Endtemperatur an der Probe kann durch Gegenheizen feinjustiert und festgelegt werden.

Alle Gasexpositionen erfolgten über dünne Dosierkapillaren unter Öffnen der am UHV-System angebrachten Feinnadelventile. Am freien Ende einer solchen Kapillarleitung befindet sich das Dosierventil mit Druckminderer (Airliquide) als Gasentnahmesystem. Dieses ist über eine Klemmringverschraubung (Swagelok) an die Metallkapillare angebunden. Zusätzlich sorgt eine Teflonbandumwicklung am Schraubengewinde für eine vakuumdichte Versiegelung. Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Gase Kohlenmonoxid 3.7 (Westfalen AG), Sauerstoff 5.0 (Westfalen AG), Wasserstoff 5.0 (Linde) und Argon 4.6 (Basi) wurden vom jeweiligen Hersteller in 12 bar-Aluminiumdruckdosen bezogen, da diese in guter Kompatibilität mit dem Gasentnahmesystemen zu gebrauchen sind. Für die Adsorptionsmessungen mit isotopenmarkiertem Wasser, wurde D_2O (99,9 atom %D, Sigma-Aldrich) oder $D_2^{18}O$ (99 atom % D, 75 atom % ^{18}O) unter Glovebox-Atmosphäre in eine Rundkolbenvorlage mit Flansch Aufsatz abgefüllt, welche daraufhin an die Dosierkapillare angebracht wurde. Vor dem Dosierverfahren wurden alle Gasleitungen durch mehrmalige Evakuierung und darauffolgende Gasspülung gereinigt. Hartnäckige Feuchtigkeitseinschlüsse wurden durch mehrstündiges Ausheizen beseitigt. Die Entgasung des Wassers erfolgte durch mehrere Freeze-Pump-Thaw-Zyklen. Das Vakuumziehen an der Dosierkapillare der Messkammer wurde durch eine Turbomolekularpumpe (Pfeiffer HiPace80) bewerkstelligt; die anderen Dosierleitungen der Präparationskammern wurden mit Drehschieberpumpen (Vacuubrand) evakuiert.

Sämtliche Dosiswerte sind in der Einheit Langmuir ($1 L = 1,33 \cdot 10^{-6}$ mbar·s) angegeben. Da der Kapillarausgang für ausströmendes Gas an der IR-Kammer nur wenige Zentimeter über der Probenoberfläche liegt, die Druckmessung jedoch in einem Abstand von einem halben Meter entfernt davon erfolgt, sind sämtliche Dosiswerte in

den IR-Spektren fälschlicherweise um einen bestimmten Faktor verringert. Darum wurde bei Pt₃Ti(111) die Maximalbedeckung an Adsorbat bereits nach einer Dosis von ca. 100 mL Adsorptiv erreicht, wohingegen bei Fe₂O₃(0001) schon eine Dosis von ca. 10 mL Adsorptiv genügte, um die Oberfläche zu sättigen (Monolage = ML).

3.5 Temperaturmessung eines Wolframdrahtes

Im Zuge der Doktorarbeit wurden unter anderem Experimente mit einem atomaren Wasserstoff durchgeführt. Dieser muss zunächst im UHV generiert werden, da Wasserstoff im elementaren Zustand eine Molekülbindung zwischen zwei Wasserstoffatomen ausbildet. So beträgt die H₂-Dissoziationsenergie 36118 cm⁻¹ oder 4,48 eV pro Molekül.⁶³ An „THEO“ wird die Zersetzung von Wasserstoff an einem stromdurchflossenen Wolframdraht (Präparationskammer 2) realisiert, der sich daraufhin erhitzt, so dass die Aktivierungsbarriere zur Dissoziation von angelagertem H₂ überwunden werden kann. Die Wahrscheinlichkeit für eine Spaltung hängt im Wesentlichen von zwei Faktoren ab;⁶⁴ dem Gasdruck und der Temperatur am Filament. Zudem muss bedacht werden, dass atomarer Wasserstoff hochreaktiv ist und unter Zusammenstoß mit anderen Wasserstoffatomen rekombiniert. Panayotov et al.⁶⁵ berichten von der Bildung der atomaren H-Spezies an einem 1800 K heißen Wolframfilament bei einem Partialdruck von 0,2 torr H₂.

Da der Wasserstoffcracker an „THEO“ über keine Temperatursensoren verfügt, sollte diese mittels eines berührungslosen, pyrometrischen Verfahrens ermittelt werden. Da das Wolframfilament mit einem Netzteil betrieben wird, sollte eine Eichkurve erstellt werden, welche die eingespeiste elektrische Leistung $U \cdot I$ mit der Betriebstemperatur θ des Filaments in Korrelation setzt. Für eine korrekte Durchführung der Temperaturmessung ist es zunächst erforderlich, verschiedene optische und messpositionsabhängige Parameter anhand von Kalibrierexperimenten zu bestimmen. Hierfür wurde als Messobjekt in Analogie zum H-Cracker die kommerziell erhältliche Halogenlampe Halostar von Osram verwendet, da deren Wolframfilament ähnlich dicht gewickelt ist wie das des H-Splatters in der UHV-Kammer und weiterhin einen vergleichbaren Messfeldbereich ausfüllt. Vom Hersteller wurde für die Halogenlampe eine Farbtemperatur von 2700 K bei maximaler Auslastung angegeben, sodass sich anhand dieser Angabe der Emissionskoeffizient ϵ für Wolfram ermitteln ließ. Der Emissionskoeffizient ist eine materialspezifische, dimensionslose Größe und

kennzeichnet die Eigenschaften eines Temperaturstrahlers in Abhängigkeit von der Wellenlänge und der Temperatur.

Zur Versuchsdurchführung wird das in **Abbildung 15** a gezeigte folgende Zubehör benötigt: Das wichtigste Utensil hierfür ist ein Pyrometer, welches mit einer Ge-Fotodiode als Detektor ausgestattet ist und Wärmestrahlung im NIR-Bereich durch einen optischen Filter bei 1,5-1,8 μm registriert. Ein Transformator wandelt die eingespeiste Spannung in ein für das Pyrometer verarbeitbares Signal um. Das Pyrometer liefert Spannungswerte U bis maximal 10 V, die als Funktion der Temperatur über $U(\theta) = 0,005 \cdot \theta - 2,5$ ausgewertet werden können (**Abbildung 15** b). Der Einsatz einer Vorsatzoptik mit Halterung ermöglicht das präzise Sichten von kleinen Messfeldern auch bei erhöhter Objektdistanz. Das von der Vorsatzoptik eingefangene Licht wird über ein verbrückendes Fiberoptikkabel zum Pyrometer weitergeleitet. Das optische Fenster der Vorsatzoptik ist variierbar und kann auf verschiedene Messfeldbereiche durch Verstellung der Gehäuselänge angepasst werden. Das vom thermischen Strahler emittierte Strahlenbündel sollte für eine korrekte Messung mit maximaler Intensität erfasst werden.

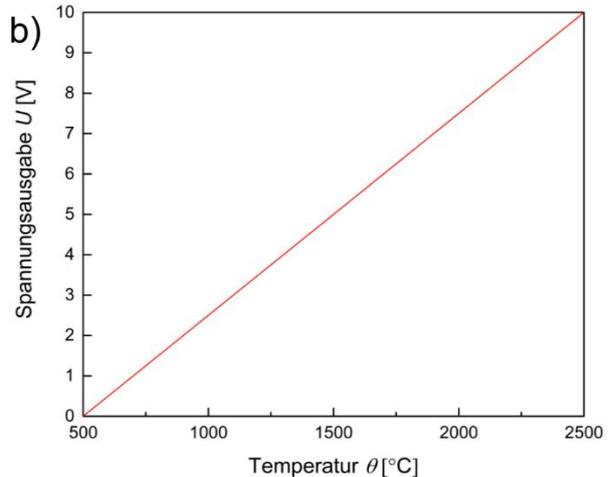
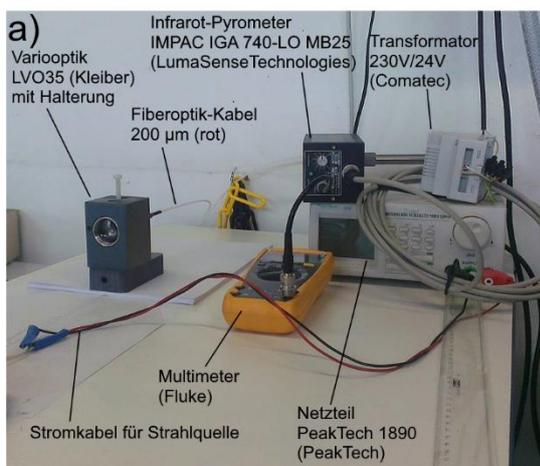


Abbildung 15: a) Apparativer Aufbau und Gerätebezeichnung zur pyrometrischen Messung an strahlungsemitternden Objekten. b) Der Temperaturmessbereich des Pyrometers liegt laut Herstellerangabe im Bereich von 500–2500 °C und ist auf den Spannungsabgang 0-10 V linearisiert.

Aufgrund der geringen Spiralbreite des Filaments wurde eine Justierung der Vorsatzoptik durch Verstellung der Gehäuselänge auf den kleinstmöglichen Messfeldbereich von 3,5 mm vorgenommen (**Abbildung 16** a). Der Gebrauch eines Laserpointers half, um die Vorsatzoptik auf das Messobjekt auszurichten, sodass sich

Experimentaltteil

im Anschluss die vom Pyrometer gemessenen Spannungsamplituden für verschiedene Objektabstände aufzeichnen ließen (**Abbildung 16 b**). Das Maximum der Kurve stellt den optimalen Messabstand dar.

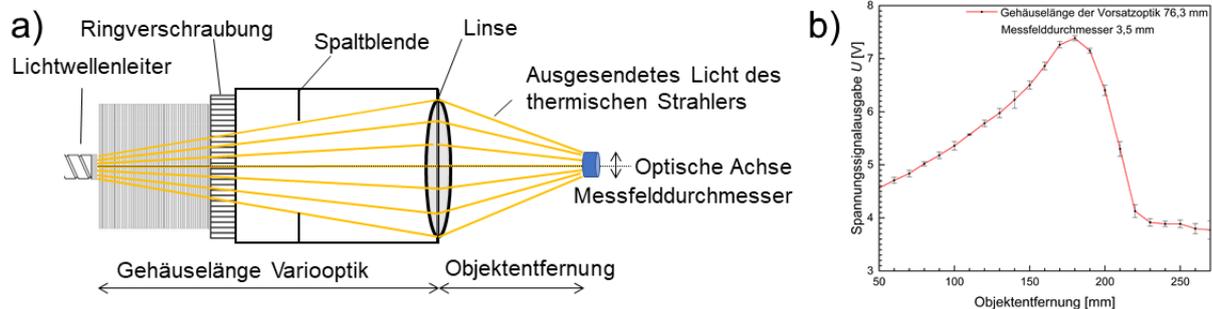


Abbildung 16: a) Funktionsprinzip und Basiskomponenten der Vorsatzoptik. b) Graphische Auftragung der gemessenen Pyrometerspannung gegen die Messweite zur Festlegung der Objektplatzierung für die angegebene optische Geräteeinstellung.

Nach Festlegung der Messposition wurde im nächsten Schritt des Versuchsprotokolls der Emissionsgrad des Glühfilaments in der Halogenlampe bestimmt. Hierfür wurde die Spannung am Pyrometer für verschiedene Emissionsgrade gemessen (**Abbildung 17**). Mithilfe der gemessenen Eichkurve ließ sich anhand der Produktinformationen (Farbtemperatur der Halogenlampe sowie linearer Messbereich des Pyrometers) aus $U(2427 \text{ °C}) = 9,64 \text{ V}$ ein Emissionskoeffizient von $\varepsilon = 0,143$ graphisch ermitteln.

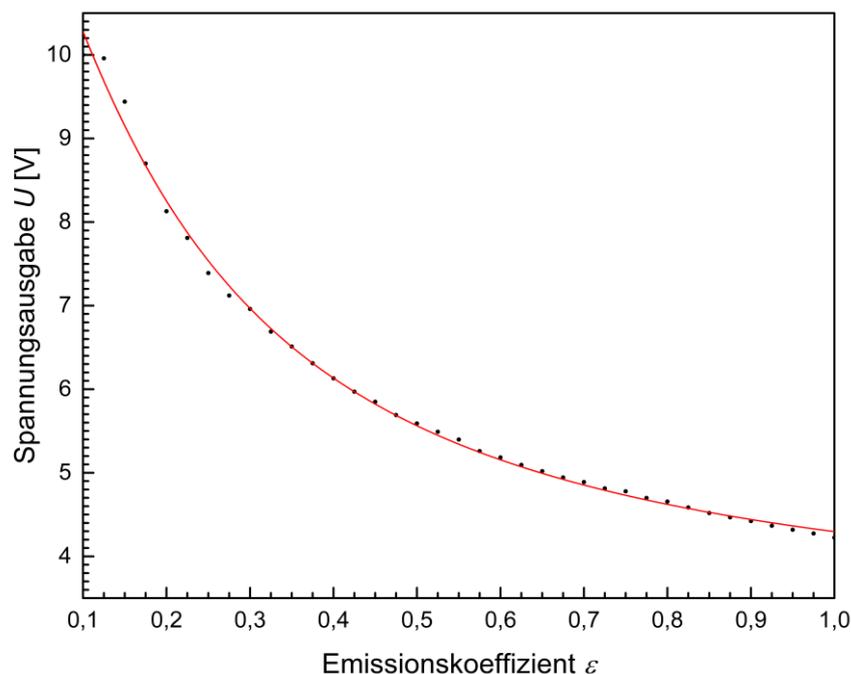


Abbildung 17: Pyrometrische Spannungsmesskurve eines Wolframfilaments für verschiedene Emissionsgrade.

Da alle für die Durchführung benötigten Parameter nun bekannt sind, wird im folgenden Teil die Temperaturmessung am H₂-Cracker in der UHV-Kammer beschrieben. Glücklicherweise ist das Wolframfilament des H-Crackers von außen gut durch ein Fenster sichtbar, sodass die Montage der Vorsatzoptik im ausgemessenen Abstand problemlos verlief. Nach erfolgreicher Fokussierung wurde am Pyrometer der Emissionskoeffizient auf den vorbestimmten Wert festgesetzt und die Temperatur in Abhängigkeit der elektrischen Leistung aufgezeichnet (**Abbildung 18**).

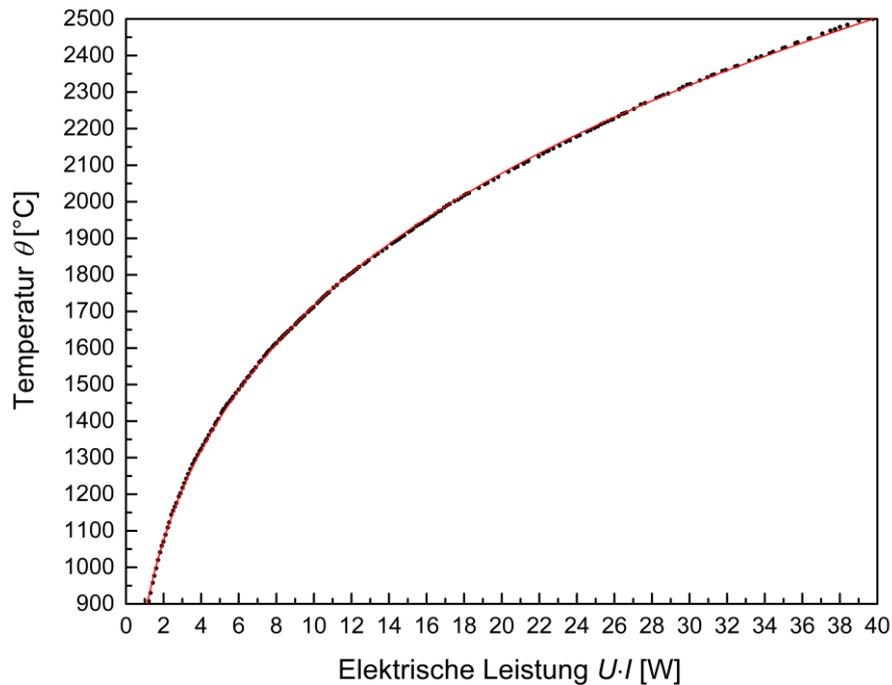


Abbildung 18: Eichkurve zur Bestimmung der Filament-Temperatur am „THEO“ H₂-Cracker.

Die Genauigkeit der Messung wurde über die Ermittlung des Temperaturkoeffizienten α_{20} , also bei $\theta_{20} = 20$ °C, abgeschätzt. Um den Temperaturkoeffizienten graphisch über ein Linearisierungsverfahren zu erhalten, muss der elektrische Widerstand $R(\theta_{20})$ des Wolframfilaments des H-Crackers bei Standardbedingungen berechnet werden. Dieser hängt vom spezifischen Widerstand $\rho_{20} = 0,0528 \text{ } \Omega \cdot \text{mm}^2 / \text{m}$,⁶⁶ der Länge $L = 0,078$ m und der Querschnittsfläche A ab, sodass der Zusammenhang mit folgender Formel beschrieben werden kann:

$$R(\theta_{20}) = \rho_{20} \cdot \frac{L}{A}$$

Die Querschnittsfläche A wurde über die Dicke des Drahtes $d = 0,17 \text{ mm}$ gemäß dem folgenden Ausdruck berechnet:

$$A = \pi \cdot r^2 = \pi \cdot \left(\frac{d}{2}\right)^2$$

Der Temperaturkoeffizient lässt sich unter Anwendung folgender Formel ermitteln:

$$R(\theta) = R(\theta_{20}) \cdot [1 + \alpha_{20} \cdot (\theta - \theta_{20})]$$

Durch Umstellen ergibt sich:

$$\frac{R(\theta) - R(\theta_{20})}{R(\theta_{20})} = \alpha_{20} \cdot (\theta - \theta_{20})$$

Der temperaturabhängige elektrische Widerstand $R(\theta)$ kann über den Quotienten aus der angelegten Netzteilspannung U und der Stromstärke I für gemessene Temperaturen berechnet werden. Der Ausdruck auf der linken Gleichungsseite wurde graphisch als Funktion gegen die Temperaturdifferenz $\theta - \theta_{20}$ aufgetragen, sodass die Steigung der Geraden $\alpha_{20} = 4,3 \cdot 10^{-3} \text{ 1/}^\circ\text{C}$ beträgt (**Abbildung 19**). Der gemessene lineare Temperaturkoeffizient von Wolfram liegt in sehr guter Übereinstimmung mit dem Literaturwert $\alpha_{20, \text{Literatur}} = 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ 1/}^\circ\text{C}$.⁶⁷

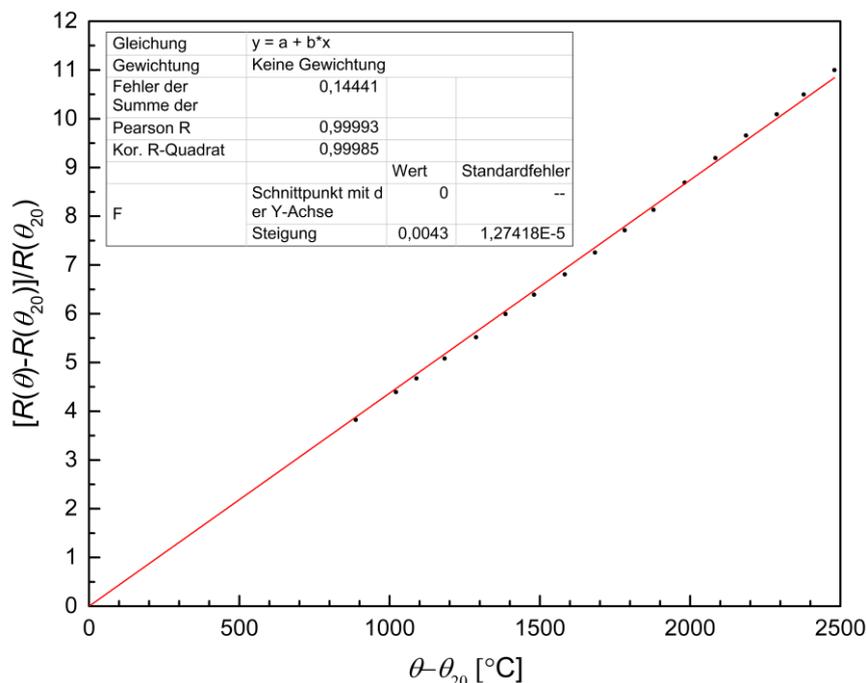


Abbildung 19: Diagramm zur Ermittlung des linearen Temperaturkoeffizienten von Wolfram.

3.6 Struktureigenschaften von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberflächen

3.6.1 Beschreibung des Laborexperiments

In diesem Kapitel wird nun die Oberflächenstruktur von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ aufgrund der in der Literatur bestehenden Kontroverse ausführlich diskutiert. Eine solche Diskussion ist notwendig, um die Ergebnisse zur Wasseradsorption an $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ weiter zu bestätigen (Kapitel 4.2).

Der Ansatz bestand darin, verschiedene Präparationsroutinen an $\text{Fe}_2\text{O}_3(0001)$ -Einkristallen zu testen und zugehörige Oberflächenstrukturen mit IRRAS unter Verwendung von CO als Sonden-Molekül zu bestimmen. Erweiterte IRRAS-Experimente zur CO-Adsorption an präparierten $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ - und $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ -Einkristalle wurden referentiell durchgeführt. Die Zuordnung und Validierung von IR-Schwingungsbanden erfolgte auf Basis CO-gesättigter Oberflächenbedeckungen bei 65 K. Weiterhin wurden temperaturabhängige IRRAS-Messungen durchgeführt, um die Haftfestigkeit von CO auf jeweils besetzten Eisenzentren zu bestimmen oder um Oxidationszustände an Eisen zu diagnostizieren. Weitere Nachweise zu strukturellen und elektronischen Oberflächeneigenschaften der untersuchten Eisenoxide wurden durch ergänzende Messungen mit anderen oberflächensensitiven Methoden wie LEED, SRPES und NEXAFS erbracht.

3.6.2 Kenntnisstand

Die wichtigsten Literaturergebnisse aus experimentellen und theoretischen Untersuchungen zu den drei relevanten Eisenoxidoberflächen, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$, $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$, $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ sind im Folgenden kurz zusammengefasst:

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Hämatit) gilt als antiferromagnetisches Material mit einer Néel-Temperatur von 955 K.⁶⁸ Die Kristallstruktur von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ leitet sich von der des Korunds ab. Es liegt ein trigonales Kristallsystem mit der Raumgruppe $R\bar{3}c$ und den Gitterkonstanten $a = 5,038 \text{ \AA}$ und $c = 13,772 \text{ \AA}$ vor.⁵⁷ Die Struktur der Einheitszelle basiert auf einer hexagonal dichtesten Kugelpackung mit Sauerstoff-Ionen, welche jedoch leicht verzerrt ist, sodass sich in $[0001]$ -Richtung die Periodizität nur nach jeder sechsten Sauerstoff-Lage wiederholt. Die Oktaederlücken sind zu $2/3$ durch Fe^{3+} -Ionen besetzt, was die Symmetrierniedrigung zum trigonalen Kristallsystem erklärt. Betrachtet man die Stapelsequenz einzelner Schichten an $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ genauer, so ist es offensichtlich, dass drei verschiedene Oberflächenterminierungen existieren können

(**Abbildung 20** a). Eine einfache Eisen-Terminierung (Fe-O₃-Fe-R), eine doppelte Eisen-Terminierung (Fe-Fe-O₃-R) und eine Sauerstoff-Terminierung (O₃-Fe-Fe-R). An α -Fe₂O₃(0001) wird eine O₃-Fe-Fe-R-terminierte Oberfläche als polar eingestuft, während eine Oberfläche mit Fe-O₃-Fe-R-Terminierung aufgrund von Relaxationseffekten unpolaren Charakter besitzt.⁶⁹

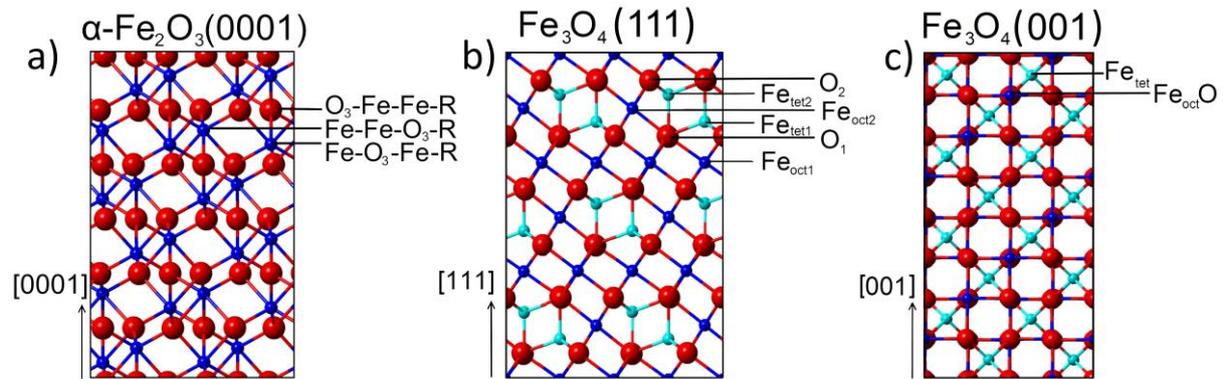


Abbildung 20: Schematische Darstellung (Seitenansicht) von verschiedenen Oberflächenterminierungen an a) Fe₂O₃(0001), b) Fe₃O₄(111) und c) Fe₃O₄(001). Rote Kugeln zeigen Sauerstoff-Gitterionen; dunkelblaue und türkisfarbene Kugeln repräsentieren oktaedrisch (oct) und tetraedrisch (tet) koordinierte Eisenionen.

Es ist wohl bekannt, dass die strukturellen und elektronischen Eigenschaften einer α -Fe₂O₃(0001)-Oberfläche stark von den Umgebungsbedingungen und Präparationsparametern abhängen.^{8, 70-72} Insbesondere die Oberflächenterminierung von α -Fe₂O₃(0001) verhält sich empfindlich gegenüber dem Sauerstoffpartialdruck bei bestimmter Wärmebehandlung. Freund und Mitarbeiter untersuchten systematisch die Oberflächenstrukturen von α -Fe₂O₃(0001)-Dünnschichtfilmen auf Pt(111) durch STM und IRRAS.⁷³ Die Ergebnisse am α -Fe₂O₃(0001)-Dünnschichtfilm zeigten nach Präparation bei ~ 1050 K in 10^{-3} -1 mbar O₂ neben einer Fe-Terminierung auch die Stabilisierung einer koexistierenden Ferryl-Terminierung (Fe=O) an, während die Präparation bei höheren O₂-Partialdrücken (>1 mbar) O-terminierte Oberflächen erzeugte.⁷⁴ Im Gegensatz dazu wurde von dem exklusiven Vorliegen einer einfach Fe-terminierten α -Fe₂O₃(0001)-Oberfläche sowohl am Einkristall⁷⁵ als auch am Dünnschichtfilm⁷⁶ nach Präparation unter sauerstoffarmen Bedingungen (<10⁻⁵ mbar) berichtet. Die massive Oberflächenrestrukturierung von α -Fe₂O₃(0001) zu Fe₃O₄(111) konnte beobachtet werden, nachdem die Oberfläche eines α -Fe₂O₃(0001)-Einkristalls durch Ar⁺-Sputtern sowie durch ein daran angeschlossenes Tempverfahren bei ~ 1000 K in einer O₂-Atmosphäre von 10⁻⁶ mbar präpariert wurde.⁷⁷⁻⁷⁹ Nach dem

Erhitzen einer Ar⁺-gesputterten α -Fe₂O₃(0001)-Einkristalloberfläche auf Temperaturen von über 1100 K unter einer Sauerstoffpartialdruckatmosphäre von 10⁻⁶ mbar konnte eine zweiphasige Oberflächenstruktur beobachtet werden.⁷⁸⁻⁸⁰ Die STM-Ergebnisse zeigten, dass es sich hierbei um eine mosaikartige Anordnung von α -Fe₂O₃(0001) und Fe_{1-x}O(111)-Strukturen handelte, welche im LEED ein charakteristisches Muster an Satellitenspots um die Hauptreflexe von α -Fe₂O₃(0001) erzeugte und einer ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Rekonstruktion zugesprochen wurde.⁸⁰⁻⁸² Darüber hinaus befassten sich zahlreiche theoretische Studien mit der Oberflächenstruktur von α -Fe₂O₃(0001) (Details finden sich in dem kürzlich erschienenen Übersichtsartikel von Parkinson⁸).⁸³⁻⁹⁰

Fe₃O₄ (Magnetit) weist unter Standardbedingungen eine kubische Kristallsymmetrie auf und liegt in der Raumgruppe Fd $\bar{3}$ m mit einer Gitterkonstante von $a = 8,3941 \text{ \AA}$ vor.⁹¹ In der zugehörigen Kristallstruktur bilden Sauerstoffanionen eine kubisch dichteste Kugelpackung, bei der sich ein Drittel der Eisenkationen (Fe³⁺) auf Tetraederlücken und zwei Drittel der Eisenkationen (Fe³⁺ und Fe²⁺) auf Oktaederlücken verteilen. Die Formel Fe³⁺[Fe³⁺Fe²⁺]O₄ beschreibt den Strukturtyp von Magnetit als inversen Spinell, sodass die in der Formel ausgeklammerten Eisenionen tetraedrisch von Sauerstoffionen koordiniert sind (A-Untergitter), wohingegen die in der Formel eingeklammerten Eisenionen oktaedrisch von Sauerstoffionen koordiniert sind (B-Untergitter). Die Spin-Momente der Fe³⁺-Kationen aus dem A-Gitter sowie dem B-Gitter sind antiparallel zueinander ausgerichtet und löschen sich dadurch aus, sodass der zu beobachtende Ferrimagnetismus in Magnetit ausschließlich durch die parallele Ausrichtung von magnetischen Momenten an verbliebenen Fe²⁺-Ionen im B-Gitter zustande kommt.⁹² Bei niedrigem Druck und geringer Temperatur (Messbedingungen im CO-Adsorptionsexperiment) liegt Magnetit in einer monoklinen Symmetrie vor.^{93, 94} Oberhalb von 120 K, bekannt als die Verwey-Temperatur,⁹⁵ haben die oktaedrisch koordinierten Eisenatome in Magnetit aufgrund eines kontinuierlichen Austauschs von Elektronen zwischen Fe²⁺- und Fe³⁺-Ionen eine durchschnittliche Oxidationsstufe von 2,5. Eine solche Elektronenbewegung wird in Magnetit unterhalb von 120 K eingefroren, da man an diesem Punkt eine signifikante Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit registriert, was zu einer geordneten Ladungsverteilung an den oktaedrisch koordinierten Eisenionen führt.

Theoretisch sind sechs verschiedene Terminierungen an Fe₃O₄(111)-Oberflächen denkbar, welche sich aus der Gesamtheit an Möglichkeiten für flache Querschnitte

entlang der {111}-Ebenen ergeben (**Abbildung 20 b**). Die $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Oberfläche kann mit Fe-Atomen der oktaedrisch ($\text{Fe}_{\text{Oct}1}$ oder $\text{Fe}_{\text{Oct}2}$) bzw. tetraedrisch ($\text{Fe}_{\text{Tet}1}$ oder $\text{Fe}_{\text{Tet}2}$) koordinierten Gitterplätzen oder mit O-Schichten (O_1 oder O_2) terminiert sein. Die Oberflächenstruktur von $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ war Gegenstand zahlreicher experimenteller und theoretischer Untersuchungen. Quantenchemische Rechnungen zur Oberflächenstabilisierung von $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ postulierten, dass die Bildung einer $\text{Fe}_{\text{Oct}2}$ -Terminierung unter sauerstoffarmen Bedingungen energetisch begünstigt ist, dicht gefolgt von einer $\text{Fe}_{\text{Tet}1}$ -Terminierung.⁹⁶⁻⁹⁹ In einer kürzlich veröffentlichten IRRAS- und DFT-Studie⁵¹ wurde berichtet, dass $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Dünnschichtfilme durch $\text{Fe}_{\text{Tet}1}$ -Atome terminiert werden, was in Einklang zu entsprechenden LEED *IV* Studien steht.^{100, 101} STM-Daten lieferten Hinweise auf $\text{Fe}_{\text{Tet}1}$ -Terminierungen an $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Oberflächen, während $\text{Fe}_{\text{Oct}2}$ -Terminierungen unter sauerstoffarmen Bedingungen beobachtet wurden.^{102, 103} Darüber hinaus konnte eine geordnete Biphasen-Struktur an reduzierten $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Oberflächen nachgewiesen werden, welche sowohl an Dünnschichtfilmen¹⁰⁴ als auch an Einkristallen^{105, 106} untersucht wurde. Die STM- und LEED-Daten wiesen auf die Koexistenz von $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ - und $\text{Fe}_{1-x}\text{O}(111)$ -Domänen hin.

Bei Betrachtung des $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ -Seitenmodells lassen sich nur zwei Möglichkeiten an Oberflächenterminierungen (Fe_{Tet} und $\text{Fe}_{\text{Oct}O}$) erkennen (**Abbildung 20 c**). Abermals ist die Oberflächenstruktur von $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ stark von den Präparationsbedingungen abhängig.¹⁰⁷⁻¹⁰⁹ Es ist bekannt, dass die $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ -Oberfläche durch eine $(\sqrt{2}\times\sqrt{2})\text{R}45^\circ$ -Rekonstruktion stabilisiert wird. Die rekonstruierte Oberfläche wurde zuerst von Wiesendanger et al.¹¹⁰ mithilfe von STM und später auch von anderen Gruppen untersucht (z. B. siehe Ref.¹¹¹⁻¹¹⁴). In jüngeren Studien von Parkinson et al.¹¹⁵ konnte anhand von STM, DFT, und LEED *IV* nachgewiesen werden, dass die $(\sqrt{2}\times\sqrt{2})\text{R}45^\circ$ -rekonstruierte $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ -Oberfläche in einer SCV-Struktur (engl. subsurface cation vacancy structure) vorliegt. In diesem Modell wird die rekonstruierte Oberfläche von einer $\text{Fe}_{\text{Oct}O}$ -Schicht (B-Terminierung) abgeschlossen und durch umgelagerte Kationen der unteren Schichten leicht verzerrt.

3.6.3 Angewandte Kristallpräparationsverfahren

Die verwendeten Eisenoxidsubstrate wurden in Form von einseitig polierten Einkristallen (Fläche 10×10 mm) vom Hersteller Surface Net bezogen.

Die reine $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche konnte erhalten werden, indem das $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ -Substrat in Anlehnung an die Literaturvorschrift durch mehrere Temper-Präparationszyklen bei 850-950 K unter einem Sauerstoffpartialdruck von 10^{-5} mbar gereinigt wurde.¹¹⁶ Die schwach reduzierte $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche wurde durch sukzessives Überhitzen des $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ -Substrats von 950 K auf 1050 K unter einer Sauerstoffatmosphäre von 10^{-5} mbar erzeugt. Die stark reduzierte $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche konnte erhalten werden, indem das saubere $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ -Substrat bei RT mit atomarem Wasserstoff zunächst begast und dann bei 1000 K *in vacuo* postgetempert wurde.¹¹⁷ Die Generierung der atomaren Wasserstoffspezies erfolgte an einem stromdurchflossenen Wolframdraht bei 2000°C unter Wasserstoffexposition bei 10^{-5} mbar. Danach wurde das wasserstoffbehandelte $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ -Substrat in wiederholten Zyklen durch 15-minütiges Ar^+ -Sputtern bei 1,0 keV und 20-minütigem Heizen bei 950 K unter einer Sauerstoffatmosphäre von 10^{-6} mbar präpariert, bis im LEED eine periodische Ordnung am Kristall erkennbar war.

Das $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Substrat wurde durch einer bestimmte Anzahl an Präparationszyklen vorbereitet, wobei ein Zyklus aus einem 15-minütigen Sputterverfahren mit 1,0 keV Ar^+ -Ionen und einem 20-minütigen Temperverfahren bei 920 K in 10^{-6} mbar Sauerstoff bestand. Die Präparation des $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ -Substrats erfolgte in mehreren Zyklen durch 15-minütiges Ar^+ -Sputtern bei 1,0 keV und 20-minütigem Tempern bei 870 K in 10^{-6} mbar O_2 .¹¹⁸

3.6.4 Reine $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberflächen

Nach Durchführung der vorstehenden Kristallpräparationsvorschrift konnten LEED-Messungen an der reinen $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche durchgeführt werden (**Abbildung 21** a-b), welche in perfekter Übereinstimmung zu den Literaturdaten liegen.⁷² Darüber hinaus besteht eine große Ähnlichkeit zwischen dem experimentellen und dem computergenerierten LEED-Beugungsmuster einer $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche sowohl hinsichtlich der Reflexordnung als auch der Reflexintensität (**Abbildung 21** c).

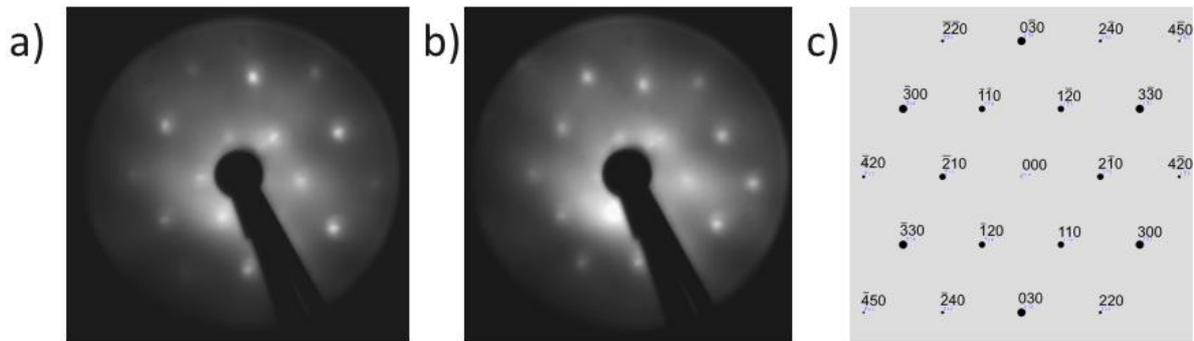


Abbildung 21: Experimentelle LEED-Beugungsmuster von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ bei a) 90 eV und b) 120 eV. c) Elektronengewichtete LEED-Simulation für $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberflächen.

Nach Adsorption einer vollständigen CO-Monoschicht auf $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ bei 65 K konnte im IRRAS-Experiment eine einzelne Schwingungsbande bei 2169 cm^{-1} mit p-polarisiertem Licht gemessen werden (**Abbildung 22 a**), was die Bindung von CO an koordinativ ungesättigte Oberflächen- Fe^{3+} -Kationen anzeigt.⁵⁵

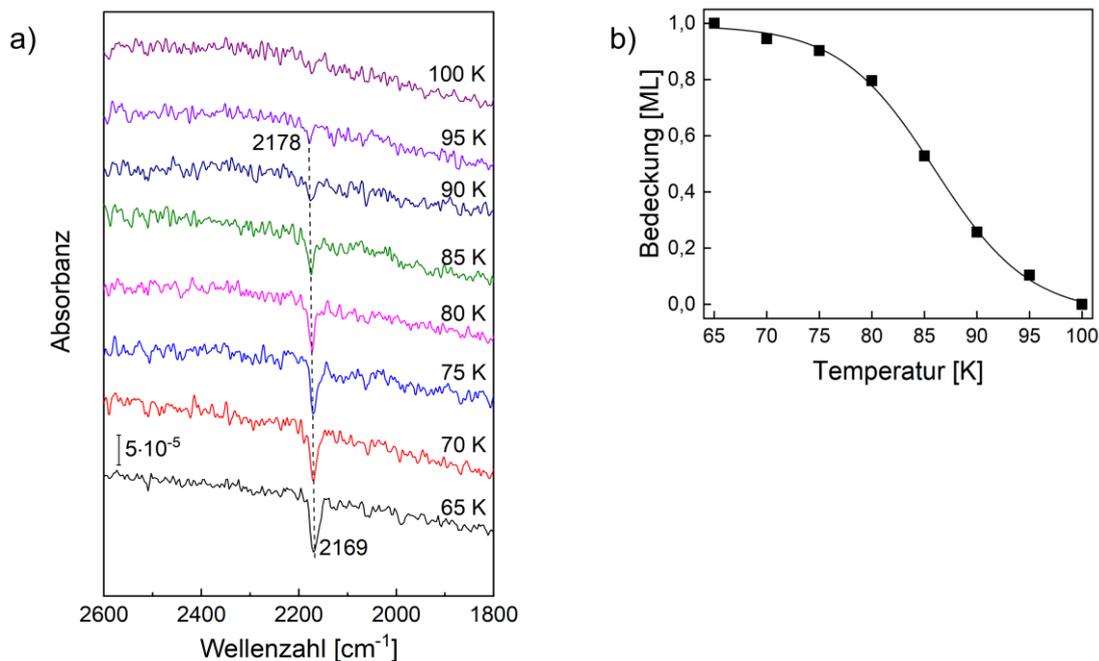


Abbildung 22: a) Temperaturabhängige IRRAS-Messung zur CO-Desorption für Fe-terminierte $\text{Fe}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberflächen. Die IR-Spektren wurden ausgehend von einer vollständig CO-bedeckten $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche nach dem Hochheizen auf die angezeigte Temperatur mit p-polarisierter Strahlung bei 65 K aufgenommen. b) Verlauf der relativen IR-Bandenintensität (Bedeckung) am $\text{CO}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ -System als Funktion von der Temperatur.

Die hohe Bandensymmetrie bezeugt das Vorhandensein einer strukturhomogenen Oberfläche mit nur einer Adsorptionsstelle. Die CO-Streckschwingung konnte nur mit p-polarisiertem Licht jedoch nicht mit s-polarisiertem Licht angeregt werden (siehe **Abbildung 9 a**), was bedeutet, dass die Molekülachse der adsorbierten CO-Spezies senkrecht zur $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche ausgerichtet ist (für Detailinformationen siehe Kapitel 2.3).¹⁵

Darüber hinaus konnte mit zunehmender CO-Bedeckung eine allmähliche Rotverschiebung der Schwingungsfrequenz beobachtet werden (siehe **Abbildung 10**), was mit den IR-Ergebnissen aus der Literatur zur CO-Adsorption an $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Pulverproben übereinstimmt.⁵⁵ Diese durch die Bedeckung verursachte Frequenzverschiebung lässt sich durch spezifische Wechselwirkungen erklären, die sowohl dynamische als auch substratvermittelte bzw. statische Effekte umfassen (siehe Kapitel 2.3). Bei der CO-Adsorption auf Oxidoberflächen spielen substratvermittelte Wechselwirkungen eine wichtige Rolle, während dynamische Wechselwirkungen, welche aus Dipol-Dipol-Kopplungen zwischen lateralen CO-Adsorbaten herrühren, einen eher geringen Beitrag zur Frequenzverschiebung leisten.⁴⁸

Ausgehend von einer vollständigen CO-Bedeckung wurde nach dem Erhitzen der Probe eine Abnahme der CO-Bedeckung beobachtet, welche mit einer allmählichen Blauverschiebung der CO-Frequenz von 2169 cm^{-1} auf 2178 cm^{-1} verbunden ist (**Abbildung 22 a**). Die Intensität der CO-Schwingungsbande ändert sich bis 70 K nicht, nimmt jedoch bei weiterer Erwärmung stark ab. Nach Temperaturerhöhung auf 100 K ist die IR-Bande verschwunden, was eine vollständige Desorption von CO anzeigt. Über eine quantitative Analyse der temperaturabhängigen IRRAS-Ergebnisse, bei der die CO-Bedeckung gegen die Temperatur aufgetragen wurde (**Abbildung 22 b**), konnte mithilfe der Redhead-Auswertungsmethode¹¹⁹ (unter Verwendung eines Frequenzfaktor von 10^{13} s^{-1}) eine Desorptionsenergie von $24\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ermittelt werden, was zeigt, dass CO-Moleküle nur sehr schwach an Fe-terminierte $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberflächen binden.

Wie bereits erwähnt, ist die Oberflächenterminierung bei Eisenoxiden stark abhängig von den Präparationsbedingungen (siehe Kapitel 3.6.2).^{8, 70} Beispielsweise wurde an einem Ferryl-terminierten $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ -Dünnschichtfilm, welcher bei einem O_2 -Partialdruck von bis 1 mbar präpariert wurde, nach Adsorption von CO bei 90 K eine

charakteristische IR-Bande bei 2185 cm^{-1} beobachtet.⁷³ Eine solche Schwingungsfrequenz ist im hier gemessenen IR-Spektrum bei gleichen Temperaturbedingungen nicht zu erkennen (siehe **Abbildung 22 a**), da im vorliegenden Fall die $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ -Einkristalle bei deutlich niedrigeren Sauerstoffdrücken präpariert wurden, was wiederum zeigt, dass die untersuchte $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche eine reine monoschichtige Fe-Terminierung aufweist. Anhand der experimentellen Ergebnisse wurde im Vorfeld weiterer Untersuchungen immer angenommen, dass die terminale Oberflächenlage präparierter $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ -Substrate einer einzelnen Schicht an Eisenionen entspricht. Die Herstellung von O-terminierten Oberflächen wurde in dieser Studie nicht realisiert, da eine derartige Präparation die instrumentelle Ausstattung der UHV-Anlage zu stark belasten würde. Die qualitative Zusammensetzung präparierter $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ -Einkristalloberflächen wurde über XPS-Messungen bestimmt. Ein zugehöriges Übersichtsspektrum zeigt keine Verunreinigung durch Fremdelemente an (**Abbildung 23**).

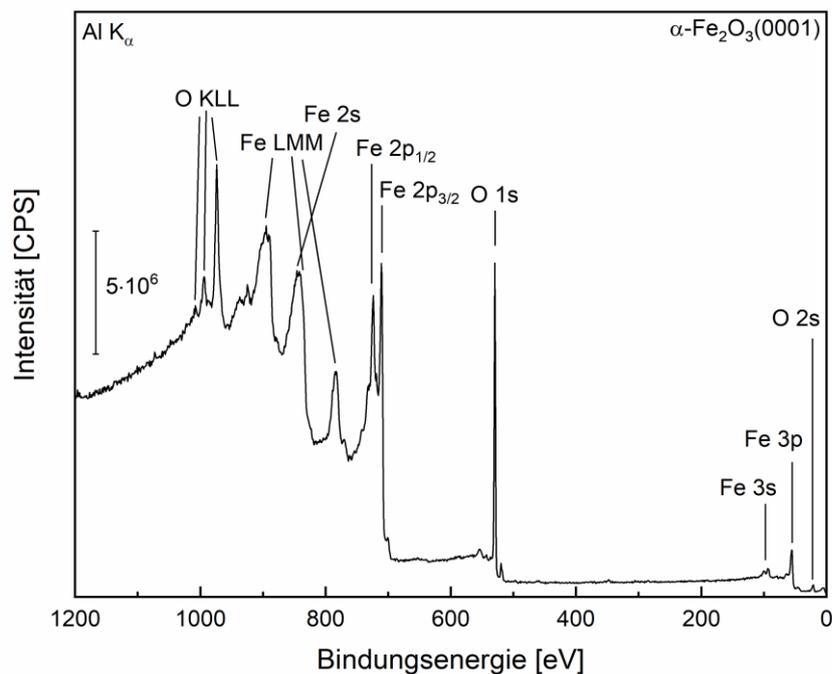


Abbildung 23: Aufgezeichnetes Übersichtsspektrum einer XPS-Messung an $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$. Das XP-Spektrum wurden mit Al K_α Strahlung aufgenommen. Der Emissionswinkel betrug 90° .

Alle photoelektrischen Linien waren Sauerstoff- und Eisenatomen zuzuordnen.¹²⁰ Erwartungsgemäß konnten auch Auger-Peaks von Sauerstoff und Eisen erfasst werden, welche sich unter Berücksichtigung der eingesetzten Photonenenergie in den

vermuteten Spektralbereichen befanden. Im XP-Spektrum von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ sind insbesondere die Emissionslinien an Fe 2p charakteristisch, da Elektronen an diesem Energieniveau eine große energetische Aufspaltung durch Spin-Bahn-Kopplung erfahren.¹²⁰ Weiterhin können Oxidationszustände von Eisen beispielsweise im Fe 2p Bindungsenergiebereich analysiert werden (siehe Kapitel 3.6.5).

Außerdem wurde die elektronische Struktur von stöchiometrischen $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberflächen mit NEXAFS an den O K- und Fe L-Absorptionskanten untersucht. Nachfolgend werden kurz die elektronischen Übergänge in rudimentärer Fassung erklärt, bevor die Spektren analysiert werden. Es ist bekannt, dass bei NEXAFS-Messungen an Eisenoxid im dicht umliegenden Bereich der O K-Kante die Anhebung von O 1s Kernelektronen in höhere Sauerstoffenergieniveaus nahe des Kontinuums stattfindet.^{121, 122} Wie bei anderen Übergangsmetalloxiden wird auch bei Hämatit im niederenergetischen Bereich der O K-Kantenregion ein charakteristischer Peak beobachtet, welcher häufig als Pre-Peak deklariert wurde.¹²³ Dieser ist kennzeichnend für die Anregung von O 1s Kernelektronen in Zustände mit O 2p Charakter, die durch Hybridisierung mit dem scharf strukturierten Fe 3d Band in e_g - und t_{2g} -Energieniveaus aufgespalten sind.^{121, 122, 124} Die Größenordnung des energetischen d-d-Splittings hängt von der Wertigkeit des untersuchten Eisenoxids ab.^{125, 126} An der Fe L-Kante erfolgt die Anregung von Fe 2p-Elektronen der Niveaus $2p_{3/2}$ (L_3) und $2p_{1/2}$ (L_2) in unbesetzte Fe 3d Zustände.¹²⁷

Im gezeigten Röntgenabsorptionsspektrum an der O K-Kante für $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ konnten am Pre-Peak bei etwa ~ 530 eV zwei Signalkomponenten von annähernd gleicher Intensität aufgelöst werden, welche um $\sim 1,4$ eV voneinander getrennt sind (**Abbildung 24 a**). Dieser Wert beschreibt aufgrund der Hybridisierung mit O 2p die energetische Aufspaltung der Fe 3d Schale von Hämatit.¹²¹ Hier würde man nach der Ligandenfeldtheorie für eine high-spin d^5 -Elektronenkonfiguration von Fe^{3+} -Ionen in Hämatit ein Intensitätsverhältnis von 3:2 erwarten. Dieser Tatbestand wurde in der Literatur häufig als Fragestellung behandelt, da man im Experiment ein Verhältnis von 1:1 beobachtet. Der allgemeine Lösungsansatz für diese Problem besagt, dass die e_g -Elektronen eine stärkere O 2p-Fe 3d Hybridisierung eingehen und infolge dieses Effekts eine höhere Intensität am korrespondierenden Peaksignal erwartet werden darf.¹²⁴

Wie bereits erwähnt ist aufgrund von starker Spin-Bahn-Kopplung die Entartung der Orbitale in der Fe 2p Schale aufgehoben, sodass elektronische Übergänge an der L₃-Kante bei ~710 eV und an der L₂-Kante bei ~723 eV gemessen wurden (**Abbildung 24 b**). In Korrelation zu den aufgenommenen NEXAFS-Daten der O K-Kante sieht man in der Feinstruktur an L₃ und L₂ ebenfalls eine Linienauftrennung von ~1,4 eV, welche charakteristisch für Hämatit ist.¹²⁶ In jedem Fall gelten bei Hämatit die Feinstrukturen an den L_{3,2}-Kanten als sehr komplex, da diese in der Literatur als Multiplett-Peaks interpretiert wurden.^{128, 129}

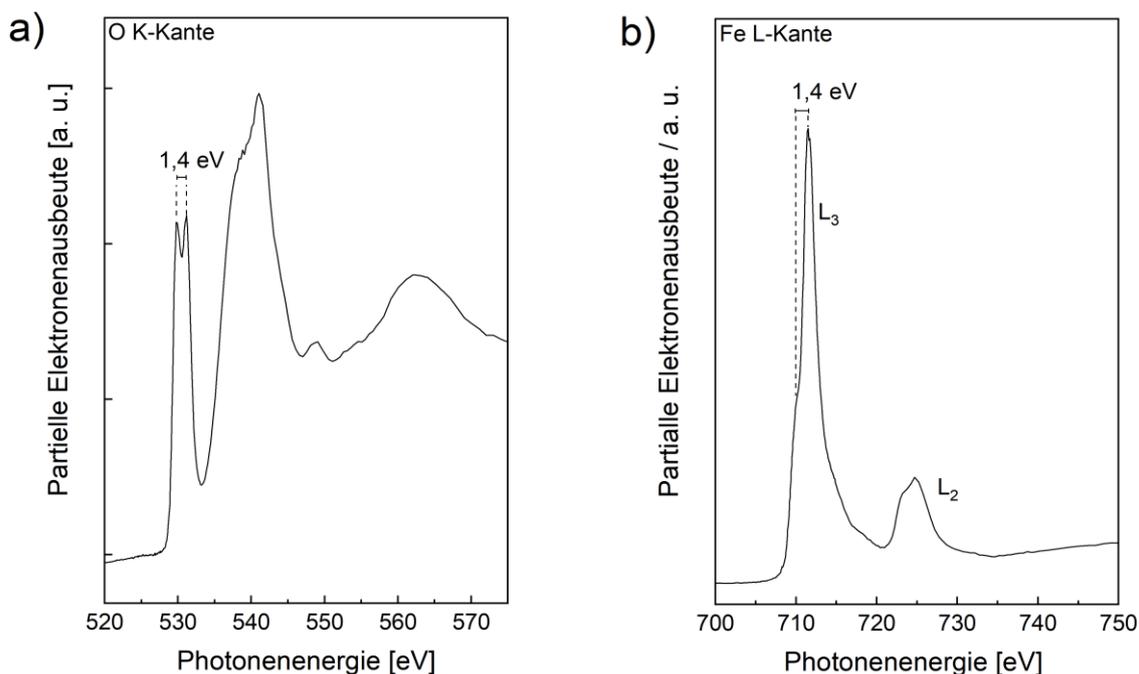


Abbildung 24: Röntgenabsorptionsspektren von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberflächen nahe den O K- und b) Fe L_{3,2}-Kanten. Der Emissionswinkel betrug 55°.

3.6.5 Reduzierte $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberflächen

Im diesem Kapitel sei die strukturelle Entwicklung von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberflächen nach Anwendung gängiger Reduktionsverfahren diskutiert. Zunächst wurde der Einfluss der Heiztemperatur auf die Oberflächenbeschaffenheit von stöchiometrischem $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ untersucht. Hierfür wurde stöchiometrisches $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ einem Kristallpräparationsverfahren unterzogen, bei dem unter einem konstanten Sauerstoffpartialdruck von 10^{-5} mbar stufenweise die Temperatur von 850 K auf 1050 K erhöht wurde. Dazwischen wurden IRRAS-Experimente zur CO-Adsorption durchgeführt, um die strukturelle Entwicklung von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ anhand der CO-Frequenzlage zu verfolgen. Nach einem Temperzyklus bei 950 K zeigt das

IRRA-Spektrum nach Adsorption von CO nur eine einzige Valenzschwingungsbande bei 2169 cm^{-1} (**Abbildung 25**), die charakteristisch ist für eine CO-Molekülbindung an dreifach-koordinierte (Fe-O_3) Eisen(III)-Gitterkationen einer stöchiometrischen $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche, wie bereits in Kapitel 3.6.4 erörtert wurde.

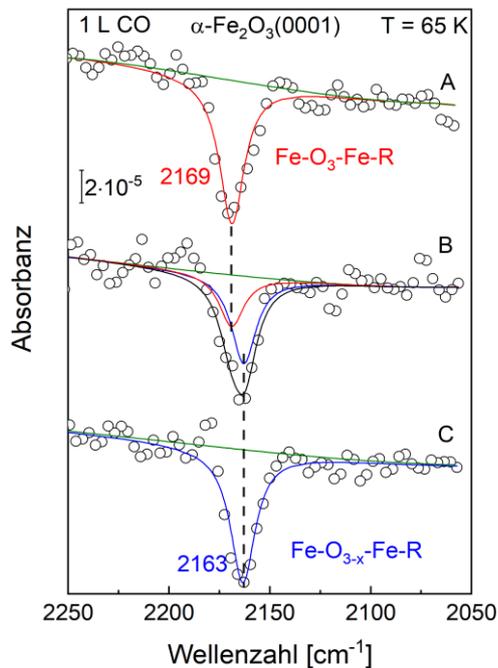


Abbildung 25: Erhaltene IRRA-Spektren mit p-polarisiertem Licht nach Sättigungsadsorption von CO (1 L) auf $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberflächen bei 65 K. Die $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ -Einkristallprobe wurde in 10^{-5} mbar O_2 bei verschiedenen Temperaturen vorbehandelt: (A) 850-950 K; (B) 950-1000 K; (C) 1000-1050 K. Die Spektren wurden über Lorentz-Fitkurven gleicher Halbwertsbreite entfaltet, um individuelle Banden hervorzuheben.

Nachdem die Proben temperatur auf 950-1000 K erhöht wurde, ließ sich eine neue dominierende CO-Bande bei 2163 cm^{-1} messen. Weiteres Erwärmen der Probe auf 1000-1050 K bewirkte ein vollständiges Verschwinden der Schwingungsbande bei 2169 cm^{-1} , die der vollständig oxidierten $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche zugeordnet wurde, und führte zum alleinigen Aufkommen der bereits bezifferten Bande bei 2163 cm^{-1} (siehe **Abbildung 25**). Insgesamt sprechen die vorliegenden IRRAS-Daten für ein Vorhandensein von Sauerstofffehlstellen (V_O) an der Oberfläche. Diese wurden durch das Tempern der Probe bei erhöhten Temperaturen erzeugt. Es ist literaturbekannt, dass die Bildung von V_O -Defekten auch auf anderen Metalloxiden, wie beispielsweise an $r\text{-TiO}_2(110)$, eine Rotverschiebung der CO-Schwingungsfrequenz verursacht.⁵ Die Bande bei 2163 cm^{-1} ist charakteristisch für die schwach reduzierte $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ -

Oberfläche ($\text{Fe-O}_{3-x}\text{-Fe-R}$) und zeigt die Bindung von CO an zweifach koordinierte und benachbart zu O-Fehlstellen liegende Eisen(III)-Kationen (Fe-O_2) der Oberfläche an. Die relativ kleine Rotverschiebung von 6 cm^{-1} deutet nur eine geringfügige elektronische Strukturmodifikation der Eisenkationen an, was bedeutet, dass die infolge der Sauerstoffabspaltung freigesetzten Elektronen nicht an den zweifach koordinierten Oberflächen- Fe^{3+} -Ionen eingefangen werden. Dieser Befund stimmt mit den DFT-Rechnungen der schwach reduzierten bzw. O-defekthaltigen $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche überein.⁸⁴ Das heißt, dass mit der Entfernung eines O-Atoms von der Oberfläche zwei überschüssige Elektronen generiert werden, welche sich unterhalb der Oberfläche auf die beiden zur O-Fehlstelle benachbarten Eisenkationen (fünffach koordiniert) verteilen, sodass hier die leicht verfügbaren Fe 3d Zustände besetzt werden.

Der kommende Abschnitt beschäftigt sich mit den experimentellen Ergebnissen, die an einer stark reduzierten $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche erhalten wurden. Die stark reduzierte $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche wurde erzeugt, indem die saubere $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ -Probe zunächst mit atomarem Wasserstoff begast, dann postgetempert und schließlich durch mehrere Sputter-Temper-Zyklen gereinigt wurde (die genauen Präparationsbedingungen finden sich in Kapitel 3.6.3). Abermals konnte über IRRAS die strukturelle Umformung der Oberfläche durch CO-Markierung der Adsorptionsplätze auf dem reduzierten Substrat nachvollzogen werden. Die gemessenen CO-Schwingungsfrequenzen geben detaillierten Einblick in die Oberflächenstruktur von stark reduziertem $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$.

Nach der CO-Adsorption bei 65 K zeigen die p-polarisierten IRRAS-Daten Schwingungsbanden in den Bereichen zwischen $2175\text{--}2135\text{ cm}^{-1}$ und $2125\text{--}2025\text{ cm}^{-1}$, die typisch für an Fe^{3+} - und Fe^{2+} -Oberflächenkationen gebundene CO-Spezies sind.¹³⁰ Im Vergleich dazu wurde in der Literatur berichtet, dass die Streckschwingungsbande von terminalen CO-Liganden auf Fe(111) bei 2000 cm^{-1} liegt.¹³¹ Um eine gründliche Analyse der Daten zu erreichen, wurde das IR-Spektrum an lokalen Maxima über Lorentz-Kurven entfaltet. Im kurvenangepassten Spektrum für stark reduziertes $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ ließen sich vier unterschiedliche CO-Streckschwingungsbanden bei 2166 , 2150 , 2104 und 2085 cm^{-1} auflösen (**Abbildung 26 a**), welche identisch gemessen werden konnten auf einer reduzierten $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Oberfläche (vgl. **Abbildung 29 a**, Details zur nachstehenden Bandenzuordnung finden sich weiter unten in diesem Kapitel).

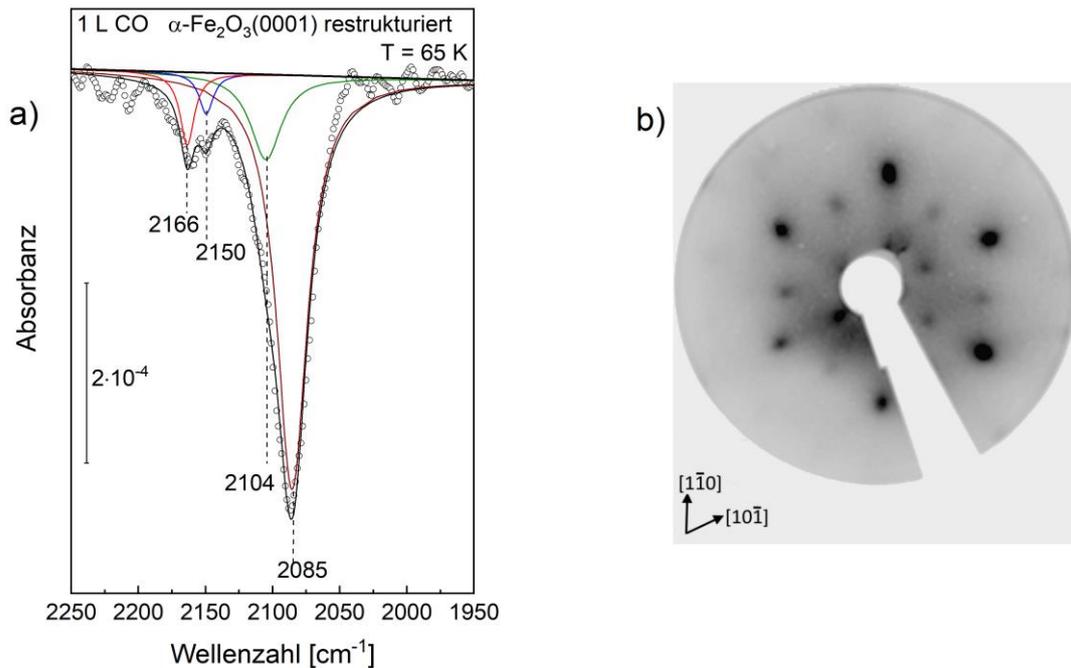


Abbildung 26: a) Erhaltenes IRRA-Spektrum mit p-polarisiertem Licht nach Sättigungsadsorption von CO (1 L) bei 65 K auf einer stark reduzierten $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche. Die Reduktion von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ erfolgte durch Begasung mit atomarem Wasserstoff bei RT, gefolgt von einer Ar^+ -Sputterprozedur und einer abschließenden Heizsequenz bei 950 K unter einem Sauerstoffpartialdruck von 10^{-6} mbar. b) Korrespondierendes LEED-Beugungsmuster der stark reduzierten $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche bei 90 eV.

Die Schwingungen bei $2166/2104 \text{ cm}^{-1}$ und 2150 cm^{-1} charakterisieren top-adsorbierte CO-Spezies auf oktaedrischen $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ - und tetraedrischen Fe^{3+} -Gitterplätzen innerhalb der $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Domänen, während die CO-Bande bei 2085 cm^{-1} die Terminierung von oktaedrischen Fe^{2+} -Kationen einer koexistierenden $\text{Fe}_{1-x}\text{O}(111)$ -Phase anzeigt. Interessanterweise ist die Intensität der Fe^{2+} -bezogenen CO-Banden bei $2104/2085 \text{ cm}^{-1}$ höher als die der Fe^{3+} -bezogenen CO-Schwingungen bei $2166/2150 \text{ cm}^{-1}$. Eine höhere Population von CO-Spezies, die an Fe^{2+} -Plätzen adsorbiert sind, könnte für diese Beobachtung verantwortlich sein. Der erhebliche Intensitätsunterschied zwischen Fe^{3+} - und Fe^{2+} bezogenen CO-Schwingungsbanden sollte jedoch auch mit einem größeren Übergangsdipolmoment an Fe^{2+} -CO zusammenhängen, das im Vergleich zu Fe^{3+} -CO aus einer erhöhten Elektronenrückgabebindung resultiert, wodurch sich die starke Schwingungsfrequenzverschiebung für Fe^{2+} -gebundene CO-Spezies in Richtung größerer Wellenlängen begründet. Auch in der Literatur wurde von einem ähnlichen Phänomen berichtet, in der CO-Adsorption an unterschiedlich geladenen Kupferionen

(Cu⁺ und Cu²⁺) untersucht wurde. Hier lag die Intensität von CO-Streckschwingungen für Cu⁺-CO um einen Faktor fünf höher als für Cu²⁺-CO.¹³²

Die IRRAS-Daten zeigen, dass die Reduktion von α -Fe₂O₃(0001) durch atomare Wasserstoff- bzw. Ar⁺-Sputterbehandlung in einer vollständigen Oberflächenrekonstruktion mündet. Diese Schlussfolgerung wird auch durch das entsprechende LEED-Muster gestützt (**Abbildung 26 b**), aus dem hervorgeht, dass die α -Fe₂O₃(0001)-Oberfläche zu einer Fe₃O₄(111) analogen Phase transformiert, was in Einklang zur Literatur steht.⁷⁷⁻⁷⁹ Die Reflexe am äußeren Hexagon treten breit und intensiv auf, was zusätzlich zur Fe₃O₄(111)-Struktur auf das Vorhandensein von geordneten Fe_{1-x}O(111)-Domänen hindeutet (Details finden sich weiter unten in diesem Kapitel). Es ist zu beachten, dass unter bestimmten Bedingungen eine geordnete α -Fe₂O₃(0001)/Fe_{1-x}O(111)-Biphase vorliegen kann, welche ein charakteristisches LEED-Beugungsmuster aufweist, bei dem Satellitenspots um die Reflexe einer (1×1)- α -Fe₂O₃(0001)-Oberfläche blümchenartig hervortreten,^{78, 80} wie bereits in Kapitel 3.6.2 beschrieben wurde. Erwartungsgemäß tritt diese Oberflächenrekonstruktion erst dann auf, wenn ein Temperzyklus an einer stark reduzierten α -Fe₂O₃(0001)-Oberfläche bei über 1100 K in 10⁻⁶ mbar O₂ durchgeführt wird.⁷⁸ Diese Präparationsvorschrift wurde in der vorliegende Studie nicht angewandt. Daher konnte die α -Fe₂O₃(0001)/Fe_{1-x}O(111)-Oberflächenrekonstruktion über IRRAS und LEED nicht untersucht werden. Die an einer stark reduzierten α -Fe₂O₃(0001)-Oberfläche erhaltenen Messdaten aus IRRAS und LEED (siehe **Abbildung 26**) sind mit denjenigen STM-Ergebnissen aus der Literatur in Einklang zu bringen, die an reduzierten Fe₃O₄(111)-Einkristallen erzielt wurden.^{105, 106} Vornehmlich zeigen die hier präsentierten Ergebnisse, dass die stark reduzierte α -Fe₂O₃(0001)-Oberfläche strukturell einer auf α -Fe₂O₃(0001) epitaktisch aufliegenden Fe₃O₄(111)/Fe_{1-x}O(111)-Dünnschichtphase entspricht.

Die Oberflächenstrukturen von α -Fe₂O₃(0001), Fe₃O₄(111) und Fe_{1-x}O(111) sind nachstehend gezeigt (**Abbildung 27**).

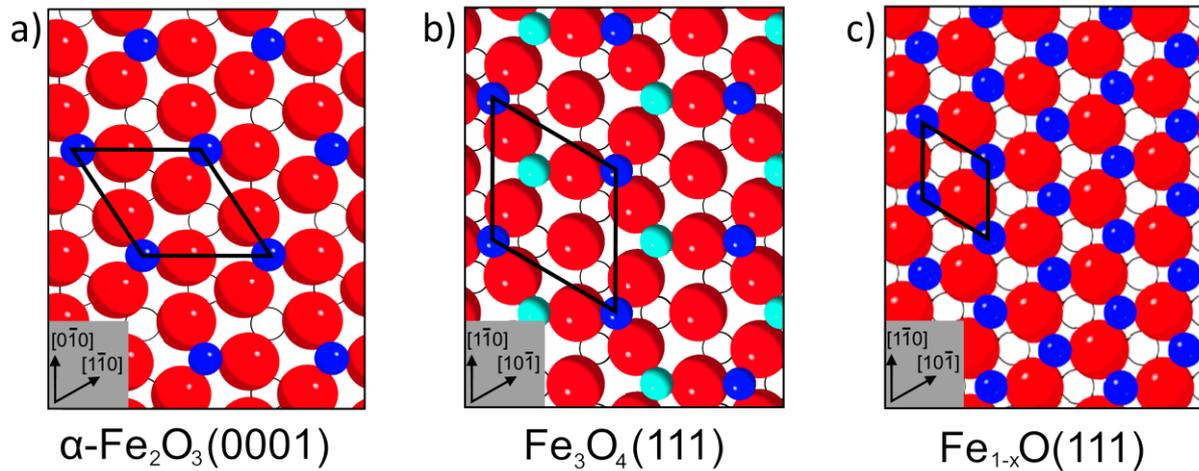


Abbildung 27: Strukturmodelle von a) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$, b) $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ und c) $\text{Fe}_{1-x}\text{O}(111)$ in Draufsicht. Die Oberflächeneinheitenzellen entsprechen dem eingezeichneten Rhombus mit Seitenlängen von a) 5,04 Å, b) 5,94 Å und c) 3,04 Å. Oberflächenatome sind farbig gezeigt. Atome unter der ersten Oxid-Lage sind hohl dargestellt. Rote Kugeln zeigen Sauerstoffgitterionen; dunkelblaue und türkise Kugeln repräsentieren Eisenionen an den Positionen von Oktaederlücken (oct) und Tetraederlücken (tet).

Dass die stark reduzierte $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche nicht nur aus struktureller Sicht, sondern auch aus elektronischer Sicht mit einer reduzierten $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Oberfläche übereinstimmt, konnte über SRPES-Messungen bestätigt werden (**Abbildung 28**). So ist der Reduktionsgrad von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ in den Photoelektronen-Spektren durch symptomatische Anhaltspunkte indiziert, aus denen sich eine eindeutige Zuweisung von Oxidationszuständen ableiten lässt. Die Bindungsenergien von Fe $2p_{3/2}$ -Elektronen in Eisenoxid wurden für Fe^{3+} - und Fe^{2+} -Spezies bei 711,4 eV und 710,3 eV gemessen (**Abbildung 28 a**). Diese liegen damit in Nähe der Literaturwerte 711,0 eV und 710,0 eV.^{81, 133, 134} Die Festlegung der Fe 2p Bindungsenergie erfolgte über Kalibration des Gittersauerstoff-Peaks auf 530,0 eV. Satelliten in der Fe 2p Region (markiert durch Pfeile) signalisieren paramagnetische Elektronenkonfigurationen und resultieren von „shake up“-Effekten, welche typischerweise an Fe^{3+} -Zuständen zu beobachten sind.¹³⁵⁻¹³⁷ Dass in der oberflächennahen Region nach Präparation von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ -Einkristallproben ausschließlich reine Fe^{3+} -Zustände vorzufinden sind, konnte anhand der zentrierten Linie bei 711,4 eV für das Kernschalenniveau Fe $2p_{3/2}$ sowie des Auftretens von Satelliten belegt werden.

Die Bildung von zusätzlichen Fe^{2+} -Spezies wird angezeigt durch eine charakteristische Verbreiterung der Fe 2p Peaks und kann beispielsweise am Fe $2p_{3/2}$ Kernniveau durch das Auftreten einer zweiten Line bei 710,3 eV nachvollzogen werden. Die im Zuge einer Reduktion stattfindende Umwandlung von Fe^{3+} - zu Fe^{2+} -Ionen führt weiterhin zu einer Intensitätsabschwächung an den korrespondierenden Satellitenpeaks.

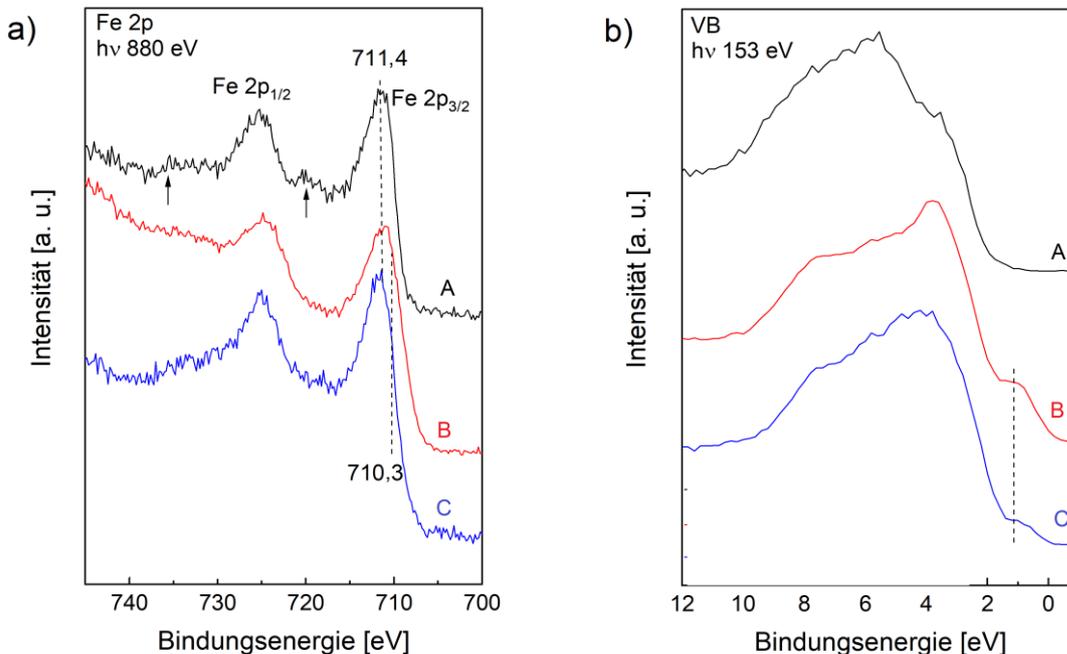


Abbildung 28: Vergleichende Darstellung aufgenommener SRPES-Daten erhalten an den Oberflächen von A) stöchiometrischem $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$, B) stark reduziertem $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ und C) reduziertem $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ im a) Fe 2p- und b) Valenzband-Bereich.

Die Anwesenheit von Fe^{2+} -Spezies an der reduzierten Hämatit-Oberfläche konnte auch im Valenzbandbereich nachgewiesen werden (**Abbildung 28** b). So lässt sich laut Literatur der beobachtete Peak bei $\sim 1 \text{ eV}$ nämlich mit dem Aufkommen von $\text{Fe } d^6$ -Zuständen assoziieren.¹³⁸ Eine genaue Zuordnung der restlichen Fe 3d Linien in der Valenzbandregion wurde nicht weiterverfolgt, da diese allgemein als sehr komplex gilt und eine klare Trennung beeinträchtigt wird durch den überlagernden Intensitätsbeitrag von photoemittierenden O 2p Elektronen im Bereich zwischen 2 eV und 8 eV.^{139, 140}

Um die Zuordnung der CO-Banden zu erleichtern und die strukturelle Entwicklung der $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche während der Reduktion besser zu verstehen, wurden zusätzliche IRRAS-Referenzmessungen an den CO-bedeckten Oberflächen präparierter $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ - und $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ -Einkristalle durchgeführt. Die Auswertung

erfolgte auf Basis von LEED-Messungen, die an den reinen Oberflächen beider Magnetitsubstrate durchgeführt wurden. Auch die Möglichkeit von verschiedenen Oberflächenterminierungen soll im Rahmen dieses Abschnitts für die auf stark reduziertem $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ bzw. reduziertem $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ beobachteten $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)/\text{Fe}_{1-x}\text{O}(111)$ -Strukturen diskutiert werden.

Die p-polarisationsaufgelösten IRRAS-Daten, die nach Sättigung der leicht (zwei Sputter-Heizzyklen, siehe Kapitel 3.6.3) und stark (fünf Sputter-Heizzyklen, siehe Kapitel 3.6.3) reduzierten $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Einkristalloberfläche mit CO bei 65 K erhalten werden konnten, sind im Folgenden gezeigt (**Abbildung 29** a).

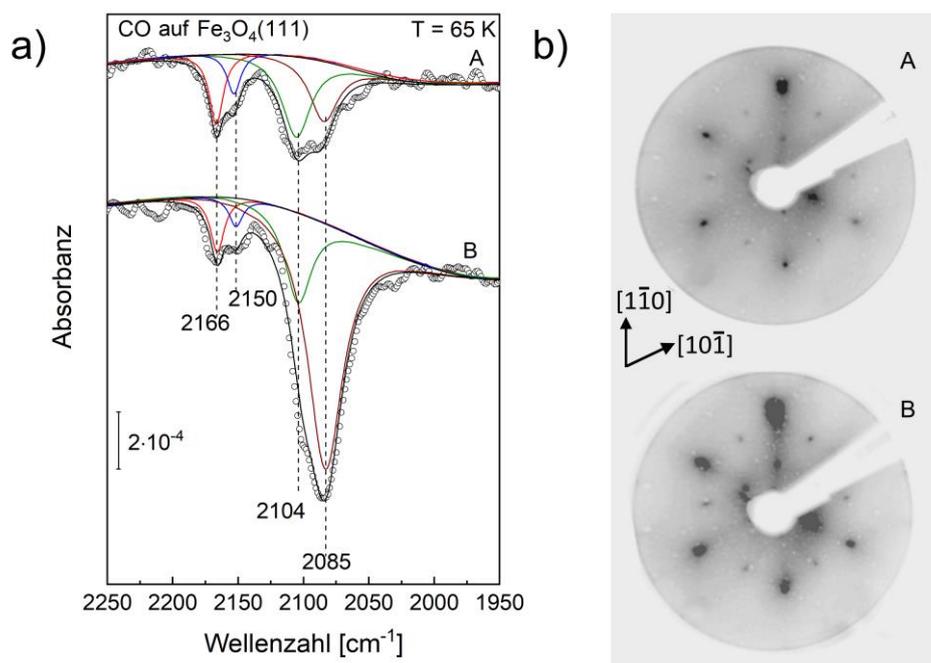


Abbildung 29: a) Strukturelle Entwicklung wohldefinierter $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Einkristalloberflächen nach (A) leichter und (B) schwerer Ar^+ -Sputterbehandlung. Nach dem Sputtern wurde die Probe bei 920 K unter einem Sauerstoffpartialdruck von 10^{-6} mbar getempert. a) Aufgenommene IRRAS-Spektren mit p-polarisiertem Licht auf reduzierten $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Oberflächen nach einer Dosierung von 1 L CO bei 65 K. b) Erhaltene LEED-Beugungsmuster an den korrespondierenden $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Oberflächen bei 90 eV.

Die kurvenangepassten Spektren offerieren vier CO-Valenzschwingungsbanden bei 2166, 2150, 2104 und 2085 cm^{-1} und stimmen damit in hervorragender Weise mit den IR-Daten überein, die an einer stark reduzierten $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche erhalten wurden (vgl. **Abbildung 26** a). Die Schwingungsfrequenzen bei 2166/2104 cm^{-1} sowie 2150 cm^{-1} wurden top-adsorbierten CO-Spezies auf regulärem $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$

zugeordnet, die an oktaedrisch-unterkoordinierte $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ -Gitterkationen sowie an tetraedrisch-unterkoordinierte Fe^{3+} -Gitterkationen der Oberfläche gebunden sind, was somit eine $\text{Fe}_{\text{oct}2}$ -Terminierung anzeigt (siehe **Abbildung 29 a**).

Wie in Kapitel 3.6.2 beschrieben, ist die Oberflächenstruktur von $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ äußerst empfindlich gegenüber den Präparationsparametern.^{8, 70} Die experimentellen und theoretischen Studien ergaben übereinstimmend, dass die reguläre $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Oberfläche über einer dicht gepackten Sauerstoffschicht mit $\text{Fe}_{\text{tet}1}$ -Ionen terminiert ist, hingegen die Bildung einer $\text{Fe}_{\text{oct}2}$ -terminierten Oberfläche erst unter sauerstoffarmen Bedingungen energetisch begünstigt wird.⁹⁶⁻¹⁰³ Die Zuordnung der CO-Banden wird ferner durch zusätzliche IRRAS-Daten unterstützt, die für die CO-Adsorption auf der stark reduzierten $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche erhalten wurden, nachdem diese durch Tempern bei 950 K bei einem erhöhten O_2 -Druck von 10^{-4} mbar präpariert wurde. In diesem Fall sollte die Oberfläche der $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Domäne innerhalb der $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)/\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ -Biphase eine $\text{Fe}_{\text{tet}1}$ -Terminierung aufweisen. In der Tat zeigen die entsprechenden IR-Daten eine einzelne Fe^{3+} -bezogene Schwingungsbande bei 2153 cm^{-1} , die CO-Molekülen zugeschrieben wird, die an Oberflächen- $\text{Fe}_{\text{tet}1}$ -Stellen gebunden sind (Zusatzinformation von Ref.¹⁴¹)

Wie in der Literatur angegeben, wurde die IR-Bande bei 2085 cm^{-1} als Resultat einer CO-Bindung an eine in $\text{Fe}_{1-x}\text{O}(111)$ vorliegende Fe^{2+} -Oberflächenspezies aufgefasst.¹³⁰ Dies betreffend können auch an der $\text{Fe}_{1-x}\text{O}(111)$ -Oberfläche je nach Herstellungsbedingungen entweder Fe- oder O-Terminierungen auftreten. Während STM-Untersuchungen Hinweise auf das Vorhandensein einer O-terminierten $\text{Fe}_{1-x}\text{O}(111)$ -Oberfläche innerhalb einer $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ -Biphase lieferten,¹⁴² wobei dieser Strukturtyp durch Oxidation einer stark reduzierten $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche hergestellt wurde, gaben DFT-Rechnungen Anlass dafür, dass eine Fe-Terminierung in sauerstoffarmen Umgebungen stabilisiert wird.¹⁴³ Diese Zuordnung wird durch die Beobachtung gestützt, dass jene Bande bei 2085 cm^{-1} als Funktion über die Zeit der Ar^+ -Sputterbehandlung am $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Substrat an Intensität gewinnt (siehe **Abbildung 29 a**). Je mehr Ar^+ -Sputter-Zyklen also durchgeführt werden, desto stärker wird die $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Oberfläche reduziert, desto größer ist der relative Mengenanteil an Fe^{2+} -Ionen der sich inselartig ausbreitenden $\text{Fe}_{1-x}\text{O}(111)$ -Schicht. Die auf verschiedenen Eisenoxid-Oberflächen gemessenen Streckschwingungen identifizierter CO-Spezies sind nachfolgend zusammengefasst (**Tabelle 2**).

Tabelle 2: Beobachtete CO-Streckschwingungsfrequenzen nach Adsorption von CO auf den Einkristalloberflächen von regulärem und restrukturiertem Hämatit (0001) sowie von Magnetit (111) und (001). Die Frequenzwerte gelten jeweils für eine gesättigte CO-Bedeckung bei 65 K.

Oberfläche	Terminierung	IR-Wellenzahlen von CO-Schwingungen [cm^{-1}]		
		$\text{Fe}^{3+}(\text{oct})$	$\text{Fe}^{3+}(\text{tet})$	$\text{Fe}^{2+}(\text{oct})$
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$	Fe_{oct}	2169	-	-
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_{3-x}(0001)$	Fe_{oct}	2163	-	-
$\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$	$\text{Fe}_{\text{oct}2}$	2166	2150	2104
$\text{Fe}_{1-x}\text{O}(111)$	Fe_{oct}	-	-	2085
$\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$	Fe_{octO}	2169	-	-

Die IR-Daten liefern einen direkten spektroskopischen Beweis dafür, dass die Oberfläche am reduzierten $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Kristall einer $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)/\text{Fe}_{1-x}\text{O}(111)$ -Biphasenstruktur entspricht, was in Einklang zu den STM- und LEED-Ergebnissen aus der Literatur steht.¹⁰⁴⁻¹⁰⁶ Die Gegenwart einer $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)/\text{Fe}_{1-x}\text{O}(111)$ -Biphasenstruktur wird auch von LEED-Beugungsbildern unterstützt (**Abbildung 29** b). Neben einer reinen $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Struktur werden die Reflexionsspot am äußeren Hexagon deutlich breiter und intensiver unter reduzierenden Bedingungen, was auch für die stark reduzierte $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche gilt (vgl. **Abbildung 26** b). Die Spotverbreiterung rührt von zusätzlichen Beugungsreflexen geordneter $\text{Fe}_{1-x}\text{O}(111)$ -Strukturen her. Allerdings ist in Anbetracht der eher geringen Gitterfehlpassung (2%) zwischen $\text{Fe}_{1-x}\text{O}(111)$ und $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ eine eindeutige Auflösung zwischen den $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ - und $\text{Fe}_{1-x}\text{O}(111)$ -bezogenen LEED-Peaks am äußeren Sechseck nur schwer zu erzielen.^{105, 106}

Die temperaturabhängigen IRRAS-Daten an $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ und $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ ermöglichen einen tiefen Einblick in die Wechselwirkung von CO-Molekülen mit verschiedenen Oberflächenstellen. Nachdem die präparierte $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Probe auf ~ 100 K geheizt wurde, waren die Fe^{3+} -bezogenen CO-Banden bei 2166 cm^{-1} und 2150 cm^{-1} verschwunden, was auf eine schwache Bindung von CO an koordinativ ungesättigte Fe^{3+} -Oberflächenkationen hinweist (**Abbildung 30** a). Die thermische Stabilität von CO an diesen Fe^{3+} -Oberflächenplätzen ähnelt derjenigen, die an $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ (vgl. **Abbildung 22** a) oder $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ beobachtet wurde (vgl. **Abbildung 30** b), wobei

beide vorstehenden Oberflächen jeweils mit Fe^{3+} -Spezies terminiert waren. Im Vergleich dazu sind die Fe^{2+} -bezogenen CO-Spezies bei 2104 cm^{-1} und 2085 cm^{-1} thermodynamisch stabiler und desorbieren erst nach dem Hochheizen auf Temperaturen von über 165 K vollständig (**Abbildung 30 a**). Die stärkere Bindung von CO an Fe^{2+} wird auf verstärkte Elektronenrückbindungen ausgehend von Fe^{2+} in antibindende $2\pi^*$ -Orbitale von CO zurückgeführt, wodurch die CO-Substrat-Wechselwirkung verstärkt und die interne CO-Bindung geschwächt wird (Frequenzrotverschiebung). Insgesamt harmonisiert diese Theorie mit dem Pearson-Konzept, in der die Bindung von CO (weiche Base) an Fe^{2+} -Ionen (weiche Säure) als deutlich stabiler als an Fe^{3+} -Ionen (harte Säure) vorhergesagt wurde.¹⁴⁴

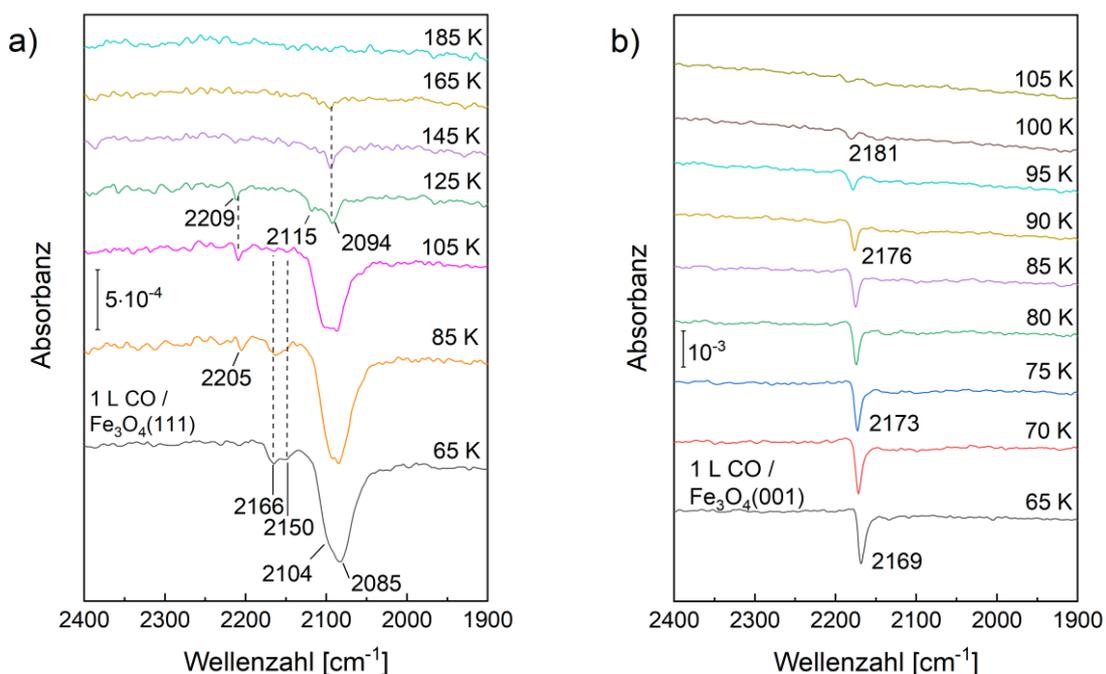


Abbildung 30: Sequenziell gemessene IRRAS-Heizserien unter Verwendung von p-polarisiertem Licht ausgehend von vollständig CO-bedeckten a) $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ - b) und $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ -Oberflächen bei 65 K .

Weiterhin konnte nach dem Heizen der CO-bedeckten $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Probe auf 85 K eine neue schwache IR-Bande bei $2205\text{-}2209 \text{ cm}^{-1}$ gemessen werden, welche typischerweise auch für niedrige CO-Bedeckungen auftritt. Der Ursprung dieser Bande ist nicht klar, wurde hier aber einem verbrückenden CO-Bindungsmodus zugeordnet, sodass pro CO-Molekül zwei Eisenzentren (Fe_A und Fe_B) an einer $\text{Fe}_{\text{Oct}2}$ -terminierten $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Oberfläche koordiniert werden. Die Zuordnung wird unterstützt durch DFT-Rechnungen aus der Literatur, in denen beschrieben wird, dass derartige CO-Spezies

durch Wechselwirkung mit Substratsauerstoff an $\text{Fe}_{\text{oct}2}$ -terminierten $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Oberflächen stabilisiert werden können.¹⁴⁵ In einer kürzlich veröffentlichten IR- und DFT-Studie bezüglich der CO-Adsorption auf einem auf Pt(111) aufgewachsenen $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Dünnschichtfilm⁵¹ wurde ebenfalls eine CO-Vibration bei 2204 cm^{-1} beobachtet. Nach den DFT-Rechnungen wurde diese Bande adsorbierten CO-Spezies auf Stufenrändern (Defektstellen) gelegenen $\text{Fe}_{\text{oct}}^{2+}$ -Ionen zugeordnet. Der unter Oxidationsbedingungen hergestellte $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Dünnschichtfilm weist jedoch eine $\text{Fe}_{\text{tet}}^{3+}$ -Terminierung über einer dicht gepackten Sauerstoffschicht auf und unterscheidet sich deutlich von der in der vorliegenden Studie untersuchten $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Einkristalloberfläche, da diese unter reduzierenden Bedingungen präpariert wurde.

Es werden nun die Ergebnisse der CO-Adsorption auf $(\sqrt{2}\times\sqrt{2})\text{R}45^\circ$ -rekonstruiertem $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ diskutiert (weiterführende Details zur reziproken Gitterstruktur der untersuchten $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ -Oberfläche finden sich in der Zusatzinformation von Ref.¹⁴¹). Nach der Adsorption von CO an der $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ -Oberfläche bei 65 K wurde nur eine einzige scharfe CO-Bande bei 2169 cm^{-1} beobachtet (**Abbildung 30 b**). Diese ist typisch für Fe^{3+} -gebundene CO-Moleküle. Unter Berücksichtigung der kürzlich als B-terminiert bewerteten Struktur einer $(\sqrt{2}\times\sqrt{2})\text{R}45^\circ$ -rekonstruierten $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ -Oberfläche,¹¹⁵ zeigt die einzelne IR-Bande bei 2169 cm^{-1} die terminale Bindung von CO auf $\text{Fe}_{\text{oct}}^{3+}$ -Oberflächenstellen an. Die Zuordnung zu Fe^{3+} wird weiterhin durch eine temperaturabhängige IR-Messung gestützt, bei der die IRRAS-Daten eine vollständige Desorption von CO nach Erwärmung auf 105 K zum Ausdruck bringen. Dieses Ergebnis ist kongruent zu relevanten TPD-Daten aus der Literatur.¹⁴⁶ Der Befund zeigt erneut nur eine schwache Wechselwirkung zwischen CO und exklusiv Fe^{3+} -terminierten Eisenoxid-Oberflächen an, wie am Beispiel von $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ und $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ (vgl. **Abbildung 22**) nachvollzogen werden kann. Darüber hinaus konnte im Zuge der thermische Desorption von CO eine Frequenzblauverschiebung der zugehörigen IR-Schwingung von 2169 cm^{-1} zu 2181 cm^{-1} beobachtet werden (**Abbildung 30 b**), die adsorbatspezifischen Wechselwirkungen zuzuschreiben ist. (für nähere Erläuterungen siehe Kapitel 2.3).

Insgesamt liefern die IRRAS-Ergebnisse, die für die CO-Adsorption auf den makroskopischen $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ - und $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ -Oberflächen erhalten wurden, eine solide Grundlage für eine zuverlässige Zuordnung von CO-Banden, die nach

Anwendung von verschiedenen Reduktionsbedingungen an α - $\text{Fe}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberflächen beobachtet wurden. Wichtig ist, dass die umfassende Analyse von IR-, XPS- und LEED-Daten die strukturelle Identifizierung der stark reduzierten α - $\text{Fe}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche als $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)/\text{Fe}_{1-x}\text{O}(111)$ -Biphase ermöglichte.

3.7 Eigenschaften und Präparation von $\text{Pt}_3\text{Ti}(111)$ -Oberflächen

Der Strukturtyp von Pt_3Ti entspricht dem von Auricuprid (Cu_3Au); die Verbindung kristallisiert in einem kubisch flächenzentrierten Gitter (fcc) mit der Schichtfolge ABCABC (**Abbildung 31 a**).¹⁴⁷ In einer idealen Struktur sind die einzelnen $\{111\}$ -Querschnittsschichten vollständig äquivalent zueinander (**Abbildung 31 b**). Die atomaren Reihen bestehen jeweils alternierend zu 50 % Pt + 50 % Ti und 100 % Pt. Die Gitterkonstante von regulärem Pt_3Ti beträgt 3,906 Å, was 0,36 % weniger ist als bei Pt.¹⁴⁸

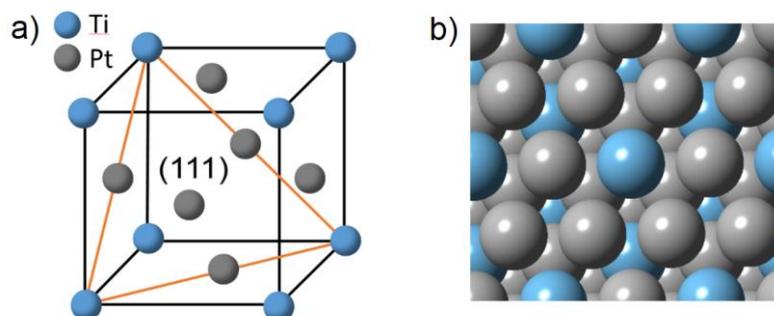


Abbildung 31: a) Einheitszelle eines kubisch flächenzentrierten Pt_3Ti -Gitters und b) Strukturmodell einer regulären $\text{Pt}_3\text{Ti}(111)$ -Oberfläche in Draufsicht. Graue Kugeln und blaue Kugeln kennzeichnen jeweils Pt und Ti-Atome.

Die elektronische Struktur von Pt_3Ti wird durch Liganden-Effekte beeinflusst. Die Engel-Brewer Theorie besagt, dass d-Elektronen von Platin zu Titan transferiert werden, da auf die Art eine erhöhte Anzahl an d-d-Bindungen ausgebildet werden kann.^{149, 150} Tatsächlich ist die intermetallische Bindung noch komplizierter, da die hohe Stabilität von Gruppe 10 / Gruppe 4 Legierungen hauptsächlich auf starke sp-sp-Wechselwirkungen zurückzuführen ist, sodass der Elektronentransfer auch in entgegengesetzter Richtung zum Engel-Brewer Modell erfolgen kann.¹⁵¹ Solche Charge-Transfer-Übergänge in Pt-Legierungen verursachen im Allgemeinen eine

negative Verschiebung des d-Band-Zentrums an Platinatomen in Bezug auf unlegiertes Pt.¹⁵²⁻¹⁵⁴ Diese Größe wurde für Pt₃Ti auf ca. -0,4 eV berechnet, und zwar unter der Annahme, dass die Oberflächenstruktur zu 100 % aus Pt in der ersten Lage und zu 50 % aus Ti bzw. 50 % aus Pt in der zweiten Lage besteht.^{155, 156} Ein ideale Pt-basierte Legierung sollte als Elektrokatalysator für die Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR, engl. oxygen reduction reaction) Sauerstoff nur um 0,2 eV schwächer binden als reines Platin („Vulkan“-Diagramm).^{157, 158}

Die Pt₃Ti Probe wurde von der Firma MaTeck GmbH als einseitig polierter Einkristall mit (111)-Oberfläche bezogen. Die Kristalloberfläche wurde in mehreren Zyklen durch Sputtern mit 3 keV Ar⁺ Ionen unter einer 10⁻⁶ mbar Argonatmosphäre bei 900 K für 10 Minuten und sukzessivem Tempern bei 1100 K für 15 Minuten gereinigt.¹⁵⁹ Nach Präparation der Pt₃Ti(111)-Kristalloberfläche konnte ein charakteristisches *p*(2×2)-LEED-Muster erhalten werden (**Abbildung 32**).

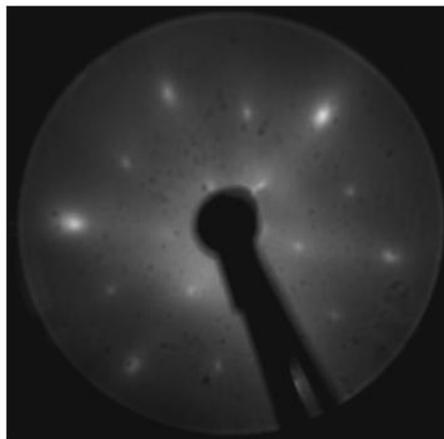


Abbildung 32: LEED-Beugungsmuster von Pt₃Ti(111) bei 79 eV.

Das LEED-Beugungsmuster von Pt₃Ti(111) ist wohl bekannt. Es wurden in Vergangenheit Versuche unternommen, anhand des LEED-Beugungsmusters die Oberflächenterminierung von Pt₃Ti(111) zu bestimmen. Bardi und Ross¹⁴⁷ indizierten aus dem Vorliegen des *p*(2×2)-LEED-Supergitters, dass die Terminierung der (111)-Oberfläche von Pt₃Ti einer beliebigen Ebene der Volumenstruktur normal zum [111]-Richtungsvektor entsprechen muss. LEED *IV* Studien von Chen et al.^{148, 160} hingegen dokumentieren, dass die oberste Schicht von Pt₃Ti(111) von einer reinen Platinatmlage bedeckt wird. Um eine Pt-Terminierung für Pt₃Ti(111) anhand von LEED zu rechtfertigen, könnte man vermuten, dass die intensiven hexagonal

angeordneten (1x1)-Spots einer Platineinheitszelle entsprechen, während die weniger intensiven (2x2)-Reflexe die Periodizität eines regulären Pt₃Ti(111)-Supergitters beschreiben.¹⁶¹

Geordnete TiO_x-Filmüberzüge können unter moderaten Oxidationsbedingungen ausgehend von reinem Pt₃Ti(111) reproduzierbar hergestellt werden. Es sind vier verschiedene Ti-Oxid-Phasen auf Pt₃Ti(111) bekannt. Dies zeigen die LEED-, AES-, und HREELS-Messungen von Le Moal et al.¹⁵⁹ sowie die STM-Messungen von Breinlich et al.,¹⁶² wobei die wichtigsten Ergebnisse aus diesen Studien wie folgt zusammengefasst werden können: Bei einer Oxidationstemperatur von 1000 K wurde die gesonderte Bildung von zwei kommensurablen und stabilen Oxidphasen mit großen Einheitszellen, nämlich z'-TiO_x und w'-TiO_x, beobachtet. Der Phasenübergang von z'-TiO_x nach w'-TiO_x wurde bei einer Sauerstoffdosierung von 220 L angegeben. Eine rechteckige (6×3√3)-Struktur wurde für die z'-Phase gefunden und eine hexagonale (7×7)R21.8°-Struktur für die w'-Phase vorgeschlagen. Die Darstellung von zwei inkommensurablen Oxidphasen, die mit z-TiO_x und rect-TiO₂ betitelt wurden, erforderte höhere Sauerstoffmengen und Temperaturen um die 800-850 K. Letzt genannte Phasen wurden als metastabil eingestuft, da nach Hochheizen auf über 900 K die Transformierung nach w'-TiO_x beobachtet wurde. Die verwendeten Sauerstoffpartialdrücke lagen im Bereich zwischen 10⁻⁸ mbar und 10⁻⁵ mbar.

Die Namensgebung der einzelnen Phasen orientiert sich an der strukturellen Beschaffenheit jener TiO_x-Dünnschichtfilme und ist über die Präfixe z = Zickzack, w = Wagenrad, rect = rechteckig definiert. Allgemein wurden die unterschiedlichen LEED-Beugungsmuster der einzelnen TiO_x-Phasen auf oxidiertem Pt₃Ti(111) auch für Titan-bedampftes Pt(111) nach aktivierender Präparation und anschließender Oxidation gefunden. Dies ist in zahllosen Studien zu aufgewachsenen TiO_x-Filmen auf Pt(111) dokumentiert.¹⁶³⁻¹⁶⁸ Außerdem wurde an einem VO_x/Rh(111)-System¹⁶⁹ eine ähnliche Struktur wie für w'-TiO_x/Pt gefunden und an einem VO₂/Pd(111)-System¹⁷⁰ eine strukturelle Analogie zu rect-TiO₂/Pt festgestellt.

Als Ergänzung zu Kapitel 5 wurden Schichtdickenmessungen an den einzelnen TiO_x-Phasen auf Pt₃Ti(111) vorgenommen. Die Literaturprotokolle von Le Moal et al.¹⁵⁹ und Breinlich et al.¹⁶² wurden zur Orientierung herangezogen, um die einzelnen Phasen zu erzeugen und durch LEED-Bildvergleich zu verifizieren. Die charakteristischen LEED-

Bilder der einzelnen TiO_x -Phasen wurden nach Anwendung der folgenden Herstellungsroutinen erhalten (**Abbildung 33**):

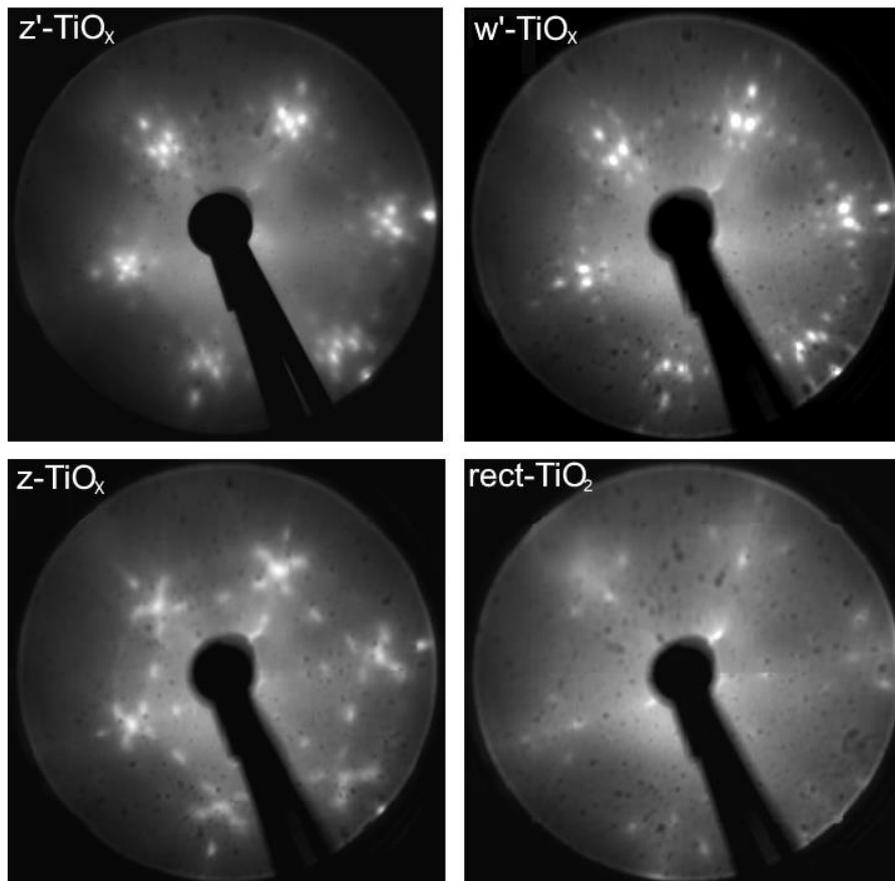


Abbildung 33: Sammlung von LEED-Beugungsmustern erhalten auf oxidierten $\text{Pt}_3\text{Ti}(111)$ -Oberflächen bei einer Elektronenenergie von 73 eV.

Eine weitgeordnete z' - TiO_x -Phase wurde nach Exposition des reinen $\text{Pt}_3\text{Ti}(111)$ -Einkristalls mit 150 L O_2 in 10^{-8} mbar bei 1000 K erhalten, weil im LEED eine $(6 \times 3\sqrt{3})$ -Superstruktur sichtbar wurde. Die Oxidation von $\text{Pt}_3\text{Ti}(111)$ unter Dosierung von 500-1000 L O_2 in 10^{-7} mbar bei 1000 K führte zur Ausbildung der w' - TiO_x -Phase und wurde mittels einer $(7 \times 7)R21.8^\circ$ -Superstruktur angezeigt. Die z -Phase wurde nach Oxidation mit 900 L O_2 in 10^{-5} mbar bei 800 K gefunden. Die rect-TiO_2 -Phase wurde durch Oxidation von $\text{Pt}_3\text{Ti}(111)$ mit 4500 L O_2 in 10^{-5} mbar bei 800 K synthetisiert. In allen Fällen wurden die oxydischen Dünnschichtfilme für kurze Zeit bei der jeweiligen Oxidationstemperatur unter Sauerstoffausschluss post-getempert.

XPS-Messungen wurden unter streifendem Austritt an den vier verschiedenen Oxidphasen von $\text{Pt}_3\text{Ti}(111)$ durchgeführt (**Abbildung 34**).

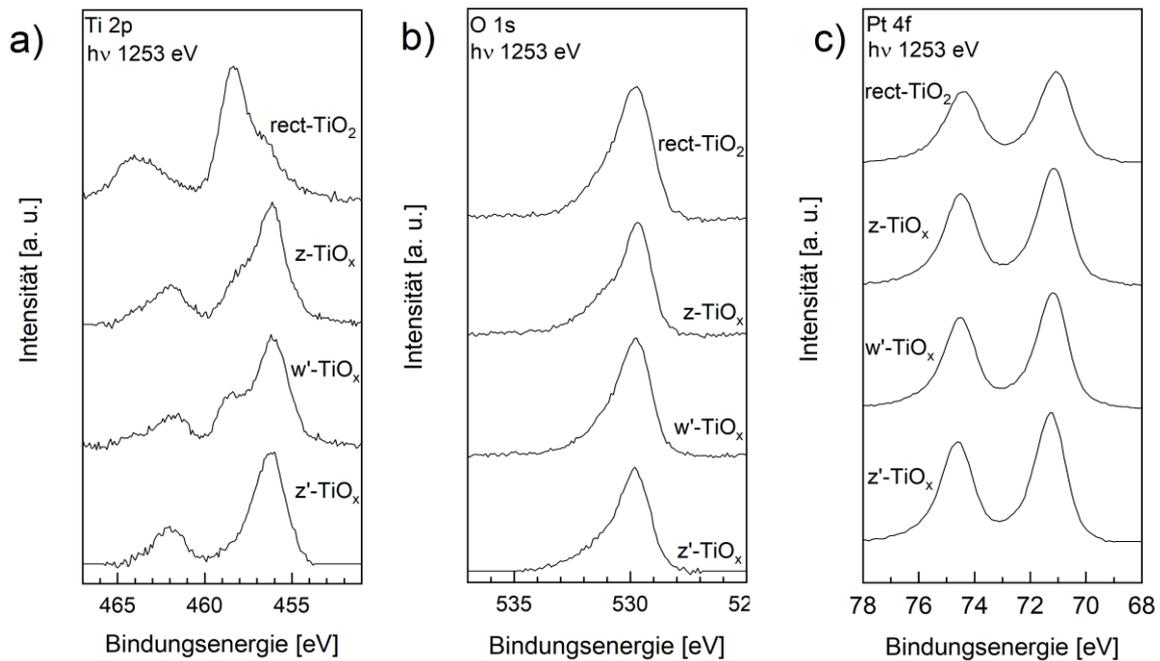


Abbildung 34: Kernniveau XPS-Daten an verschiedenen präparierten Oxidphasen auf Pt₃Ti(111) für a) Ti 2p, b) O 1s, c) Pt 4f Bereiche. Die Spektren wurden mit Mg K_α Strahlung unter einem Emissionswinkel von $\varphi = 20^\circ$ (streifend) aufgenommen. Eine Kalibration auf eine fixierte Bindungsenergie erfolgte in keinem Fall. Alle Spektren sind nach Subtraktion eines Shirley-Hintergrundes gezeigt.

Um eine möglichst oberflächensensitive Messgenauigkeit zu erreichen, wurde die Probe so gedreht, dass der Emissionswinkel in Bezug auf die Oberflächennormale $\theta = 70^\circ$ betrug. Die Schichtdicke d der jeweils aufgewachsenen Oxidphasen wurde aus den XPS-Daten gemäß folgender Rechenvorschrift abgeschätzt:^{171, 172}

$$\frac{I_A}{I_S} = \frac{T_A \sigma_A n_A \lambda_{A,A}}{T_S \sigma_S n_S \lambda_{S,S}} \cdot \frac{1 - e^{-\frac{d}{\lambda_{A,A} \cos \theta}}}{e^{-\frac{d}{\lambda_{A,S} \cos \theta}}}$$

Hierbei markieren I_A und I_S jeweils die gemessenen XPS Peak-Integrale der Adlage (Ti 2p_{3/2}) und der Substratkomponente (Pt 4f_{7/2}); $\sigma_A=5,22$ und $\sigma_S=8,89$ entsprechen den dazugehörigen Unterschalen-Ionisationsquerschnitten.¹⁷³ Andere Parameter wie die Atomdichte wurden näherungsweise für r-TiO₂ und Pt(fcc) Gitterstrukturen bestimmt und auf $n_A=8,01 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-3}$ sowie $n_S=6,68 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-3}$ berechnet. Die unelastischen mittleren freien Weglängen von herausgeschlagenen Elektronen wurden auf $\lambda_{A,A} = 17,51 \text{ \AA}$, $\lambda_{A,S} = 23,65 \text{ \AA}$ und $\lambda_{S,S} = 13,45 \text{ \AA}$ ermittelt.^{174, 175} T_A und T_B geben die Transmissionsfunktionen des Spektrometers an.

Die Schichtdicke wurde auf 1,7 Å und 2,0 Å für z'-TiO_x und w'-TiO_x berechnet. Die Werte sind jeweils in Einklang zu bringen mit den Modellvorstellungen einer sauerstoffterminierten Bilagen-Konstellation, wobei oxidierte Titanatome zwischen den Schichtebenen von Platinatomen und Sauerstoffanionen lokalisiert sind.¹⁶⁸ Die z-TiO_x Phase weist eine vergleichbare Schichtdicke auf wie sie an der w'-TiO_x-Phase ermittelt wurde. Am rect-TiO₂ Film wurde eine Stufenhöhe von 2,6 Å bestimmt. Dieser Wert ist etwa um ein Drittel größer als der berechnete Wert für z'-TiO_x und lässt Grund zur Annahme, dass dieser auf Pt₃Ti(111) aufgewachsene Nanofilmtyp gemäß einer O-Ti-O Schichtsequenzierung gestapelt ist. In einer anderen Studie wurde eine Lepidokrokit-Struktur für eine TiO₂-Nanophase auf Pt(111) angegeben und die Schichtdicke auf etwa 2,5-3,0 Å abgeschätzt.¹⁶⁶ Auch Antlinger et al.¹⁷⁶ fanden auf oxidiertem Pt₃Zr(0001) eine wohl geordnete ZrO₂-Oxidphase bestehend aus einer dreischichten O-Zr-O-Sandwichanordnung, wobei der kristallographische Aufbau des Films mit einer CaF₂ Struktur verglichen wurde. Die Fabrikation eines vollständig oxidierten und stöchiometrischen TiO₂-Dünnschichtfilms, wie er für mit Titan bedampftes Pt(111) nach Oxidation von Boffa et al.¹⁷⁷ nachgewiesen werden konnte, gelang in keinem Fall. Stattdessen wird an Pt₃Ti(111) lediglich die Bildung eines TiO₂-Suboxides beobachtet, welches wahrscheinlich einer Phase der homologen Andersson-Magneli Serie entspricht. Es bedarf noch weiterer Forschung unter Verschärfung der Synthesebedingungen, um zu überprüfen, ob das System Pt₃Ti(111) die Generierung eines stöchiometrisch aufgewachsenen Titandioxidfilms überhaupt zulässt.

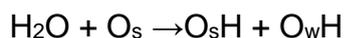
4 Wechselwirkung von Wassermolekülen mit α -Fe₂O₃(0001)-Oberflächen

4.1 Einleitung

Die Interaktion von Wasser mit festen Oberflächen ist ein zentrales Thema in vielen wissenschaftlichen Disziplinen.¹⁷⁸⁻¹⁸⁰ Vor allem die Rolle von Wasser auf Eisenoxiden hat große Aufmerksamkeit auf sich gezogen, da insbesondere α -Fe₂O₃ aufgrund seiner leichten Verfügbarkeit einen billigen Rohstoff darstellt, und als Material ein signifikantes Potenzial für photoelektrochemische Wasserspaltung aufweist.¹⁸¹⁻¹⁸⁷ Die vorliegende Studie ist auch ein Grundlagenbeitrag zur Korrosionschemie, welche darüber hinaus der vielfältigen Natur der eisenhaltigen Oxide/Oxyhydroxide und deren Beeinflussung durch wässrige Umgebungen gewidmet ist.¹⁸⁸⁻¹⁹⁰ Hydratisierte Strukturen von Hämatit können stark an metallische Ionen binden und diese fixieren.^{191, 192} Diese Fähigkeit zur Komplexierung von Metallionen durch Oberflächenhydroxylgruppen macht Hämatit nutzbar für Wasseraufbereitungszwecke. Trotz allem stellt die Untersuchung der Wechselwirkung zwischen Wasser und Hämatit aufgrund der allgemein hochkomplexen Eisenoxidoberflächen und deren einzigartigen physikalischen Eigenschaften eine große Herausforderung dar.^{8, 14, 70, 193}

Hämatit ist die thermodynamisch stabilste Phase aller Eisenoxide (weitere Details zu den Materialeigenschaften von Hämatit finden sich in Kapitel 3.6).¹⁹⁴ Das andere wichtige und natürlich vorkommende Polymorph γ -Fe₂O₃ (Maghemit) wird zu Hämatit umgewandelt, wenn es auf über 300 °C erhitzt wird.¹⁹⁵ Die (0001)-Facette ist die in der Natur, statistisch gesehen, am häufigsten anzutreffende Oberfläche an kristallinen Hämatit-Mineralen und ist daher prädestiniert für eine Adsorptionsstudie.¹⁹⁶

Theoretische DFT-Rechnungen legen nahe, dass die anfängliche Wasseradsorption an einer Fe-terminierten Hämatit-(0001)-Oberfläche heterolytisch dissoziativ verläuft und entgegen einem nicht-dissoziativen Adsorptionsmechanismus energetisch bevorzugt wird.^{83, 84, 197, 198} Konsequenterweise spaltet sich bei einer solchen heterolytischen Dissoziation das Wassermolekül in HO⁻ und H⁺. Als Brønsted-Base bindet die Hydroxylionspezies (O_wH) über ihr Sauerstoffatom an ein terminales kationisches Lewis-Zentrum (Fe³⁺), wodurch das konjugierte Proton gemäß dem folgenden Mechanismus auf einen nahegelegenen Oberflächensauerstoffgitterplatz (O_s) übertragen wird.



Die Adsorptionenthalpien für dissoziierte und molekulare Adsorbate wurden jeweils von Ovcharenko et al.⁸⁴ auf -104 KJ·mol⁻¹ und -95 KJ·mol⁻¹ berechnet. Die Autoren argumentierten aus thermodynamischer Sicht, dass abgespaltene Protonen nur auf die direkt zu O_wH benachbarten Gittersauerstoffplätze übertragen werden können. Yin et al.¹⁹⁸ diskutierten am Fe₂O₃(0001)-Substrat die Orientierung eines neutral geladenen Wassermoleküls, das über sein Sauerstoffatom an ein Fe³⁺-Ion der Oberfläche bindet. Die Konfiguration einer stehenden Molekülorientierung mit leichter Neigung, bei der ein H-Atom direkt auf umliegenden Gittersauerstoff zeigt und mit diesem wechselwirkt, wurde als energetisch günstiger berechnet, als eine Konfiguration, bei der ein Wassermolekül parallel zur Oberfläche hin orientiert vorlag, da eine solche Anordnung keine Stabilisierung durch Wasserstoffbrückenbindung erfährt. Nguyen et al.¹⁹⁷ erweiterten dieses Modell und betonten, dass auch in dissoziiertem Wasser die Existenz von Wasserstoffbrücken nicht einfach vernachlässigt werden kann. Gemäß ihrem Protokoll kann molekulares Wasser aufgrund fehlender Wasserstoffbrückenbindungen in Übereinstimmung mit obiger Literatur nicht planar auf der Oberflächenebene liegen. Aufgrund der Ähnlichkeit der strukturellen Ausrichtung der dissoziierten Fragmente mit den molekularen Adsorbaten muss O_sH ebenfalls eine Wasserstoffbrückenbindung zu O_wH ausbilden. Trainor et al.⁸³ fanden Hinweise darauf, dass es an Fe-terminiertem α-Fe₂O₃(0001) mit steigender Wasserexposition auch zu mehrfach koordinierenden Hydroxylzuständen kommt, wonach die Oberfläche dann im abgesättigten Zustand formal eine (HO)₃-Fe-H₃O₃-R Stöchiometrie aufweisen soll. Für eine hydroxylierte O-terminierte Oberfläche wurde eine formale Zusammensetzung entsprechend von (HO)₃-Fe-Fe-R angegeben. Die Molekulardynamik-Simulationen von Wasserman et al.¹⁹⁹ zeigten, dass die Hydroxylierung von α-Fe₂O₃(0001) unter starker Gitterrelaxation verläuft, wobei sich die Eisen-Kationen von der obersten Schicht nach oben bewegen, sodass der Abstand zu den darunterliegenden Sauerstoffanionen wieder annähernd dem einer Bulk-Struktur entspricht. Es wird beschrieben, dass vierfach koordinierte Eisenatome die dominierende Spezies der Wasseradsorption darstellen, sodass nur ein Wassermolekül dissoziativ pro Einheitszelle bindet. Sechsfach koordinierte Eisenatome und hydratisierte Spezies existieren ebenfalls, jedoch treten sie als Minderheitsfraktionen auf. Es konnten nach Wasseradsorption keine signifikanten Wechselwirkungen an der Oberfläche durch Wasserstoffbrückenbindungen

nachgewiesen werden. Die Molekulardynamik-Simulationen von Kerisit²⁰⁰ zeigten, dass einfach-kordinierte Wassermoleküle, zweifach-kordinierende Hydroxylgruppen (verbrückt als Fe₂OH Spezies) und dreifach-kordinierter Gittersauerstoff der Oberfläche (O_s) befähigt sind, Wasserstoffbrücken mit anderen adsorbierten Wassermolekülen zu bilden. Lützenkirchen et al.²⁰¹ schlossen aus ihren potentiometrischen Messungen an einer Fe-terminierten α -Fe₂O₃(0001)-Oberfläche, dass nur eine Hydroxylgruppe pro Eisenatom koordinieren kann. Boily et al.²⁰² beschrieben in ihrer Publikation, dass protonierte Gittersauerstoffspezies μ_3 -OH^{0,5+} (pK_A~8) an Fe-terminiertem α -Fe₂O₃(0001) unter bestimmten Bedingungen schwach sauer reagieren können und die Oberfläche sich im wässrigen Medium über einen pH-Bereich von 4-14 ladungsneutral verhält. Röntgenreflektometrie-Ergebnisse von Catalano²⁰³ zeigten auf, dass im Gegensatz zur isostrukturellen Korund-Oberfläche die Selbstanordnung von Wasseradsorbaten an der Grenzfläche zu α -Fe₂O₃(0001) vergleichsweise sporadisch verläuft. In frühen Studien schlussfolgerten Kurtz et al.²⁰⁴ und Hendewerk et al.²⁰⁵ aus ihren experimentellen Messergebnissen, dass sich die Oberfläche von stöchiometrischem α -Fe₂O₃(0001) chemisch inaktiv gegenüber Wasseradsorption verhält, da nur Eiskondensation beobachtet werden konnte. Junta-Rosso et al.²⁰⁶ berichteten, dass Hämatit bei Begasung mit Wasser unter atmosphärischem Partialdruck nicht direkt umgewandelt wird in α -FeOOH (Goethit). Stattdessen wird in einem Wasseradsorptionsprozess die Hämatit-Oberfläche monoschichtig hydroxyliert und hydratisiert. Yamamoto et al.⁷⁵ führten an einem Fe₂O₃(0001)-Kristall XPS-Messungen zur Wasseradsorption bei nahen Umgebungsbedingungen durch und stellten fest, dass die Exposition mit Wasser bei niedrigem Partialdruck eine reine Hydroxylierung der Oberfläche hervorruft, während eine Partialdruckerhöhung gleichermaßen zu einem Anstieg in den OH- und H₂O-Bedeckungen führt.

Trotz umfangreicher experimenteller und theoretischer Untersuchungen ist die Struktur von Wasser an der Grenzfläche zu α -Fe₂O₃(0001) noch nicht vollständig aufgeklärt, es verbleiben zahlreiche Kontroverse. Hauptsächlich ist dies aus experimenteller Sicht auf einen Mangel an zuverlässigen Beweise zurückzuführen, sodass es spektroskopischer Studien bedarf. Vor allem fehlt es an konkreten Daten aus der IR-Spektroskopie. Im Rahmen dieser Arbeit wird die erste Anwendung von polarisationsabhängiger IRRAS zur Wasseradsorption auf stöchiometrischem α -Fe₂O₃(0001) gezeigt. Die systematisch durchgeführten IRRAS-Experimente

erstrecken sich über einen Bedeckungsbereich ausgehend von vollständigen Monolagen bis hin zu Multilagen, und werden unterstützt durch Ergebnisse aus SRPES. Die Interpretation von IRRAS- und SRPES-Messdaten erfolgte auf Basis von extern bezogenen quantenchemischen DFT-Rechnungen, die von Ovcharenko et al.²⁰⁷ durchgeführt wurden.

4.2 Ergebnisse und Diskussion

4.2.1 D₂¹⁶O-Adsorption auf Fe-terminierten α-Fe₂O₃(0001)-Oberflächen

IRRAS-Messungen zur Wasseradsorption auf einkristallinen Oxidoberflächen werden inhärent durch die Tatsache behindert, dass dielektrische Substrate nur ein sehr geringes Reflexionsvermögen im Infrarotbereich aufweisen. Insbesondere die Identifizierung von Hydroxylspezies, die durch die Wechselwirkung von Wasser mit Oxidoberflächen gebildet werden, stellt aufgrund des sehr schwachen Übergangdipolmoments von O-H (D)-Schwingungen eine große Herausforderung dar. In diesem Kapitel wird eine gründliche polarisationsabhängige IRRAS-Untersuchung der D₂O-Adsorption auf Fe-terminierten α-Fe₂O₃(0001)-Oberflächen bei unterschiedlichen Temperaturen präsentiert.

Die IRRAS-Daten, die nach Sättigung der α-Fe₂O₃(0001)-Oberfläche mit D₂¹⁶O bei Raumtemperatur aufgezeichnet wurden, werden nun behandelt (**Abbildung 35**). Es können zwei Banden bei 2720 cm⁻¹ und 2701 cm⁻¹ eindeutig erkannt werden. In Anlehnung an die frühere Arbeit von Mirabella et al.²⁰⁸ wird der Peak bei 2720 cm⁻¹ einer ¹⁶O_wD-Schwingung zugeordnet. Das zweite Feature bei 2700 cm⁻¹ wird literaturübereinstimmend²⁰⁹ einer D_f¹⁶OD-Schwingung zugeordnet. Zuvor wurde eine dritte Schwingung bei ungefähr 2685 cm⁻¹ beobachtet, die einer zweiten Hydroxylspezies zugeordnet wurde, die durch Protontransfer auf Oberflächengittersauerstoff erzeugt wurde (¹⁶O_sD).²⁰⁸ Obwohl in der vorliegenden Arbeit ein Peak an dieser Position nicht eindeutig aufgelöst wird, kann doch eine deutliche Schulter nahe dieser Frequenz beobachtet werden.

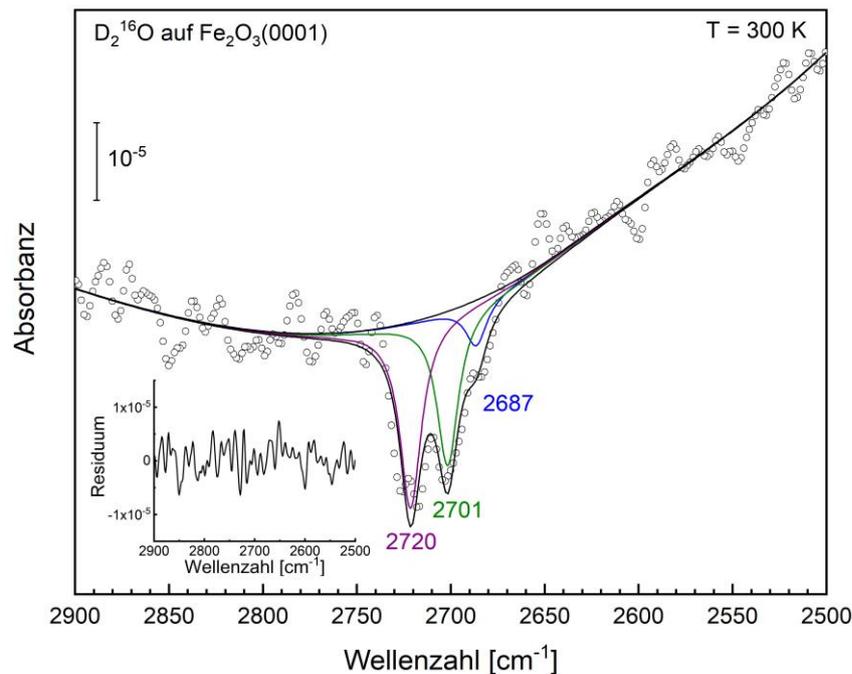


Abbildung 35: Erhaltenes IRRA-Spektrum nach sättigender Exposition von D₂¹⁶O (10⁻⁷ mbar) gegenüber α-Fe₂O₃(0001) bei 300 K. Das dargestellte Spektrum ist das Ergebnis gemittelter IRRA-Daten aus Einzelmessungen mit p-polarisiertem Licht. Die einzelnen Schwingungsbanden sind über Lorentz-Kurven angezeigt. Violett, grün oder blau gezeichnete Kurven markieren entsprechend O_wD-, D_fOD- oder O_sD- Spezies. Das korrespondierende Residuum des Kurvenfittings ist als Grafikinset eingblendet.

Um eine gründliche Analyse der Daten zu erreichen, wurden die experimentellen IR-Ergebnisse einer Lorentz-Kurvenanpassung unterzogen. Für diese Fit-Operation wurden die Frequenzpositionen der literaturbekannten Schwingungsbanden^{208, 209} als Startwerte für die Lorentz-Peaks ausgewählt (siehe auch **Tabelle 3**). Die Halbwertsbreiten an allen Lorentz-Peaks wurden auf einen festen und identischen Wert eingestellt; Peak-Positionen und Peak-Höhen waren die freien Fit-Parameter. Die experimentellen Ergebnisse der Fit-Operation sind in **Tabelle 3** vorzufinden. Zwei Hauptpeaks wurden bei 2720 cm⁻¹ und 2701 cm⁻¹ lokalisiert, während ein dritter schwacher Peak bei 2687 cm⁻¹ bestimmt werden konnte. Es ist darauf hinzuweisen, dass das Signal bei 2687 cm⁻¹ nur knapp über dem Untergrundrauschen liegt, aber durch die Einbeziehung dieses O_sD-Peaks wurde das Datenfitting erheblich verbessert (siehe **Abbildung 35**).

Tabelle 3: Auflistung von berechneten und experimentellen Schwingungswellenzahlen $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] für ¹⁶OD/¹⁸OD- und D₂¹⁶O/D₂¹⁸O-Monolagenspezies adsorbiert auf einer reinen Fe-terminierten α-Fe₂O₃(0001)-Oberfläche. Zum Vergleich sind die literaturbekannten Schwingungswellenzahlen $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] zur D₂¹⁶O/D₂¹⁸O-Adsorption auf Fe₃O₄(111) mitangegeben.

	α-Fe ₂ O ₃ (0001)		Fe ₃ O ₄ (111)		
	Experiment	DFT ²⁰⁷	Experiment ²⁰⁸		DFT ^{208, 209}
Adsorptionsspezies	300 K		300 K	250 K	Tet1
¹⁶ O _w D	2720	2736	2723	2714	2729
¹⁸ O _w D	2702	2719		2697	
¹⁶ O _s D	(2687)	2645	2680	2688	2705
¹⁸ O _s D		2630		2671	
D _f ¹⁶ OD	2701	2697			
D _f ¹⁸ OD	2683	2681			
D _h ¹⁶ OD	2250	2128			
D _h ¹⁸ OD		2115			

Es werden nun die Ergebnisse aus experimentellen Messreihen, mit denen aus DFT-Rechnungen verglichen. Nach der DFT-Rechnung verfügt molekular adsorbiertes D₂¹⁶O über eine freie, nicht wasserstoffbrückenstabilisierte „dangling“-OD-Gruppe (D_f¹⁶OD), die eine typische IR-Schwingung bei 2697 cm⁻¹ aufweist, und damit dem im IRRA-Spektrum beobachteten Wert von 2701 cm⁻¹ entspricht. Mit Ausnahme der ¹⁶O_sD-Vibration wird für alle anderen Schwingungen eine hervorragende Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie gesehen, sodass diesbezügliche Abweichungen höchstens 20 cm⁻¹ betragen (siehe **Tabelle 3**). Nur für die ¹⁶O_sD-Oszillation ist der Unterschied zwischen experimentellen und theoretischen Ergebnissen mit 42 cm⁻¹ so groß, dass eine geradlinige Zuordnung nicht möglich ist. Interessanterweise lag in dem bereits erwähnten Artikel von Mirabella et al.²⁰⁸ der berechnete Wert dieser Schwingung für Magnetit ~20 cm⁻¹ über dem experimentellen Wert, während dieser im vorliegenden Fall für Hämatit 42 cm⁻¹ unter dem experimentellen Wert liegt. Der Grund für diese nennenswerte Abweichung der ¹⁶O_sD-Vibration ist in Anbetracht der guten Übereinstimmung der anderen Modi derzeit noch unbekannt.

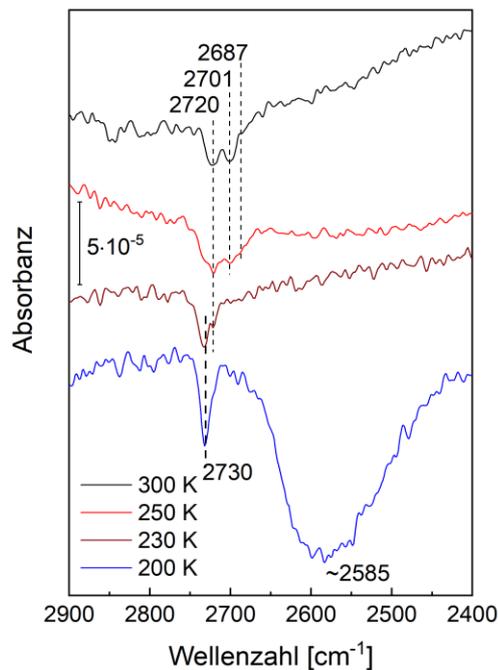


Abbildung 36: Temperaturabhängige in-situ IRRASpektren erhalten an einer α-Fe₂O₃(0001)-Oberfläche nach Dosierung einer oberflächensättigenden Menge an D₂¹⁶O (10⁻⁷ mbar) bei angezeigter Temperatur. Alle Spektren wurden mit p-polarisiertem Licht aufgenommen.

Abbildung 36 zeigt die in-situ IRRAS-Daten, die nach einem oberflächensättigenden Angebot von D₂¹⁶O auf reinem α-Fe₂O₃(0001) bei angegebener Temperatur erhalten wurden. Die Sättigungsadsorption von D₂O bei 300 K und 250 K führt zur Bildung einer vollständigen Monoschicht. Drei negative IR-Banden werden in den p-polarisationsaufgelösten Spektren bei 2720, 2701 und 2687 cm⁻¹ angezeigt und sind charakteristisch für O-D-Streckschwingungen. Die temperaturabhängigen IRRAS-Daten geben Einblicke in die thermische Stabilität adsorbierter Spezies. Diese Schwingungsbanden sind stabil für Temperaturen bis ~450 K und verschwinden erst nach Tempern auf 650 K vollständig (Zusatzinformation, Ref.²⁰⁷), sodass darüber auf eine starke Wechselwirkung zwischen Wasser und α-Fe₂O₃(0001) geschlossen werden kann. Die gegenwärtigen IRRAS-Ergebnisse demonstrieren die Anwesenheit von verschiedenen Arten von Hydroxyl-Spezies, die über heterolytische Dissoziation von Wasser gebildet werden, was durch die XPS-Ergebnisse und DFT-Rechnungen weiterhin bestätigt wird (siehe unten).

Ein Vergleich zwischen den bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen IRRAS-Ergebnissen zur D₂O-Adsorption zeigt, dass die IR-Banden bei 300 K über eine kleinere Halbwertsbreite verfügen als die bei 250 K (siehe **Abbildung 36**). Dies könnte

auf einen ordnungsbedingten Faktor zurückzuführen sein, sodass an den adsorbierten Spezies bei niedrigeren Temperaturen eine eher inhomogene Molekülverteilung vorliegt und sich erst bei höheren Temperaturen eine übergeordnete Umgebung einstellt.

Wie in **Abbildung 36** gezeigt, erscheint nach D₂O-Exposition bei 230 K eine zusätzliche IR-Bande bei 2730 cm⁻¹ neben 2720 cm⁻¹. Diese Funde weisen auf die Bildung einer D₂O-Bilage hin. Das IR-Signal bei 2730 cm⁻¹ ist typisch für den „dangling“-Modus nicht-wasserstoffbrückengebundener OD-Gruppen von terminalen D₂¹⁶O-Molekülen (D_f¹⁶OD_{ad}) in kondensierten Phasen.²¹⁰ Die schwache Bande bei 2720 cm⁻¹ korrespondiert mit OD-Gruppen von dissoziiertem Wasser, das an Fe³⁺-Oberflächenstellen bindet. Die klare Abwesenheit der Schwingungsmodi bei 2701 cm⁻¹ und 2687 cm⁻¹ für Fe³⁺-gebundene Wassermoleküle und ¹⁶O_sD-Oberflächenspezies zeigt auf, dass die Wassermoleküle der obersten Schicht über Wasserstoffbrückenbindungen mit D₂O/O_sD-Oberflächenspezies verbunden sind. Eine dimerisierte Struktur, verbrückt durch Adlagen-Wasser, wird für sättigende D₂¹⁶O-Expositionen auf α-Fe₂O₃(0001) bei 230 K vermutet, was durch die Befähigung zusätzliche H-Brückenbindungen auszubilden unterstrichen wird. (weitere Details in Kapitel 4.2.3). Diese Konnektivität scheint aus bestimmten thermodynamischen Gründen begünstigt zu sein.

Eine weitere Temperaturerniedrigung auf 200 K führt zur Entstehung von D₂O-Multilagen auf dem α-Fe₂O₃(0001)-Substrat. Dies geht im p-polarisationsaufgelösten IRRA-Spektrum aus dem breiten und prädominierendem Signal bei ~2585 cm⁻¹ hervor (siehe **Abbildung 36**). Diese Bande ist ein charakteristisches Merkmal für die Bildung von intermolekularen H-Brückenbindungen im Wassernetzwerk. Zusätzlich wird die Bande bei 2730 cm⁻¹ intensiver, die nicht H-brückengebundenen „dangling“-OD-Gruppen zugeordnet wird und sich auf der obersten Schicht der Wasser-3D-Strukturen befinden (D_f¹⁶OD_{ad}). Gleichzeitig sind OD/D₂O-Grenzflächenspezies in den IR-Spektren nicht mehr sichtbar. Es ist erwähnenswert, dass die Entstehung von dünnen D₂O-Multilagen bei 200 K mit den Literaturergebnissen übereinstimmt, da über TPD eine Desorption von Wassermultischichten auf α-Fe₂O₃(0001) zwischen 175 K und 220 K beobachtet werden konnte.²⁰⁵

Um die Wechselwirkung von Wasser mit der α -Fe₂O₃(0001)-Oberfläche tiefergehender zu verstehen, wurden zusätzlich hochauflösende SRPES-Messungen durchgeführt. Der Bereich der Messbarkeit der Wasseradsorption an einkristallinen α -Fe₂O₃-Oberflächen durch SRPES ist aufgrund von auftretenden Ladungseffekten bei Temperaturniedrigung sehr eingeschränkt, weil damit verbunden die elektrischen Eigenschaften von Hämatit beeinflusst werden und eine Amortisierung zum Isolator stattfindet.²¹¹ Die besten XPS-Ergebnisse zur Monoschichtadsorption von Wasser wurden in der Nähe des sogenannten Morin-Übergangs bei ca. 260 K erhalten, da hier die von der elektrischen Leitfähigkeit abhängigen Seebeck-Koeffizienten aufgrund eines anisotropen Spin-Flips eine Änderung erfahren.²¹²

Die dargestellten O 1s Kernniveau SRPES-Daten wurden auf einer reinen Fe-terminierten α -Fe₂O₃(0001)-Oberfläche vor und nach der Freisetzung einer Sättigungsdosis an D₂¹⁶O für einen Partialdruck von 10⁻⁷ mbar bei 260 K aufgenommen (**Abbildung 37**).

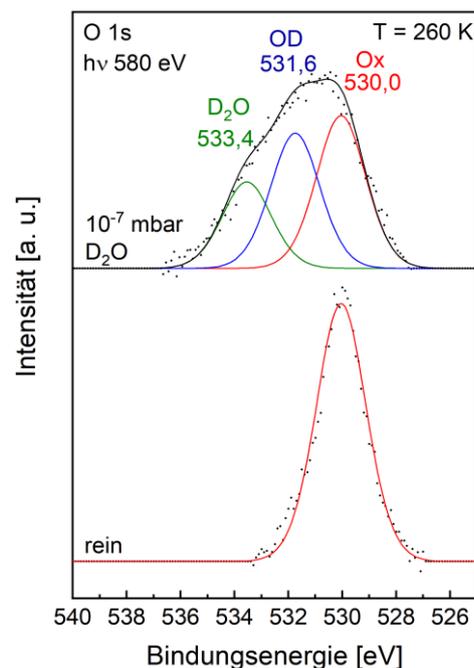


Abbildung 37: O 1s SRPES-Daten von D₂O auf α -Fe₂O₃(0001). Die Spektren wurden auf der reinen Oberfläche vor und nach der Dosierung einer Sättigungsdosis von D₂O in 10⁻⁷ mbar bei 260 K erhalten. Die Photonenenergie betrug 580 eV. Die experimentellen Daten (punktiert dargestellt) sind mit Gauß-Kurven nach Subtraktion eines Shirley-Hintergrundes gefittet. Die Linienzuordnung wird im Haupttext diskutiert.

Zur SPRES-Datenanalyse wurden Peaks über Gauß-Kurven angepasst, nachdem ein Shirley-Hintergrund subtrahiert wurde. Die Peak-Halbwertsbreite wurde für alle Gaußschen Peaks auf den für Gittersauerstoff O²⁻ bestimmten Wert des reinen Substrats eingestellt. Für alle O 1s Peaks wurde dieselbe Halbwertsbreite benutzt, welche sich aus dem Gittersauerstoffpeak O²⁻ des reinen Substrats ermittelt ließ. Wie bereits in Kapitel 3.2 erwähnt, zählt SRPES zu einer sehr oberflächenempfindlichen Messmethode, insbesondere dann, wenn niedrige kinetische Energien von emittierenden Elektronen gemessen werden. Da die Energie der einfallenden Röntgenphotonen im vorliegenden Fall nur 580 eV betrug, konnte nach Adsorption einer D₂O-Monoschicht eine um den Faktor zwei abgeschwächte Intensität für den Substrat-Sauerstoff (Ox) registriert werden, sodass dann dessen Größenordnung mit der von OD/D₂O-Adsorbatspezies vergleichbar wurde. Für eine vollständige Monoschichtbedeckung von Wasser auf α-Fe₂O₃(0001) wurden neue O 1s Intensitätsbeiträge bei höherer Bindungsenergie beobachtet. Eine guter Fit für diese zusätzlichen Intensitätsbeiträge wurde durch Einfügen von neuen Peaks bei 533,4 und 531,6 eV erhalten (siehe **Abbildung 37**), was das Vorhandensein von mindestens zwei Adsorbatspezies anzeigt. In Anlehnung an frühere Studien wurde der Peak bei 533,4 eV intakten, Fe³⁺-oberflächengebundenen D₂O-Molekülen zugeordnet, während der Peak bei 531,6 eV für Hydroxylgruppen charakteristisch ist.^{75, 206, 213}

Es ist bekannt, dass SRPES auch eine quantitativ anwendbare Methode darstellt, sodass sich aus den Peakintensitäten auch relative Verhältnisse für Oberflächengattungen berechnen lassen.²¹⁴ Das Molverhältnis zwischen molekularem D₂O und dissoziiertem Wasser wurde auf 0,63:1 abgeschätzt. Demnach ist die Dissoziation der dominierende Prozess der Wasseradsorption auf α-Fe₂O₃(0001), während intakte Wassermoleküle auf der Oberfläche eine Nebenspezies darstellen.

Nach dem Gaußschen-Linienfit weist das O 1s Signal der sauberen α-Fe₂O₃(0001)-Oberfläche eine asymmetrische Peak-Form auf (siehe **Abbildung 37**). Dies kann verschiedene Gründe haben und entweder von „Shake-up“-Satelliten, stöchiometrisch abweichenden Zusammensetzungen oder unerwünschten prehydroxylierten Zuständen herrühren.^{75, 111, 215, 216} Einer Einschätzung nach wurde bereits vor der Dosierung von Wasser ein kleiner Anteil der aktiven Oberflächenplätze hydroxyliert, was vermutlich auf eine mit Spuren von Wasser-Restgas kontaminierte UHV-Kammer zurückzuführen ist.

In einem simulierten XP-Spektrum für DFT-berechnete H₂O-Adsorbatstrukturen auf α -Fe₂O₃(0001) wurden Peaks bei 532,1 eV, 531,3 eV und 529,7 eV in Bezug auf Substrat-Sauerstoff (O_x) 530,0 eV gefunden.²⁰⁷ Hier wurde der Peak bei 531,3 eV Hydroxyl-Spezies (O_sH/O_sD) zugeordnet, die infolge einer heterolytischen Wasserspaltung und Wasserstofftransferierung an Substratsauerstoffionen von α -Fe₂O₃(0001) gebildet werden. Die in Bezug auf Substrat-Sauerstoff (O_x) zu niedrigerer Bindungsenergie verschobene O 1s Linie bei 529,7 eV wurde Fe-koordinierenden Hydroxylspezies (O_wH/O_wD) zugeschrieben. Ein solches O 1s Signal mit einer niedrigeren Bindungsenergie als die der O-Substratlinie wurde für Wasser-Adsorbate in der Literatur bislang noch nicht beschrieben, und der Unterschied zum Substrat O 1s Peak bei 530,0 eV ist zu gering um diese Spezies eindeutig in den experimentellen Daten aufzulösen. Der O 1s Peak bei 532,1 eV ist charakteristisch für undissoziierte Wassermoleküle, die über Fe³⁺-Stellen an die Oberfläche binden. Insgesamt sind die XPS-Ergebnisse aus Theorie und Experiment recht gut miteinander vereinbar. Sonstige Abweichungen zwischen experimentellen und theoretischen Bindungsenergien sind hinsichtlich der Rechnung durch approximativ angewandte Lösungsverfahren zu erklären.²⁰⁷

4.2.2 IR-Bandenzuordnung durch Isotopensubstitutionsexperimente

Es wird sich nun den experimentellen IR-Ergebnissen zugewandt, welche für das D₂¹⁸O-Isotopolog des Wassers erhalten wurden. Die korrespondierenden IRRAS-Daten sind in **Abbildung 38** gezeigt. Wiederum wurden die gemessenen IR-Daten an eine Modellkurve angepasst (Zusatzinformation, Ref.²⁰⁷). Nach einer groben Abschätzung wurden die anfänglichen Peakpositionen in den D₂¹⁸O-Daten so gewählt, dass diese um 15-18 cm⁻¹ rotverschoben waren gegenüber denen von D₂¹⁶O. Wiederum konnte eine gute Übereinstimmung zwischen IR-Experiment und DFT Methode erzielt werden. Die Ergebnisse der Fit-Prozedur sind in **Tabelle 3** aufgeführt.

Die Isotopenmarkierungsmethode mit D₂¹⁶O/D₂¹⁸O eignet sich zur Abstrahierung der schwachen ¹⁶O_sD-Bande und wurde zuvor von Mirabella et al.²⁰⁸ bei der Untersuchung der Wasseradsorption auf Fe₃O₄(111)-Dünnschichtfilmen angewandt. Für eine im Zuge der Wasseradsorption auf α -Fe₂O₃(0001) entstandene heterolytisch dissoziierte Adsorbatstruktur wird erwartet, dass die O_wD-Spezies bei der Dosierung von D₂¹⁸O eine definierte isotopische Frequenzverschiebung erfährt, während die

Schwingungsbande von O_sD-Gruppen mit enthaltenem Gittersauerstoff (¹⁶O) davon nicht beeinflusst werden sollte.

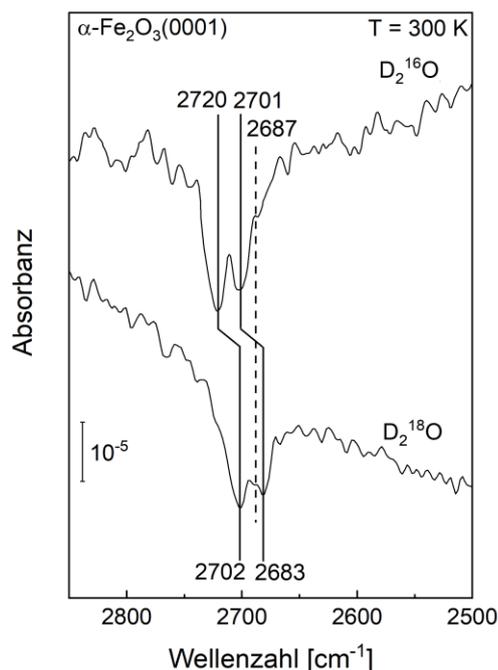


Abbildung 38: Erhaltene IRRAS-Daten nach Dosierung einer sättigenden Menge an D₂¹⁸O im 10⁻⁷ mbar Partialdruckbereich gegenüber α -Fe₂O₃(0001) bei 300 K (unten). Zum Vergleich sind auch die Absorptionsbanden von D₂¹⁶O (oben) für den O-D-Streckschwingungsbereich gezeigt. Die Spektren wurden mit p-polarisiertem Licht aufgenommen.

Die in **Abbildung 38** gezeigten IRRAS-Daten wurden auf α -Fe₂O₃(0001) nach einer oberflächensättigenden Dosis an D₂¹⁸O-Adsorptiv bei 300 K gemessen. Nach D₂¹⁸O-Exposition bei Raumtemperatur sind IR-Banden bei 2702 cm⁻¹, 2687 cm⁻¹ und 2683 cm⁻¹ zu erblicken. Die Bande bei 2687 cm⁻¹ ist derselbige wie für D₂¹⁶O. Damit liegt ein direkter spektroskopischer Beweis vor, dass diese Bande Hydroxylgruppen (¹⁶O_sD) entspricht, welche durch Protonenanlagerung an O-Oberflächenatomen gebildet werden. Die anderen beiden Banden bei 2702 cm⁻¹ und 2683 cm⁻¹ sind gegenüber denjenigen Banden bei 2720 cm⁻¹ und 2701 cm⁻¹ für ¹⁶OD/D₂¹⁶O um 18 cm⁻¹ rotverschoben, sodass die beiden erstgenannten Frequenzen D₂¹⁸O-bezogenen Spezies (¹⁸OD/D₂¹⁸O) zuzuordnen sind. Die experimentell beobachtbare Schwingungsverschiebung stimmt mit der theoretischen Prognose überein.

Um die Bandenzuweisung zu bekräftigen und tiefere Einblicke in die atomare Struktur von Wasser auf der α -Fe₂O₃(0001)-Oberfläche zu erlangen, sind DFT-Rechnungen durchgeführt worden. In Einklang zu den experimentellen IRRAS-Daten deuten die

Rechnungen darauf hin, dass die Wasseradsorption an einer einschichtig Fe-terminierten α-Fe₂O₃(0001)-Oberfläche bevorzugt heterolytisch dissoziativ verläuft, in der top-adsorbierte Hydroxylspezies an Fe³⁺-Ionen der Oberfläche binden und ausgehend von Wasser nach (H/D)-Transfer entstehen, sodass benachbarte 3-fach koordinierte Sauerstoffgitteranionen der Oberfläche protoniert werden (**Abbildung 39 a**). Molekular adsorbiertes Wasser könnte als zusätzliche Monolagenspezies vorliegen und über isolierte H-Brückenbindungen mit Oberflächensauerstoffatomen wechselwirken (**Abbildung 39 b**).

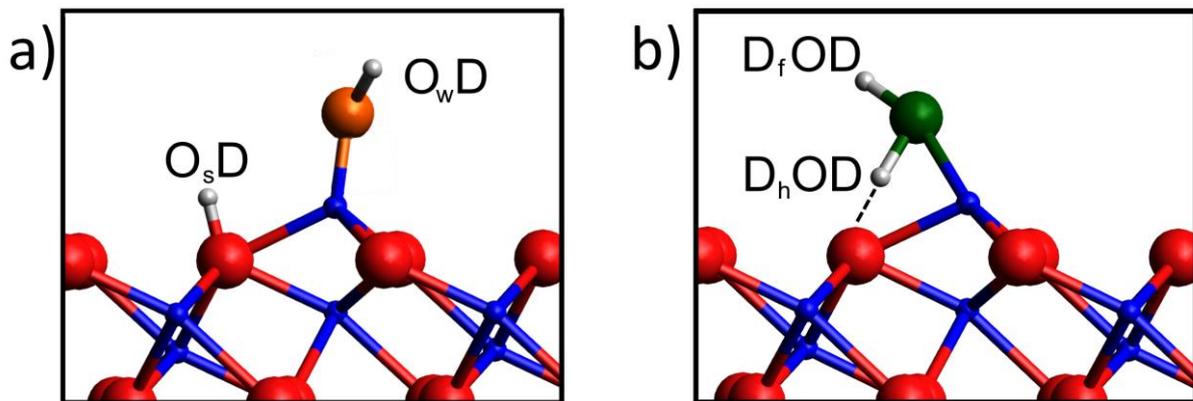


Abbildung 39: Grenzflächenmodell a) einer dissoziierten und b) einer molekular intakten Wasseradsorbatstruktur auf Fe-terminiertem α-Fe₂O₃(0001) in Seitenansicht (mod. nach Ref.²⁰⁷). Sauerstoff- und Eisen-Ionen sind als rote und blaue Kugeln gezeigt. Orange und grüne Kugeln illustrieren Sauerstoffatome aus Wasser in dissoziierter und nicht dissoziierter Form, während weiße Kugeln Wasserstoffatome darstellen. Der Abkürzungsindex h an einem OD-Fragment von D₂O kennzeichnet die H-Brückenbindung zwischen einem Wasserstoffbrücken-Donator und einem benachbarten Wasserstoffbrücken-Akzeptor. Der Index f repräsentiert eine freie und terminale OD-Gruppe innerhalb eines intakten D₂O-Moleküls ohne Wasserstoffbrückenbindungs-Anteile.

Die berechneten Schwingungsfrequenzen für Hydroxylgruppen und molekular adsorbiertem Wasser sind in **Tabelle 3** zusammengefasst, wo sie mit den experimentellen Daten aus dieser Arbeit sowie mit den äquivalent an Fe₃O₄ erhaltenen Ergebnissen aus früheren Forschungsartikeln von Freund et al.^{208, 209} verglichen werden. Während die für α-Fe₂O₃(0001) und Fe₃O₄(111) berechneten ¹⁶O_wD-Frequenzen sich sehr ähnlich sind, liegen für α-Fe₂O₃ die theoretischen ¹⁶O_sD-Frequenzen um 60 cm⁻¹ niedriger als für Fe₃O₄. Dies begründet sich aus den bei Raumtemperatur an α-Fe₂O₃ und Fe₃O₄ unterschiedlich vorliegenden Formalladungen für Eisenkationen, welche damit auch einen Einfluss auf die ionische Bindungsstärke nehmen (weiterführende Erklärungen finden sich in Kapitel 3.6.2 und Ref.²⁰⁷). Nur für

eine der beiden durch heterolytische Dissoziation erzeugten Arten von Hydroxylspezies (O_wD und O_sD) kann eine klare Zuordnung gegeben werden. Die vorhergesagten ¹⁶O_wD/¹⁸O_wD-Frequenzen bei 2736/2719 cm⁻¹ passen zu den beobachteten IR-Banden bei 2720/2702 cm⁻¹. Im Gegensatz dazu wird für die zweite aus dieser Dissoziation hervorgehenden Hydroxylspezies die experimentelle Zuordnung als O_sD-Bande bei 2687 cm⁻¹ nicht vollständig von der theoretisch vorhergesagten Wellenzahl bei 2645 cm⁻¹ unterstützt. Die Abweichung (42 cm⁻¹) ist größer als an anderen Banden. Hier besteht noch weiterer Forschungsbedarf für rechnerische Studien. Für molekulares Wasser, D_rOD, besteht eine gute Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen Frequenzwerten (siehe **Tabelle 3**). Diese Zuordnung wird weiterhin unterstützt durch das gleichzeitige Auftreten einer breiten und niederfrequenten IR-Bande, welche bei ~2250 cm⁻¹ zentriert und charakteristisch für Wasserstoffbrückenbindungen zwischen intakten D₂O-Molekülen und Oberflächensauerstoffatomen ist. Dieser Aspekt wird im folgenden Abschnitt 4.2.3 näher erläutert.

4.2.3 Wasserstoffbrückenbindungen und Adsorptionsgeometrien

Dieser Abschnitt beinhaltet eine detaillierte Diskussion zur Wasserstoffbrückenbindungs-Wechselwirkung zwischen Adsorbaten (OD/D₂O) und Substrat- oder benachbarten Adsorbatspezies. Wasserstoffbrückenbindungen in wasserbezogenen Systemen sind allgemein ein sehr kompliziertes Phänomen. Die IR-Spektroskopie eignet sich besonders zur Untersuchung von Wasserstoffbrückenbindungen, weil sie allgemein extrem sensitiv auf die Bildung jener reagiert.²¹⁷ Für das O-H...O-System wurden fünf verschiedene Klassen an Wasserstoffbrückenbindungen postuliert, die sich nach chemischer und elektrostatischer Umgebung unterscheiden, sodass darüber die individuelle Stärke einer Wasserstoffbrückenbindung festgelegt wird.²¹⁸ An Wasserstoffbrückenbindungen beteiligte O-Spezies können weiterhin fungieren als Wasserstoffbrücken-Akzeptor (HA) und Wasserstoffbrücken-Donator (HD).

Die polarisationsabhängigen IRRAS-Daten geben detaillierte Informationen zur Orientierung von Adsorbaten auf dielektrischen Substraten (Details zu dieser Methode können in Kapitel 2.3 nachgelesen werden). **Abbildung 40** zeigt die s- und p-polarisationsaufgelösten IRRA-Spektren nach D₂¹⁶O-Adsorption auf der Fe-terminierten α-Fe₂O₃ (0001)-Oberfläche bei 300 K.

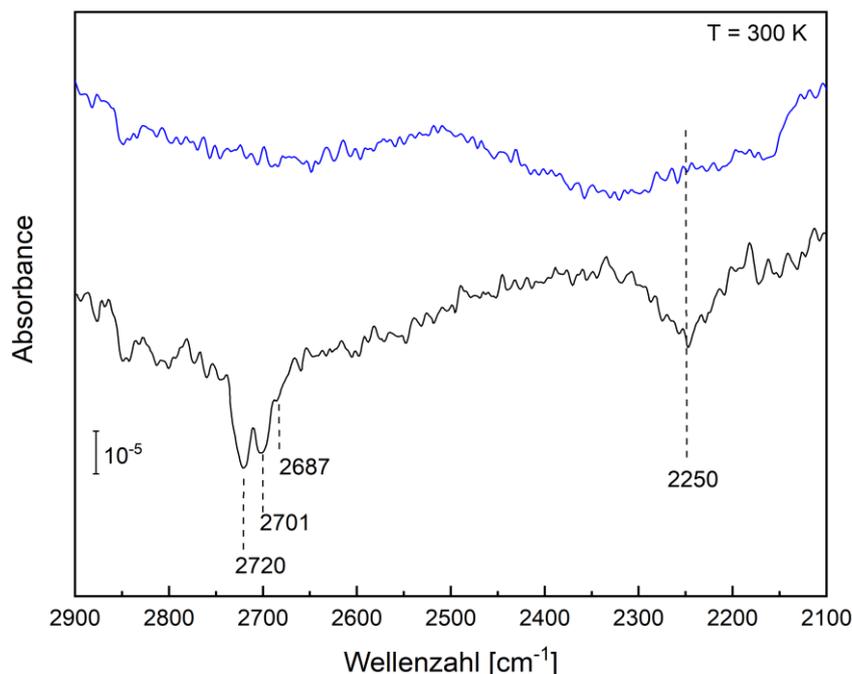


Abbildung 40: Polarisationsabhängige IRRAS-Messung auf α -Fe₂O₃(0001) nach Dosierung einer oberflächensättigenden Menge an D₂O in 10⁻⁷ mbar bei 300 K. Die Spektren wurden mit p-polarisiertem (schwarz) und s-polarisiertem (blau) Licht aufgenommen.

Wie bereits weiter oben diskutiert, wurden in den p-polarisationsaufgelösten Spektren drei negative Banden bei 2728 cm⁻¹, 2701 cm⁻¹ und 2687 cm⁻¹ ausgemacht, die jeweils ¹⁶O_wD-, D_f¹⁶OD- und ¹⁶O_sD-Spezies zuzuordnen sind. Die Banden wurden mit schmalen Linienprofilen im höherfrequenten MIR-Bereich gemessen und charakterisieren nicht-wasserstoffbrückengebundene O-D-Gruppen, was zusätzlich durch berechnete Strukturen (siehe **Abbildung 39**) und Frequenzen (siehe **Tabelle 3**) bekräftigt wird. Das negative Vorzeichen im IR-Spektrum signalisiert, dass diese Banden primär durch TDM-Kopplung mit der Normalkomponenten des elektrischen Feldvektors $E_{p,n}$ angeregt werden. Darüber hinaus wurden diese Schwingungen in den entsprechenden mit s-polarisiertem Licht aufgenommenen IRRAS-Daten nicht beobachtet (E_s ist parallel zur Oberfläche und senkrecht zur Einfallsebene ausgerichtet). In letzterem Fall würden Molekülschwingungen nur mit einem TDM parallel zur Oberfläche angeregt werden. Insgesamt befürworten die vorliegenden polarisationsabhängigen IRRAS-Ergebnisse die berechneten Adsorptionsstrukturen (siehe **Abbildung 39**), in der beide Hydroxylgruppen (O_wD und O_sD) sowie die nicht-wasserstoffbrückengebundene OD-Gruppe eines intakten Wassermoleküls (D_fOD) eine leicht verkippte Geometrie einnehmen und somit ein TDM besitzen, das

hauptsächlich senkrecht zur Oberfläche orientiert ist. Wichtig ist, dass in den IR-Spektren, die sowohl mit s- als auch mit p-polarisiertem Licht gemessen wurden, eine breite Bande bei $\sim 2250\text{ cm}^{-1}$ zu sehen ist, die gegenüber den anderen beobachteten Banden zwischen $2700\text{-}2730\text{ cm}^{-1}$ stark rotverschoben ist (siehe **Abbildung 40**). Dieses breite tief-liegende Signal liefert einen soliden Beweis dafür, dass eine relativ starke Wasserstoffbrückenbindung zwischen einem intakten D₂O-Molekül (D_h¹⁶OD) und einem benachbarten Oberflächensauerstoffatom ausgebildet wird (siehe **Abbildung 39 b**). Auf Grundlage der berechneten Adsorptionsstruktur nimmt diese isolierte Wasserstoffbrückenbindung eine gekippte Konfiguration ein, sodass die beiden senkrecht und parallel zur Oberfläche orientierten TDM-Komponenten jeweils von p- ($E_{p,n}$, negatives Vorzeichen) und s-polarisiertem Licht angeregt werden können, was in Übereinstimmung zum experimentellen Befund steht (siehe **Abbildung 40**).

Die Zuordnung wird weiterhin über DFT-berechnete Frequenzen für wasserstoffbrückengebundene OD-Streckschwingungen von molekular koordinierten D_h¹⁶OD- (2128 cm^{-1}) und ¹⁶O_sD_h-Spezies (2182 cm^{-1}) unterstützt; jedoch kann aufgrund der kombinierten Ergebnisse aus IRRAS und Theorie ausgeschlossen werden, dass die beiden aus einer heterolytisch dissoziativen Adsorption gebildeten Hydroxylspezies (O_sD und O_wD), über Wasserstoffbrückenbindungen wechselwirken.

Interessanterweise zeigen die beiden, aus einer D₂O-Dissoziationsreaktion als Paar hervorgehenden Hydroxylspezies eine augenscheinliche Unstimmigkeit bezüglich ihres Intensitätsverhältnisses im IRRAS. Die Intensität der ¹⁶O_sD-Schwingung bei 2687 cm^{-1} ist viel schwächer als die der ¹⁶O_wD/¹⁸O_wD-Vibrationen ($2720/2702\text{ cm}^{-1}$; vgl. **Abbildung 38**). Auf Grundlage der bereits oben diskutierten experimentellen und theoretischen Ergebnisse, kann die Adsorptionsgeometrie nicht der ausschlaggebende Grund für die Beobachtung von O_sD/O_wD-Banden mit eher unterschiedlicher Intensität sein. Außerdem spielt die Ladungsdichte eine entscheidende Rolle bei TDM-Berechnungen.^{26, 219} Allerdings ist zwischen den elektronischen Strukturen der auf α-Fe₂O₃(0001) formierten O_wD- und O_sD-Gruppen keine starke Diskrepanz zu erwarten. Es kann spekuliert werden, ob die Unstimmigkeit des Intensitätsverhältnisses zwischen den Hydroxylbanden auf eine Diffusion von Wasserstoff (H/D) in tiefere Volumenschichten zurückzuführen ist. Infolgedessen könnte die Oberflächenkonzentration von O_sD-Spezies viel niedriger als die von O_wD-Gruppen sein. Es ist zu beachten, dass die Diffusion von Wasserstoffatomen schon in

früheren Arbeiten an anderen Metalloxidoberflächen wie ZnO(10 $\bar{1}$ 0),²²⁰ O-ZnO,²²¹ und TiO₂(110)²²² mittels HREELS beobachtet wurde.

Nach Zufuhr einer Sättigungsmenge an D₂¹⁶O bei 230 K ließ sich auf der α-Fe₂O₃(0001)-Oberfläche eine quasi doppelschichtige Wasserstruktur erzeugen. Im dazugehörigen p-polarisationsaufgelösten IRRA-Spektrum findet man eine charakteristische negative Bande bei 2730 cm⁻¹ (D_f¹⁶OD_{ad}), daneben eine Schwingung bei 2720 cm⁻¹ (¹⁶O_wD) und ein bei ~2200 cm⁻¹ gelegenes breites Feature, das auf die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zurückzuführen ist (Zusatzinformation, Ref.²⁰⁷). Dieser Fund deutet darauf hin, dass starke Wechselwirkungen zwischen den beiden Wasserschichten auftreten, wobei die hydroxylierte Oberfläche durch Wassermoleküle der Top-Lage in Form von dimerisierten Strukturen durch Wasserstoffbrücken stabilisiert wird. Die Wasserstoffbrückenbindungs-Wechselwirkungen bewirken an Grenzflächenspezies eine große Frequenzrotverschiebung in Richtung ~2200 cm⁻¹, sodass davon ausgehen ist, dass der Shift Wasserstoffbrücken-Donorgruppen, wie denen von protoniertem Gittersauerstoff (¹⁶O_sD_h) und Adlagen-Wasser (D_hOD_{ad}), zuzurechnen ist.

Schlussendlich wird erwartet, dass die Wasserstoffbrückenbindungs-Wechselwirkungen auch Einfluss nehmen auf die chemischen Verschiebungen in den O 1s SRPE-Spektren aufgrund der damit einhergehenden Modifikation elektronischer Strukturen. Um dies zu veranschaulichen werden noch Ergebnisse aus DFT-Rechnungen zu O 1s Bindungsenergien für verschiedene sauerstoffhaltige Spezies präsentiert. Es ist zu beachten, dass derart modifizierte Bindungsenergien auch elektrostatische Verschiebungen zwischen Adsorbat und Substrat beinhalten können. In den XPS-Rechnungen wurden einige Näherungen getroffen, sodass sämtliche Bindungsenergiewerte für adsorbierte OH/H₂O-Spezies relativ zur Bindungsenergie des Substrat-O²⁻-Ions bei 530,0 eV angegeben sind. Es wurde berichtet, dass eine ansteigende Wasserbedeckung Einfluss auf die totalen Ladungszustände in Oxidsubstraten und Wasser-Adsorbaten hat.^{223, 224} Daher ist es genauer, einzelne Spezies über Bindungsenergieverschiebungen in Bezug auf Bulk-Sauerstoff zu charakterisieren. Die berechneten chemischen Verschiebungen zu verschiedenen Adsorbat-Strukturen berücksichtigen unter anderem auch Wasserstoffbrückenbindungen und sind im Folgenden zusammengefasst (**Tabelle 4**).

Tabelle 4: Berechnete chemische Verschiebungen verschiedener Sauerstoffspezies einschließlich wasserstoffbrückengebundener Konfigurationen in Bezug auf Bulk-Sauerstoff (O_x).

Spezies	Bindungsenergieverschiebung [eV]	
	Theorie ²⁰⁷	Experiment
O _x	0,0	0,0
O _{x,h}	0,0	
O _s H	+1,2	+1,6
O _s H _h	+0,8	
O _w H	-0,3	+1,6
O _w H _h	-0,1	
H _f OH	+2,1	+3,4
H _h OH	+1,9	

Interessanterweise ist anhand der Rechnungen zu sehen, dass die chemischen Verschiebungen von Monoschichtspezies allein durch die Gegenwart von Wasserstoffbrückenbindungen um bis zu 0,4 eV modulieren können. Aufgrund des experimentellen Auftretens eines relativ breiten Wasseradsorbatsignals in der O 1s Region kann eine Unterscheidung zwischen wasserstoffbrückengebundenen und nicht-wasserstoffbrückengebundenen Spezies durch Fitten des SRPE-Spektrums nicht gewährt werden. In diesem Zusammenhang vermitteln die IRRAS-Daten deutlich konkretere Informationen über das Vorhandensein von Wasserstoffbrückenbindungen.

4.3 Zusammenfassung

Wasseradsorption wurde an einer einlagig Fe-terminierten α -Fe₂O₃(0001)-Oberfläche über polarisationsabhängige IRRAS in Verbindung mit SRPES und anhand von DFT-Rechnungen untersucht. Die Ergebnisse liegen in hoher Übereinstimmung zueinander und zeigen, dass die Adsorption von Wasser auf α -Fe₂O₃(0001) hauptsächlich von einer heterolytischen Dissoziation dominiert wird, bei der zwei verschiedene Arten an Hydroxylgruppen erzeugt werden. Auch undissoziierte Wassermoleküle sind als Nebenspezies identifiziert worden. Isotopensubstitutionsexperimente mit D₂¹⁶O/D₂¹⁸O liefern solide Beweise für das Vorhandensein von Fe³⁺-oberflächenkoordinierenden O_wD-Hydroxylgruppen, während die Bandenzuordnung für konjugierte O_sD-Hydroxylgruppen, die durch D₂O-Protolyse an benachbarten O²⁻-Substrationen

entstehen, unklar bleibt. Die beiden Hydroxylgruppen werden in den IRRA-Spektren durch freie O-D-Streckschwingungen bei 2720/2702 cm⁻¹ (¹⁶O_wD/¹⁸O_wD) und 2687 cm⁻¹ (¹⁶O_sD) charakterisiert. Auf Basis von s- und p-polarisationsaufgelösten IRRA-Spektren sowie DFT-Rechnungen nehmen beide Hydroxylgruppen eine leicht verkippte Stellung gegenüber der Oberflächennormalen ein und bilden keine Wasserstoffbrückenbindung zu Substratsauerstoff aus, während molekular adsorbiertes Wasser an Fe³⁺ bindet und mit Oberflächen-O²⁻ über relativ starke Wasserstoffbrückenbindungen wechselwirkt. Die intakte D₂O-Spezies wird im IRRAS charakterisiert durch eine scharfe „dangling“-OD-Bande bei 2701 cm⁻¹ (D_f¹⁶OD) und durch ein breites bei ~2250 cm⁻¹ liegendes IR-Signal, welches wasserstoffbrückenstabilisierten OD-Gruppen von Wasser (D_nOD) zuzuschreiben ist. Ergänzend zeigen die DFT-Rechnungen in Übereinstimmung mit den experimentellen SRPES-Ergebnissen, dass die chemischen Verschiebungen für Hydroxyl-/Wasserspezies (mit und ohne Wasserstoffbrückenbindung) im O 1s Bindungsenergiebereich unterschiedlich sind. Zwischen 250 K und 230 K führt die Wasseradsorption bei Sättigungsdosen auf der α-Fe₂O₃(0001)-Oberfläche zur Bildung der Bilagenstruktur, in der Wassermoleküle der obersten Lage wahrscheinlich über Wasserstoffbrückenbindungen an Grenzflächen-OD-Spezies gebunden sind, da im p-polarisationsaufgelösten IRRA-Spektrum ein breites, negatives und niederfrequentes Signals bei ~2200 cm⁻¹ zu beobachten ist (Zusatzinformation, Ref.²⁰⁷). Bei Exposition der α-Fe₂O₃(0001)-Oberfläche mit Wasser bei 200 K wird das p-polarisationsaufgelöste IRRA-Spektrum von einer breiten, negativen Bande bei ~2585 cm⁻¹ dominiert, was auf die Bildung von intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb der Wassermultischichten hinweist.

5 Kompetitive Segregationseffekte an Pt₃Ti(111)-Oberflächen unter oxidierenden Bedingungen

5.1 Einleitung

Intermetallische und ferngeordnete Pt₃Ti-Verbindungen sind aufgrund ihrer elektronischen und chemischen Komplexität interessante Modell-Materialien für die Festkörperphysik und für die anorganische Chemie.¹⁵³ Es ist seit langem bekannt, dass es an Pt₃Ti(111)-Oberflächen unter oxidierenden Bedingungen zu Segregationseffekten kommt, was in der Ablagerung eines ultradünnen Films von reduziertem Titandioxid (TiO_x) auf der Pt-Oberfläche mündet.²²⁵⁻²²⁷ Es ist von großem Interesse, die Entstehung und die Funktionalität dieser TiO_x-Filme zu untersuchen, da deren Bildung unter reduzierenden Bedingungen in der Vergangenheit an verschiedenen katalytisch relevanten Systemen TiO₂-geträgerter Metallpartikel der Gruppe 10 beobachtet wurde.²²⁸⁻²³² Damit verbunden ist die Frage, inwieweit TiO_x-Filme Katalysatoraktivitäten beeinflussen, da es bekanntermaßen an entsprechenden Grenzflächenübergängen zu starken Metall-Träger-Wechselwirkung (SMSI, engl. strong metal support interaction) kommt. Mit SMSI verbindet man erstens eine physische Blockade von aktiven Metall-Zentren durch den aufliegenden TiO_x-Film, wodurch eine Unterdrückung der Chemisorption von Molekülen herbeigeführt wird, und zweitens die Ausbildung eines ohmschen Kontakts zwischen Metall und TiO_x, der durch die Anwesenheit von Ti³⁺-Kationen aufrechterhalten wird.²³³⁻²³⁵ Es lässt sich zusammenfassen, dass die Strukturen von TiO_x-Dünnschichtfilmen elektronisch und anatomisch anders geprägt sind als die der üblichen TiO₂-Modifikationen (Rutil, Anatas, Brookit), was auf metalloide Grenzflächenwechselwirkungen zurückzuführen ist.^{159, 162, 164, 165, 226, 236, 237}

Die Oxidationsbarriere von Pt₃Ti(111) wurde in der Literatur auf ca. 600 K bestimmt.^{159, 225} Diese ist vergleichsweise hoch, was als Konsequenz einer starken Intermetallbindung aufgefasst wird und sich in einer Standardbildungsenthalpie ΔH_f^0 von $-81,7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ für Pt₃Ti ausdrückt.²³⁸ Eine deutlich reaktivere Oberfläche als Pt₃Ti(111) ist beispielsweise Ni₃Al(111), da letztere schon bei 300 K oxidiert wird.²³⁹ Das derzeitige Konzept des sauerstoffinduzierten Segregationsprozesses von Pt₃Ti(111) legt nahe, dass es im legierten Festkörper bei Überschreiten einer bestimmten Temperatur in Sauerstoffatmosphäre zu einer atomaren Umlagerung

kommt, bei der Titanatome aus dem Kristallvolumen an die Oberfläche migrieren und dort unter oxidativer Bindung fixiert werden, was gleichzusetzen ist mit einer Dünnschichtbildung von TiO_x. Es ist anzunehmen, dass der Segregationsprozess an Pt₃Ti(111) thermodynamisch reguliert wird, da beispielsweise die Standbildungsenthalpie von TiO₂ ($\Delta H_f^0 = -225,5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$)²⁴⁰ deutlich negativer ist als von PtO₂ ($\Delta H_f^0 = -19,2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$)²⁴¹.

Es ist erwähnenswert, dass oxydische Dünnschichtfilme in verschiedenen Stereotypen auftreten: Einerseits muss zwischen geordneter und ungeordneter Struktur unterschieden werden, andererseits sind sie als offener oder geschlossener Filmüberzug zu kategorisieren.¹² Diese Variablen hängen stark von der Oxidationstemperatur und der freigesetzten Sauerstoffmenge ab. Die Synthesevorschriften für mehrere hochgeordnete TiO_x-Filme auf Pt₃Ti(111) wurden bereits ausgearbeitet und die entsprechenden Strukturen der einzelnen Phasen z'-TiO_x, w'-TiO_x, z-TiO_x und rect-TiO₂ aufgeklärt.^{159, 162} Alle genannten Strukturen bis auf die rect-TiO₂ Phase wurden als Ti-O Bilage charakterisiert, bei denen Ti an der Grenzfläche mit Pt in Berührung kommt. Nur an der rect-TiO₂ Phase geht man von einer O-Ti-O Stapelung aus. Im Allgemeinen sind diese wohldefinierten TiO_x-Strukturen denen sehr ähnlich, die an Ti-beschichteten und aktivierten Pt(111)-Substraten nach Oxidation erhalten wurden.²⁴²

Vor allem niedrig oxidierte Pt₃Ti(111)-Oberflächenzustände haben sich als aufschlussreiche Stadien für CO-Adsorptionsstudien erwiesen, da es aufgrund eines unvollständig aufgewachsenen TiO_x-Films freie Pt-Adsorptionsstellen gibt, die auch für CO-Targetmoleküle verfügbar sind. Daher sollte es über spektroskopische Vergleichsstudien zwischen TiO_x/Pt₃Ti(111)-, Pt₃Ti(111)- und Pt(111)-Oberflächen möglich sein, Einblicke zu heterogenen Kontakten und Bindungseigenschaften zu erhalten. In einer oberflächenwissenschaftliche Studie wurde an niedrig oxidiertem Pt₃Ti(111) beispielsweise gefunden, dass Pt-gebundenes CO zu kleinen Anteilen mit dem Titanoxidfilm wechselwirkt und unter Dissoziierung mit diesem reagieren kann.²⁴³ Dies ist insofern bemerkenswert, weil allgemein unter UHV-Bedingungen bei CO auf Platin keine CO-Dissoziation beobachtet wird, sondern nur on-top oder zwischenräumliche Gitterbesetzung stattfindet, jedoch Boudouard-Reaktionen $2 \text{ CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$ erst bei höheren Temperaturen/Drücken eine Rolle spielen.²⁴⁴ Zum Teil besteht für Pt₃Ti(111) ein Terminierungsproblem, da in frühen Arbeiten keine

bridge-Besetzung nach CO-Adsorption beobachtet und dahingehend interpretiert wurde, dass Ti-Atome in der äußersten Lage von Pt₃Ti(111) vorhanden sein müssen und CO deshalb in side-on-Konfiguration an die Oberfläche bindet.²⁴⁵ Auch in etwas neueren Studien konnte die Besetzung von bridge-Positionen nicht eindeutig festgestellt werden, allerdings wurde bei gesättigter CO-Bedeckung eine LEED-Struktur für Pt₃Ti(111) bestätigt, die typisch ist für CO/Pt(111)-Systeme.²⁴⁶ Jüngsten STM- und DFT-Ergebnissen zufolge, enthält die Oberfläche von Pt₃Ti(111) ausschließlich reines Platin, wobei der äußerste Bereich je nach Herstellungsbedingungen entweder aus einer oder aus zwei Platinschichten besteht.¹⁶¹

Hier wird eine oberflächenwissenschaftliche Studie vorgestellt, bei der Segregationseffekte an Pt₃Ti(111) unter oxidierenden Bedingungen analysiert werden. Die vorliegenden Daten zeigen, dass an Pt₃Ti(111) unter Sauerstoffexposition bei 1000 K neben dem Wachstum von TiO_x parallel eine stabile chemisorbierte Sauerstoffspezies an Platin gebildet wird, welche eine lokale elektronische Modifizierung von Platin herbeiführt. Diese Aussage leitet sich aus durchgeführten XPS-Messungen zur oxidativen Entwicklung von Pt₃Ti(111)-Oberflächen ab und wird durch zugehörige IRRAS-Experimente, in denen CO-Adsorption gemessen wurde, weiter bestätigt. Die komplementäre Anwendung beider Analysemethoden mit jeweils unterschiedlicher Oberflächenempfindlichkeit bietet detaillierte Einsicht in die reaktiven und strukturellen Eigenschaften oxidierter Pt₃Ti(111)-Oberflächen.

5.2 Ergebnisse und Diskussion

5.2.1 Elektronenzustände reiner und oxidierter Pt₃Ti(111)-Oberflächen

Im ersten Teil dieser Projektarbeit galt es die Wechselwirkung von Sauerstoff mit intermetallischen Pt₃Ti zu untersuchen. Dies wurde durch kontrollierte Einwirkung von Sauerstoff bei 1000 K gegenüber reinen Pt₃Ti(111)-Kristalloberflächen sowie anschließender XPS-Messung bei Raumtemperatur unter streifendem Austritt ($\varphi = 20^\circ$) von Photoelektronen erreicht. Um unerwünschte Auger-Elektronen-Signale in der Ti 2p Region zu vermeiden, wurden alle XPS-Spektren mit Mg K_α Strahlung anstatt mit Al K_α Strahlung gemessen. Die Exposition von Sauerstoff erfolgte über einen Druckbereich von 10⁻⁸-10⁻⁶ mbar und richtete sich nach der jeweiligen Größenordnung der Sauerstoffdosis. Begleitend wurde nach der jeweiligen

O₂-Dosierung eine kurze Vakuumposttemperprozedur bei 1000 K an den präparierten Proben durchgeführt. Nach Umsetzung der vorstehenden Arbeitsvorschrift konnten Detailspektren für Ti 2p, O 1s und Pt 4f Zustände erhalten werden.

Aufgenommenen XP-Spektren des Ti 2p-Bereichs werden nun für das reine Substrat und dann für O₂-begaste Pt₃Ti(111)-Oberflächen diskutiert. Auf der reinen Pt₃Ti(111)-Oberfläche wird am Ti 2p Dublett eine Ti 2p_{3/2} Linie bei einer Bindungsenergie von 455,3 eV verzeichnet (**Abbildung 41**), was gut mit dem Literaturwert von Pt₃Ti(111) übereinstimmt.^{148, 247} Im Vergleich wurde die Bindungsenergie an der Ti 2p_{3/2} Linie für metallisches Ti⁰ bei 453,9 eV angegeben.²⁴⁸ Es fällt auf, dass legiertes Ti⁰ einen deutlich anderen elektronischen Zustand besitzt, als unlegiertes Ti⁰, was eine Konsequenz der intermetallischen Bindung darstellt, die auf eine starke sp-sp-Hybridisierung zwischen Titan und Platin zurückzuführen ist.¹⁵¹ Je nach Sauerstoffdosis bei 1000 K können an den entsprechenden Ti 2p_{3/2} Peaks zwei verschiedene Wertigkeiten für Titan gemessen werden, welche anhand der beobachteten Bindungsenergien von 458,3 eV und 456,2 eV jeweils „Ti⁴⁺“ und „Ti³⁺“ zugeordnet werden (siehe **Abbildung 41**).

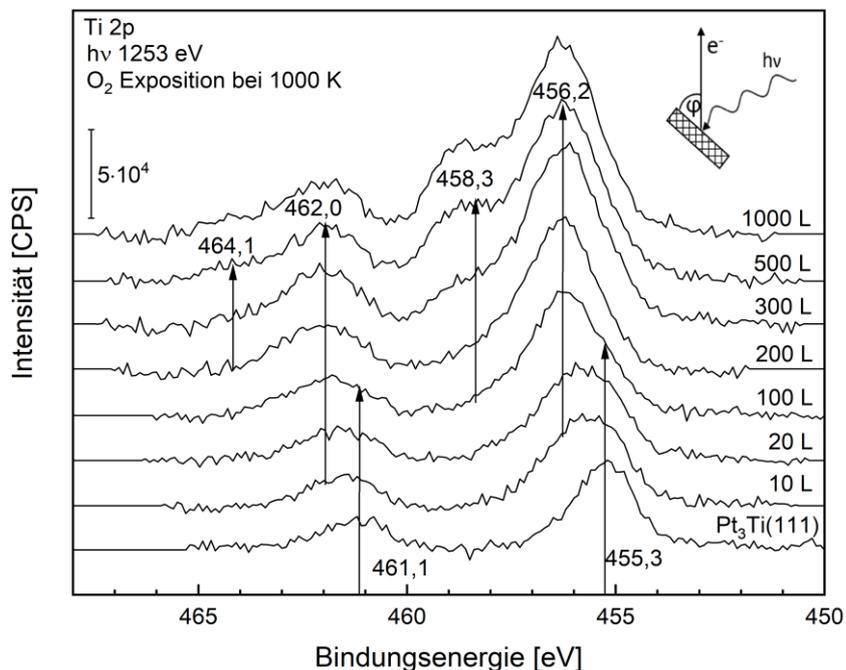


Abbildung 41: Aufgezeichnete XPS-Daten des Ti 2p Bereichs nach Tempern von Pt₃Ti(111) bei 1000 K in unterschiedlichen Sauerstoffmengen (10 L -1000 L). Nach Erhitzen in Sauerstoff wurden die jeweils präparierten Pt₃Ti(111)-Oberflächen für kurze Zeit im Vakuum bei 1000 K geheizt. Das Spektrum der reinen Pt₃Ti(111)-Oberfläche ist als Referenz gezeigt. Alle Spektren wurden mit Mg K_α Strahlung unter einem Emissionswinkel von $\phi = 20^\circ$ (streifend) aufgenommen und sind nach Abzug eines Shirley-Hintergrundes gezeigt.

Es liegt eine gute Übereinstimmung mit den Literaturdaten vor, da analoge Bindungsenergien für „Ti⁴⁺“ und „Ti³⁺“ sowohl auf oxidierten Pt₃Ti(111)-Oberflächen als auch auf durch reaktive Bedampfung mit Titanatomen oxidierten Pt(111)-Oberflächen gemessen wurden.^{164, 177, 226, 227, 236} Auch auf den TiO_x-Nanofilmen sind die erhaltenen Bindungsenergiewerte der Ti 2p Elektronenzustände in den Oxidationsstufen +III und +IV signifikant niedriger als dies üblicherweise an reinem Titan(III)-oxid und Titan(IV)-oxid beobachtet werden kann, da zugehörige Bindungsenergien der letztgenannten Bulk-Materialien für Ti 2p_{3/2} bei 457,5 eV und 459,0 eV liegen.²⁴⁸ Dieses Verhalten der Bindungsenergieabweichung ist typisch für metallstabilisierte Oxidschichten an der Phasengrenze. Der Effekt wird durch vielseitige physikalische Effekte im Zuge der starken Metallträgerwechselwirkungen verursacht, die insgesamt durch die strukturelle und morphologische Angleichung der Oxidfilme an die Metalloberfläche zu einer Verringerung der Grenzflächenspannung führt, sodass darüber ein Stabilitätsgewinn gegenüber den stöchiometrischen Oxiden des Titans eintritt.²³⁷ Allerdings hat die Tatsache der Bindungsenergieabweichung auch den Nachteil, dass entsprechende stöchiometrische Zusammensetzungen am dünnen TiO_x-Film nicht zuverlässig ermittelt werden können, da die Titan-Kationen der Dünnschichtfilme keine 3+ oder 4+ Formalladungen tragen.²²⁶

Die Oxidation von Pt₃Ti(111) bei 1000 K ist im XPS gekennzeichnet durch eine Erhöhung der Ti-Oxidationszahlen sowie einem Intensitätsanstieg der Ti 2p und O 1s Peaks bei gleichzeitiger Intensitätsminderung der Pt 4f Linien (siehe unten). Somit wird über XPS das Aufwachsen einer TiO_x-Dünnschicht auf intermetallischen Pt-Ti deutlich gemacht. Nach Oxidation des reinen Einkristalls bei 1000 K unter Dosierung von 10-20 L O₂ verschieben sich die Bindungsenergien des Ti 2p Dublett um +0,5 eV (siehe **Abbildung 41**). Der Ti 2p_{3/2} Peak ist nun bei 455,8 eV zentriert. Das Ti 2p_{3/2} Peakzentrum bei 455,8 eV ist nur an der niedrig oxidierten Pt₃Ti(111)-Oberfläche beobachtbar. Dieser experimentelle Befund liefert Diskussionsstoff über eine mögliche Anwesenheit von Ti²⁺-Valenzzuständen in diesem Übergangsbereich. Im Vergleich dazu beträgt der Ti 2p_{3/2} Literaturwert von reinem TiO 455,3 eV²⁴⁸. Diese Situation muss eventuell noch weiter untersucht werden. XPS allein erlaubt in diesem Fall möglicherweise keine eindeutige Zuordnung von +II Oxidationszuständen, da die dazugehörige Position der Bindungsenergieamplitude auch durch eine mögliche Überlappung von 0 und +III Peak-Signalen erklärt werden kann. Vor allem der deutliche Zuwachs der Peak-Halbwertsbreite gegenüber dem nicht oxidierten

Pt₃Ti(111)-Substrat ist ein klares Indiz für das Vorliegen von Mischzuständen und befürwortet die Annahme, dass Ti²⁺-Spezies während der Oxidation von Pt₃Ti(111) nicht gebildet werden. Nach einer Dosis von 100 L O₂ bei 1000 K auf Pt₃Ti(111) ist der TiO_x-Dünnschichtfilm geschlossen, da an diesem Punkt keine CO-Adsorption mehr beobachtet werden kann (siehe Kapitel 5.2.2). Bis zu dieser Dosis dominiert der Ti 2p_{3/2} Peak bei 456,2 eV. Erst für höhere Dosen als 100 L O₂ kann das Anwachsen einer Schulterkomponente an Ti 2p_{3/2} bei 458,3 eV beobachtet werden (siehe **Abbildung 41**). Damit deuten die XPS-Daten an, dass die Ti-Kationen des TiO_x-Films während der Wachstumsphase ausschließlich im Oxidationszustand +III vorliegen. Erst nach Filmschluss sind Ti-Kationen im Oxidationszustand +IV vorhanden. Wie zuvor in der Literatur vorgeschlagen,^{159, 162} wird der Phasenübergang von z'-TiO_x nach w'-TiO_x laut LEED zwischen 200-500 L O₂ (1000 K) beobachtet (siehe Kapitel 3.7). Nach einer Dosierung von 500 L O₂ bei einer Proben temperatur von 1000 K erreicht der TiO_x-Film auf Pt₃Ti(111) einen vorläufigen Sättigungszustand (siehe **Abbildung 41**), da für noch höhere O₂-Dosierungen (z. B. 1000 L O₂), die sowie bei gleichem Druck und gleicher Substrattemperatur gegenüber Pt₃Ti(111) eingelassen wurden, keine nennenswerte Änderung im LEED und XPS mehr zu erkennen ist.

Die nach Exposition verschiedener O₂-Mengen bei 1000 K auf Pt₃Ti(111) erhaltenen XPS-Ergebnisse werden nun für die Energieniveaus O 1s und Pt 4f diskutiert. Die entsprechenden XPS-Spektren sind jeweils für einen oxidativ anfänglichen Zustand (10 L O₂) und für einen oxidativ gesättigten Zustand (1000 L O₂) gezeigt (**Abbildung 42**). Um die oxidative Entwicklung hervorzuheben, werden auch die relevanten Detailspektren der reinen Pt₃Ti(111)-Oberfläche vorgeführt.

Wie zu erkennen, weist der XPS-Peak in der O 1s Region nach Probenoxidation eine asymmetrische Linienform auf und besteht aus zwei verschiedenen Komponenten, was durch entsprechende Gauß-Fitfunktionen angezeigt wird. (**Abbildung 42 a**). Der O 1s Signalanstieg zwischen dem oxidativ anfänglichen und dem oxidativ gesättigten Zustand verdeutlicht, dass der TiO_x Film sich bei 10 L O₂ noch in der Wachstumsphase befindet, sodass die Pt₃Ti(111)-Oberfläche noch nicht vollständig vom TiO_x-Film bedeckt wird. Die Hauptlinie bei 529,9 eV wurde den Sauerstoffanionen der aufgewachsenen Titanoxide zugeordnet. Dies steht in Einklang zu den Literaturwerten von Analogsystemen.^{236, 249} Zusätzlich wird ein zweiter O 1s Peak bei 531,6 eV beobachtet. Laut Literatur könnte man diesen Peak chemisorbiertem Sauerstoff auf Pt oder oxydischem Sauerstoff aus PtO_x-Einheiten zuordnen.²⁵⁰⁻²⁵⁵ Die Bildung von

Platinoxidverbindungen kann auf Basis der Pt 4f XPS-Daten und den IR-Daten ausgeschlossen werden (siehe unten). Auch das Phasendiagramm aus der Literatur zeigt, dass Platinoxide bei den angewandten Oxidationsbedingungen energetisch nicht stabilisiert werden.²⁵⁶ Daher wird der Peak bei 531,6 eV einer chemisorbierten O-Spezies zugeordnet. Es ist interessant, dass die hier beobachtete Sauerstoff-Spezies bei 531,6 eV selbst bei Temperaturen von über 1000 K beständig blieb. Daher liegt kein atomarer Oberflächensauerstoff auf Platin vor, weil für diesen eine Desorptionstemperatur von < 800 K charakteristisch ist.²⁵⁷⁻²⁶² Stattdessen deuten die in diesem Protokoll gesammelten Messdaten darauf hin, dass eine Suboberflächensauerstoffspezies vorliegt (für weitere Erklärungen siehe unten). Derartige Aggregate sind aufgrund ihrer geringen Reaktivität und hohen Stabilität als Vorläufersauerstoffspezies gegenüber α -PtO₂ zu verstehen.^{258, 263}

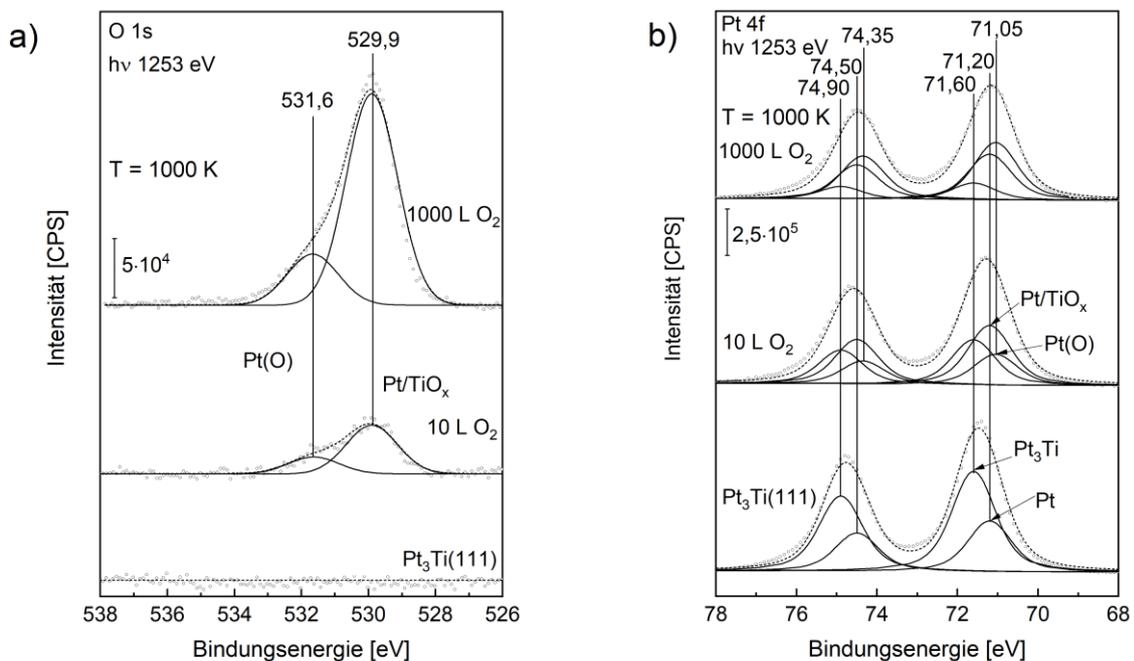


Abbildung 42: Aufgezeichnete XPS-Daten des a) O 1s Bereichs und des b) Pt 4f Bereichs nach Tempern von Pt₃Ti(111) bei 1000 K in unterschiedlichen Sauerstoffmengen (10 L und 1000 L). Nach Erhitzen in Sauerstoff wurden die jeweils präparierten Pt₃Ti(111)-Oberflächen für kurze Zeit im Vakuum bei 1000 K geheizt. Die Spektren der reinen Pt₃Ti(111)-Oberfläche sind als Referenz eingefügt. Alle Spektren wurden mit Mg K_α Strahlung unter einem Emissionswinkel von $\varphi = 20^\circ$ (streifend) aufgenommen und sind nach Abzug eines Shirley-Hintergrundes gezeigt. Messkurven sind durch Kreise dargestellt, durchgezogene Linien sind Kurven von Fit-Funktionen, gestrichelte Linien repräsentieren summierte Fit-Resultate. O 1s Spektren wurden mit Gauß-Kurven gleicher Halbwertsbreite gefittet; Pt 4f Spektren wurden mit Voigt-Kurven gleicher Halbwertsbreite gefittet.

Während der Probenoxidation von Pt₃Ti(111) wird das Pt 4f Dublett unter einer Intensitätsverringerng sowie unter einer um 0,2 eV zunehmenden Halbwertsbreite zu kleineren Bindungsenergien verschoben, was mit die Bildung einer TiO_x-Deckschicht auf Platin korreliert und gleichzeitig auf eine Teilmodifizierung der Oberflächenplatinatome durch inkorporierte Sauerstoffatome hinweist (**Abbildung 42 b**). Um diesen Prozess genauer zu verstehen, wurden die Experimentaldaten mit Voigt-Kurven gleicher Halbwertsbreite angepasst. Ausgehend von der reinen Pt₃Ti(111)-Oberfläche wurden im Vorfeld der Fit-Prozedur die anfänglichen Pt 4f_{7/2} Peakpositionen auf die literaturbekannten Bindungsenergien bei 71,60 eV und 71,20 eV für Volumenschichten (Pt₃Ti) und Oberflächenschichten (Pt) festgesetzt.^{148, 234} Damit konnte ein gutes Fit-Resultat für die reine Pt₃Ti(111)-Oberfläche erzielt werden (siehe **Abbildung 42 b**). Es ist zu beachten, dass im Vergleich das Pt 4f_{7/2} Peakzentrum einer reinen Pt(111)-Oberfläche bei ca. 71,1±0,1 eV liegt.^{264, 265}

Die höhere Bindungsenergie an intermetallisch gebundenem Platin (71,60 eV) gegenüber reinem Platin (71,1±0,1 eV) resultiert aus einer Pt d-Elektronenabgabe in leere Ti d-Orbitale, weil darüber eine erhöhte Anzahl an stabilen d-d-Bindungen ausgebildet werden kann.^{149, 150} Die XPS-Daten zeigen deutlich, dass der Pt 4f_{7/2} Peak bei 71,6 eV, welcher intermetallisch gebundenem Pt zugeordnet wird, mit zunehmendem Oxidationsgrad an Intensität verliert (siehe **Abbildung 42 b**). Dies stellt eine Folge der Segregation dar, denn Titanatome migrieren unter oxidieren Bedingungen in Richtung Oberfläche, sodass es zur Aufhebung von intermetallischen Platin-Titan-Bindungsanteile im Kristallvolumen kommt. Aufgrund der komplementären IR-Daten zur CO-Adsorption (siehe Kapitel 5.2.2) wurde an der mit 10 L O₂ oxidierten Pt₃Ti(111)-Oberfläche eine weitere Platin-Spezies angenommen, die eine niedrigere Pt 4f_{7/2} Bindungsenergie als 71,20 eV aufweist, wobei letztgenannter Wert reinen Platinatomen (Pt) oder Platinatomen nahe der Grenzfläche zur TiO_x-Deckschicht (Pt/TiO_x) zuzuordnen ist (siehe Kapitel 5.2.2). In Anlehnung an die Literatur²⁵⁵ wurde die neue Pt-Spezies am Pt 4f_{7/2} Level bei 71,05 eV gefunden und aufgrund der beobachteten O-Chemisorption lokal modifizierten Platinatomen (Pt(O)) zugeordnet (siehe **Abbildung 42 a-b**). Wiederum konnte ein guter Fit erzielt werden und mit Hilfe einer quantitativen Pt/O-Verhältnisanalyse für chemisorbierte O-Spezies (Pt 4f_{7/2} 71,05 eV; O 1s 531,6 eV) ein Verhältnis von 3,6 ≈ 4 nach der Standardmethode¹⁷³ berechnet werden. Dieses Ergebnis ist ein starker Beweis dafür, dass bei kleiner Sauerstoffexposition (10 L O₂) die chemisorbierte O-Spezies einem

Suboberflächensauerstoff entspricht, der fcc hollow Stellen mit einer Bedeckung von 0,25 ML besetzt. Eine derartige Besetzung für Suboberflächensauerstoff wurde an Pt(111) bereits als energetisch günstigste Form bei 0,25 ML berechnet.²⁶⁶ Die IR-Daten der CO-Adsorption zeigen, dass dieser Suboberflächenoberflächensauerstoff im oxidativ anfänglichen Zustand (10 L O₂) direkt unter der ersten Platinlage der Oberfläche lokalisiert ist, jedoch bei weiterer Filmausbreitung tiefer in das Kristallvolumen diffundiert (siehe Kapitel 5.2.2). Eine derartiges Migrationsverhalten ist im XPS nicht direkt sichtbar, da an der oxidativ gesättigten Oberfläche (1000 L O₂) sowohl im Pt 4f Bereich als auch in der O 1s Region starke Beiträge für Pt(O)-Spezies (Pt 4f_{7/2} 71,05 eV; O 1s 531,6 eV) gemessen wurden, was auf eine geringere Oberflächensensitivität der XPS-Methode gegenüber der IRRAS-Methode zurückzuführen ist. Für den oxidativ gesättigten Zustand (1000 L O₂) ist das quantitative Pt/O-Verhältnis für chemisorbierte O-Spezies (Pt 4f_{7/2} 71,05 eV; O 1s 531,6 eV) deutlich kleiner als für den oxidativ anfänglichen Zustand (10 L O₂), was entweder auf einen erhöhten Messfehler oder auf eine größere Bedeckung als 0,25 ML volumenlokalisierter Sauerstoffatome zurückzuführen ist. Auch für atomare Oberflächensauerstoffspezies an Pt(111)-Oberflächen sind laut Literatur höhere Bedeckungen als 0,25 ML möglich.²⁶⁷⁻²⁷⁰

Wie bereits oben diskutiert, wird die Bildung von Platinoxid im Pt 4f XPS eher nicht beobachtet. Die Fitfunktion ist zwar im Pt 4f_{7/2}-Bereich bei ca. 73,0 eV nicht genau den Experimentaldaten entsprechend, sodass man das Vorliegen von Pt²⁺-Kationen vermuten könnte,^{155, 271-274} allerdings zeichnet sich in den Experimentaldaten kein Trend an dieser Position im Laufe der Oxidation ab. Die Bildung von Platinoxid als Nebenspezies wird hier daher nicht angenommen. Es ist außerdem wohl bekannt, dass die Pt 4f Peaks eine naturbedingte Asymmetrie zeigen, die durch eine stark modulierte elektronische Zustandsdichte am Fermi-Niveau verursacht wird.²⁷⁵

5.2.2 CO-Adsorption auf reinen und oxidierten Pt₃Ti(111)-Oberflächen

In zweiten Teil dieser Projektarbeit werden hauptsächlich IRRAS-Daten diskutiert, die nach CO-Adsorption auf reinem und oxidiertem Pt₃Ti(111) erhalten wurden. Die Messung am reinen Substrat gibt allgemein einen fundamentalen Einblick in die Oberflächenchemie von Platin und wurde aufbauend dafür verwendet, ein detailliertes Verständnis zu CO-Adsorptionsvorgängen an der oxidierten Pt₃Ti(111)-Oberfläche zu

erlangen. Weiterhin werden XPS-Messungen zur CO-Adsorption an reinem Pt₃Ti(111) vorgestellt, da diese von der Literatur teilweise abweichen, aber sehr stimmig zu den vorliegenden IRRAS-Daten sind.

Als Zusatzbemerkung ist zu sagen, dass an Pt(111) bei einer Bedeckung $\theta = 0,5$ ML ein CO-gesättigter Zustand mit einer scharfen $c(4 \times 2)$ -Struktur erreicht wird, während bei kleiner Bedeckung $\theta < 0,33$ ML eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur vorliegt.^{276, 277} Auch Überstrukturen von CO-übersättigten Zuständen an Pt(111) sind bei Bedeckungen $\theta > 0,5$ ML bekannt, konnten aber noch nicht einheitlich aufgeklärt werden.^{278, 279} Die Erzeugung der scharfen $c(4 \times 2)$ -Struktur gilt als gesichert bei Pt₃Ti(111).^{243, 246}

Die IR-Daten, welche nach einem sättigenden CO-Einlass von 0,1 L ($\theta = 0,5$ ML) bei 110 K auf der reinen Pt₃Ti(111)-Oberfläche erhalten wurden, zeigen eine scharfe Bande bei 2100 cm⁻¹ für top-adsorbierte CO-Spezies (linear gebunden) auf Pt-Plätzen und eine kleine verbreiterte Bande bei 1870 cm⁻¹ für bridge-adsorbierte CO-Spezies zwischen zwei Pt-Stellen (**Abbildung 43 a**). Der gesättigte Zustand wurde erreicht, da nach 30-facher Dosierung (3 L) keine weitere Frequenzverschiebung auftritt. Darauf bezogen wird für eine kleine Bedeckung, welche hier nach einer Dosis von 0,01 L erzeugt wurde, nur eine einzelne scharfe Bande bei 2086 cm⁻¹ für top-adsorbierte CO-Spezies jedoch kein IR-Signal in der Zwischengitter-Region (1800-1900 cm⁻¹) gesehen, was anzeigt, dass die Adsorptionsenergien für top- und bridge-adsorbierte CO-Spezies unterschiedlich sind (siehe **Abbildung 43 a**). Die vorliegenden IR-Ergebnisse zur CO-Adsorption auf Pt₃Ti(111) bei 110 K stimmen vollständig mit den IR-Literaturdaten von Persson et al.²⁷⁹ und Tobin et al.²⁸⁰ überein, welche nach CO-Adsorption auf Pt(111) bei Temperaturen unter 250 K für $\theta = 0,5$ ML erhalten wurden. Weiterhin liegt eine exzellente Übereinstimmung mit den EELS-Daten von Steininger et al.²⁷⁶ vor, da CO-Schwingungen auf Pt(111) bei $\sim 2100/1850$ cm⁻¹ für top/bridge-adsorbierte CO-Spezies bei einer Bedeckung von $\theta = 0,5$ ML beobachtet wurden und die Koadsorption bridge-kordinierter CO-Spezies erst bei einer CO-Bedeckung von mehr als $\theta = 0,17$ ML auftrat. Die hier verfügbaren IR-Daten decken sich mit den EELS-Ergebnissen von Paul et al.²⁴³ zur CO-Adsorption auf reinem Pt₃Ti(111), da ebenfalls die Besetzung von Pt bridge-Positionen und Pt top-Positionen für gesättigte CO-Bedeckungen beobachtet wurde, wohingegen bei kleiner CO-Bedeckung ausschließlich die Besetzung von Pt top-Positionen auftrat. Die hier zu beobachtende Frequenzblauverschiebung von ~ 14 cm⁻¹ an der Bande für lineare CO-Spezies deckt

sich sehr gut mit den Ergebnissen von Hayden und Bradshaw²⁸¹ einer dosisabhängigen IR-Messung der CO-Adsorption auf Pt(111) bei 150 K, wobei an der selbigen Bande eine Verschiebung von 16 cm⁻¹ gesehen wurde. Die Frequenzverschiebung ist lateralen Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen zuzuordnen.^{56, 282}

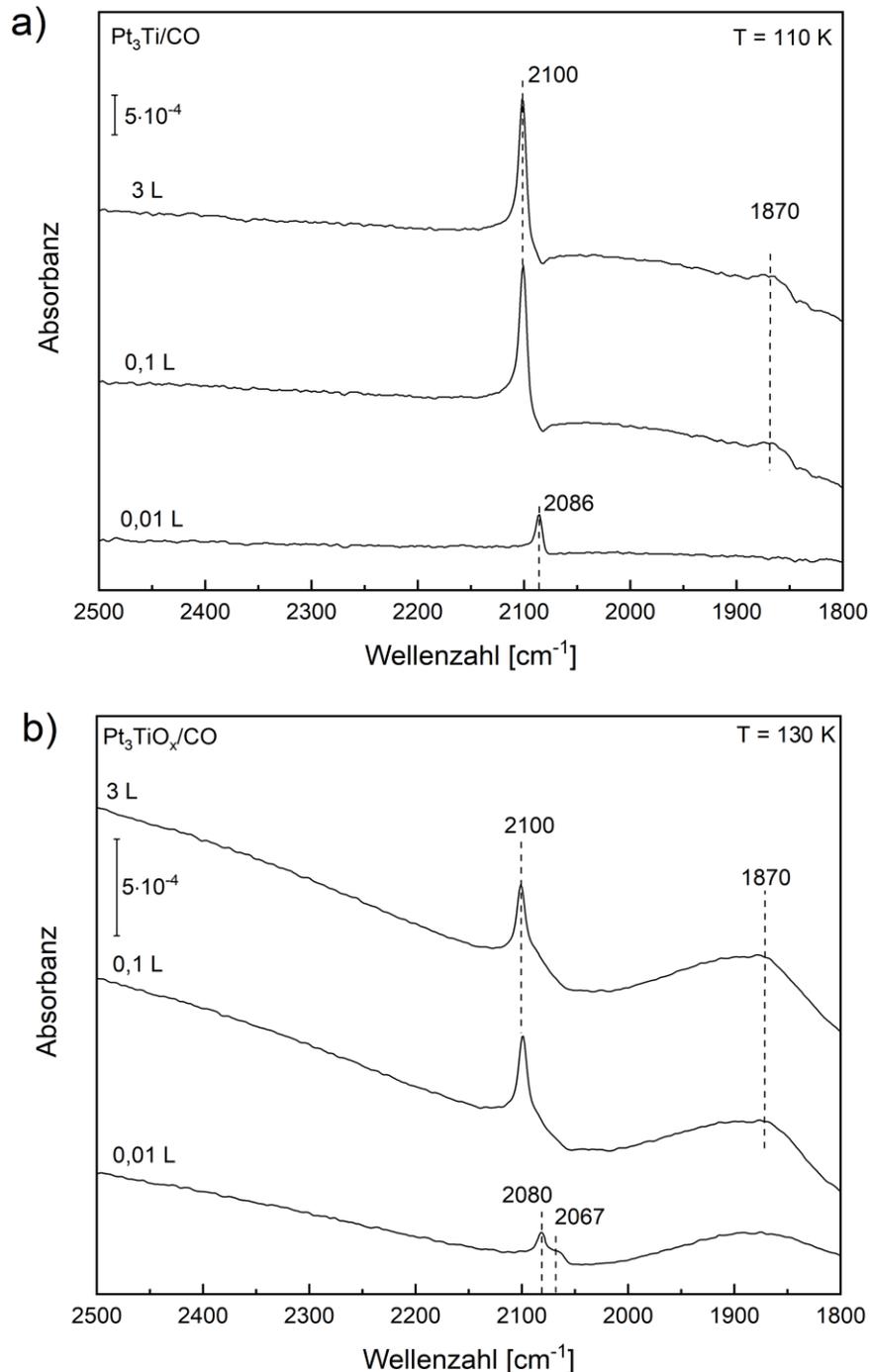


Abbildung 43: Dosisabhängige IRRA-Spektren zur CO-Adsorption auf a) reinem Pt₃Ti(111) bei 110 K und auf b) niedrig oxidiertem Pt₃Ti(111) bei 130 K. Die niedrig oxidierte Pt₃Ti(111)-Oberfläche wurde nach Präparation der reinen Pt₃Ti(111)-Oberfläche in 20 L O₂ bei 1000 K erhalten.

Die Ergebnisse legen nahe, dass die Pt₃Ti(111)-Oberfläche mit zwei Atomlagen aus reinem Platin beschichtet ist und quasi einer Pt(111)-Struktur entspricht. Damit können die kürzlich veröffentlichten STM-Messergebnisse und DOS-Rechnungen von Paßens et al.¹⁶¹ bestätigt werden, sodass aufgrund der hohen Analogie zu Pt(111) eine zweifache Platin-Terminierung auf Pt₃Ti(111) angenommen werden kann (2Pt-Pt₃Ti). Auch wenn in diesem oberflächensensitiven IR-Experiment der Einfluss eines erniedrigten d-Bandzentrums mit höherer d-Bandfehlstellendichte an Pt-CO Schwingungen (schwächere Rückbindung von Metall in 2π* CO-Molekülorbitale) nicht beobachtet wird, muss das keineswegs heißen, dass die d-Bandverschiebung als Folge der intermetallischen Ti-Pt-Bindung die Oberfläche nicht beeinflussen kann. Eine einfach Pt-terminierte Pt₃Ti(111)-Oberfläche (Pt-Pt₃Ti) hat elektronisch ganz andere Eigenschaften als eine zweifach Pt-terminierte Pt₃Ti(111)-Oberfläche (2Pt-Pt₃Ti), wobei die Terminierung einer Pt₃Ti(111)-Oberfläche ganz stark von den Sputterbedingungen einer Kristallpräparation abhängt.¹⁶¹ Hier wurde der untersuchte Kristall vor der Messung bei einer sehr hohen Gleichspannung (3 keV Ar⁺) gesputtert (siehe Kapitel 3.7), weswegen eine 2Pt-Pt₃Ti-Terminierung erhalten wurde. Außerdem wurde bereits in der Literatur an einem anderen intermetallischen Pt-Ti-System festgestellt, dass sich nach Erhöhung der Sputterspannung die Platin-Komponente an der Oberfläche zunehmend anreicherte, da über AES-Messungen Oberflächenverhältnisse von Pt/Ti = 0,7 bei 0,5 keV Ar⁺-Ionen Sputtern sowie Pt/Ti = 0,9 bei 1,5 keV Ar⁺-Ionen Sputtern erhalten wurden.²⁸³ Für andere Legierungen wird ähnliches berichtet.^{284, 285}

Es wird sich nun der Interpretation von IR-Spektren der CO-Adsorption zugewandt, die in einer dosisabhängigen Messung auf einer niedrig oxidierten Pt₃Ti(111)-Oberfläche bei einer Proben temperatur von 130 K erhalten wurden (**Abbildung 43** b). Die niedrig oxidierte Pt₃Ti(111)-Oberfläche wurde hier erzeugt, indem das reine Substrat mit 20 L O₂ bei 1000 K exponiert wurde. Wie bereits an der reinen Pt₃Ti(111)-Oberfläche festgestellt, kann auch an der niedrig oxidierten Pt₃Ti(111)-Oberfläche nach einem sättigenden CO-Einlass von 0,1 L ($\theta = 0,5$ ML) eine Bande bei 2100 cm⁻¹ beobachtet werden, die einer auf Pt-Plätzen top-adsorbierten CO-Spezies nahe TiO_x-Strukturen zugeordnet wird (vgl. **Abbildung 43**). Die Bandenintensität von linearen CO-Spezies ist für den gesättigten CO-Zustand (0,1 L) an der niedrig oxidierten Pt₃Ti(111)-Oberfläche deutlich geringer als an der reinen Pt₃Ti(111)-Oberfläche. Dies hängt damit zusammen, dass die adsorbierte CO-Menge an niedrig oxidiertem Pt₃Ti(111) deutlich

kleiner ist als an reinem Pt₃Ti(111), da vormals adsorptionsaktive Pt-Stellen nun durch den terminalen TiO_x-Dünnschichtfilm blockiert sind. Interessant ist weiterhin, dass sich im Zuge einer partiellen Oxidation von Pt₃Ti(111) keine Wellenzahländerung an der linearen CO-Bande bei gesättigter CO-Bedeckungen ergibt. Dies Befund wurde als Grundlage für die Peak-Fit Analyse an Pt 4f hinzugezogen (siehe Kapitel 5.2.1), sodass Platinatome der reinen Pt₃Ti(111)-Oberfläche (Pt) und Platinatome an TiO_x-Grenzflächen (TiO_x/Pt) chemisch äquivalent zueinander sind. Auch die CO-Oberflächenkonzentrationen zwischen reinem und niedrig oxidiertem Pt₃Ti(111) sollten in Bezug auf die Anzahl möglicher Adsorptionsplätze äquivalent zueinander sein, da die c(4×2)-Struktur auch auf der niedrig oxidierten Pt₃Ti(111)-Oberfläche gesehen wurde und damit eine gesättigte CO-Bedeckung bestätigt wird.²⁴⁶

Für gesättigte CO-Bedeckungen kann auf der niedrig oxidierten Pt₃Ti(111) im Gegensatz zur reinen Pt₃Ti(111)-Oberfläche keine schwache Bande für bridge-besetzende CO-Spezies in der Zwischengitterregion identifiziert werden, da diese womöglich durch den starken Hintergrund im IR-Spektrum überdeckt wird (siehe **Abbildung 43**). Trotzdem wird eine Bande bei 1870 cm⁻¹ vermutet, da Paul et al.²⁴³ anhand von EELS-Messungen die Koexistenz von bridge- und top-adsorbierten CO-Spezies sowohl auf der reinen als auch niedrig oxidierten Pt₃Ti(111)-Oberfläche bei gesättigter CO-Bedeckung nachwies, während bei kleiner CO-Bedeckung ausschließlich top-adsorbierte CO-Spezies beobachtet wurden. Die hohe Messungengenauigkeit könnte mit einer temperaturbezogenen Ursache zusammenhängen, da bekanntermaßen die bridge-Region an CO/Pt(111)-Systemen sehr sensitiv auf Temperatureinflüsse reagiert.²⁸¹ Während die Temperatur der CO-Adsorptionsmessung für die reine Pt₃Ti(111)-Oberfläche 110 K betrug, lag sie für die selbige Messung an der niedrig oxidierten Pt₃Ti(111)-Oberfläche um 20 K höher. Weiterhin wird vermutet, dass Oberflächenplasmon-Polaritonen von niedrig oxidiertem Pt₃Ti(111) aufgrund von Wechselwirkungen mit adsorbierten CO-Molekülen für den starken Hintergrund in den entsprechenden IR-Spektren verantwortlich sind (siehe **Abbildung 43** b). Oberflächenplasmonen und derartige Molekül-Kopplungen sind nämlich auch für MIR-Bereiche bekannt.^{286, 287}

Das IR-Spektrum der CO-gesättigten Oberfläche von niedrig oxidiertem Pt₃Ti(111) zeigt eine gewisse Unähnlichkeit gegenüber dem von reinen Pt₃Ti(111) vor allem in Hinblick auf die Linienform der gemeinsamen Bande bei 2100 cm⁻¹ (vgl. **Abbildung 43**). Für die hier beobachtete Asymmetrie des Peaks könnten anormale

Dispersionseffekte (e.g. Christiansen-Effekt) verantwortlich sein. Viel wahrscheinlicher ist hingegen die Anwesenheit einer zweiten Adsorptionsspezies, wie weiter unten diskutiert. Deutlich wird dies vor allem bei der Betrachtung des IR-Spektrums der niedrig oxidierten Pt₃Ti(111)-Oberfläche bei kleiner CO-Bedeckung. Hier wird neben einer primären Bande bei 2080 cm⁻¹ eine sekundäre Bande bei um die 2067 cm⁻¹ beobachtet (siehe **Abbildung 43** b). Letztere Bande wurde bereits bei kleinen CO-Bedeckungen an defekten Pt(111)-Oberflächenstrukturen gesehen.^{288, 289} Um nochmal auf die primäre CO-Bande bei 2080 cm⁻¹ an der niedrig/partiell oxidierten Pt₃Ti(111) Bezug zu nehmen, fällt auf, dass diese um 6 cm⁻¹ negativ verschoben ist gegenüber derjenigen an reinem Pt₃Ti(111) für einen identischen Dosiswert (vgl. **Abbildung 43**). Die nicht übereinstimmende Wellenzahl bei kleiner CO-Bedeckung könnte man durch Ensemble-Effekte erklären, sodass die Agglomeration zu einzelnen CO-Clustern an partiell oxidiertem Pt₃Ti(111) im Gegensatz zu reinem Pt₃Ti(111) durch den TiO_x-Dünnschichtfilm gestört wird, wodurch die CO-Schwingungskopplung aus sterischen Gründen beeinträchtigt wird. Es wird nämlich oft angenommen, dass CO-Moleküle bei niedriger Oberflächenkonzentration auf Pt(111)-Substraten Inseln bilden.^{279, 290-292} Die hier vorliegenden IR-Daten stützen stark die Vermutung, dass es auf der reinen Pt₃Ti(111)-Oberfläche aufgrund der 2Pt-Pt₃Ti-Terminierung zu einer Inselbildung von CO-Molekülen bei kleiner CO-Bedeckung kommt.

Es werden nun XPS-Daten der O 1s und C 1s Region diskutiert, die nach Dosierung von einem 1 L CO bei 150 K auf der reinen Pt₃Ti(111)-Oberfläche sowie nach Heizen auf 500 K erhalten wurden (**Abbildung 44**). In der O 1s Region werden zwei Peaks bei 532,8 eV und 530,9 eV aufgelöst (**Abbildung 44** a), was in Einklang zu früheren CO-Adsorptionsstudien an Pt₃Ti(111),^{243, 245} K-dotiertem Pt(111),²⁹³ Pt₃Sn(111)²⁹⁴ und Pt(111)²⁹⁵ steht. Der im Zuge der CO-Adsorption auf Pt₃Ti(111) entstehende Peak bei 532,8 eV wird molekularen CO-Spezies auf on-top Pt-Plätzen zugeordnet, was in der Literatur einstimmig befürwortet wird.^{243, 245} Schwieriger ist die Zuordnung des zweiten O 1s Signals bei 530,9 eV, wobei man sicher ist, dass dieses eine Adsorbatspezies repräsentiert und keinen shake-up-Satelliten aus unelastischen Verlustprozessen darstellt. Eine weit verbreitete Meinung ist, dass jener Peak bei 530,9 eV CO-Molekülen auf Pt-bridge-Positionen zuzuschreiben ist, da man am korrespondierenden C 1s Peak bei 286,7 eV (**Abbildung 44** b), welcher deutlich breiter ist als die einzelnen Komponenten der O 1s Region und somit als Doppelpeak gewertet werden darf, nach Peak-Aufspaltung das gleiche Adsorbatenkomponentenverhältnis wie am O 1s

Doppelpeak beobachtete.^{293, 295} Da es keine Hinweise auf fragmentierte/rekombinierte Nebenadsorbate gibt, die bei der CO-Adsorption an Pt₃Ti(111) entstehen würden, muss die Interpretation der XP-Spektren nach Norton et al.²⁹⁵ für CO auf Pt(111) als richtig erachtet werden, sodass der O 1s Peak bei 530,9 eV als CO-Peak einer bridge-kooordinierten Spezies zu verstehen ist.

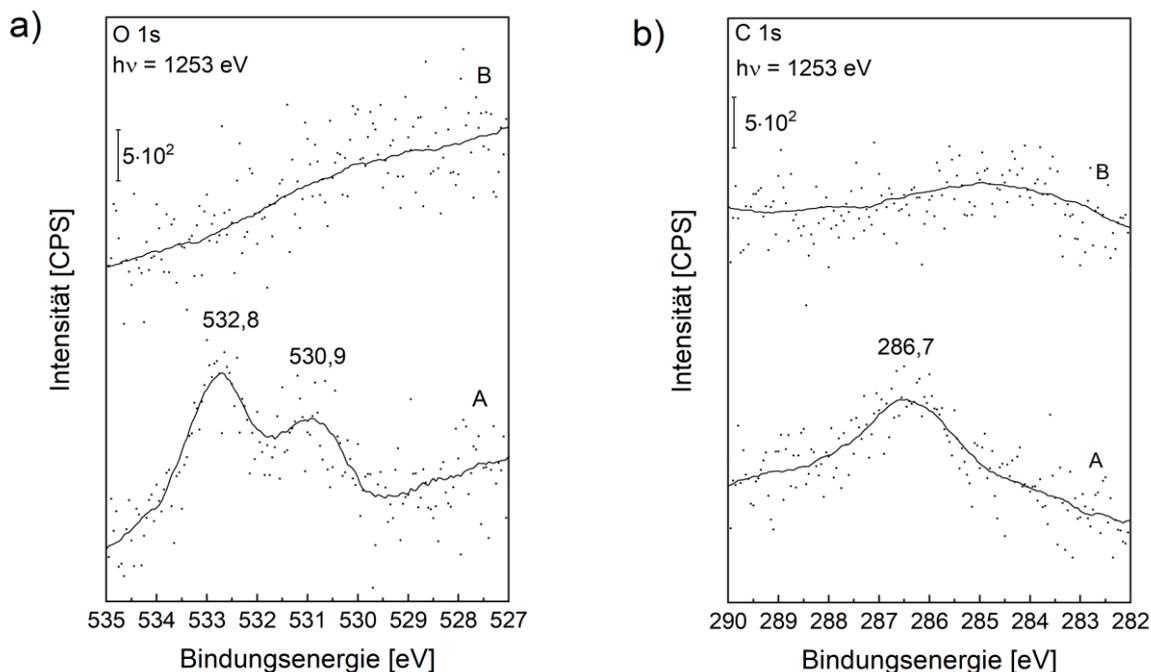


Abbildung 44: a) O 1s und b) C 1s XPS-Daten an Pt₃Ti(111) nach A) Dosierung von 1 L CO bei 150 K und nach B) Flash Desorption von CO bei 500 K. Punkte stehen für Experimentaldaten. Durchgezogene Linien repräsentieren Ergebnisse der Savitzky-Golay Glättung.

Die XPS-Daten von Bardi et al.²⁴⁵ zeigten nach CO-Desorption von der reinen Pt₃Ti(111)-Oberfläche einen neuen Peak in der O 1s Region bei 529,9 eV. Damit würde die Anlagerung von Sauerstoff an Titan infolge einer CO-Spaltung demonstriert werden. Für eine Pt₃Ti-terminierte Oberfläche ist die Aktivierungsbarriere zur CO-Dissoziation im Gegensatz zu einer ausschließlich Pt-strukturierten Oberfläche erniedrigt, da CO-Moleküle an Pt₃Ti-terminierten Oberflächen in side-on-Konfiguration mit endständigem O an Ti-Plätze binden.²⁹⁶ Die XPS-Messergebnisse von Bardi et al.²⁴⁵ konnte in der vorliegenden Arbeit nicht reproduziert werden, da nach Heizen der CO-gesättigten Pt₃Ti(111)-Probe auf 500 K kein Signal in der O 1s Region mehr gesehen wird (siehe **Abbildung 44** a). In Einklang zu den IRRAS-Daten können CO-Moleküle auf der reinen Pt₃Ti(111)-Oberfläche nicht in side-on-Konfiguration mit endständigem O an Ti-Plätze binden, da die Oberfläche 2Pt-Pt₃Ti-terminiert ist.

Hingegen wurden CO-Spaltungsvorgänge und Rekombinationsprozesse, die durch reduzierte TiO_x-Filme unter Sauerstofftransfer gefördert werden, auf Platin- und Palladiumoberflächen eindeutig nachgewiesen.^{231, 243}

Wie bereits beschrieben, verursachen TiO_x-Dünnschichtüberzüge an Pt-Substraten eine Abschottung von aktiven Oberflächenzentren, wodurch eine Verminderung der Adsorptionsfähigkeit von CO hervorgerufen wird.^{233, 234} CO-Adsorption kann nur dann beobachtet werden, sofern freie Pt-Adsorptionsplätze zur Verfügung stehen und noch nicht vollständig blockiert sind durch eine oberflächenbedeckende Titanoxidschicht, also bei Submonolagenbedeckung von TiO_x auf Pt₃Ti(111). Dies zeigt ein CO-Titrationsexperiment, das ausgehend von einer reinen Pt₃Ti(111)-Oberfläche über IR-Spektroskopie als Funktion der Sauerstoffdosis gemessen wurde (**Abbildung 45**).

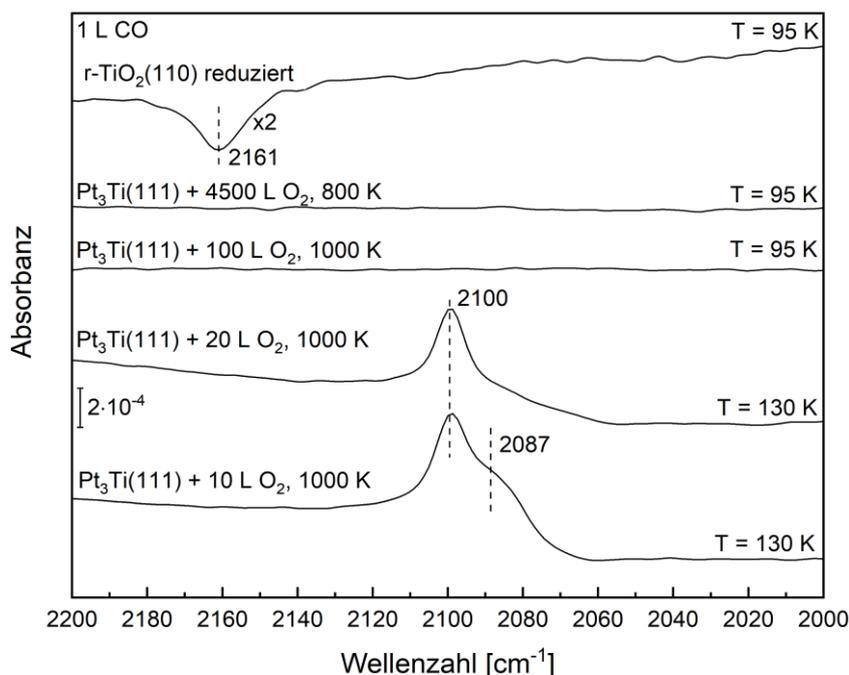


Abbildung 45: Aufgenommene IRRA-Spektren zur CO-Adsorption auf oxidierten Pt₃Ti(111)-Oberflächen als Funktion der Sauerstoffdosis und Oxidationstemperatur. Alle präparierten Substratoberflächen wurden entweder bei 130 K oder 95 K einer sättigenden Dosis von 1 L CO ausgesetzt, je nachdem ob ein teilweise geschlossener oder ein vollständig geschlossener TiO_x-Film vorlag. Zum Vergleich ist ein IR-Spektrum einer CO-gesättigten reduzierten r-TiO₂(110)-Oberfläche gezeigt, wobei die Absorbanz mit einem Faktor von zwei multipliziert wurde.

In Anlehnung an letztere Ausführungen konnte auf einem geschlossenen TiO_x-Film, welcher durch Oxidation von Pt₃Ti(111) unter Dosierung von 100 L O₂ bei 1000 K hergestellt wurde, keine CO-Adsorption bei 95 K festgestellt werden (siehe **Abbildung**

45). Auch auf einem rect-TiO₂-Film (siehe Kapitel 3.7), der durch Oxidation von Pt₃Ti(111) unter Dosierung von 4500 L O₂ bei 800 K hergestellt wurde, konnte nach Abkühlung der Probe auf 95 K keine CO-Bande im IR-Spektrum isoliert werden (siehe **Abbildung 45**). Damit kann bestätigt werden, dass flächendeckende TiO_x-Filme die Chemisorption von CO unterdrücken und in einer Sauerstoffterminierung abgeschlossen werden. Somit ist die rect-TiO₂-Phase strukturell eher nicht verwandt mit den gängigen Modifikationen von Titandioxid, da ansonsten eine CO-Bande im Bereich von 2161 cm⁻¹ gesehen werden würde, da diese auf einem reduzierten r-TiO₂(110)-Kristall beobachtet wird. (siehe **Abbildung 45**).

Wie bereits oben diskutiert wird nach Exposition von 1 L CO bei 130 K an einer niedrig oxidierten Pt₃Ti(111)-Oberfläche, die durch Oxidation von Pt₃Ti(111) unter Dosierung von 20 L O₂ bei 1000 K hergestellt wurde, eine CO-Valenzschwingungsbande bei 2100 cm⁻¹ gesehen (siehe **Abbildung 45**). Diese Bande zeigt linear gebundene CO-Moleküle auf Pt-Atomen benachbart zu TiO_x-Strukturen an (Pt/TiO_x). Im Vergleich findet sich im IR-Spektrum der CO-Adsorption einer niedrig oxidierten Pt₃Ti(111)-Oberfläche, die nach Präparation von Pt₃Ti(111) unter Dosierung von 10 L O₂ bei 1000 K erhalten wurde, eine deutlich ausgeprägte Schulter bei 2087 cm⁻¹ an der bereits zugeordneten Bande bei 2100 cm⁻¹ (siehe **Abbildung 45**). Damit ist klar zu erkennen, dass mit ansteigendem Oxidationsgrad die Peak-Komponente bei 2087 cm⁻¹ zunehmend verschwindet, was auf einen kompetitiven Segregationseffekt zurückzuführen ist, wie weiter unten erklärt wird (vgl. **Abbildung 45**). Die Zuordnung der Bande bei 2087 cm⁻¹ wird im Folgenden begründet.

CO-Banden bei ~2080 cm⁻¹ sind für top-Adsorptionsmoden an Pt-Atomen in der Nähe von chemisorbiertem Sauerstoff charakteristisch, während man für Pt(II)-Oxid eine Bande bei 2120 cm⁻¹ erwarten würde.^{259, 297-299} Die hier beobachtete Komponente bei 2087 cm⁻¹ wird demnach linearen CO-Spezies auf Platinatomen nahe chemisorbiertem Sauerstoff (Pt(O)) zugeordnet. Diese Sauerstoffspezies zeigt eine hohe thermische Stabilität (>1000 K) auf Pt₃Ti(111). Für derartig unreaktive und thermisch stabile Sauerstoffspezies sind laut Literaturstudien an Pt(111) entweder ein Oberflächenoxid oder ein Suboberflächensauerstoff anzunehmen.^{300, 301} Die komplementär zum CO-Titrationsexperiment erhaltenen XP-Spektren an den CO-unbedeckten und oxidierten Pt₃Ti-Oberflächen geben keinen eindeutigen Hinweis auf die Bildung von platinbezogenen „Oxid“-Spezies (siehe Kapitel 5.2.1). Nach Oxidation von Pt₃Ti(111) bei 1000 K liegen daher chemisorbierte Sauerstoff-Einheiten in einer gelösten Form

unter der Pt-Oberfläche als Suboberflächensauerstoff vor. Die Hypothese wird von der Literatur gestützt, da berichtet wurde, dass Suboberflächensauerstoff durch O₂-Begasung von Pt(111) bei höherer Temperatur als 700 K entsteht und thermisch resistenter ist als Oberflächensauerstoffs.²⁵⁸ Als Zusatzinformation ist zu sagen, dass der Suboberflächensauerstoff chemisch sehr inaktiv ist und bei CO-Oxidationsreaktionen auf Pt(111) entweder gar nicht oder nur geringfügig verbraucht wird.^{258, 300, 302}

Die Koexistenz beider Features bei 2100 cm⁻¹ und 2087 cm⁻¹ zeigt, dass bei der anfänglichen Oxidation (10 L O₂, 1000 K) von Pt₃Ti(111) ausschließlich Titanatome oxidiert werden und zusätzlich sich Sauerstoffatome unter der ersten Platinoberflächenlage an fcc hollow Plätzen (siehe Kapitel 5.2.1) in Form von Suboberflächensauerstoff festsetzen (**Abbildung 46**).

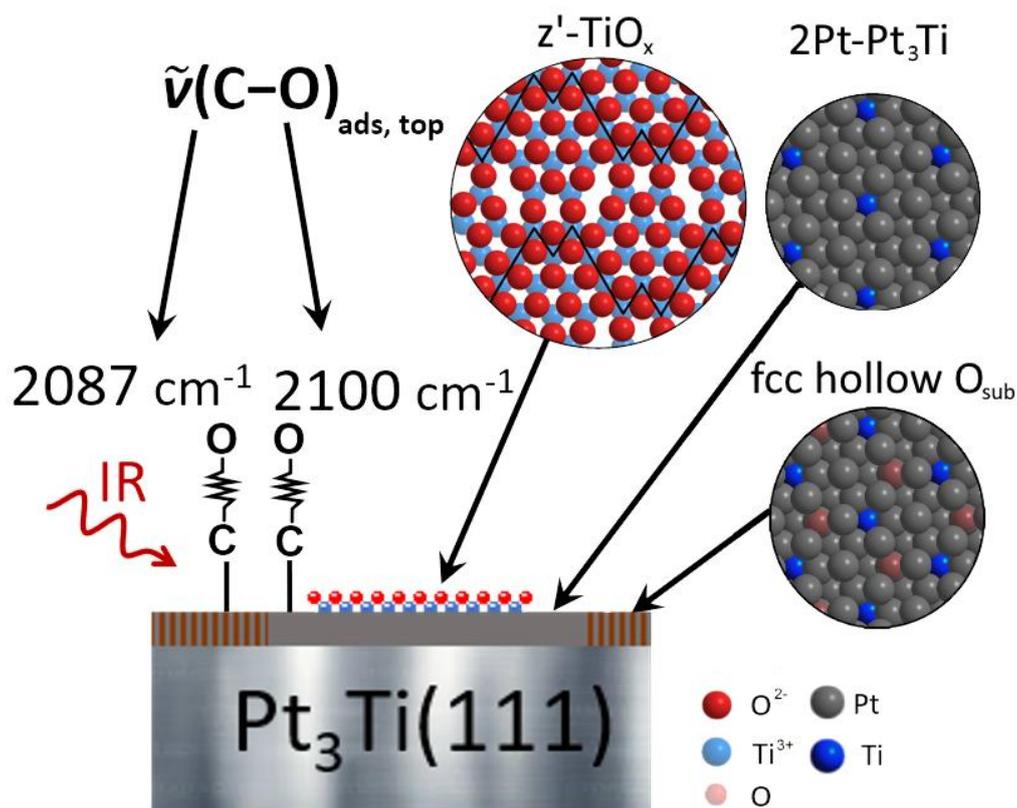


Abbildung 46: Schematische Darstellung des anfänglichen Zustands der Hochtemperaturoxidation von Pt₃Ti(111). Das Modell kann aus den IR-Experimenten zur CO-Adsorption an niedrig oxidiertem Pt₃Ti(111) abgeleitet werden. Der Strukturentwurf für z'-TiO_x basiert auf einer Vorlage von Ref.¹⁶³.

Die Migration dieser Suboberflächensauerstoffatome in das tiefere Volumen des Kristalls wird bei steigender TiO_x-Bedeckung beobachtet, da die korrespondierende CO-Bande bei 2087 cm⁻¹ nach Pt₃Ti(111)-Präparation bei höherer Sauerstoffdosierung zunehmend verschwindet, während dieser Konzentrationsabfall im XPS an der konjugierten O 1s Linie bei 531,6 eV nicht beobachtet wird. Diese Divergenz beruht auf den unterschiedlichen Oberflächensensitivitäten der XPS- und IRRAS-Methode, da bei XPS sowohl die äußerste Oberflächenlage als auch tieferliegende Schichten gemessen werden, während komplementär bei IRRAS nur die Wechselwirkungen zwischen Molekülen und Oberfläche an der Grenzfläche erfasst werden. Daher ist eine von der Ausbreitung des TiO_x-Dünnschichtfilms abhängige Sauerstoffdiffusion innerhalb von Platingruppierungen anzunehmen. Es bleibt zu klären, ob Titangitterfehlstellen in Pt₃Ti, die durch Segregation im Kristallgefüge entstehen könnten, für das Diffusionsverhalten von Sauerstoff verantwortlich sind.

Die temperaturabhängigen IR-Daten für CO auf niedrig oxidiertem Pt₃Ti(111) geben einen Einblick in die Redoxeigenschaften reduzierter TiO_x-Filme (**Abbildung 47** a-b).

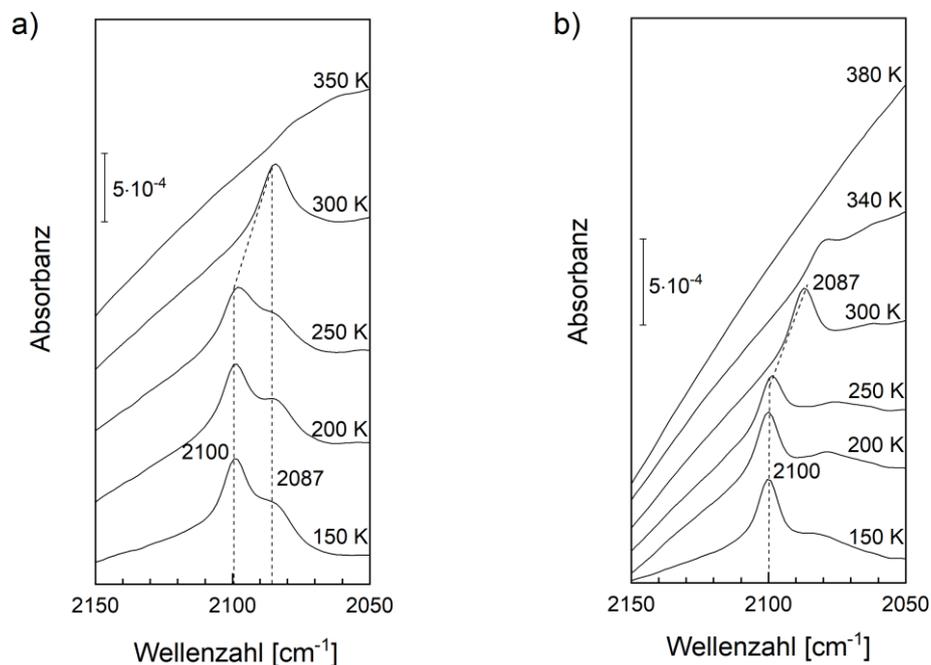


Abbildung 47: Temperaturabhängige IRRAS-Daten für Pt₃TiO_x/CO-Systeme. Die Proben wurden durch Oxidation von Pt₃Ti(111) bei 1000 K a) in 10 L O₂ und b) in 20 L O₂ hergestellt, dann jeweils einer Dosis von 1 L CO bei 150 K ausgesetzt und daraufhin auf angezeigte Temperaturen hochgeheizt. Die Aufnahme der Spektren erfolgte in-situ.

Besonders auffällig ist die abrupte CO-Wellenzahländerung im Zuge des Hochheizens. Die Schwingungsbande bei 2100 cm⁻¹ wechselt im Temperaturbereich zwischen 250 K – 300 K ohne größere Intensitätsverluste auf 2087 cm⁻¹ (siehe **Abbildung 47**). Eine Erklärung wäre, dass der TiO_x-Film zunächst durch CO unter CO₂-Bildung partiell reduziert wird (Mars-van-Krevelen-Mechanismus). Danach würde man einen Sauerstofftransfer von Titan auf Platin vermuten, sodass Oberflächensauerstoff durch Reaktion mit CO unter weiterer CO₂-Bildung abgebaut wird. Dies würde zu einer inversen Segregation führen, so dass Sauerstoff aus dem Volumen zurück in den Suboberflächenbereich diffundiert, was durch die Bande bei 2087 cm⁻¹ angezeigt wird. Gleichzeitig würden freie Titanatome von der Oberfläche wieder zurück in das Volumen wandern und intermetallisches Pt₃Ti bilden (Volumen-Oberflächen-Hopping). Solche Vorgänge sind kompliziert, würden allerdings den scharfen TPD-Nebenpeak bei ca. 280 K für C¹⁸O₂ in den Daten von Paul et al.²⁴³ erklären, da hier selektiv eine Restgasanalyse an Pt₃Ti¹⁸O_x/CO durchgeführt wurde.

5.3 Zusammenfassung

Segregationsphänomene an Pt₃Ti(111)-Einkristalloberflächen wurden systematisch als Funktion der zugeführten Sauerstoffdosis bei 1000 K untersucht. Die Charakterisierung von präparierten Oberflächen erfolgte über XPS unter streifendem Einfall sowie sukzessiv über IRRAS anhand einer CO-Adsorptionsmessung bei einer Temperatur kleiner 150 K. Die komplementäre Anwendung beider Messtechniken mit unterschiedlichen Oberflächenempfindlichkeiten liefert ein tiefes Verständnis zu elektronischen Konvertierungen und Diffusionsprozessen, die auf Pt₃Ti(111)-Oberflächen unter oxidierenden Bedingungen stattfinden.

Wie bereits bekannt, konnte auch in dieser Studie nachgewiesen werden, dass die Sauerstoffbehandlung von Pt₃Ti(111) bei erhöhter Substrattemperatur zur Bildung von ultradünnen Titanoxidfilmen führt. Die oxydische Dünnschicht überzieht die Oberfläche von Pt₃Ti(111) und verursacht dadurch eine Blockade von CO-bindungsaktiven Pt-Zentren. Es konnte festgestellt werden, dass ein TiO_x-Film in der Wachstumsphase lediglich Ti³⁺-Kationen beinhaltet. Die Schließung des Films ist durch die zusätzliche Entstehung von Ti⁴⁺-Ionen angezeigt und findet nach einer Dosierung größer 100 L O₂ auf Pt₃Ti(111) statt. Der Phasenübergang von z'-TiO_x nach w'-TiO_x tritt im Bereich 200-500 L O₂ ein, wobei der Film nach Dosierung von 500 L O₂ einen vorläufigen Sättigungszustand erreicht. Die Ti 2p Bindungsenergien für einzelne Ti-

Oxidationszahlen am TiO_x-Dünnschichtfilm sind deutlich verschoben gegenüber den üblicherweise an stöchiometrischen Titanoxiden zu messenden Bindungsenergien. Die kombinierten Ergebnisse legen nahe, dass die elektronische und strukturelle Umgestaltung der TiO_x-Filme relativ zu stöchiometrischen Titanoxiden auf spezifisch auftretende Spannungseffekte an der Metalloxid/Metall-Grenzfläche zurückzuführen ist. Darüber hinaus konnte über IRRAS verifiziert werden, dass sich TiO_x-Filmoberflächen chemisch inert verhalten und in einer Sauerstoffterminierung vorliegen, da CO-Adsorptionsversuche bei 95 K negativ ausfielen.

Die reine Oberfläche von Pt₃Ti(111) besteht quasi aus reinem Platin, was im IR-Spektrum durch CO-Banden bei 2100 cm⁻¹ und 1870 cm⁻¹ für lineare und verbrückende CO-Spezies bei einer gesättigten CO-Bedeckung von 0,5 ML angezeigt wird. Ergänzende XPS-Messungen zur CO-Adsorption auf Pt₃Ti(111) bestätigen diese Konfigurationen in hoher Übereinstimmung mit Pt(111). Interessanterweise wird an der niedrig oxidierten Pt₃Ti(111)-Oberfläche (10-20 L O₂) die gleiche Bande bei 2100 cm⁻¹ für lineare CO-Spezies gesehen, jedoch zeigt diese eine gewisse Asymmetrie an der niederfrequenten Flanke. Die kombinierten IR- und XPS-Ergebnisse lassen darauf schließen, dass diese Asymmetrie nicht durch einen Christiansen-Effekt, sondern durch einen zweiten CO-Peak bei 2087 cm⁻¹ verursacht wird.

Die CO-Bande bei 2100 cm⁻¹ ist an niedrig oxidiertem Pt₃Ti(111) bis mindestens 250 K gleichbleibend und gehört zu Pt-CO-Komplexen, die sich in Nachbarschaft zu TiO_x-Gruppen befinden. Die lineare CO-Bande bei 2087 cm⁻¹ markiert hingegen Platineinheiten nahe eines Suboberflächensauerstoffs, welcher sich unter der ersten Platinlage an fcc hollow Plätzen bei einer örtlichen Bedeckung von 0,25 ML befindet. Mit ansteigendem Oxidationsgrad migriert der Suboberflächensauerstoff tiefer in das Kristallvolumen, während Titanatome parallel dazu aus dem Kristallvolumen an die Oberflächen diffundieren und zunehmend eine Ausbreitung des TiO_x-Films bewirken, was einen kompetitiven Segregationseffekt darstellt. Ein diesbezüglich inverser Prozess setzt auf den CO-bedeckten Oberflächen niedrig oxidierten Pt₃Ti(111)-Zustände zwischen 250-300 K ein. Dosisabhängige IR-Messungen der CO-Adsorption an reinen und niedrig oxidierten Pt₃Ti(111)-Oberflächen zeigen, dass eine inselartige Bildung von CO-Clustern bei kleiner CO-Bedeckung durch einen partiell aufgewachsenen TiO_x-Film gehemmt wird.

6 Zusammenfassung

Aufgrund von mangelnden IR-spektroskopischen Modellstudien sind die Wechselwirkungen zwischen Molekülen und Oberflächen an den katalytisch relevanten Grenzflächensystemen von D₂O auf α -Fe₂O₃(0001) sowie CO auf reinem und oxidiertem Pt₃Ti(111) nur hinreichend erforscht. Daher bestand das Ziel dieser Arbeit darin, mithilfe von IR-Spektroskopie und anderen fortschrittlichen Oberflächenanalysetechniken wie XPS und SPRES neues und vertiefendes Wissen über diese wichtigen Grenzflächensysteme zu erlangen. Unter Verwendung der vorstehenden Messmethoden wurden entsprechende Adsorptionsmessungen im UHV an strukturell wohldefinierten Einkristalloberflächen durchgeführt. Die hier vorgestellten Untersuchungsergebnisse vermitteln detaillierte Einblicke zu oberflächenadsorbierten D₂O- bzw. CO-Spezies auf α -Fe₂O₃(0001) sowie auf reinem und oxidiertem Pt₃Ti(111).

Die wichtigsten Ergebnisse können wie folgt zusammengefasst werden:

D₂O-Adsorption auf α -Fe₂O₃(0001)

Nach der Gasphasenexposition von Wasser (D₂¹⁶O, D₂¹⁸O) gegenüber einer Fe-terminierten α -Fe₂O₃(0001)-Oberfläche konnten Wasseradsorbate einer Monolagenschicht bei einer Proben-Mindesttemperatur von 250 K beobachtet werden. Es konnte bestätigt werden, dass die Wasseradsorption auf α -Fe₂O₃(0001) überwiegend heterolytisch dissoziativ verläuft. Die konjugierten Hydroxylspezies koordinieren in on-top Konfiguration an Fe³⁺-Kationen der Oberfläche (O_wD), wohingegen konjugierte Protonen auf benachbarte O²⁻-Gitterionen transferiert werden (O_sD). Auffallend ist, dass beide Hydroxylgruppen isoliert auftreten und sich nicht gegenseitig durch Wasserstoffbrückenbindungen stabilisieren. In geringerem Maße konnten auch intakte Wassermoleküle identifiziert werden, welche an Fe³⁺-Kationen der Oberfläche koordinieren und über relativ starke Wasserstoffbrückenbindungen mit Substratsauerstoffionen wechselwirken. Besonders hervorzuheben ist, dass die analytische Auswertung der Messdaten in enger Zusammenarbeit mit Quantenchemikern erfolgte, sodass die Ergebnisse aus Theorie und Experiment in Einklang zueinanderstehen.

CO-Adsorption auf reinem und oxidiertem Pt₃Ti(111)

Nach CO-Sättigungsadsorption auf einer 2Pt-Pt₃Ti-terminierten Pt₃Ti(111)-Oberfläche konnten bei einer Substrattemperatur von 115 K lineare und verbrückende CO-Spezies auf Platin gemessen werden wie zuvor auf Pt(111) beobachtet wurde. Wie bereits berichtet, führte die Behandlung eines auf 1000 K erhitzten Pt₃Ti(111)-Substrats mit 10-20 L O₂ zur Bildung niedrig oxidierten Pt₃Ti(111)-Zustände, bei denen die Platinoberfläche partiell mit einem sehr dünnen TiO_x-Film beschichtet ist. Bei gesättigter CO-Bedeckung werden diese Zustände hauptsächlich durch eine Intensitätsverkleinerung der gleichen wie an Pt₃Ti(111) beobachteten IR-Banden angezeigt. Die Intensitätsverkleinerung der CO-Banden rührt daher, dass CO-bindungsaktive Pt-Zentren durch den aufliegenden TiO_x-Dünnschichtfilm physisch blockiert werden. Interessanterweise beobachtet man für niedrig oxidierte Pt₃Ti(111)-Oberflächen gleichzeitig aber auch eine asymmetrische Verformung der linearen CO-Bande an der niederfrequenten Flanke, wobei sich dahinter ein rotverschobener CO-Schwingungsmodus verbirgt, der durch einen örtlichen Ligandeneffekt von einem im Platingitter inkorporierten Suboberflächensauerstoff verursacht wird. Die Ausprägtheit dieser Bandenschulter hängt stark vom Ausbreitungsgrad des TiO_x-Films ab und stellt ein Indiz für entgegengesetzt gerichtete Diffusionspfade für Titan- und Suboberflächensauerstoffatome dar. Die Chemisorption von CO an einem geschlossenen TiO_x-Film ist nicht möglich, was bestätigt, dass die elektronischen und strukturellen Eigenschaften der dünnen TiO_x-Filme sich stark von denen der stöchiometrischen Titanoxide unterscheiden. Die CO-Schwingungskopplung wird bei kleiner CO-Bedeckung auf einer niedrig oxidierten Pt₃Ti(111)-Oberfläche gestört, sodass unter derartigen Umständen die Bildung von Molekülnestern gehemmt wird.

7 Literaturverzeichnis

1. Ertl, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, (19), 3524-3535.
2. Freund, H.-J.; Kühlenbeck, H.; Libuda, J.; Rupprechter, G.; Bäumer, M.; Hamann, H. *Top. Catal.* **2001**, 15, (2), 201-209.
3. Grunwaldt, J.-D.; Wagner, J. B.; Dunin-Borkowski, R. E. *ChemCatChem* **2013**, 5, (1), 62-80.
4. Yang, C.; Yu, X.; Heißler, S.; Nefedov, A.; Colussi, S.; Llorca, J.; Trovarelli, A.; Wang, Y.; Wöll, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, (1), 375-379.
5. Xu, M.; Noei, H.; Fink, K.; Muhler, M.; Wang, Y.; Wöll, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, (19), 4731-4734.
6. Diebold, U. *Surf. Sci. Rep.* **2003**, 48, (5), 53-229.
7. Wöll, C. *Prog. Surf. Sci.* **2007**, 82, (2), 55-120.
8. Parkinson, G. S. *Surf. Sci. Rep.* **2016**, 71, (1), 272-365.
9. Freund, H.-J.; Kühlenbeck, H.; Staemmler, V. *Rep. Prog. Phys.* **1996**, 59, (3), 283-347.
10. Sauer, J.; Freund, H.-J. *Cat. Lett.* **2015**, 145, (1), 109-125.
11. Shi, X. Y.; Zhang, W.; Zhang, C.; Zheng, W. T.; Chen, H.; Qi, J. G. *J. Microsc.* **2016**, 262, (3), 203-215.
12. Freund, H.-J. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, (29), 8985-8996.
13. Freund, H. J.; Bäumer, M.; Kühlenbeck, H., Catalysis and surface science: What do we learn from studies of oxide-supported cluster model systems? In *Advances in Catalysis*, Academic Press: 2000; Vol. 45, pp 333-384.
14. Henrich, V. E.; Cox, P. A., *The surface science of metal oxides*. Cambridge University Press: Cambridge ; New York, 1994; p xiv, 464 p.
15. Wang, Y.; Wöll, C. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, 46, (7), 1875-1932.
16. Yang, C.; Wöll, C. *Adv. Phys.: X* **2017**, 2, (2), 373-408.
17. Wang, Y.; Wöll, C. *Surf. Sci.* **2009**, 603, (10), 1589-1599.
18. Brunner, H.; Mayer, U.; Hoffmann, H. *Appl. Spectrosc.* **1997**, 51, (2), 209-217.
19. Larkin, P., *Infrared and Raman spectroscopy: principles and spectral interpretation*. Elsevier: 2017.
20. Günzler, H.; Gremlich, H., *IR-Spektroskopie*. Wiley-VCH, Weinheim: 2003.
21. Atkins, P. W.; de Paula, J., *Physikalische Chemie*, 4. vollständig überarbeitete Auflage. Wiley-VCH, Weinheim: 2006.
22. Irikura, K. K. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2007**, 36, (2), 389-397.
23. Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B., *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. Georg Thieme Verlag: 2005.
24. Schmidt, J. R.; Corcelli, S. A.; Skinner, J. L. *J. Chem. Phys.* **2005**, 123, (4), 044513.
25. Loparo, J. J.; Roberts, S. T.; Nicodemus, R. A.; Tokmakoff, A. *Chem. Phys.* **2007**, 341, (1), 218-229.
26. Person, W. B.; Newton, J. H. *J. Chem. Phys.* **1974**, 61, (3), 1040-1049.
27. Morcillo, J.; Biarge, J. F.; Heredia, J. M. V.; Medina, A. *J. Mol. Struct.* **1969**, 3, (1), 77-87.
28. Zobov, N. F.; Polyansky, O. L.; Le Sueur, C. R.; Tennyson, J. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 260, (3), 381-387.
29. Griffiths, P. R.; De Haseth, J. A., *Fourier transform infrared spectrometry*. John Wiley & Sons: 2007; Vol. 171.
30. Chabal, Y. J. *Surf. Sci. Rep.* **1988**, 8, (5), 211-357.
31. Fano, U. *Phys. Rev.* **1961**, 124, (6), 1866-1878.
32. Msl'shukov, A. G. *Solid State Commun.* **1991**, 79, (1), 81-83.

33. Wu, C.-X.; Lin, H.; Chen, Y.-J.; Li, W.-X.; Sun, S.-G. *J. Chem. Phys.* **2004**, 121, (3), 1553-1556.
34. Allara, D. L.; Baca, A.; Pryde, C. A. *Macromolecules* **1978**, 11, (6), 1215-1220.
35. Yamamoto, K.; Ishida, H. *Vib. Spectrosc.* **1997**, 15, (1), 27-36.
36. Greenler, R. G. *J. Chem. Phys.* **1966**, 44, (1), 310-315.
37. Greenler, R. G.; Snider, D. R.; Witt, D.; Sorbello, R. S. *Surf. Sci.* **1982**, 118, (3), 415-428.
38. Kattner, J.; Hoffmann, H., External reflection spectroscopy of thin films on dielectric substrates. In *Handbook of vibrational spectroscopy*, Wiley: 2006.
39. Wolff, L. B. *IEEE Trans. Pattern Anal. Mach. Intell.* **1990**, 12, (11), 1059-1071.
40. Yu, X.; Zhang, Z.; Yang, C.; Bebensee, F.; Heissler, S.; Nefedov, A.; Tang, M.; Ge, Q.; Chen, L.; Kay, B. D.; Dohnálek, Z.; Wang, Y.; Wöll, C. *J. Phys. Chem. C* **2016**, 120, (23), 12626-12636.
41. Buchholz, M.; Weidler, P. G.; Bebensee, F.; Nefedov, A.; Wöll, C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16, (4), 1672-1678.
42. Buchholz, M.; Xu, M.; Noei, H.; Weidler, P.; Nefedov, A.; Fink, K.; Wang, Y.; Wöll, C. *Surf. Sci.* **2016**, 643, 117-123.
43. Hansen, W. N. *Symp. Faraday Soc.* **1970**, 4, (0), 27-35.
44. Mielczarski, J. A.; Yoon, R. H. *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, (5), 2034-2038.
45. Baratta, G. A.; Palumbo, M. E. *J. Opt. Soc. Am. A* **1998**, 15, (12), 3076-3085.
46. Query, M. R. *Contractor Report CRDC-CR-85034* **1985**, 1-413.
47. Lucey, P. G.; Trang, D.; Johnson, J. R.; Glotch, T. D. *Icarus* **2018**, 300, 167-173.
48. Buchholz, M.; Yu, X.; Yang, C.; Heißler, S.; Nefedov, A.; Wang, Y.; Wöll, C. *Surf. Sci.* **2016**, 652, 247-252.
49. Setvin, M.; Buchholz, M.; Hou, W.; Zhang, C.; Stöger, B.; Hulva, J.; Simschitz, T.; Shi, X.; Pavelec, J.; Parkinson, G. S.; Xu, M.; Wang, Y.; Schmid, M.; Wöll, C.; Selloni, A.; Diebold, U. *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119, (36), 21044-21052.
50. Ferstl, P.; Mehl, S.; Arman, M. A.; Schuler, M.; Toghan, A.; Laszlo, B.; Lykhach, Y.; Brummel, O.; Lundgren, E.; Knudsen, J.; Hammer, L.; Schneider, M. A.; Libuda, J. *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119, (29), 16688-16699.
51. Li, X.; Paier, J.; Sauer, J.; Mirabella, F.; Zaki, E.; Ivars-Barceló, F.; Shaikhutdinov, S.; Freund, H. J. *J. Phys. Chem. B* **2018**, 122, (2), 527-533.
52. Lemire, C.; Meyer, R.; Henrich, V. E.; Shaikhutdinov, S.; Freund, H. J. *Surf. Sci.* **2004**, 572, (1), 103-114.
53. Hollins, P.; Pritchard, J. *Chem. Phys. Lett.* **1980**, 75, (2), 378-382.
54. Mahan, G. D.; Lucas, A. A. *J. Chem. Phys.* **1978**, 68, (4), 1344-1348.
55. Zecchina, A.; Scarano, D.; Reller, A. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1988**, 84, (7), 2327-2333.
56. Scheffler, M. *Surf. Sci.* **1979**, 81, (2), 562-570.
57. Blake, R. L.; Hessevick, R. E.; Zoltai, T.; Finger, L. W. *Am. Mineral.* **1966**, 51, 123-129.
58. Wang, Y.; Glenz, A.; Muhler, M.; Wöll, C. *Rev. Sci. Instrum.* **2009**, 80, (11), 113108.
59. Tanuma, S.; Powell, C. J.; Penn, D. R. *Surf. Interface Anal.* **2005**, 37, (1), 1-14.
60. Joseph, Y.; Wühn, M.; Niklewski, A.; Ranke, W.; Weiss, W.; Wöll, C.; Schlögl, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, 2, (22), 5314-5319.
61. Zhang, W.; Nefedov, A.; Naboka, M.; Cao, L.; Wöll, C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, 14, (29), 10125-10131.

62. Nefedov, A.; Wöll, C., Advanced Applications of NEXAFS Spectroscopy for Functionalized Surfaces. In *Surface Science Techniques*, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2013; pp 277-303.
63. Herzberg, G. *J. Mol. Spectrosc.* **1970**, 33, (1), 147-168.
64. Zheng, W.; Gallagher, A. *Surf. Sci.* **2006**, 600, (10), 2207-2213.
65. Panayotov, D. A.; Yates, J. T. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, (7), 2959-2964.
66. Lide, D. R., *CRC handbook of chemistry and physics*. CRC Boca Raton: FL, 2012.
67. Friedrich, W., *Tabellenbuch Elektrotechnik, Elektronik*. Bildungsverlag EINS: 1998.
68. Grønvold, F.; Samuelsen, E. J. *J. Phys. Chem. Solids* **1975**, 36, (4), 249-256.
69. Noguera, C. *J. Phys. Condens. Matter* **2000**, 12, (31), R367.
70. Kühlenbeck, H.; Shaikhutdinov, S.; Freund, H.-J. *Chem. Rev.* **2013**, 113, (6), 3986-4034.
71. Ketteler, G.; Weiss, W.; Ranke, W.; Schlögl, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, 3, (6), 1114-1122.
72. Weiss, W.; Ranke, W. *Prog. Surf. Sci.* **2002**, 70, (1), 1-151.
73. Lemire, C.; Bertarione, S.; Zecchina, A.; Scarano, D.; Chaka, A.; Shaikhutdinov, S.; Freund, H.-J. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, 94, (16), 166101.
74. Shaikhutdinov, S. K.; Weiss, W. *Surf. Sci.* **1999**, 432, (3), 627-634.
75. Yamamoto, S.; Kendelewicz, T.; Newberg, J. T.; Ketteler, G.; Starr, D. E.; Mysak, E. R.; Andersson, K. J.; Ogasawara, H.; Bluhm, H.; Salmeron, M.; Brown, G. E.; Nilsson, A. *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, (5), 2256-2266.
76. Thevuthasan, S.; Kim, Y.; Yi, S.; Chambers, S.; Morais, J.; Denecke, R.; Fadley, C.; Liu, P.; Kendelewicz, T.; Brown Jr, G. *Surf. Sci.* **1999**, 425, (2-3), 276-286.
77. Condon, N. G.; Murray, P. W.; Leibsle, F. M.; Thornton, G.; Lennie, A. R.; Vaughan, D. J. *Surf. Sci.* **1994**, 310, (1), 609-613.
78. Condon, N. G.; Leibsle, F. M.; Lennie, A. R.; Murray, P. W.; Parker, T. M.; Vaughan, D. J.; Thornton, G. *Surf. Sci.* **1998**, 397, (1), 278-287.
79. Camillone III, N.; Adib, K.; Fitts, J. P.; Rim, K. T.; Flynn, G. W.; Joyce, S. A.; Osgood, R. M. *Surf. Sci.* **2002**, 511, (1), 267-282.
80. Condon, N.; Leibsle, F.; Lennie, A.; Murray, P.; Vaughan, D.; Thornton, G. *Phys. Rev. Lett.* **1995**, 75, (10), 1961.
81. Kurtz, R. L.; Henrich, V. E. *Surf. Sci.* **1983**, 129, (2), 345-354.
82. Lad, R. J.; Henrich, V. E. *Surf. Sci.* **1988**, 193, (1), 81-93.
83. Trainor, T. P.; Chaka, A. M.; Eng, P. J.; Newville, M.; Waychunas, G. A.; Catalano, J. G.; Brown Jr, G. E. *Surf. Sci.* **2004**, 573, (2), 204-224.
84. Ovcharenko, R.; Voloshina, E.; Sauer, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, 18, (36), 25560-25568.
85. Lewandowski, M.; Groot, I. M. N.; Qin, Z.-H.; Ossowski, T.; Pabisiak, T.; Kiejna, A.; Pavlovska, A.; Shaikhutdinov, S.; Freund, H.-J.; Bauer, E. *Chem. Mat.* **2016**, 28, (20), 7433-7443.
86. Rohrbach, A.; Hafner, J.; Kresse, G. *Phys. Rev. B* **2004**, 70, (12), 125426.
87. Wang, X. G.; Weiss, W.; Shaikhutdinov, S. K.; Ritter, M.; Petersen, M.; Wagner, F.; Schlögl, R.; Scheffler, M. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, 81, (5), 1038-1041.
88. Barbier, A.; Stierle, A.; Kasper, N.; Guittet, M.-J.; Jupille, J. *Phys. Rev. B* **2007**, 75, (23), 233406.
89. Bergermayer, W.; Schweiger, H.; Wimmer, E. *Phys. Rev. B* **2004**, 69, (19), 195409.
90. Nguyen, M. T.; Seriani, N.; Gebauer, R. *ChemPhysChem* **2014**, 15, (14), 2930-2935.

91. Fleet, M. *Acta Cryst.* **1981**, 37, (4), 917-920.
92. Néel, M. L. *Ann. Phys.* **1948**, 12, 137-198.
93. Bengtson, A.; Morgan, D.; Becker, U. *Phys. Rev. B* **2013**, 87, (15), 155141.
94. Wright, J. P.; Atfield, J. P.; Radaelli, P. G. *Phys. Rev. B* **2002**, 66, (21), 214422.
95. Verwey, E. J. W. *Nature* **1939**, 144, (3642), 327-328.
96. Zhu, L.; Yao, K. L.; Liu, Z. L. *Phys. Rev. B* **2006**, 74, (3), 035409.
97. Ahdjoudj, J.; Martinsky, C.; Minot, C.; Van Hove, M. A.; Somorjai, G. A. *Surf. Sci.* **1999**, 443, (1), 133-153.
98. Noh, J.; Osman, O. I.; Aziz, S. G.; Winget, P.; Brédas, J.-L. *Chem. Mat.* **2015**, 27, (17), 5856-5867.
99. Grillo, M. E.; Finnis, M. W.; Ranke, W. *Phys. Rev. B* **2008**, 77, (7), 075407.
100. Sala, A.; Marchetto, H.; Qin, Z. H.; Shaikhutdinov, S.; Schmidt, T.; Freund, H. J. *Phys. Rev. B* **2012**, 86, (15), 155430.
101. Ritter, M.; Weiss, W. *Surf. Sci.* **1999**, 432, (1), 81-94.
102. Lennie, A. R.; Condon, N. G.; Leibsle, F. M.; Murray, P. W.; Thornton, G.; Vaughan, D. J. *Phys. Rev. B* **1996**, 53, (15), 10244-10253.
103. Shimizu, T. K.; Jung, J.; Kato, H. S.; Kim, Y.; Kawai, M. *Phys. Rev. B* **2010**, 81, (23), 235429.
104. Shaikhutdinov, S. K.; Ritter, M.; Wang, X. G.; Over, H.; Weiss, W. *Phys. Rev. B* **1999**, 60, (15), 11062-11069.
105. Condon, N. G.; Leibsle, F. M.; Parker, T.; Lennie, A. R.; Vaughan, D. J.; Thornton, G. *Phys. Rev. B* **1997**, 55, (23), 15885-15894.
106. Paul, M.; Sing, M.; Claessen, R.; Schrupp, D.; Brabers, V. A. M. *Phys. Rev. B* **2007**, 76, (7), 075412.
107. Parkinson, G. S.; Novotný, Z.; Jacobson, P.; Schmid, M.; Diebold, U. *Surf. Sci.* **2011**, 605, (15), L42-L45.
108. Tarrach, G.; Bürgler, D.; Schaub, T.; Wiesendanger, R.; Güntherodt, H. J. *Surf. Sci.* **1993**, 285, (1), 1-14.
109. Bartelt, N. C.; Nie, S.; Starodub, E.; Bernal-Villamil, I.; Gallego, S.; Vergara, L.; McCarty, K. F.; de la Figuera, J. *Phys. Rev. B* **2013**, 88, (23), 235436.
110. Wiesendanger, R.; Shvets, I. V.; Bürgler, D.; Tarrach, G.; Güntherodt, H. J.; Coey, J. M. D.; Gräser, S. *Science* **1992**, 255, (5044), 583.
111. Chambers, S. A.; Joyce, S. A. *Surf. Sci.* **1999**, 420, (2), 111-122.
112. Rustad, J.; Wasserman, E.; Felmy, A. *Surf. Sci.* **1999**, 432, (1-2), L583-L588.
113. Mariotto, G.; Murphy, S.; Shvets, I. V. *Phys. Rev. B* **2002**, 66, (24), 245426.
114. Stanka, B.; Hebenstreit, W.; Diebold, U.; Chambers, S. A. *Surf. Sci.* **2000**, 448, (1), 49-63.
115. Bliem, R.; McDermott, E.; Ferstl, P.; Setvin, M.; Gamba, O.; Pavelec, J.; Schneider, M. A.; Schmid, M.; Diebold, U.; Blaha, P.; Hammer, L.; Parkinson, G. S. *Science* **2014**, 346, (6214), 1215-1218.
116. Lübbe, M.; Moritz, W. *J. Phys. Condens. Matter* **2009**, 21, (13), 134010.
117. Huang, W.; Ranke, W.; Schlögl, R. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, (5), 2198-2204.
118. Nie, S.; Starodub, E.; Monti, M.; Siegel, D. A.; Vergara, L.; El Gabaly, F.; Bartelt, N. C.; de la Figuera, J.; McCarty, K. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, (27), 10091-10098.
119. Gottfried, J. M.; Schmidt, K. J.; Schroeder, S. L. M.; Christmann, K. *Surf. Sci.* **2003**, 536, (1), 206-224.
120. Moulder, J. F., Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. In *Physical electronics*, Perkin-Elmer: Eden Prairie 1995; pp 230-232.
121. de Groot, F. M. F.; Grioni, M.; Fuggle, J. C.; Ghijsen, J.; Sawatzky, G. A.; Petersen, H. *Phys. Rev. B* **1989**, 40, (8), 5715-5723.

122. Giovannini, S.; Boscherini, F.; Carboni, R.; Signorini, L.; Pasquini, L.; Mahne, N.; Giglia, A.; Pedio, M.; Nannarone, S.; Benfatto, M. *Phys. Scr.* **2005**, 2005, (T115), 424.
123. Chen, J. G. *Surf. Sci. Rep.* **1997**, 30, (1), 1-152.
124. Park, T.-J.; Sambasivan, S.; Fischer, D. A.; Yoon, W.-S.; Misewich, J. A.; Wong, S. S. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, (28), 10359-10369.
125. Wu, Z. Y.; Gota, S.; Jollet, F.; Pollak, M.; Gautier-Soyer, M.; Natoli, C. R. *Phys. Rev. B* **1997**, 55, (4), 2570-2577.
126. Paterson, J. H.; Krivanek, O. L. *Ultramicroscopy* **1990**, 32, (4), 319-325.
127. Krishnan, K. M. *Ultramicroscopy* **1990**, 32, (4), 309-311.
128. Waddington, W. G.; Rez, P.; Grant, I. P.; Humphreys, C. J. *Phys. Rev. B* **1986**, 34, (3), 1467-1473.
129. Miyawaki, J.; Suga, S.; Fujiwara, H.; Urasaki, M.; Ikeno, H.; Niwa, H.; Kiuchi, H.; Harada, Y. *Phys. Rev. B* **2017**, 96, (21), 214420.
130. Benziger, J. B.; Larson, L. R. *J. Catal.* **1982**, 77, (2), 550-553.
131. Seip, U.; Tsai, M. C.; Christmann, K.; Küppers, J.; Ertl, G. *Surf. Sci.* **1984**, 139, (1), 29-42.
132. St. Petkov, P.; Vayssilov, G. N.; Liu, J.; Shekhah, O.; Wang, Y.; Wöll, C.; Heine, T. *ChemPhysChem* **2012**, 13, (8), 2025-2029.
133. Yamashita, T.; Hayes, P. *Appl. Surf. Sci.* **2008**, 254, (8), 2441-2449.
134. Weiß, W. *Surf. Sci.* **1997**, 377-379, 943-947.
135. Paparazzo, E. *J. Electron Spectrosc.* **2006**, 154, (1), 38-40.
136. Grosvenor, A. P.; Kobe, B. A.; Biesinger, M. C.; McIntyre, N. S. *Surf. Interface Anal.* **2004**, 36, (12), 1564-1574.
137. Schedel-Niedrig, T.; Weiss, W.; Schlögl, R. *Phys. Rev. B* **1995**, 52, (24), 17449-17460.
138. Liu, S.; Wang, S.; Guo, J.; Guo, Q. *RSC Adv.* **2012**, 2, (26), 9938-9943.
139. Lad, R. J.; Henrich, V. E. *Phys. Rev. B* **1989**, 39, (18), 13478-13485.
140. Fujimori, A.; Saeki, M.; Kimizuka, N.; Taniguchi, M.; Suga, S. *Phys. Rev. B* **1986**, 34, (10), 7318-7328.
141. Schöttner, L.; Nefedov, A.; Yang, C.; Heissler, S.; Wang, Y.; Wöll, C. *Front. Chem.* **2019**, 7, (451).
142. Tang, Y.; Qin, H.; Wu, K.; Guo, Q.; Guo, J. *Surf. Sci.* **2013**, 609, 67-72.
143. Li, Y. L.; Yao, K. L.; Liu, Z. L.; Gao, G. Y. *Phys. Rev. B* **2005**, 72, (15), 155446.
144. Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, (22), 3533-3539.
145. Huang, D.-M.; Cao, D.-B.; Li, Y.-W.; Jiao, H. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, (28), 13920-13925.
146. Hulva, J.; Jakub, Z.; Novotny, Z.; Johansson, N.; Knudsen, J.; Schnadt, J.; Schmid, M.; Diebold, U.; Parkinson, G. S. *J. Phys. Chem. B* **2018**, 122, (2), 721-729.
147. Bardi, U.; Ross, P. N. *Surf. Sci.* **1984**, 146, (1), L555-L560.
148. Chen, W.; Severin, L.; Göthelid, M.; Hammar, M.; Cameron, S.; Paul, J. *Phys. Rev. B* **1994**, 50, (8), 5620-5627.
149. Brewer, L. *Science* **1968**, 161, (3837), 115-122.
150. Hume-Rothery, W. *Prog. Mater. Sci.* **1968**, 13, 229-265.
151. Wang, H.; Carter, E. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, (6), 2357-2362.
152. Nie, Y.; Li, L.; Wei, Z. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, (8), 2168-2201.
153. Yu, W.; Porosoff, M. D.; Chen, J. G. *Chem. Rev.* **2012**, 112, (11), 5780-5817.
154. Jiao, Y.; Zheng, Y.; Jaroniec, M.; Qiao, S. Z. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, (8), 2060-2086.
155. Duan, H.; Hao, Q.; Xu, C. *J. Power Sources* **2015**, 280, 483-490.

156. Stamenkovic, V.; Mun, B. S.; Mayrhofer, K. J. J.; Ross, P. N.; Markovic, N. M.; Rossmeisl, J.; Greeley, J.; Nørskov, J. K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, (18), 2897-2901.
157. Stamenkovic, V. R.; Mun, B. S.; Arenz, M.; Mayrhofer, K. J. J.; Lucas, C. A.; Wang, G.; Ross, P. N.; Markovic, N. M. *Nat. Mater.* **2007**, 6, 241.
158. Hwang, S. J.; Kim, S.-K.; Lee, J.-G.; Lee, S.-C.; Jang, J. H.; Kim, P.; Lim, T.-H.; Sung, Y.-E.; Yoo, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, (48), 19508-19511.
159. Le Moal, S.; Moors, M.; Essen, J. M.; Breinlich, C.; Becker, C.; Wandelt, K. *J. Phys. Condens. Matter* **2013**, 25, (4), 045013.
160. Chen, W.; Paul, J. A. K.; Barbieri, A.; Hove, M. A. V.; Cameron, S.; Dwyer, D. J. *J. Phys. Condens. Matter* **1993**, 5, (27), 4585.
161. Paßens, M.; Caciuc, V.; Atodiresei, N.; Moors, M.; Blügel, S.; Waser, R.; Karthäuser, S. *Nanoscale* **2016**, 8, (29), 13924-13933.
162. Breinlich, C.; Buchholz, M.; Moors, M.; Le Moal, S.; Becker, C.; Wandelt, K. *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118, (12), 6186-6192.
163. Barcaro, G.; Fortunelli, A.; Granozzi, G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, 10, (14), 1876-1882.
164. Sedona, F.; Rizzi, G. A.; Agnoli, S.; Llabrés i Xamena, F. X.; Papageorgiou, A.; Ostermann, D.; Sambì, M.; Finetti, P.; Schierbaum, K.; Granozzi, G. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, (51), 24411-24426.
165. Barcaro, G.; Agnoli, S.; Sedona, F.; Rizzi, G. A.; Fortunelli, A.; Granozzi, G. *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, (14), 5721-5729.
166. Zhang, Y.; Giordano, L.; Pacchioni, G.; Vittadini, A.; Sedona, F.; Finetti, P.; Granozzi, G. *Surf. Sci.* **2007**, 601, (16), 3488-3496.
167. Barcaro, G.; Sedona, F.; Fortunelli, A.; Granozzi, G. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, (16), 6095-6102.
168. Sedona, F.; Agnoli, S.; Granozzi, G. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, (31), 15359-15367.
169. Schoiswohl, J.; Surnev, S.; Sock, M.; Eck, S.; Ramsey, M. G.; Netzer, F. P.; Kresse, G. *Phys. Rev. B* **2005**, 71, (16), 165437.
170. Kresse, G.; Surnev, S.; Ramsey, M. G.; Netzer, F. P. *Surf. Sci.* **2001**, 492, (3), 329-344.
171. Streubel, P.; Hesse, R.; Makhova, L.; Schindelka, J.; Denecke, R. *A Practicable Method for Thickness Estimation of Ultrathin Layers from XPS Data with UNIFIT 2011*; Technical Report: 2011.
172. Andersen, M.; Yu, X.; Kick, M.; Wang, Y.; Wöll, C.; Reuter, K. *J. Phys. Chem. C* **2018**, 122, (9), 4963-4971.
173. Scofield, J. H. *J. Electron Spectrosc.* **1976**, 8, (2), 129-137.
174. Seah, M. P.; Dench, W. A. *Surf. Interface Anal.* **1979**, 1, (1), 2-11.
175. Tanuma, S.; Powell, C. J.; Penn, D. R. *Surf. Interface Anal.* **1988**, 11, (11), 577-589.
176. Antlanger, M.; Mayr-Schmölzer, W.; Pavelec, J.; Mittendorfer, F.; Redinger, J.; Varga, P.; Diebold, U.; Schmid, M. *Phys. Rev. B* **2012**, 86, (3), 035451.
177. Boffa, A. B.; Galloway, H. C.; Jacobs, P. W.; Benítez, J. J.; Batteas, J. D.; Salmeron, M.; Bell, A. T.; Somorjai, G. A. *Surf. Sci.* **1995**, 326, (1), 80-92.
178. Thiel, P. A.; Madey, T. E. *Surf. Sci. Rep.* **1987**, 7, (6), 211-385.
179. Henderson, M. A. *Surf. Sci. Rep.* **2002**, 46, (1), 1-308.
180. Hodgson, A.; Haq, S. *Surf. Sci. Rep.* **2009**, 64, (9), 381-451.
181. Iandolo, B.; Hellman, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, (49), 13404-13408.
182. Tamirat, A. G.; Rick, J.; Dubale, A. A.; Su, W.-N.; Hwang, B.-J. *Nanoscale Horiz.* **2016**, 1, (4), 243-267.

183. Pan, H.; Meng, X.; Qin, G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16, (46), 25442-25448.
184. Zhang, X.; Klaver, P.; van Santen, R.; van de Sanden, M. C. M.; Bieberle-Hütter, A. *J. Phys. Chem. C* **2016**, 120, (32), 18201-18208.
185. Yatom, N.; Neufeld, O.; Caspary Toroker, M. *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119, (44), 24789-24795.
186. Khan, S. U. M.; Akikusa, J. *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, (34), 7184-7189.
187. Kay, A.; Cesar, I.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, (49), 15714-15721.
188. McCafferty, E.; Zettlemoyer, A. C. *Discuss. Faraday Soc.* **1971**, 52, (0), 239-254.
189. Cornell, R. M.; Schwertmann, U., *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrence, and uses*. VCH: Weinheim ; New York, 1996; p xxxi, 573 p.
190. Zhang, W.-J.; Huo, C.-F.; Feng, G.; Li, Y.-W.; Wang, J.; Jiao, H. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **2010**, 950, (1), 20-26.
191. Mason, S. E.; Iceman, C. R.; Tanwar, K. S.; Trainor, T. P.; Chaka, A. M. *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, (6), 2159-2170.
192. Cao, C.-Y.; Qu, J.; Yan, W.-S.; Zhu, J.-F.; Wu, Z.-Y.; Song, W.-G. *Langmuir* **2012**, 28, (9), 4573-4579.
193. Eggleston, C. M.; Hochella, M. F. *Am. Mineral.* **1992**, 77, (9-10), 911-922.
194. Sakurai, S.; Namai, A.; Hashimoto, K.; Ohkoshi, S.-i. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, (51), 18299-18303.
195. Takei, H.; Chiba, S. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1966**, 21, (7), 1255-1263.
196. Hartman, P. *J. Cryst. Growth* **1989**, 96, (3), 667-672.
197. Nguyen, M.-T.; Seriani, N.; Gebauer, R. *J. Chem. Phys.* **2013**, 138, (19), 194709.
198. Yin, S.; Ma, X.; Ellis, D. E. *Surf. Sci.* **2007**, 601, (12), 2426-2437.
199. Wasserman, E.; Rustad, J. R.; Felmy, A. R.; Hay, B. P.; Halley, J. W. *Surf. Sci.* **1997**, 385, (2), 217-239.
200. Kerisit, S. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2011**, 75, (8), 2043-2061.
201. Lützenkirchen, J.; Preočanin, T.; Stipičić, F.; Heberling, F.; Rosenqvist, J.; Kallay, N. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2013**, 120, 479-486.
202. Boily, J.-F.; Chatman, S.; Rosso, K. M. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2011**, 75, (15), 4113-4124.
203. Catalano, J. G. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2011**, 75, (8), 2062-2071.
204. Kurtz, R. L.; Henrich, V. E. *Phys. Rev. B* **1987**, 36, (6), 3413.
205. Hendewerk, M.; Salmeron, M.; Somorjai, G. A. *Surf. Sci.* **1986**, 172, (3), 544-556.
206. Junta-Rosso, J. L.; Hochella, M. F. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1996**, 60, (2), 305-314.
207. Schöttner, L.; Ovcharenko, R.; Nefedov, A.; Voloshina, E.; Wang, Y.; Sauer, J.; Wöll, C. *J. Phys. Chem. C* **2019**.
208. Mirabella, F.; Zaki, E.; Ivars-Barceló, F.; Li, X.; Paier, J.; Sauer, J.; Shaikhutdinov, S.; Freund, H.-J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, (5), 1409-1413.
209. Dementyev, P.; Dostert, K.-H.; Ivars-Barceló, F.; O'Brien, C. P.; Mirabella, F.; Schauer mann, S.; Li, X.; Paier, J.; Sauer, J.; Freund, H.-J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, (47), 13942-13946.
210. Leist, U.; Ranke, W.; Al-Shamery, K. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, 5, (11), 2435-2441.
211. Morin, F. J. *Phys. Rev.* **1951**, 83, (5), 1005.
212. Patapis, S. K.; Alexopoulos, K. *Phys. stat. sol. (a)* **1984**, 81, (1), 57-61.
213. Clarke, N. S.; Hall, P. G. *Langmuir* **1991**, 7, (4), 678-682.

214. Powell, C. J.; Jablonski, A. *J. Electron Spectrosc.* **2010**, 178, 331-346.
215. Allen, G. C.; Curtis, M. T.; Hooper, A. J.; Tucker, P. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, (14), 1525-1530.
216. Cutting, R. S.; Muryn, C. A.; Vaughan, D. J.; Thornton, G. *Surf. Sci.* **2008**, 602, (6), 1155-1165.
217. Kimmel, G. A.; Baer, M.; Petrik, N. G.; VandeVondele, J.; Rousseau, R.; Mundy, C. J. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, 3, (6), 778-784.
218. Gilli, G.; Gilli, P. *J. Mol. Struct.* **2000**, 552, (1), 1-15.
219. Werner, H. J.; Rosmus, P.; Reinsch, E. A. *J. Chem. Phys.* **1983**, 79, (2), 905-916.
220. Wang, Y.; Meyer, B.; Yin, X.; Kunat, M.; Langenberg, D.; Traeger, F.; Birkner, A.; Wöll, C. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, 95, (26), 266104.
221. Qiu, H.; Meyer, B.; Wang, Y.; Wöll, C. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, 101, (23), 236401.
222. Yin, X.-L.; Calatayud, M.; Qiu, H.; Wang, Y.; Birkner, A.; Minot, C.; Wöll, C. *ChemPhysChem* **2008**, 9, (2), 253-256.
223. Giordano, L.; Pacchioni, G.; Noguera, C.; Goniakowski, J. *Top. Catal.* **2013**, 56, (12), 1074-1081.
224. Fujimori, Y.; Zhao, X.; Shao, X.; Levchenko, S. V.; Nilius, N.; Sterrer, M.; Freund, H.-J. *J. Phys. Chem. C* **2016**, 120, (10), 5565-5576.
225. Bardi, U.; Ross, P. N. *J. Vac. Sci. Technol. A* **1984**, 2, (4), 1461-1470.
226. Bardi, U. *Cat. Lett.* **1990**, 5, (1), 81-88.
227. Chen, W.; Cameron, S.; Göthelid, M.; Hammar, M.; Paul, J. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, (34), 12892-12895.
228. Tauster, S. J.; Fung, S. C.; Garten, R. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, (1), 170-175.
229. Jennison, D. R.; Dulub, O.; Hebenstreit, W.; Diebold, U. *Surf. Sci.* **2001**, 492, (1), L677-L687.
230. Datye, A. K.; Kalakkad, D. S.; Yao, M. H.; Smith, D. J. *J. Catal.* **1995**, 155, (1), 148-153.
231. Rieck, J. S.; Bell, A. T. *J. Catal.* **1986**, 99, (2), 262-277.
232. Bowker, M.; Stone, P.; Morrall, P.; Smith, R.; Bennett, R.; Perkins, N.; Kvon, R.; Pang, C.; Fourre, E.; Hall, M. *J. Catal.* **2005**, 234, (1), 172-181.
233. Tauster, S. J. *Acc. Chem. Res.* **1987**, 20, (11), 389-394.
234. Dwyer, D. J.; Cameron, S. D.; Gland, J. *Surf. Sci.* **1985**, 159, (2), 430-442.
235. Haller, G. L.; Resasco, D. E., Metal-Support Interaction: Group VIII Metals and Reducible Oxides. In *Advances in Catalysis*, Academic Press: 1989; Vol. 36, pp 173-235.
236. Matsumoto, T.; Batzill, M.; Hsieh, S.; Koel, B. E. *Surf. Sci.* **2004**, 572, (2), 127-145.
237. Netzer, F. P. *Surf. Rev. Lett.* **2002**, 09, (03n04), 1553-1563.
238. Meschter, P. J.; Worrell, W. L. *Metall. Trans. A* **1976**, 7, (2), 299-305.
239. Rosenhahn, A.; Schneider, J.; Becker, C.; Wandelt, K. *Appl. Surf. Sci.* **1999**, 142, (1), 169-173.
240. Humphrey, G. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, (4), 1587-1590.
241. Nagano, Y. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2002**, 69, (3), 831-839.
242. Wu, Q.-H.; Fortunelli, A.; Granozzi, G. *Int. Rev. Phys. Chem.* **2009**, 28, (4), 517-576.
243. Paul, J.; Cameron, S. D.; Dwyer, D. J.; Hoffmann, F. M. *Surf. Sci.* **1986**, 177, (1), 121-138.
244. van Spronsen, M. A.; Frenken, J. W. M.; Groot, I. M. N. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, 46, (14), 4347-4374.

245. Bardi, U.; Dahlgren, D.; Ross, P. N. *J. Catal.* **1986**, 100, (1), 196-209.
246. Le Moal, S.; Moors, M.; Essen, J. M.; Becker, C.; Wandelt, K. *Surf. Sci.* **2010**, 604, (19), 1637-1644.
247. Cameron, S. D.; Dwyer, D. J. *Surf. Sci.* **1986**, 176, (3), L857-L862.
248. Carley, A. F.; Chalker, P. R.; Riviere, J. C.; Roberts, M. W. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1987**, 83, (2), 351-370.
249. Li, H.; Choi, J.-I. J.; Mayr-Schmölzer, W.; Weilach, C.; Rameshan, C.; Mittendorfer, F.; Redinger, J.; Schmid, M.; Rupprechter, G. *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119, (5), 2462-2470.
250. Qadir, K.; Kim, S. H.; Kim, S. M.; Ha, H.; Park, J. Y. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, (45), 24054-24059.
251. Légaré, P.; Hilaire, L.; Maire, G. *Surf. Sci.* **1984**, 141, (2), 604-616.
252. Parkinson, C. R.; Walker, M.; McConville, C. F. *Surf. Sci.* **2003**, 545, (1), 19-33.
253. Miller, D. J.; Öberg, H.; Kaya, S.; Sanchez Casalongue, H.; Friebel, D.; Anniyev, T.; Ogasawara, H.; Bluhm, H.; Pettersson, L. G. M.; Nilsson, A. *Phys. Rev. Lett.* **2011**, 107, (19), 195502.
254. van Spronsen, M. A.; Frenken, J. W. M.; Groot, I. M. N. *Nat. Commun.* **2017**, 8, (1), 429.
255. Puglia, C.; Nilsson, A.; Hernnäs, B.; Karis, O.; Bennich, P.; Mårtensson, N. *Surf. Sci.* **1995**, 342, (1), 119-133.
256. Seriani, N.; Pompe, W.; Ciacchi, L. C. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, (30), 14860-14869.
257. Gland, J. L.; Kollin, E. B. *J. Chem. Phys.* **1983**, 78, (2), 963-974.
258. Bashlakov, D. L.; Juurlink, L. B. F.; Koper, M. T. M.; Yanson, A. I. *Cat. Lett.* **2012**, 142, (1), 1-6.
259. Niehus, H.; Comsa, G. *Surf. Sci. Lett.* **1980**, 93, (2), L147-L150.
260. Gland, J. L. *Surf. Sci.* **1980**, 93, (2), 487-514.
261. Devarajan, S. P.; Hinojosa, J. A.; Weaver, J. F. *Surf. Sci.* **2008**, 602, (19), 3116-3124.
262. Steininger, H.; Lehwald, S.; Ibach, H. *Surf. Sci.* **1982**, 123, (1), 1-17.
263. Krasnikov, S. A.; Murphy, S.; Berdunov, N.; McCoy, A. P.; Radican, K.; Shvets, I. V. *Nanotechnology* **2010**, 21, (33), 335301.
264. Baetzold, R. C.; Apai, G.; Shustorovich, E.; Jaeger, R. *Phys. Rev. B* **1982**, 26, (8), 4022-4027.
265. Apai, G.; Baetzold, R. C.; Jupiter, P. J.; Viescas, A. J.; Lindau, I. *Surf. Sci.* **1983**, 134, (1), 122-134.
266. Gu, Z.; Balbuena, P. B. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, (27), 9877-9883.
267. Légaré, P. *Surf. Sci.* **2005**, 580, (1), 137-144.
268. Hawkins, J. M.; Weaver, J. F.; Asthagiri, A. *Phys. Rev. B* **2009**, 79, (12), 125434.
269. Getman, R. B.; Xu, Y.; Schneider, W. F. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, (26), 9559-9572.
270. Parker, D. H.; Bartram, M. E.; Koel, B. E. *Surf. Sci.* **1989**, 217, (3), 489-510.
271. Wanjala, B. N.; Loukrakpam, R.; Luo, J.; Njoki, P. N.; Mott, D.; Zhong, C.-J.; Shao, M.; Protsailo, L.; Kawamura, T. *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, (41), 17580-17590.
272. Jeon, T.-Y.; Yoo, S. J.; Cho, Y.-H.; Lee, K.-S.; Kang, S. H.; Sung, Y.-E. *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, (45), 19732-19739.
273. Deivaraj, T. C.; Chen, W.; Lee, J. Y. *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, (10), 2555-2560.
274. Fantauzzi, D.; Krick Calderón, S.; Mueller, J. E.; Grabau, M.; Papp, C.; Steinrück, H.-P.; Senftle, T. P.; van Duin, A. C. T.; Jacob, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, (10), 2594-2598.
275. Wertheim, G. K.; Walker, L. R. *J. Phys. F: Met. Phys.* **1976**, 6, (12), 2297-2306.

276. Steininger, H.; Lehwald, S.; Ibach, H. *Surf. Sci.* **1982**, 123, (2), 264-282.
277. Ertl, G.; Neumann, M.; Streit, K. M. *Surf. Sci.* **1977**, 64, (2), 393-410.
278. Carrasco, E.; Aumer, A.; Brown, M. A.; Dowler, R.; Palacio, I.; Song, S.; Sterrer, M. *Surf. Sci.* **2010**, 604, (15), 1320-1325.
279. Persson, B. N. J.; Tüshaus, M.; Bradshaw, A. M. *J. Chem. Phys.* **1990**, 92, (8), 5034-5046.
280. Tobin, R. G.; Richards, P. L. *Surf. Sci.* **1987**, 179, (2), 387-403.
281. Hayden, B. E.; Bradshaw, A. M. *J. Electron Spectrosc.* **1983**, 30, (1), 51.
282. Crossley, A.; King, D. A. *Surf. Sci.* **1977**, 68, 528-538.
283. Süle, P.; Menyhárd, M.; Kótis, L.; Lábár, J.; Jr., W. F. E. *J. Appl. Phys.* **2007**, 101, (4), 043502.
284. Betz, G. *Surf. Sci.* **1980**, 92, (1), 283-309.
285. Schmid, M.; Biedermann, A.; Stadler, H.; Varga, P. *Phys. Rev. Lett.* **1992**, 69, (6), 925-928.
286. Law, S.; Podolskiy, V.; Wasserman, D. *Nanophotonics* **2013**, 2, (2), 103-130.
287. Hiramatsu, N.; Kusa, F.; Imasaka, K.; Morichika, I.; Takegami, A.; Ashihara, S. *J. Appl. Phys.* **2016**, 120, (17), 173103.
288. Tüshaus, M.; Schweizer, E.; Hollins, P.; Bradshaw, A. M. *J. Electron Spectrosc.* **1987**, 44, (1), 305-316.
289. Hollins, P. *Surf. Sci. Rep.* **1992**, 16, (2), 51-94.
290. Krebs, H.-J.; Lüth, H. *Appl. Phys.* **1977**, 14, (4), 337-342.
291. Olsen, C. W.; Masel, R. I. *Surf. Sci.* **1988**, 201, (3), 444-460.
292. Crossley, A.; King, D. *Surf. Sci.* **1980**, 95, (1), 131-155.
293. Kiskinova, M.; Pirug, G.; Bonzel, H. P. *Surf. Sci.* **1983**, 133, (2), 321-343.
294. Jugnet, Y.; Loffreda, D.; Dupont, C.; Delbecq, F.; Ehret, E.; Cadete Santos Aires, F. J.; Mun, B. S.; Aksoy Akgul, F.; Liu, Z. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, 3, (24), 3707-3714.
295. Norton, P. R.; Goodale, J. W.; Selkirk, E. B. *Surf. Sci.* **1979**, 83, (1), 189-227.
296. Mehandru, S. P.; Anderson, A. B.; Ross, P. N. *J. Catal.* **1986**, 100, (1), 210-218.
297. Kikuchi, E.; Flynn, P. C.; Wanke, S. E. *J. Catal.* **1974**, 34, (1), 132-144.
298. Moses-DeBusk, M.; Yoon, M.; Allard, L. F.; Mullins, D. R.; Wu, Z.; Yang, X.; Veith, G.; Stocks, G. M.; Narula, C. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, (34), 12634-12645.
299. Primet, M. *J. Catal.* **1984**, 88, (2), 273-282.
300. Matsushima, T.; Almy, D. B.; White, J. M. *Surf. Sci.* **1977**, 67, (1), 89-108.
301. Gland, J. L.; Sexton, B. A.; Fisher, G. B. *Surf. Sci.* **1980**, 95, (2), 587-602.
302. Segner, J.; Campbell, C. T.; Doyen, G.; Ertl, G. *Surf. Sci.* **1984**, 138, (2), 505-523.