

# Bestimmung der vibratorischen, thermischen und strukturellen Eigenschaften von Manganoxiden auf Pt(111) mittels HREELS, TPD und LEED

Dissertation  
zur Erlangung des akademischen Grades  
*doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)*

vorgelegt der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II - Chemie und Physik  
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg



von Herrn Diplom-Physiker Steffen Sachert  
geboren am 27. November 1978

Gutachter:

1. Prof. Dr. W. Widdra (Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg)
2. Prof. Dr. W. Hergert (Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg)
3. Prof. Dr. P. Jakob (Philipps-Universität Marburg)

Halle (Saale), am 10.07.2008

Verteidigt am 30.10.2008

**urn:nbn:de:gbv:3-000014814**

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=nbn%3Ade%3Agbv%3A3-000014814>]



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>9</b>
2.1	HREELS	9
2.1.1	Anregungsmechanismen bei HREELS	11
2.2	TPD	14
2.3	LEED	15
2.4	Materialeigenschaften	18
2.4.1	Platin	18
2.4.2	Mangan	19
2.4.3	MnO	19
2.4.4	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	22
<b>3</b>	<b>Experiment</b>	<b>25</b>
3.1	Apparatur	25
3.2	Probenpräparation	26
3.3	Probencharakterisierung	28
3.3.1	HREELS	28
3.3.2	TPD	29
<b>4</b>	<b>Vorarbeiten: Verschiedene Adsorbate auf Pt(111)</b>	<b>31</b>
4.1	Kohlenmonoxid	31
4.2	Sauerstoff	35
4.3	Kohlendioxid	39
4.4	Sauerstoff/Kohlenmonoxid-Koadsorption	39
<b>5</b>	<b>MnO auf Pt(111)</b>	<b>45</b>
5.1	Wachstum und Bedeckungsbestimmung	46
5.2	MnO-Monolage	47
5.2.1	Struktur	47
5.2.2	Schwingungseigenschaften	48
5.2.3	Thermische Stabilität und Stöchiometriebestimmung mittels TPD	52
5.3	MnO-Multilagen	53
5.3.1	Schwingungseigenschaften	53

5.3.2	Thermische Stabilität . . . . .	56
5.3.3	Spektren unterhalb und oberhalb der Néel-Temperatur . . . . .	59
5.3.4	Analyse der Schichtdickenabhängigkeit der Schwingungsspektren . . . . .	60
<b>6</b>	<b>Weitere Manganoxide auf Pt(111)</b>	<b>67</b>
6.1	Manganoxide in der Monolage . . . . .	67
6.1.1	Oxidation von MnO . . . . .	67
6.1.2	Thermische Reduktion . . . . .	72
6.1.3	Reduktion via CO-Oxidation . . . . .	73
6.2	Manganoxide mit Bedeckungen über 2 Monolagen . . . . .	79
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>87</b>
	<b>Literatur</b>	<b>89</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

Das Wort „oberflächlich“ ist im Umgangssprachgebrauch meist mit einer negativen Bedeutung belegt. Dem liegt die Erfahrung zu Grunde, dass sich die tatsächlichen Eigenschaften einer Person oder eines Gegenstandes mit einer „oberflächlichen“ Betrachtung nicht erschließen lassen, bzw. dass sich die Eigenschaften der Oberfläche von den Volumeneigenschaften unterscheiden. Mit gerade diesen Oberflächeneigenschaften befasst sich die Oberflächen- oder allgemeiner Grenzflächenphysik. Dabei gewinnen die Oberflächeneigenschaften von Festkörpern zunehmend an Bedeutung. Als Beispiele seien hier nur die zunehmende Miniaturisierung elektronischer Bauteile, bei welcher die Oberfläche verstärkt zu deren funktionellen Eigenschaften beiträgt und die heterogenen Katalyse, bei welcher die katalytischen Eigenschaften durch die Oberfläche bestimmt werden, genannt. Die Nobelpreise 2007 in den Fächern Physik und Chemie unterstreichen die Wichtigkeit solcher Untersuchungen. Der Nobelpreis an Peter Grünberg und Albert Fert für die Entdeckung des Riesenmagneto-Widerstandseffekts macht weiterhin deutlich, dass es sich bei Oberflächen- und Grenzflächenphysik nicht ausschließlich um akademische Disziplinen handelt, sondern dass sie sehr eng mit technischen Anwendungen und letztlich auch mit der wirtschaftlichen Nutzung verbunden sind. Ein weiteres Beispiel ist der Nobelpreis für Chemie an Gerhard Ertl. Er erhielt den Preis für seine Arbeiten zum Verständnis chemischer Prozesse auf Oberflächen. Hierbei handelt es sich ebenfalls nicht nur um rein akademische Fragen, sondern auch um Fragen von wirtschaftlichem Interesse. Die Verbesserung der Ausbeute von Katalysatoren stellt bei den weltweit mit Hilfe von heterogener Katalyse umgesetzten Stoffmengen, ein ungeheures wirtschaftliches Potential dar.

In der vorliegenden Arbeit werden Oberflächeneigenschaften verschiedener Manganoxidschichten auf Pt(111) untersucht. Mangan ist ein 3d-Übergangsmetall und das zehnt-häufigste Element in der Erdkruste [1]. Für 3d-Übergangsmetalloxide werden verschiedenartige physikalische und chemische Eigenschaften in Abhängigkeit von der Besetzung des 3d-Orbitals erwartet [2]. Da Mangan in verschiedenen Oxidationszuständen auftritt, ergibt sich eine große Zahl unterschiedlicher Manganoxide mit den unterschiedlichsten Eigenschaften. Dementsprechend weitreichend sind die Anwendungsgebiete von Manganoxiden. So können sie z.B. als Elektrodenmaterial in Batterien [3, 4], als Sauerstoffspeicher für die Emissionskontrolle in Erdgasfahrzeugen [5], in Wasserreinigungsanlagen [1], in Sensoren [6] und als Katalysatoren [7, 8, 9, 10, 11] genutzt werden.

Trotz dieser weitgefächerten Anwendungsgebiete ist über die Oberflächeneigenschaften der

Manganoxide noch relativ wenig bekannt. Dies erklärt sich aus der Messproblematik. Bei vielen der gebräuchlichen Methoden werden Elektronen zur Oberflächenanalyse eingesetzt. Da Manganoxide zumeist Isolatoren oder Halbleiter sind, kommt es bei der Untersuchung kompakter Proben häufig zu einer Aufladung der Oberfläche, was die Untersuchungsergebnisse verfälschen kann oder Untersuchungen sogar unmöglich macht. Diese Aufladungseffekte lassen sich umgehen, wenn man die Manganoxide als dünne Schicht auf metallischen Substraten präpariert [12]. Die Präparation und Untersuchung derartiger Oxidschichtsysteme ist aber auch aus anderen Gründen interessant. So können bei dünnen Schichten auf Grund des Oberflächen- oder Grenzflächeneinflusses oder durch die reduzierte Größe völlig neuartige physikalische und chemische Eigenschaften hervortreten. Bei dünnen MnO-Filmen wurde z.B. eine veränderte Übergangstemperatur zwischen der antiferromagnetischen und der paramagnetischen Phase (Néel-Temperatur,  $T_{Neel} \approx 155$  K [13]) im Vergleich zum MnO-Einkristall ( $T_{Neel} \approx 120$  K [14]) gefunden.

Aus der Literatur ist bekannt, dass MnO auf verschiedenen Metallsubstraten epitaktisch gewachsen werden kann (Ag [15, 16, 17, 18], Pt [19], Pd [20]). Damit ist es im Prinzip möglich, Proben mit hoher struktureller Ordnung herzustellen, die für definierte und reproduzierbare Oberflächenuntersuchungen Voraussetzung sind. In der vorliegenden Arbeit interessiert insbesondere die schwingungsdynamischen Eigenschaften der MnO-Schichten und deren Bedeckungsabhängigkeit. Die Charakterisierung der Schwingungseigenschaften werden mit Hilfe hochaufgelöster Elektronenenergieverlustspektroskopie (HREELS, high resolution electron energy loss spectroscopy) vorgenommen. Durch den Einsatz von niederenergetischer Elektronenbeugung (LEED, low energy electron diffraction) und thermischer Desorptionsspektroskopie (TPD, temperature programmed desorption) sollen zudem die strukturellen Eigenschaften und die thermische Stabilität der MnO-Schichten aufgeklärt und mit den Schwingungseigenschaften korreliert werden. Durch Messungen bei tiefen Temperaturen (bis 80 K) und den Vergleich mit Messungen bei Raumtemperatur (RT), d.h. Messungen unterhalb und oberhalb der Néel-Temperatur von MnO ergibt sich dabei die Möglichkeit, eventuelle Einflüsse des Phasenübergangs von antiferromagnetischer zu paramagnetischer Ordnung auf das Schwingungsspektrum aufzuzeigen.

Von Langell *et al.* wurde bereits gezeigt, dass sich MnO durch Oxidation in andere Manganoxide überführen lässt [21]. Hier soll die Oxidation und Reduktion dünner Manganoxid-Filme untersucht werden. Bei der Stöchiometriebestimmung dieser Manganoxidschichten steht man vor dem Problem, dass die Standardmethode der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS, X-ray photoelectron spectroscopy) hier keine eindeutige Charakterisierung zulässt, da sich die XP-Spektren der verschiedenen Manganoxide nur geringfügig unterscheiden ([22] und Zitate darin) und die Spektren bedeckungsabhängig sein können [12]. Zudem wird die Zuordnung der Manganoxide oft durch Koexistenz anderer Manganoxide erschwert. Aus den Daten zu Raman- oder Infrarotabsorptionsspektroskopie von Manganoxiden kann man jedoch ableiten, dass sich die HREEL-Spektren der einzelnen Manganoxiden deutlich unterscheiden sollten [23, 24]. Dadurch wird mit der HREEL-Spektroskopie eine eindeutige Identifikation der verschiedenen Manganoxide möglich. Die in dieser Weise charakterisierten Manganoxide können dann z.B. auf ihre katalytischen Eigenschaften hin untersucht werden, da man mit HREELS die Möglichkeit hat, sowohl die Manganoxide als auch Adsorbate, z.B. die Edukte, Zwischenprodukte und Produkte einer Reaktion, zu identifizieren.

Die hier untersuchten Manganoxidschichten wurden durch reaktive Deposition von Mn in Sauerstoffatmosphäre auf einem Pt(111)-Substrat sowie durch Nachtempern unter oxidierenden oder reduzierenden Bedingungen hergestellt. Das Pt(111)-Substrat bot sich an, da es zum Einen eine hohe thermische Stabilität aufweist, wodurch die Manganoxidfilme durch Heizen ausgeheilt und damit deren strukturelle Ordnung erhöht werden kann, und zum Anderen eine Oxidation des Substrates und eine damit einhergehende Änderung der Substrateigenschaften bei den gewählten Präparationsbedingungen ausgeschlossen werden kann.

Die Arbeit ist wie folgt aufgebaut. Nach dieser Einleitung (Kap. 1) wird zunächst auf die Grundlagen (Kap. 2) und die experimentellen Hintergründe (Kap. 3), welche zum generellen Verständnis der Arbeit notwendig sind, eingegangen. Im Kapitel 4 werden die Untersuchungen zu O- und CO-Adsorption auf Pt(111) vorgestellt. Diese Voruntersuchungen sind notwendig um Restgaseinflüsse identifizieren zu können. Danach wird auf die strukturellen, thermischen und vibronischen Eigenschaften von MnO auf Pt(111) eingegangen (Kapitel 5). Desweiteren werden weitere Manganoxide auf Pt(111), welche unter Anderem aus der Oxidation von MnO hervorgegangen sind, schwingungsspektroskopisch und strukturell charakterisiert sowie deren thermische und chemische Reduktion diskutiert (Kapitel 6). Eine Zusammenfassung (Kap. 7) schließt die Arbeit ab.





# Kapitel 2

## Grundlagen

In diesem Kapitel sind die allgemeinen Grundlagen, die zum Verständnis der Arbeit notwendig sind, zusammengestellt. Es werden das vibronische Verhalten von Oberflächen- bzw. Adsorbaten und die Möglichkeiten ihrer Charakterisierung, mittels hochaufgelöster Elektronenenergieverlustspektroskopie, besprochen. Die thermische Desorptionsspektroskopie wird vorgestellt und die Analysen von TPD-Spektren beschrieben. Zudem wird auf die zur Adsorbatstrukturbestimmung genutzte Beugung langsamer Elektronen eingegangen. Abschließend werden wichtige physikalische Eigenschaften von Platin, Mangan und ausgewählter Manganoxide zusammengefasst.

### 2.1 HREELS

Zur Aufklärung von schwingungsdynamischen Eigenschaften von Oberflächen stehen mehrere Methoden zur Verfügung. Zu den gebräuchlichsten gehören die Infrarotreflektionsabsorptionsspektroskopie (IRAS, infrared reflection absorption spectroscopy), die Heliumatomspektroskopie (HAS, helium atom spectroscopy) und die hochauflösende Elektronenenergieverlustspektroskopie. In dieser Arbeit wurde ausschließlich HREELS genutzt. Zwar ist die Energieauflösung etwa eine Größenordnung schlechter als bei den beiden erstgenannten Methoden (ca.  $10\text{-}20\text{ cm}^{-1}$ ), dafür hat man die Möglichkeit einen größeren Energiebereich abzudecken. Bei HREELS werden monoenergetische Elektronen inelastisch an einer Oberfläche gestreut. Die einfallenden Elektronen ( $e_i^-$ ) sind in ihrer Energie ( $E_i$ ) und ihrem Impuls ( $k_i$ ) definiert und die im HREELS-Experiment auftretenden Energie- und Impulsänderungen der Elektronen lassen Rückschlüsse auf die angeregten Schwingungen zu, woraus sich letztlich auch die Bindungszustände der Atome bzw. Moleküle in der Oberfläche ableiten lassen. Dies konnte sehr eindrucksvoll erstmals vor etwa 40 Jahren in den Arbeiten von Probst und Piper [25] sowie von Ibach [26] gezeigt werden, die Adsorbatschwingungen auf Metalloberflächen sowie das Schwingungsverhalten von ionischen Einkristalloberflächen untersuchten. Diese Arbeiten regten eine Vielzahl von theoretischen Betrachtungen (z.B. [27, 28, 29, 30, 31, 32]) an, in denen die möglichen Anregungs- bzw. Wechselwirkungsmechanismen diskutiert werden (Vergleiche Ibach und Mills [33] und den Übersichtsartikel von von Thiry *et al.* [34]). Ganz allgemein unterscheidet man zunächst zwischen langreichweitiger Wechselwirkung (WW), sie wird im Fol-

genden auch Dipolanregung genannt, und kurzreichweitigen WW. Bei letzterer wird meist noch zwischen Stoßstreuung und Negativer Ionenresonanz unterschieden.

Regen die Elektronen eine Schwingung an oder ab, so ändern sich  $E_i$  und  $\mathbf{k}_i$  entsprechend dem Energie- bzw. Impulserhaltungssatz. Abbildung 2.1 (a) veranschaulicht die gegebene Streugeometrie. Die Elektronenenergie  $E_f$  nach der Anregung eines Schwingungsquants  $\hbar\omega$  lässt sich über:

$$E_f = E_i - \hbar\omega \quad (2.1)$$

bestimmen. Für den Impuls gilt:

$$\mathbf{k}_{f\parallel} = \mathbf{k}_{i\parallel} - \mathbf{q}_{\parallel} - n\mathbf{G} \quad (2.2)$$

wobei  $\mathbf{q}_{\parallel}$  der Impulsübertrag parallel zur Oberfläche zwischen Elektron und Phonon ist, sowie  $n\mathbf{G}$  ein  $n$ -faches eines reziproken Oberflächengittervektors ( $\mathbf{G}$ ). Im Folgenden wird  $n=0$  gesetzt. Bezüglich des Impulsübertrags unterscheidet man zwei Fälle, nämlich spiegelnde (bzw. spekulare) und nichtspiegelnde (off-spekulare) Geometrie. In dieser Arbeit wurde hauptsächlich in spiegelnder Richtung gemessen, d.h. bei  $\theta_i = \theta_f$  (Abb. 2.1). In dem Fall hat man keinen Impulsübertrag zwischen Elektron und Phonon ( $\mathbf{k}_{f\parallel} = \mathbf{k}_{i\parallel}$ ,  $\mathbf{q}_{\parallel} = 0$ ), d.h. man betrachtet die Schwingungen am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt. Von off-spekularer Messung spricht man wenn ( $\theta_i$ ) und ( $\theta_f$ ) nicht identisch sind. In dem Fall ist ein Impulsübertrag zwischen Elektron und Phonon notwendig, damit das Elektron im Analysator nachgewiesen werden kann. Da die Energien der angeregten Schwingungen in der Regel deutlich kleiner sind als die Primärenergie, gilt  $E_i \approx E_f$ . Damit kann der notwendige Impulsübertrag ( $\mathbf{q}_{\parallel}$ ) über

$$\mathbf{q}_{\parallel} = \frac{\sqrt{2m_e E_i}}{\hbar} (\sin\theta_i - \sin\theta_f) \quad (2.3)$$

berechnet werden.  $m_e$  ist hierbei die Elektronenmasse. Über die Änderung der Streugeometrie können demnach die Dispersionsrelationen der Phononen untersucht werden.

Charakterisiert man Adsorbate auf Oberflächen, hinsichtlich ihrer schwingungsspektroskopischen Eigenschaften, können diese meist identifiziert und häufig sogar, hinsichtlich ihrer Adsorptionsgeometrie, charakterisiert werden. Sie besitzen sozusagen einen schwingungsspektroskopischen "Fingerabdruck". Da sich die Schwingungseigenschaften bei chemischen Reaktionen verändern, lassen sich mit HREELS Reaktionen an der Oberfläche verfolgen. Dabei können sogar adsorptionsplatzspezifische Aussagen abgeleitet werden. HREELS ermöglicht somit ein tiefgehendes Verständnis von Oberflächenreaktionen bis hin zur Aufklärung der auftretenden Adsorptionsmechanismen. Dies eröffnet insbesondere die Möglichkeit der Untersuchung katalytischer Reaktionen. Da sich der Reaktionszustand durch schlagartiges Abkühlen der Probe meist leicht einfrieren lässt, lassen sich auch Zwischenprodukte nachweisen und Einzelschritte einer Reaktion aufklären.

Die Identifikation verschiedener Schwingungen kann durch einen Austausch beteiligter Atome durch deren Isotope unterstützt werden. Die Kreisfrequenz des harmonischen Oszillators kann über  $\omega = \sqrt{K/m}$ , mit  $m$  der schwingenden Masse und  $K$  der Federkonstante ermittelt werden. Sind mehrere Massen an der Schwingung beteiligt, werden diese über ihre reduzierte Masse beschrieben. Ersetzt man nun in einem System ein Element durch sein Isotop, so ist die

Bindung und damit die Federkonstante weitgehend unbeeinflusst und es ergibt sich eine charakteristische Verschiebung der Schwingungsfrequenz. Über die Verschiebung kann man die relative Änderung der reduzierten Masse bestimmen und damit die an der Schwingung beteiligten Massen.

## 2.1.1 Anregungsmechanismen bei HREELS

### Dipolanregung

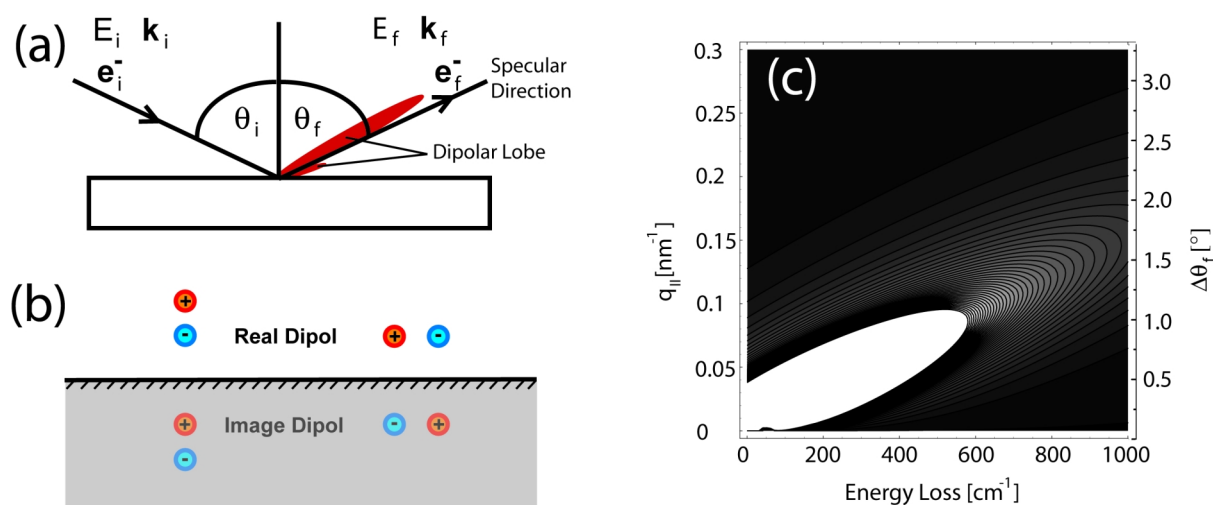


Abbildung 2.1: (a) Schematische Darstellung der HREELS-Streugeometrie:  $e_i^-$  einfallendes Elektron mit den Parametern Energie ( $E_i$ ) und Impuls ( $\mathbf{k}_i$ ),  $e_f^-$  gestreutes Elektron mit den Parametern Energie ( $E_f$ ) und Impuls ( $\mathbf{k}_f$ ).  $\theta_i$  und  $\theta_f$  sind der Einfall- bzw. Streuwinkel jeweils gemessen zur Oberflächennormalen. (b) Schematische Darstellung von senkrecht und parallel zur Oberfläche orientierten Dipolen und Bildipolen auf Metalloberflächen. Für senkrecht zur Oberfläche orientierte Dipole wird das Gesamtdipolmoment im Fernfeld verstärkt, parallel orientierte Dipole werden dagegen ausgelöscht [33]. (c) Intensitätsverteilung der gestreuten Elektronen nach  $K(\omega, q_{\parallel}, \vec{v})$  in Abhängigkeit von der übertragenen Energie und vom Impulsübertrag. Für die Berechnung wurde  $\theta_i=60^\circ$  und  $E_i=4\text{eV}$  gewählt.

Bei Dipolanregung werden Schwingungen durch langreichweitige Coulomb-Wechselwirkung zwischen dem Elektron und der Oberfläche angeregt. Durch seine Ladung verursacht das Elektron, welches sich auf die Oberfläche zu oder von dieser weg bewegt, ein zeitlich variables langreichweitiges elektrisches Feld. Dadurch können Oberflächenschwingungen, welche mit einer Oszillation von Ladungen verbunden sind, also ein oszillierendes elektrisches Dipolfeld erzeugen, angeregt werden. Die Wechselwirkung kann hierbei über eine Entfernung von bis zu 100 nm oberhalb der Oberfläche stattfinden [33].

Im Falle eines metallischen Substrates ist dabei die Bildladung zu berücksichtigen [33]. Dies bedeutet, dass für ein Elektron im Fernfeld ein Dipolmoment senkrecht zur Metalloberfläche durch seine Bildladungen verstärkt wird, da der induzierte Bildipol und der realen Dipol die selbe Richtung haben (siehe Abb. 2.1 (b)). Im Gegensatz dazu wird ein paralleles Dipolmoment durch den induzierten Bildipol ausgelöscht. Daraus ergibt sich, dass mit Dipolstreuung nur

Schwingungen mit einer von Null verschiedenen senkrechten Komponente des dynamischen Dipolmoments angeregt werden können. Da die Bewegungen der Valenzelektronen in Metallen typischerweise schneller sind als die Bewegungen der Atomkerne, gilt diese Betrachtung sowohl für statische als auch für dynamische Dipolmomente auf Metalloberflächen. Es ist hier aber anzumerken, dass dennoch Schwingungen parallel zur Oberfläche angeregt werden können, wenn diese mit einem Ladungstransfer senkrecht zur Oberfläche verbunden sind.

Für eine dipolaktive Schwingung kann die gemessene Intensität der inelastisch gestreuten Elektronen ( $I_{inel}$ ) normiert auf die Intensität der elastisch gestreuten Elektronen ( $I_{el}$ ) über die klassische Energieverlustwahrscheinlichkeit  $P_{cl}$  beschrieben werden. Fasst man die Oberfläche als Dielektrikum auf, so kann  $P_{cl}$  über

$$P_{cl}(\omega) = \frac{4e^2}{\pi^2 \hbar v_{\perp}} \int_D \frac{q_{\parallel} \cdot v_{\perp}^3}{[(\omega - \vec{q}_{\parallel} \cdot \vec{v}_{\parallel})^2 + (q_{\parallel} v_{\perp})^2]^2} \cdot \text{Im}\left(\frac{-1}{\xi_0(\vec{q}_{\parallel}, \omega) + 1}\right) d^2 q_{\parallel} \quad (2.4)$$

formuliert werden [34]. Hierbei sind  $e$  die Elementarladung,  $v_{\perp}$  und  $v_{\parallel}$  die Geschwindigkeitskomponenten senkrecht und parallel zur Oberfläche, sowie  $\xi_0(\vec{q}_{\parallel}, \omega)$  die effektive dielektrische Funktion. Der Integrationsbereich  $D$  ist durch den Akzeptanzbereich des Analysators gegeben.  $P_{cl}$  setzt sich demnach im Wesentlichen aus zwei Faktoren zusammen. Der kinematische Term  $K(\omega, q_{\parallel}, \vec{v}) = q_{\parallel} \cdot v_{\perp}^3 / [(\omega - \vec{q}_{\parallel} \cdot \vec{v}_{\parallel})^2 + (q_{\parallel} v_{\perp})^2]^2$  beschreibt die Winkelverteilung der gestreuten Elektronen. Der zweite Term  $\text{Im}(-1/\xi_0(\vec{q}_{\parallel}, \omega) + 1)$  charakterisiert die Form des HREEL-Spektrums und hängt über  $\xi_0(\vec{q}_{\parallel}, \omega)$  insbesondere von den Eigenschaften der Oberfläche ab. In der Abbildung 2.1 (c) sind die Lösungen des ersten Terms  $K(\omega, q_{\parallel}, \vec{v})$  für eine definierte Primärenergie ( $E_0=4$  eV) und definierten Einfallswinkel ( $\theta_i=60^\circ$ ) für verschiedene Impulsüberträge ( $q_{\parallel}$ ) und Energieverluste ( $\hbar\omega$ ) als Graustufenbild dargestellt. Man kann ablesen, dass die meisten Elektronen mit einem geringen Impulsübertrag und damit einer geringen Winkelabweichung von der spiegelnden Richtung ( $\theta_i = \theta_f$ ) gestreut werden. Diese Charakteristik wird auch als dipolar lobe bezeichnet und wurde in Abb. 2.1 (a) durch eine rote Markierungen verdeutlicht.

Durch Integration von  $P_{cl}$  über  $\omega$  kann die Intensität eines Elektronenenergieverlustes der Energie  $\omega_s$  mit der Intensität der elastisch gestreuten Elektronen verglichen werden. Nach Thiry et al. ergibt sich dabei für ein Oberflächenphonon:  $I_{inel}(\omega_s)/I_{el} \simeq 1/(\cos(\theta_i)\sqrt{E_i\omega_s^2})$  und für eine dipolaktive Adsorbatschicht:  $I_{inel}(\omega_s)/I_{el} \simeq 1/(\cos(\theta_i)E_i\omega_s)$  [34]. Demnach nimmt die Intensität eines Elektronenenergieverlustes mit zunehmender Primärenergie ( $E_i$ ) und zunehmendem Energieübertrag ( $\omega_s$ ) ab.

Zusammenfassend kann man festhalten, dass bei Dipolanregung nur Schwingungen mit einem Dipolmoment senkrecht zur Oberfläche angeregt werden können. Die Elektronen werden dabei nahezu spekulär gestreut und die im HREELS gemessene Intensität nimmt mit zunehmender Primärenergie bzw. mit zunehmender Energie der angeregten Schwingung ab.

## Stoßstreuung

Im Gegensatz zur Dipolanregung handelt es sich bei der Stoßstreuung (engl. impact scattering) um einen kurzreichweitigen Streumechanismus. Die Wechselwirkung findet über eine Entfernung von ca. 1 Å statt. Man kann sie daher als einen direkten Stoß zwischen Elektron und Atom auffassen. Der Impulsübertrag parallel zur Oberfläche ( $q_{\parallel}$ ) ist dabei oft größer als bei Dipolanregung. Dies hat zur Folge, dass die Elektronen stärker aus der spiegelnden Richtung

herausgestreut werden können und man im Gegensatz zur Dipolstreuung auch für off-spekulare Messungen ( $\theta_i \neq \theta_f$ ) einen signifikanten Beitrag zu den HREEL-Spektren erhält. Dipolanregung und Stoßstreuung können daher über off-spekulare Messungen identifiziert werden. Da die Winkelverteilung bei Stoßstreuung breiter als bei Dipolverlusten ist, erwartet man bei Letzterer eine stärkere Intensitätsabnahme bei off-spekularen Messungen. Da man wie bereits erwähnt durch Einstellen des Meßwinkels ( $\theta_f$ ) den untersuchten Parallelimpuls auswählt (siehe Abb. 2.1 (a), (c) und auch Kapitel 3.3.1), kann man, durch Auswerten der Schwingungsenergien in Abhängigkeit von  $\theta_f$ , Informationen über die Dispersionsrelation der betrachteten Schwingung erhalten.

Nach Tong *et al.* [32] und Li *et al.* [31] kann die Wahrscheinlichkeit, dass ein Elektron in den Raumwinkel  $d\Omega$  gestreut wird über

$$\frac{dP}{d\Omega} = \frac{m_e E_i \cos^2 \theta_f}{2\pi \hbar \cos^2 \theta_i} A M(\vec{k}_i, \vec{k}_f; \vec{q}_{\parallel} j) \quad (2.5)$$

berechnet werden. Hierbei sind  $m_e$  die Elektronenmasse und  $A$  die Fläche der Probe.

$M(\vec{k}_i, \vec{k}_f; \vec{q}_{\parallel} j)$  ist das Matrixelement, welches die Streuung eines Elektrons mit dem Wellenzahlvektor  $\vec{k}_i$  des einfallenden und  $\vec{k}_f$  des reflektierten Elektrons an einem Phonon mit Wellenzahl  $\vec{q}_{\parallel}$  und Polarisation  $j$  beschreibt. Details können den zitierten Arbeiten entnommen werden. Vernachlässigt man die Energie- und Winkelabhängigkeit von  $M$ , so ergibt sich aus Gl. 2.5 eine Intensitätszunahme mit zunehmender Primärenergie, mit möglichst großem  $\theta_f$  und möglichst kleinem  $\theta_i$ . Demnach ist die Intensität um so höher, je weiter man sich von der spekularen Geometrie entfernt.

Durch Stoßstreuung können auch Schwingungen parallel und senkrecht zur Oberfläche angeregt werden. Einige Auswahlregeln für Stoßstreuung werden von Ibach und Mills [33] bzw. von Thiry *et al.* [34] beschrieben. Zum Beispiel können bei Messungen in der Einfallsebene, d.h. in der Ebene welche durch  $\vec{k}_i$  und dem Normalenvektor der Oberfläche aufgespannt wird, keine Schwingungen mit einer Polarisation senkrecht zu dieser Ebene beobachtet werden [34].

In der vorliegenden Arbeit wurden allerdings ausschließlich Messungen in spekulärer Geometrie durchgeführt. In dieser Geometrie ist der Beitrag der Stoßstreuung an der Elektronenzählrate in der Regel 1-2 Größenordnungen niedriger als der Beitrag der Dipolstreuung [33]. Daher konnte hier der Einfluss von Stoßstreuung auf die Messungen weitgehend vernachlässigt werden.

## Negative Ionenresonanz

Von negativer Ionenresonanz spricht man, wenn das einfallende Elektron vorübergehend in einem unbesetzten (virtuellen) Orbital eines Atoms oder Moleküls eingefangen wird. Die Atome bzw. Moleküle bilden dabei kurzzeitig ein negatives Ion. Die Wahrscheinlichkeit dieses Einfangens ist abhängig von der Primärenergie ( $E_i$ ) der einfallenden Elektronen, wobei die Bildung eines negativen Ions nur bei bestimmten Energien, d.h. den Resonanzenergien, beobachtet wird. Dies führt zur Ausprägung eines Peaks bzw. Resonanz im Elektronenstreuquerschnitt. Daher auch die Bezeichnung negative Ionenresonanz.

In Gasphasen beträgt die Lebensdauer dieser negativen Ionen typischerweise  $10^{-15}$  bis  $10^{-10}$  s [35]. Deren Ausbildung kann sich in der Anregung einer Schwingung, einer Rotati-

on und eines elektronischen Übergangs auswirken oder es kann sogar zu einer Dissoziation von Molekülen führen [35]. Bei der Adsorption von Molekülen auf Oberflächen können durch Molekül-Oberflächen-Wechselwirkung die Molekülpotentiale deformiert werden, was zum Beispiel die Resonanzlebensdauer oder die Resonanzenergie beeinflussen kann und damit Aussagen über diese Wechselwirkungen zulässt. Durch die relativ lange Lebensdauer hat das Elektron sämtliche Information über seine ursprüngliche Richtung verloren. Das gestreute Elektron trägt damit keine Informationen über den Impuls der angeregten Schwingung. Anders ausgedrückt ist die Emissionsrichtung des gestreuten Elektrons unabhängig von der Einstrahlrichtung. Daraus ergibt sich, dass unter spekularen Bedingungen, wie sie in dieser Arbeit verwendet wurden, der Beitrag negativer Ionenresonanz zum Schwingungsspektrum typischerweise gering ist. Negative Ionenresonanz spielt daher in dieser Arbeit eine untergeordnete Rolle. Für eine eingehendere Diskussion der Thematik soll hier auf den Übersichtsartikel von Palmer und Rous verwiesen werden [36].

## 2.2 TPD

Zur Desorption von Adsorbatteilchen können verschiedene Prozesse beitragen. So kann die Desorption durch Elektronenstöße (ESD, electron-stimulated desorption), durch Photonen (PSD, photon-stimulated desorption) oder aber auch durch thermische Anregung ausgelöst werden. In den ersten beiden Fällen wird die Desorption durch eine Änderung des elektronischen Zustandes angeregt. Bei thermischer Desorption wird diese durch Substratphononen angeregt. Zeichnet man die Menge der desorbierten Teilchen als Funktion der Temperatur auf, so spricht man von thermischer Desorptionsspektroskopie (TDS oder auch TPD, temperature programmed desorption). Sie ist eine einfache Methode zur Bestimmung kinetischer Parameter von Adsorbaten und erlaubt Aussagen über die Bindungsenergien, die Anzahl der Adsorptionszustände und die Desorptionsordnung. Zu beachten ist hierbei, dass TPD die Adsorptionszustände nur bei der jeweiligen Desorptionstemperatur widerspiegeln kann.

Unter der Voraussetzung, dass alle Adsorbatteilchen identische Adsorptionsplätze einnehmen und nicht miteinander wechselwirken, kann die Desorptionsrate  $R$  über die Polanyi-Wigner-Gleichung beschrieben werden.

$$R = -\frac{d\Theta}{dt} = \Theta^n \nu_0 e^{\frac{-E_{Des}}{k_B T}} \quad (2.6)$$

$\Theta$  ist hierbei die Bedeckung,  $n$  ist die Desorptionsordnung und  $\nu_0$  ist der Frequenzfaktor. Letzterer wird häufig auch als Vorfaktor oder Präexponentialfaktor bezeichnet. Im Exponentialterm steht  $E_{Des}$  für die Desorptionsenergie, welche für aktivierte Chemiesorption der Summe aus Aktivierungsenergie und Bindungsenergie ( $E_{Des} = E_{Akt} + E_{Bind}$ ) und für nicht aktivierte Chemiesorption direkt der Bindungsenergie ( $E_{Des} = E_{Bind}$ ) entspricht.  $T$  representiert die Temperatur.

Mißt man die Desorptionsrate  $R$  bei linearer Erhöhung der Proben temperatur, d.h. bei konstanter Heizrate, so lassen sich aus der dabei beobachteten Temperaturabhängigkeit der Desorptionsrate  $R(T)$  Rückschlüsse auf die Desorptionsordnung und die Desorptionsenergie ableiten. Verschiedene Ansätze beschreiben die Auswertung von 2.6 unter der zusätzlichen Annahme,

dass die Desorptionsenergie und der Frequenzfaktor nicht von der Bedeckung abhängig sind (z.B. [37] und [38]). Diese Annahme lässt sich für ein gegebenes System nur schwer überprüfen und es gibt zahlreiche Beispiele für Abweichungen davon (z. B. Xe auf Pt(111) und Xe auf Pt(997) [39] oder molekularer und atomarer Sauerstoff auf Pt(111) [40]). Daraus können erhebliche Fehlinterpretationen folgen [41]. Eine alternative Methode zur Auswertung ohne diese Voraussetzungen geben Habenschaden und Küppers [42] an. Sie ergibt sich aus der Arrhenius-Auftragung der Desorptionsrate, d.h. die Auftragung des Logarithmus der Desorptionsrate gegen  $1/T$ . Logarithmiert man Gleichung 2.6, so erhält man

$$\ln R = -\frac{E_{Des}}{k_B} * \frac{1}{T} + \ln \nu_0 + n * \ln \Theta. \quad (2.7)$$

Differenziert man nach  $1/T$ , ergibt sich

$$\frac{d \ln R}{d(1/T)} = -\frac{E_{Des}}{k_B} + \frac{d \ln \nu_0}{d(1/T)} + n \frac{d \ln \Theta}{d(1/T)}. \quad (2.8)$$

Ist die Temperaturabhängigkeit von  $\ln \nu_0$  und  $\ln \Theta$  vernachlässigbar (gilt bis zu einer Desorption von ca. 4% der Ausgangsbdeckung [42]), so kann der Faktor  $E_{Des}/k_B$  direkt aus dem Anstieg der Arrhenius-Auftragung abgelesen werden. Diese Form der Auswertung ist auch möglich, wenn nur eine zur Desorptionsrate proportionale Größe (z.B. der Partialdruck  $p$ ) bekannt ist. Sind hingegen die Desorptionsrate und die Ausgangsbdeckung bekannt, so kann der Vorfaktor  $\nu_0$  aus dem Schnittpunkt der Arrhenius-Auftragung mit der y-Achse ermittelt werden.

Der Zusammenhang zwischen der Ausgangsbdeckung  $\Theta_0$  und der Desorptionsrate lässt sich über das Gesetz der Erhaltung der Teilchen angeben mit:

$$\Theta_0 = \int_0^{\infty} R dt \quad (2.9)$$

Im Allgemeinen misst man ein Signal  $R^*$ , welches proportional zur Desorptionsrate ist. Man kann den Proportionalitätsfaktor direkt bestimmen, wenn die Ausgangsbdeckung bekannt ist. Er ergibt sich aus dem Vergleich der Integration über  $R^*$  analog zu 2.9 und der Ausgangsbdeckung  $\Theta_0$ .

Eine ausführliche Übersicht zu Adsorptions- und Desorptionskinetik und zu entsprechenden Untersuchungs- und Auswertungsmethoden wird in der Promotionsarbeit von H. Schlichting gegeben [43].

## 2.3 LEED

In der Festkörperphysik werden eine Vielzahl unterschiedlicher Streumethoden (z.B. Röntgenstreuung oder Streuung hochenergetischer Elektronen) zur Aufklärung translationsperiodischer Strukturen verwendet. Zur Beschreibung des Streuvorgangs geht man von einem reziproken Kristallgitter aus und betrachtet eine einfallende Welle mit dem Wellenzahlvektor  $\mathbf{k}_i$  bzw. eine gestreute Welle mit Wellenzahlvektor  $\mathbf{k}_f$ . Da die elastische Streuung betrachtet werden soll, gilt

$$\mathbf{k}_i^2 = \mathbf{k}_f^2, \quad (2.10)$$

was der Energieerhaltung entspricht ( $E = \hbar^2 \mathbf{k}^2 / 2m$ ). Die Impulserhaltung kann im dreidimensionalen Fall durch

$$\mathbf{k}_f = \mathbf{k}_i + \mathbf{g}_{hkl} \quad (2.11)$$

ausgedrückt werden.  $\mathbf{g}_{hkl}$  ist hierbei ein reziproker Gittervektor, der sich wie folgt zusammensetzt

$$\mathbf{g}_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* \quad (2.12)$$

Hierin stehen  $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$ ,  $\mathbf{c}^*$  für die Einheitsvektoren des reziproken Kristallgitters. Der Zusammenhang zum realen Gitter und dessen Einheitsvektoren  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  ist über

$$\mathbf{a}^* = 2\pi \mathbf{b} \times \mathbf{c} / V, \mathbf{b}^* = 2\pi \mathbf{c} \times \mathbf{a} / V, \mathbf{c}^* = 2\pi \mathbf{a} \times \mathbf{b} / V \quad (2.13)$$

gegeben, wobei  $V$  das Volumen der Einheitszelle im Realraum ( $V = \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}$ ) ist.

Um mittels Streuexperimenten Informationen über periodische Strukturen der Oberfläche zu erhalten, ist es notwendig, dass die Eindringtiefe möglichst gering ist. Am häufigsten wird die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED, low energy electron diffraction) verwendet. Hierbei wird ein Elektronenstrahl mit definierter Energie auf die Probenoberfläche gerichtet und die Reflexe der elastisch reflektierten Elektronen werden auf einem Leuchtschirm sichtbar gemacht. Die Energie der Elektronen liegt hierbei meist im Bereich 20 bis 500 eV ( $V_0$ ), was einer de-Broglie-Wellenlänge ( $\lambda = h/mv$ ) von  $\lambda = 0,05$  bis 0,3 nm und damit der Größenordnung atomarer Abstände entspricht. Für diese Energien weist die mittlere freie Weglänge von Elektronen ein Minimum von nur wenigen Å auf [44]. Dies bedingt die Oberflächensensitivität der Methode. Elektronen, die in tieferen Bereichen reflektiert werden, verlieren mit hoher Wahrscheinlichkeit durch inelastische Streuung Energie (und die Kohärenz) im Vergleich zum einfallenden Strahl und tragen deshalb nur zu einem diffusen Streuuntergrund bei. Der Untergrund der inelastisch gestreuten Elektronen kann durch Anlegen eines Gegenfeldes zu einem Großteil herausgefiltert werden, so dass nur die Reflexe der elastisch an der Oberfläche gestreute Elektronen im LEED-Bild sichtbar bleiben.

Für Streuung an einer Oberfläche ist die Komponente des Wellenvektors senkrecht zur Oberfläche nicht erhalten. Unter Verwendung der Indizes  $\parallel$  und  $\perp$  für die Komponente parallel und senkrecht zur Oberfläche kann die Energieerhaltung durch

$$\mathbf{k}_{i\parallel}^2 + \mathbf{k}_{i\perp}^2 = \mathbf{k}_{f\parallel}^2 + \mathbf{k}_{f\perp}^2 \quad (2.14)$$

und die Impulserhaltung durch

$$\mathbf{k}_{f\parallel} = \mathbf{k}_{i\parallel} + \mathbf{g}_{hk} \quad (2.15)$$

beschrieben werden.  $\mathbf{g}_{hk}$  steht hierbei für einen reziproken Gittervektor parallel zur Oberfläche

$$\mathbf{g}_{hk} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^*, \quad (2.16)$$

mit

$$\mathbf{a}^* = 2\pi \mathbf{a} \times \mathbf{n} / A, \mathbf{b}^* = 2\pi \mathbf{b} \times \mathbf{n} / A, A = \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{n} \quad (2.17)$$

$\mathbf{n}$  ist der Einheitsvektor senkrecht zur Oberfläche. Bei senkrechtem Einfall ( $\mathbf{k}_{i\parallel} = 0$ ) ergibt sich direkt  $\mathbf{k}_{f\parallel} = \mathbf{g}_{hk}$ .



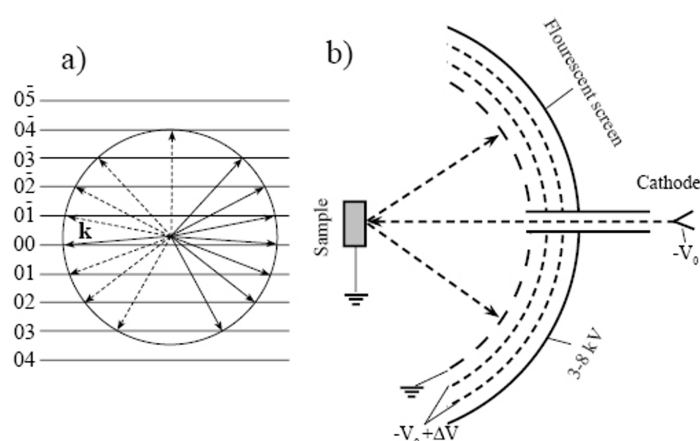


Abbildung 2.2: (a) 2-dimensionale Ewald-Konstruktion; (b) schematische Darstellung einer LEED-Optik (Beschreibung siehe Text).

Die Ewald-Konstruktion veranschaulicht in einfacher Weise diese Beugungsbedingungen. Sie ist für den 2-dimensionalen Fall, d.h. der Beugung an der Oberfläche in der Abbildung 2.2 (a) wiedergegeben. Die Indizes beziehen sich auf das reziproke Gitter, wobei zu bedenken ist, dass bei der Beugung an der Oberfläche die Gitterpunkte zu Gitterstäben entarten. Der Wellenvektor der einfallenden Welle ist durch  $\mathbf{k}$  dargestellt. Um den Ursprung dieses Vektors wird eine Kugel mit dem Radius  $|\mathbf{k}|$  gelegt, was der Erhaltung der Energie entspricht. Die Schnittpunkte der reziproken Gitterstäbe mit der Ewald-Kugel geben die möglichen gestreuten Wellenvektoren ( $\mathbf{k}_f$ ), für welche Gleichung 2.15 erfüllt ist, an. Die gestrichelt dargestellten Wellenvektoren zeigen in den Kristall und werden nicht beobachtet.

Die oben beschriebenen Bedingungen sind zwar notwendig für das Auftreten von Streureflexen, treffen aber keine Aussage über deren Intensität. Die Energieabhängigkeit der LEED-Intensitäten enthält im Prinzip Informationen über die Kristallstruktur in z-Richtung (senkrecht zur Oberfläche) und die Anordnung der Atome in der Einheitszelle. Die LEED-Intensitäten lassen sich über aufwendige Rechnungen mit Hilfe der dynamischen Beugungstheorie auswerten [45, 46]. Diese Intensitäten wurden in dieser Arbeit nicht weiter untersucht.

Zur Charakterisierung der Oberflächen- bzw. Adsorbatstrukturen stand ein Front-view 3-Gitter-LEED-System (Varian Modell: 981-0127) zur Verfügung. Dieses besteht aus einer Elektronenkanone, einem sphärischen Fluoreszenzschirm und drei vorgelagerten Gittern (Abb. 2.2 (b)). In der Elektronenkanone werden die Elektronen in einer Glühkathode freigesetzt und auf  $V_0$  beschleunigt. Die elastisch reflektierten Elektronen werden auf einem Leuchtschirm sichtbar gemacht. Um einen feldfreien Raum zwischen Probe und der Leuchtschirmeinheit zu gewährleisten, liegen sowohl die Probe als auch das erste Gitter auf Masse. Zur Abtrennung des inelastisch gestreuten Untergrundes wird zwischen dem ersten und zweiten Gitter ein Gegenfeld ( $-V_0 + \Delta V$ ;  $\Delta V$  ist typischerweise rund 6 V) angelegt. Die Elektronen werden dadurch fast vollständig abgebremst. Dadurch gelangen nur die elastisch reflektierten Elektronen durch das zweite Gitter. Diese werden dann auf 3 bis 8 kV nachbeschleunigt und können direkt auf dem Fluoreszenzschirm von der Probenseite aus beobachtet werden. Aufgrund der sphärischen Ge-

stalt des Fluoreszenzschirms in dessen Fokus sich die Probe befindet, wird die Geometrie der Ewald-Kugel identisch abgebildet, d.h. das zu beobachtende Beugungsbild gibt einen unmittelbaren Einblick in die Struktur des reziproken Oberflächengitters (vergl. Abb. 2.2).

## 2.4 Materialeigenschaften

In diesem Kapitel sollen wichtige Eigenschaften von Platin, Mangan und ausgewählten Manganoxid-Einkristallen betrachtet werden, welche für das Verständnis der Arbeit notwendig sind. Bezüglich der Manganoxide kann nur ein Teilüberblick gegeben werden. Mangan besitzt zehn [47] verschiedene Oxidationszustände und allein für  $\text{MnO}_2$  sind mindestens sechs unterschiedliche Manganoxidstrukturen nachgewiesen worden [24]. In Abbildung 2.3 ist das Phasendiagramm für die Übergänge zwischen verschiedenen Manganoxiden dargestellt. Es ist hierbei zu beachten, dass es sich dabei zum Einen um Daten von Einkristallen und zum Anderen um Gleichgewichtszustände handelt, die Einstellung eines Gleichgewichtszustandes kann dabei sehr lange dauern. Bei dünnen Filmen kann das Verhalten von der in Abb. 2.3 dargestellten Abhängigkeit abweichen, dennoch kann man zunächst davon ausgehen, dass hauptsächlich die Oxide  $\text{MnO}$  und  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  unter den in der Arbeit realisierten Präparationsbedingungen stabil sein sollten. Aus diesem Grund soll hier lediglich auf diese beiden Manganoxide eingegangen werden.

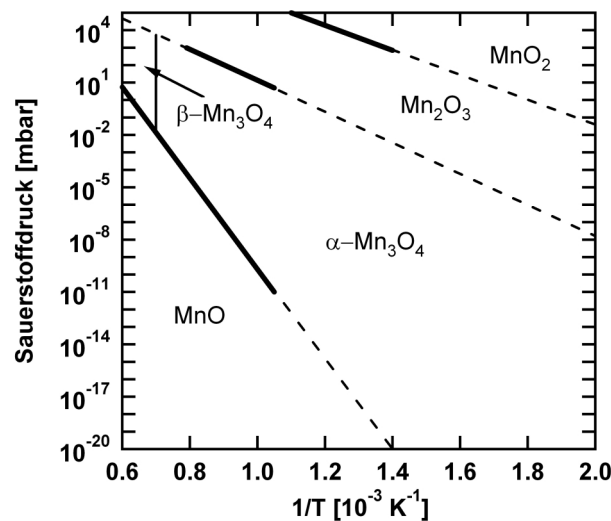


Abbildung 2.3: Phasendiagramm verschiedener Manganoxide, entnommen aus Arbeiten von Metselaar *et al.* [48] und von Otto [49]. Die durchgezogenen Linien geben die Messbereiche an, welche in den Referenzarbeiten angegeben wurden, die gestrichelten Linien sind Extrapolationen.

### 2.4.1 Platin

Platin ist ein silbrig weißes Übergangsmetall [50]. Die Schmelztemperatur liegt bei 2041 K [50] und es ist sehr inert gegen Reaktionen mit Sauerstoff [50]. Platin kristallisiert in einem kubisch-flächenzentriertem Gitter mit einer Gitterkonstante von  $a_{\text{Pt}}=0,3924 \text{ nm}$  [51]. Die Pt(111)-Ober-

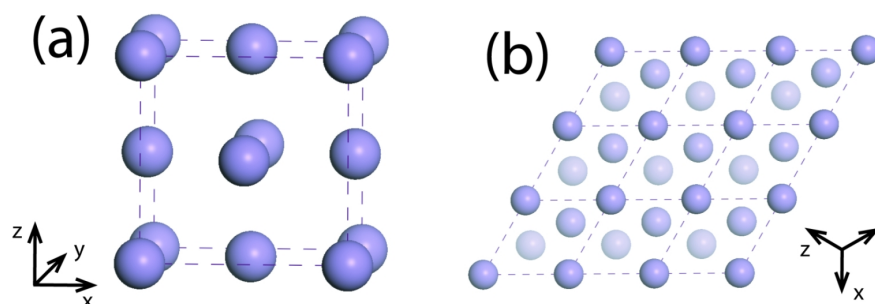


Abbildung 2.4: Kugelmodell (a) fcc-Einheitszelle des Platineinkristalls, (b) Draufsicht Pt(111)-Oberfläche.

fläche ist dementsprechend hexagonal mit einem Nächstenachbarabstand von  $a_{Pt}/\sqrt{2}=0,277$  nm. Die geometrischen Verhältnisse sind zur Veranschaulichung in Abb. 2.4 dargestellt. Die Oberflächenrelaxation (Kontraktion von ca. 0,5%), welche für Pt(111) gefunden wurde [51], wird in der vorliegenden Arbeit nicht berücksichtigt.

Die Wahl von Pt(111) als Substrat begründet sich in der Kombination verschiedener spezifischer Eigenschaften. Die hohe thermische Stabilität ermöglicht es, Manganoxide durch Heizen auszuheilen und somit die Qualität des Oxidfilms zu verbessern. Da sich Platin nur unter sehr speziellen Bedingungen oxidieren lässt<sup>1</sup>, kann eine Oxidation unter den verwendeten Versuchsbedingungen ausgeschlossen werden.

## 2.4.2 Mangan

Mangan ist ein grau-weißliches, eisenähnliches 3d-Übergangsmetall. Im Vergleich zu Eisen ist es härter und sehr spröde [50]. Die Elektronenkonfiguration ist  $[\text{Ar}]3d^5 4s^2$  [50]. Mangan kann alle Oxidationszahlen von -3 bis 7 annehmen [47]. In der Natur tritt es hauptsächlich in Form der Oxide Braunstein ( $\text{MnO}_{1,7-2}$ ), Braunit ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ) und Hausmannit ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ) auf [54]. Abhängig von der Temperatur kann Mn in 4 verschiedenen Strukturen auftreten ( $\alpha$ -Mn- $\delta$ -Mn) [55]. Die Schmelztemperatur von Mangan beträgt 1519 K [50].

Mangan kann mit Platin eine Legierung eingehen. Abhängig vom Mangananteil wurden zum Beispiel  $\text{Pt}_3\text{Mn}$  [56][57] und  $\text{Pt}_7\text{Mn}$  [58] beobachtet. Da in dieser Arbeit Manganoxide von hauptsächlichem Interesse waren, wurde auf eine eingehende Untersuchung von Mangan/Platin Legierungen verzichtet. Allerdings war nicht völlig auszuschließen, dass während der Temperung der Manganoxidschichten bei höheren Temperaturen eine begrenzte Mn-Pt-Legierung stattfindet.

## 2.4.3 MnO

MnO ist ein Übergangsmetalloxid mit einer Bandlücke von 3,6-4,3 eV, je nach Referenz [Zitate in [59]]. Im ionischen Bild gibt Mangan zwei Elektronen an den Sauerstoff ab, welcher daraufhin eine Neon-Konfiguration besitzt. Das Mangan selbst weist dann eine  $[\text{Ar}]3d^5$  high-spin-

<sup>1</sup>Eine Oxidation von Pt(111) konnte z.B. mittels eines atomaren Sauerstoffstrahls [52] oder unter hohen Drücken (500 mbar) und Temperaturen oberhalb 500 K erreicht werden [53].

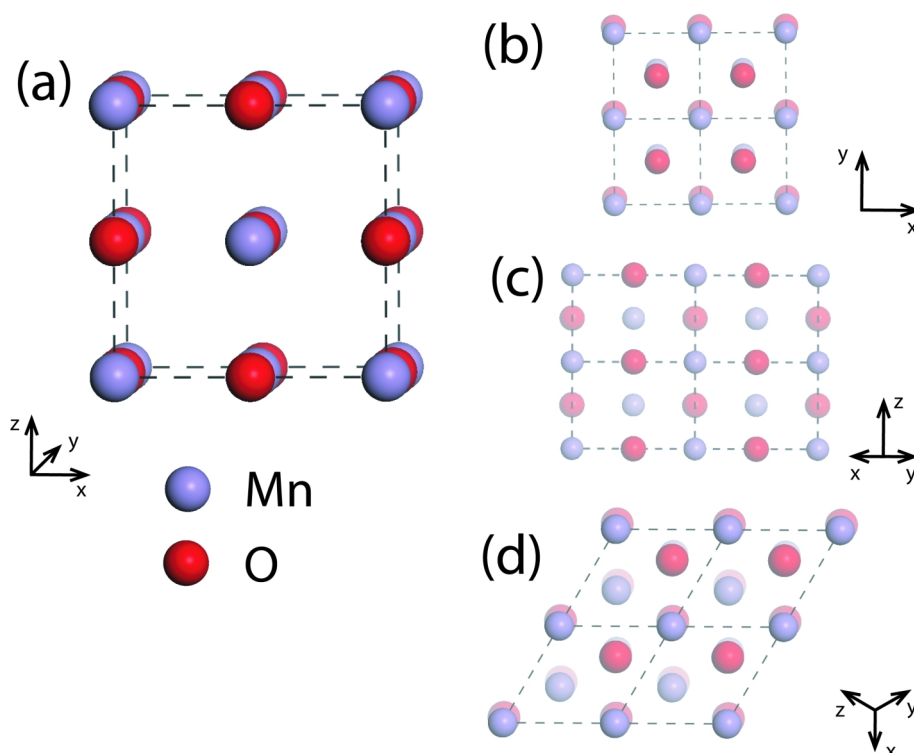


Abbildung 2.5: Kugelmodell (a) des MnO-Kristalls, der Draufsicht (b) der MnO(100)-Oberfläche, (c) der MnO(110)-Oberfläche und (d) der MnO(111)-Oberfläche.

Konfiguration auf. D.h., alle Elektronen liegen in einer Spinorientierung vor. Die elektronische Struktur von MnO spielt in dieser Arbeit eine untergeordnete Rolle. Daher sei hier nur auf Referenzen verwiesen. Die Anregungsenergien der d-Elektronen wurden zum Beispiel von Fromme *et al.* [59] vermessen.

MnO besitzt eine Natriumchlorid-Struktur, d.h. die Sauerstoff- bzw. die Manganatome sind in fcc-Untergittern angeordnet, welche um eine halbe Raumdiagonale verschoben sind. Jedes Sauerstoffatom ist dabei von 6 Manganatomen in oktaedrischer Anordnung umgeben. Der Gitterparameter beträgt  $a_{MnO}=0,4443$  nm [60] ( $a_{MnO}=0,4445$  nm [50]) und damit eine Abweichung von 13% zum Platinsubstrat. Zur Veranschaulichung ist die Struktur in Abb. 2.5 (a) dargestellt. Die Abbildungen 2.5 (b), (c) und (d) zeigen ein Kugelmodell der (100)-, der (110)- und (111)-Oberflächen.

Bei der Stapelung von (100)-Ebenen ergibt sich eine ABA-Stapelfolge wobei jede Schicht gleichviele Mn- und O-Atome besitzt. Die Oberflächen sind nicht polar [61] und der Abstand der MnO(100)-Lagen beträgt  $a_{MnO}/2$  ( $\approx 0,222$  nm). Die Mn- bzw. O-Atome sind in den einzelnen Lagen quadratisch angeordnet. Der Nächstenachbarabstand beträgt ebenfalls  $a_{MnO}/2$ .

Bei der Stapelung von (110)-Ebenen ergibt sich eine ABA-Stapelfolge. Auch hier besitzt jede Schicht gleichviele Mn- und O-Atome. Die Oberflächen sind nicht polar [61] und der Abstand der MnO(110)-Lagen beträgt  $a_{MnO}/2\sqrt{2} \approx 0,157$  nm).

Für eine Stapelung von (111)-Ebenen ergibt sich eine ABCDEFA-Stapelfolge, wobei die

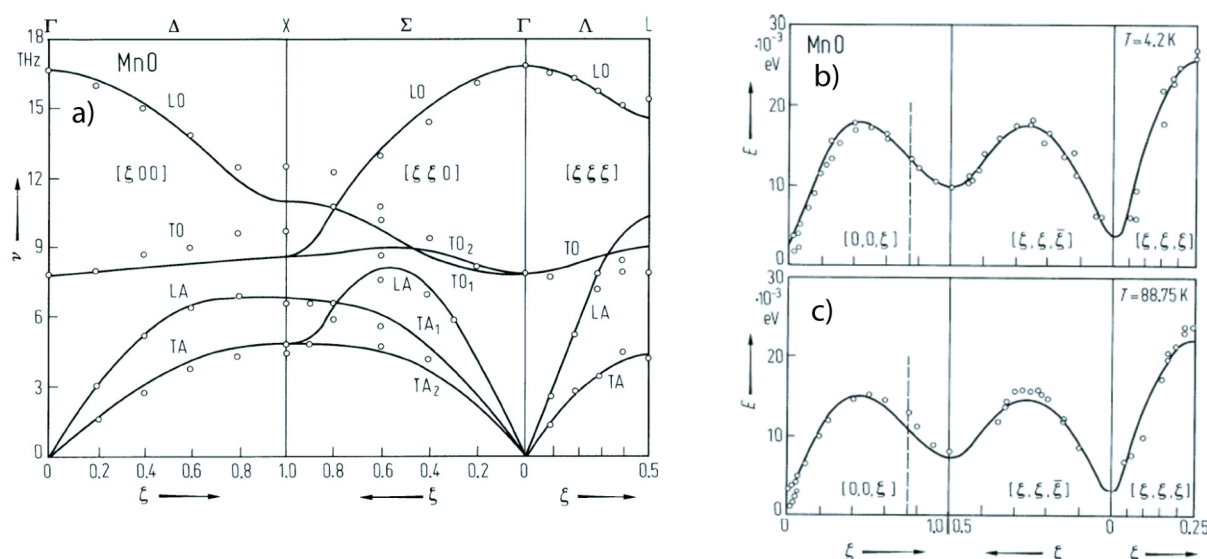


Abbildung 2.6: (a) Phononenspektrum von MnO bei Raumtemperatur nach Agarwal [62] und Zitate darin. Die Umrechnung zwischen THz und anderen Energieeinheiten kann über folgende Relation vorgenommen werden  $1 \text{ THz} = 33,357 \text{ cm}^{-1} = 4,136 \text{ meV} = 6,625 \times 10^{-19} \text{ J}$ . (b), (c) Magnonenspektrum von MnO bei  $T=4,8$  bzw.  $88,75 \text{ K}$  nach Pepy [63].

einzelnen Schichten entweder aus Mangan- oder aus Sauerstoffatomen bestehen. Dies führt zu einer Polarität der Oberfläche [61]. Die Mn- bzw. O-Atome sind in den Schichten hexagonal angeordnet. Der Abstand zwischen den Lagen beträgt  $1/6$  der Raumdiagonale, also  $a_{\text{MnO}}/2\sqrt{3} \approx 0,128 \text{ nm}$ . Der Nächstenachbarabstand beträgt  $a_{\text{MnO}}/\sqrt{2} \approx 0,314 \text{ nm}$ .

Das Phononenspektrum von MnO ist in Abbildung 2.6 (a) dargestellt. Da MnO zwei Atome in der primitiven Elementarzelle besitzt, existieren neben den drei akustischen Moden ( $2 \times \text{TA}$  und  $1 \times \text{LA}$ ) noch drei weitere optische Moden ( $2 \times \text{TO}$  und  $1 \times \text{LO}$ ). Sowohl die transversal akustischen, als auch die transversal optischen Schwingungen sind über weite Bereiche entlang der Hochsymmetrierichtungen entartet. Über die Oberflächenphononen von MnO-Einkristallen ist bis jetzt nur wenig bekannt. Soweit bekannt ist, gibt es lediglich ein HREEL-Spektrum der MnO(100)-Oberfläche von Langell *et al.* [21]. Dabei konnte in Abhängigkeit von der Präparation ein charakteristisches Fuchs-Kliewer-Phonon bei  $70,9 \text{ meV}$  (rund  $572 \text{ cm}^{-1}$ ) bzw.  $65,1 \text{ meV}$  (etwa  $525 \text{ cm}^{-1}$ ) beobachtet werden.

Bei tiefen Temperaturen ordnet sich das paramagnetische MnO zu einer antiferromagnetischen Struktur um. Die Übergangstemperatur bezeichnet man als Néel-Temperatur. Sie beträgt  $T_N = 118 \text{ K}$  [14]. Für dünne Filme wurden zudem deutlich höhere Néel-Temperaturen von  $150$ – $155 \text{ K}$  gefunden [13].

Die antiferromagnetische Struktur weist nur eine leichte Abweichung von der idealen NaCl-Struktur auf. Die Atome sind nicht mehr kubisch (Winkel  $\alpha = 90^\circ$ ), sondern sind in einer rhomboedrischen Struktur angeordnet. Der Winkel  $\alpha$  beträgt bei  $4,8 \text{ K}$   $90,62^\circ$  und die Gitterkonstante hat einen Wert von  $a = 0,4432 \text{ nm}$  [64]. Bei  $85 \text{ K}$  beträgt die Abweichung von  $90^\circ$  ( $\Delta\alpha$ ) ca.  $0,47^\circ$  [64], und die Gitterkonstante beträgt  $a = 0,4433 \text{ nm}$  [64].

Die magnetische Struktur der antiferromagnetischen Phase kann als Typ-II Antiferromagnet

(AF II) beschrieben werden. D.h. der Kristall ist aus ferromagnetischen (111)-Ebenen aufgebaut, wobei benachbarte Ebenen antiferromagnetisch gekoppelt sind [65]. Die Spins liegen in diesen Ebenen und sind parallel bzw. antiparallel zur  $[11\bar{2}]$ -Richtung ausgerichtet [14]. Die Magnetisierung bei ca. 85 K beträgt rund 85% des Sättigungswertes [66].

Da die strukturellen Änderungen nur gering sind, ging man häufig davon aus, dass deren Einfluss auf das Phononenspektrum vernachlässigt werden kann [67]. Einen stärkeren Struktureinfluss, insbesondere auf das TO-Band, sagten allerdings Massidda *et al.* bereits 1999 voraus [68]. Sie erwarteten für Messungen am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt der AFII-Struktur von MnO eine Aufspaltung des transversaloptischen Phonons. Eine derartige Aufspaltung konnte mittlerweile mittels inelastischer Neutronenstreuung [69] und far-infrarot Spektroskopie [70] nachgewiesen werden.

Für die antiferromagnetische Phase können auch Magnonen beobachtet werden. Für MnO wurden die Magnonenspektren bereits in den 70er Jahren von Kohgi *et al.* [71] und Pepy [63] mittels inelastischer Neutronenstreuung vermessen. Die Spektren von Pepy für 4,8 K und 88,75 K sind in Abbildung 2.6 (b) und (c) dargestellt. Für alle angegebenen Richtungen ist die Energie der Magnonen niedriger als 30 meV. Geht man davon aus, dass die Kopplung der Spins an der Oberfläche vergleichbar mit dem Festkörper ist, erwartet man für Messungen an der MnO-Oberfläche ebenfalls nur Magnonen mit einer Energie von weniger als 30 meV.

#### 2.4.4 $\text{Mn}_3\text{O}_4$

$\text{Mn}_3\text{O}_4$  oder genauer  $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$  wird auch als Hausmannit bezeichnet. Es besitzt eine spinelähnliche Struktur, welche durch eine Jahn-Teller-Verzerrung tetragonal verformt ist. Die Gitterparameter können mit  $a=5,765\text{Å}$  und  $c=9,422\text{Å}$  beschrieben werden [72]. Im ionischen Bild nimmt der Sauerstoff jeweils 2 Elektronen auf und besitzt somit eine Neon-Konfiguration. Mangan liegt in zwei Oxidationszuständen  $2\times\text{Mn}^{3+}$  ( $[\text{Ar}]3d^4$ ) und  $1\times\text{Mn}^{2+}$  ( $[\text{Ar}]3d^5$ ) vor. Die  $\text{Mn}^{3+}$ -Ionen sind im Kristall oktaedrisch und die  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen tetraedrisch koordiniert. Die Strukturen von  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  und ausgewählter  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -Oberflächen sind in Abbildung 2.7 in Form eines Kugelmodells veranschaulicht.

$\text{Mn}_3\text{O}_4$  ist bei tiefen Temperaturen ferrimagnetisch [73]. Die Übergangstemperatur liegt bei 41 K [73], d.h. bei deutlich tieferen Temperaturen als die hier genutzten Versuchstemperaturen. Mögliche, durch diesen Phasenübergang induzierte Effekte brauchen demnach nicht berücksichtigt werden.

Ein weiterer Phasenübergang wird oberhalb von 1430 K erwartet [74]. Hier wird die Jahn-Teller-Verzerrung aufgehoben und es entsteht eine kubische Spinelstruktur ( $a=8,55\text{Å}$ ) [74]. Das Manganoxid wird auch als  $\beta\text{-Mn}_3\text{O}_4$  bezeichnet. Dieser Phasenübergang liegt ebenfalls außerhalb des untersuchten Temperaturbereichs. Allerdings lässt sich die Bildung dieser Phase nicht a priori ausschließen. Denn Gorbenko *et al.* [75] konnten zeigen, dass bei  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -Filmen auf MgO (100 nm  $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{MgO}(001)$ ) die Jahn-Teller-Verzerrung auch durch WW mit dem Substrat aufgehoben werden kann.

Untersuchungen von Langell *et al.* [21] legen die Vermutung nahe, dass sich  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  auch durch Oxidation von MnO präparieren lässt. An dem von ihnen, durch Oxidation eines (100)-orientierten MnO-Einkristalls, hergestellten  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  zeigten sich in den HREELS-Spektren zwei Energieverluste bei 55,6 meV und bei 70,9 meV ( $448$  bzw.  $572\text{ cm}^{-1}$ ). Zudem wurde von Bayer *et al.* zeitgleich, mit der hier vorliegenden Arbeit, ein 20 ML dicker  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -Film auf Pd(100)

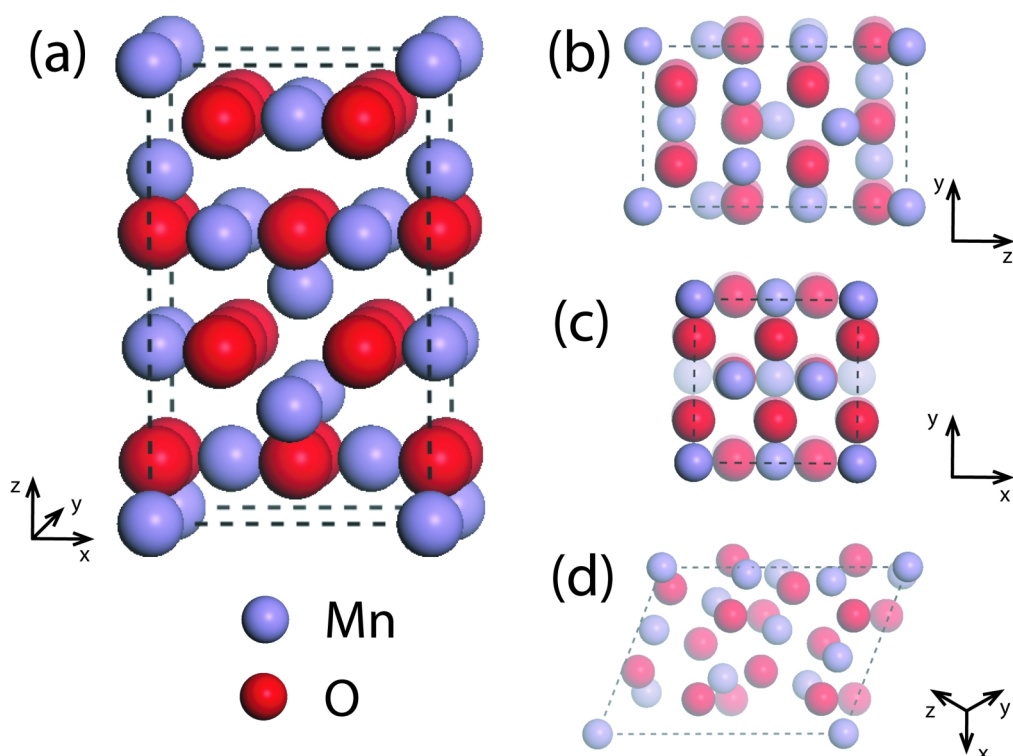


Abbildung 2.7: Kugelmodell (a) des  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -Kristalls, der Draufsicht (b) der  $\text{Mn}_3\text{O}_4(100)$ -Oberfläche, (c) der  $\text{Mn}_3\text{O}_4(001)$ -Oberfläche und (d) der  $\text{Mn}_3\text{O}_4(111)$ -Oberfläche.

gewachsen und mit HREELS untersucht [76]. In den HREEL-Spektren beobachteten sie, analog zu Langell *et al.* [21], zwei charakteristische Verluste, allerdings bei veränderten Schwingungsenergien (67 und 83 meV bzw. 540 und 669  $\text{cm}^{-1}$ ) [76]. Abgesehen von diesen Arbeiten stehen für den Vergleich und die Identifikation von Schwingungen Raman- und IR-Spektren von  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -Einkristallen und -Pulvern zur Verfügung (z.B. [24, 23, 77]).





# Kapitel 3

## Experiment

In diesem Kapitel wird der experimentelle Aufbau und die verwendete Apparatur beschrieben. Die hier genutzten *in-situ* Präparationsverfahren werden vorgestellt.

### 3.1 Apparatur

Abbildung 3.1 zeigt ein Foto der genutzten Messapparatur und ein Schema der Anordnung der verschiedenen Präparations- und Analysetechniken. Die Apparatur besteht im Wesentlichen aus zwei übereinander angeordneten Kammern, welche durch ein Plattenventil getrennt sind. Die obere Kammer wird einerseits zur Probenpräparation, d.h. zur Reinigung des Pt-Kristalls, zur definierten Gasbelegung und zur Präparation der Manganoxidschichten genutzt. Andererseits enthält sie die LEED-Optik und das TPD-Messsystem. Die obere Kammer wird über eine Turbomolekularpumpe (Saugleistung 520 l/s) und eine Titansublimationspumpe (TSP) evakuiert. Die Turbomolekularpumpe kann über ein Plattenventil von der Kammer getrennt werden. Die Druckmessung wird mittels Ionisationsmanometer vorgenommen. Nach dem Ausheizen beträgt der Basisdruck weniger als  $2 \times 10^{-10}$  mbar. Für die Probenreinigung wird eine  $\text{Ar}^+$ -Ionenquelle genutzt. Für das gezielte Dosieren von Gasen, können diese entweder isotrop oder gerichtet durch eine Multikapillarquelle dosiert werden<sup>1</sup>. Zur Verfügung stehen insbesondere  $\text{H}_2$ ,  $\text{D}_2$ ,  $^{16}\text{O}_2$ ,  $^{18}\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{D}_2\text{O}$ . Die Präparation der Manganoxidschichten erfolgt über reaktive Deposition von Mangan auf Pt in einer  $\text{O}_2$ -Atmosphäre. Hierzu wurde Mn in einem Elektronenstoßverdampfer verdampft.

Die Probe ist an einem ca. 1 m langen Manipulator angebracht, welcher azentrisch an einer Drehdurchführung gehalten ist. Der Manipulator ermöglicht eine Rotation der Probe um die vertikale z-Achse und eine Translation in x-, y-, und z-Richtung.

Mit dem gegebenen Aufbau ist es weiterhin möglich, die Probe zu kühlen oder zu heizen. In dieser Arbeit wurde mit Flüssigstickstoff gekühlt. Dabei konnten Temperaturen von 80 bis 85 K erreicht werden. Die Temperaturmessung wurde über ein Chromel/Alumel-Thermoelement (Typ-K), welches direkt an der Probenrückseite angepunktet wurde, realisiert. Die Heizung der Probe

---

<sup>1</sup>Der Aufbau der hier genutzten Mikrokapillardusche wurde in der Promotion von P. Jakob [78] ausführlich beschrieben. Durch die gerichtete Dosierung ist bei den hier verwendeten Parametern der Druck vor der Probe um den Faktor  $10 \pm 2$  höher als im restlichen Rezipientenraum. Im Folgenden wird bei Dosierung mit Mikrokapillardusche der Druck im Rezipienten mit  $p_{MKD}$  und zusätzlich die Exposition in Langmuir (L) angegeben.

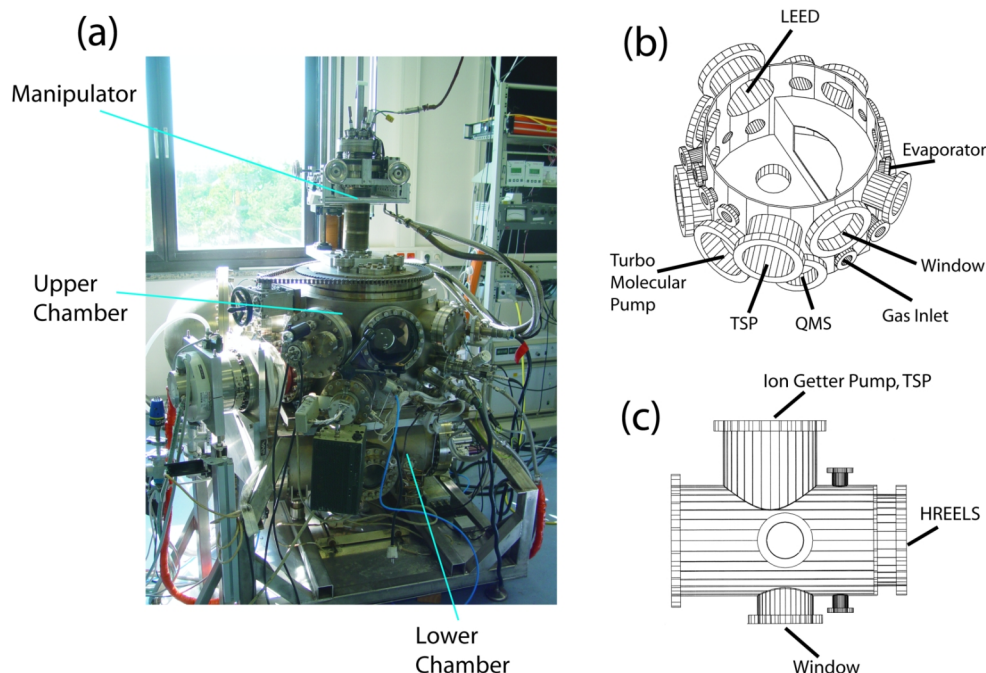


Abbildung 3.1: (a) Foto der verwendeten Messapparatur und Schema der Anordnung der verschiedenen Präparations- und Analysetechniken (b) in der oberen Kammer und (c) in der unteren Kammer.

wurde über eine Direktstromheizung vorgenommen. Es konnten Temperaturen bis 1400 K erreicht werden.

Weitere Einzelheiten zum apparativen Aufbau können den Promotionarbeiten von Thomas Moritz [79] und Borislav Naydenov [80] entnommen werden.

## 3.2 Probenpräparation

Die in dieser Arbeit genutzten Pt(111)-Kristalle wurden zuvor orientiert und poliert (TU München) und kamen unmittelbar nach dem Schnitt und der Politur in die Apparatur. Der Durchmesser der Kristalle betrug ca. 8 mm. Es ist bekannt, dass die Kristalle durch den Züchtungsprozess im Volumen insbesondere durch Kohlenstoff und Schwefel verunreinigt sind. Zur Entfernung dieser Verunreinigungen aus der Oberfläche bzw. aus einem oberflächennahen Bereich waren aufwendige *in-situ* Reinigungsschritte erforderlich. Dabei wurde auf eine Prozedur zurückgegriffen, die von Hohage *et al.* [81] eingeführt wurde. Dazu wird die Probe und hier auch deren Rückseite abwechselnd mit  $\text{Ar}^+$ -Ionen ( $E=1,3$  kV,  $I_{\text{Probe}} \approx 2 \mu\text{A}$ ,  $T=300$  K) gesputtert, bei hohen Temperaturen um 1300 K getempert und in  $\text{O}_2$ -Atmosphäre ( $p_{\text{O}_2}=1-5 \times 10^{-7}$  mbar) geglüht. Durch die Hochtemperaturbehandlung glättet sich die Pt-Oberfläche, d.h. Sputterschäden werden weitgehend ausgeheilt und implantiertes Ar sowie im Pt-Kristall gelöster S entweichen. Beim nachfolgenden  $\text{O}_2$ -Glühen wird der Kohlenstoff oxidiert und desorbiert. Nach vielfacher Anwendung dieser Präparationszyklen (ca.  $30 \times$ , Gesamtsputterzeit ca. 20 h) war die Pt(111)-Oberfläche nahezu rein und von hoher struktureller Perfektion. Im Schwingungsspektrum waren

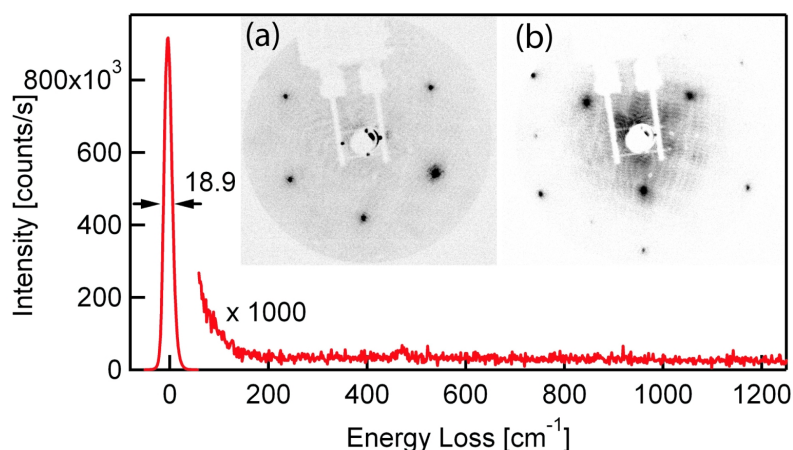


Abbildung 3.2: HREEL-Spektrum einer reinen Pt(111)-Oberfläche (4 eV;  $\Theta_i = \Theta_f = 60^\circ$ ;  $T_{mes} = 85$  K); Einfügung: LEED-Bild von reinem Pt(111) bei a) 120 eV und b) 243 eV

lediglich elastisch gestreute Elektronen zu beobachten und es konnten keine Schwingungen von Fremdatomen beobachtet werden (Abb. 3.2). Zudem zeigten die LEED-Bilder brillante Reflexe einer perfekten Pt(111)-(1×1)-Struktur (Einfügung Abb. 3.2).

Ausser dieser Reinigung direkt nach dem Einbau der Kristalle, mußte die Probe vor und nach jeder Messserie erneut gereinigt werden. Dafür bewährte sich folgende Prozedur. Die Probe wurde zunächst, abhängig von der Manganoxid-Bedeckung, für unterschiedliche Zeiten gesputtert (10 bis 45 min). Danach wurde bei  $T \leq 300$  K Sauerstoff adsorbiert und der Kristall anschließend für 20 s auf 1100 K geheizt. Diese Prozedur wurde mehrfach wiederholt. Ziel dieser Vorgehensweise war es, Verunreinigungen, insbesondere Mangan, zu oxidieren und an der Oberfläche zu binden. Durch nachfolgendes Sputtern konnten diese Verunreinigungen dann abgetragen werden. Um Sputterschäden auszuheilen, wurde die Probe anschließend in UHV wieder bei 1300 K für 20 s geheizt. Die letzten drei Schritte wurden gegebenenfalls wiederholt.

Vor jeder Schicht-Präparation wurde der Platinkristall für 20 s auf 600 K geheizt. Dadurch konnten Adsorbate wie z.B. Kohlenmonoxid (siehe auch Kapitel 4.1) und Wasser desorbiert werden.

Das in dieser Arbeit untersuchte Manganoxid wurde durch reaktives Verdampfen von Mangan in einer Sauerstoffatmosphäre von  $1 \times 10^{-8}$  bis  $5 \times 10^{-6}$  mbar auf dem Pt(111)-Kristall abgeschieden. Bei den verwendeten Drücken findet die Reaktion auf der Probenoberfläche statt, da die mittlere freie Weglänge der Teilchen rund  $10^4$  bis  $10^6$  cm beträgt, was die MnO-Bildung in der Gasphase ausschließt<sup>2</sup>. Zum Aufbringen des metallischen Materials auf der Probe wurde ein Elektronenstoßverdampfer (EFM3, Focus GmbH) eingesetzt. Die Probe befindet sich in einem Abstand von ca. 15 cm zur Verdampfungszone, wodurch eine weitgehend homogene Abscheidung des Materials auf der Probenoberfläche gewährleistet werden kann. Auf Einzelheiten der Manganoxidpräparation wird in den jeweiligen Kapiteln 5 und 6 eingegangen.

<sup>2</sup>Unter der Annahme der Gültigkeit des idealen Gasgesetzes und nur einer Teilchensorte mit Durchmesser  $d$  kann die mittlere freie Weglänge über  $\Lambda_M = 1/(\sqrt{2}\pi d^2 p/kT)$  berechnet werden [82]. Nimmt man molekularen Stickstoff bei 300 K und einem Druck von  $10^{-6}$  bis  $10^{-8}$  mbar an, beträgt die mittlere freie Weglänge rund  $10^4$  bis  $10^6$  cm [82].

## 3.3 Probencharakterisierung

### 3.3.1 HREELS

Für die HREELS-Messungen stand ein Spektrometer vom Typ Delta 0.5 der Firma Vacuum Science Instruments GmbH (VSI) zur Verfügung. Das Spektrometer erlaubte hochaufgelöste Messungen von Verlusten bis 2 eV, und in einem groben Modus Messungen bis 50 eV. Die Primärenergie ( $E_i$ ) konnte zwischen 1 und 250 eV variiert werden. Die Experimente wurden entweder bei 85 K oder bei Raumtemperatur (RT) durchgeführt. Die am häufigsten genutzten Experimentierbedingungen sind:  $E_i = 4$  eV;  $\theta_i = \theta_f = 60^\circ$ ;  $T=85$  K (vergl. auch Abb. 2.1), in dieser Arbeit als Standardbedingungen bezeichnet. Bei abweichenden Parametern wird dies im Folgenden hervorgehoben.

Wie bereits in Kapitel 2.1 dargelegt, mißt man für spiegelnde Geometrie ( $\theta_i = \theta_f$ ) die Energie einer Schwingung ohne Impulsübertrag, d.h. man mißt am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt. Für abweichende Winkeleinstellungen ( $\theta_i \neq \theta_f$ ) kann der Impulsübertrag ( $q_{\parallel}$ ) über Gl. 2.3 bestimmt werden. Für den hier genutzten Aufbau ergab sich die Möglichkeit gleichzeitig  $\theta_i$  und  $\theta_f$  durch Rotation der Probe um den Winkel  $\phi$  zu ändern. Für die gegebene Messanordnung gilt dann  $\theta_i = \theta_0 + \phi$  und  $\theta_f = \theta_0 - \phi$ . Mit der Winkelbeziehung  $\sin(\alpha \pm \beta) = \sin(\alpha)\cos(\beta) \pm \cos(\alpha)\sin(\beta)$  ergibt sich aus 2.3

$$q_{\parallel} = \frac{\sqrt{2m_e E_i}}{\hbar} 2\cos(\theta_0)\sin(\phi). \quad (3.1)$$

Die Auflösung von  $q_{\parallel}$  hängt hierbei von dem Akzeptanzwinkel des Analysators  $\alpha_A$ , der Winkelbreite der elastisch reflektierten Elektronen und der Primärenergie  $E_i$  der Elektronen ab.

Um den Einfluss des Akzeptanzwinkel und der Winkelbreite der elastisch reflektierten Elektronen zu bestimmen, wurde die Intensität der elastisch gestreuten Elektronen in Abhängigkeit vom Analysatorwinkel  $\theta_f$  gemessen. Die Halbwertsbreite dieser Winkelverteilung gibt an, über welchen Winkelbereich  $\Delta\theta_f$  während der Messung integriert wird. In Abbildung 3.3 sind zwei solcher Messreihen dargestellt.  $\Delta\theta_f$  betrug unter den oben genannten Bedingungen ca.  $3,5^\circ$ .

Den  $q_{\parallel}$ -Integrationsbereich ( $\Delta q_{\parallel}$ ), welcher sich daraus ergibt kann über Gleichung 2.3 mit der Beziehung

$$\Delta q_{\parallel} = \frac{\sqrt{2m_e E_i}}{\hbar} \cos\theta_f \cdot \Delta\theta_f \quad (3.2)$$

abschätzt werden. Für die Standardmessbedingungen ergibt sich mit  $\Delta\theta_f=3,5^\circ$  eine Integration über  $\Delta q_{\parallel}=0,03 \text{ \AA}^{-1}$ .

In den HREEL-Spektren beobachtet man im Allgemeinen ein Maximum bei  $0 \text{ cm}^{-1}$ . Es handelt sich hierbei um die elastisch an der Oberfläche gestreuten Elektronen (Energieübertrag  $E=0$ ). Wird der Peak nicht signifikant durch inelastisch gestreute Elektronen verbreitert, was in allen hier untersuchten Spektren der Falls ist, gibt dessen Breite die Geräteauflösung an, welche sich aus der Energieaufweitung des einfallenden Strahls und der Energieauflösung des Analysators (bei den gegebenen Einstellungen) zusammensetzt. Die beste mit diesem Gerät erzielte Auflösung wurde am System Ru(001)-CO bei einer Primärenergie von  $E_0=4$  eV und in spekulärer Geometrie mit  $6,3 \text{ cm}^{-1}$  [79] gemessen. Für Manganoxid ist die beste bisher erreichte Auflösung  $9,8 \text{ cm}^{-1}$ , welche ebenfalls bei  $E_0 = 4$  eV und in spekulärer Geometrie gemessen wurde.

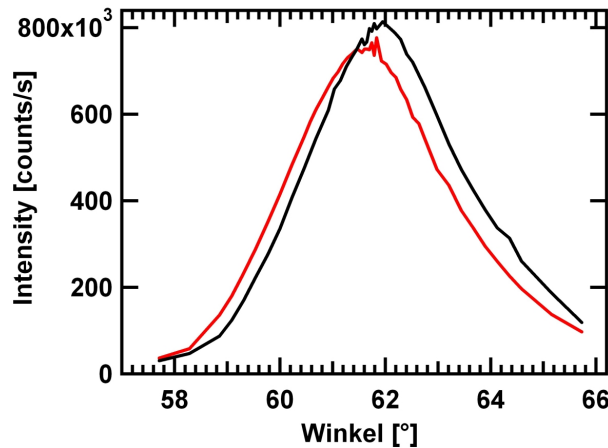


Abbildung 3.3: Intensität der elastisch gestreuten Elektronen für unterschiedliche Winkel  $\theta_f$  des HREEL-Analysators (zwei Messreihen rot und schwarz), gemessen für ca. 0,5 ML CO auf Pt(111);  $\Theta_i \approx 62^\circ$ ;  $E_0=4$  eV die Energieauflösung betrug für  $\Theta_i = \Theta_f < 18 \text{ cm}^{-1}$ .

Die in dieser Arbeit gezeigten Spektren wurden alle auf die Intensität der elastisch gestreuten Elektronen ( $I_{inelast}/I_{elast}$ ) normiert. Dies ermöglicht eine bessere Vergleichbarkeit der Spektren, da dadurch die Reflektivität der Probe und die Durchlässigkeit des Spektrometers aus dem Spektrum herausgerechnet wird. Die relative Intensität eines Dipolverlustes sollte im Submonolagenbereich mit der Bedeckung skalieren. Eine quantitative Aussage über die Bedeckung lässt sich aus den Spektren jedoch nicht ableiten, da die Intensität auch noch von Depolarisationseffekten und der Ordnung der Oberfläche beeinflusst wird [33].

Für die Energien werden in der Literatur unterschiedliche Einheiten verwendet. Um diese besser übersehen zu können, sind sie mit der Beziehung

$$1 \text{ meV} = 8,066 \text{ cm}^{-1} = 0,242 \text{ THz} \quad (3.3)$$

noch einmal zusammengefasst.

### 3.3.2 TPD

Zur Aufnahme von TPD-Spektren wurde die Probe über eine Direktstromheizung mit konstanter Heizrate hochgeheizt, was mit einem speziellen Temperaturregelungssystem (HS 120, SMI Physikalische Instrumente) gesteuert wurde. Die Temperatur konnte über ein, an der Probenrückseite angepunktetes, Thermoelement (Typ-K) gemessen werden. Die Desorption konnte massenselektiv über ein Quadrupol-Massenspektrometer (QMG 112, Balzers) beobachtet werden. Um die Messqualität zu erhöhen, wurde eine Feulnerkappe [83] verwendet (siehe Abb. 3.4). Es handelt sich dabei um eine Glaskappe, welche vor dem Massenspektrometer angebracht wird. Sie besitzt eine Öffnung zur Probe hin, wodurch Desorbate in den Glaskörper gelangen und eine Öffnung zur Hauptkammer, über welche die Kappe abgepumpt wird. Dieser Aufbau hat zahlreiche Vorteile im Vergleich zu einem Aufbau ohne Feulnerkappe. Erstens stammen die nachgewiesenen Teilchen hauptsächlich von der Probenvorderseite, wodurch Einflüsse

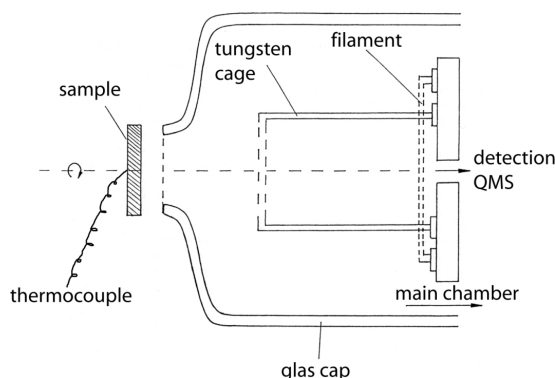


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der Feulnerkappe mit Ionenquelle des Massenspektrometers nach [43] (Beschreibung siehe Text).

der Desorption von der Probenrückseite, von Halterungen und vom Thermoelement verringert werden können. Zweitens ist während des Heizens der Druckanstieg innerhalb der Kappe etwa eine Größenordnung höher als im restlichen Rezipientenraum. Dadurch wird die Nachweisempfindlichkeit erhöht und der Einfluss des Restgasuntergrundes reduziert. Drittens kann die Pumpleistung als konstant angesetzt werden, solange der Leitwert zwischen Kappe und Kammer der limitierende Faktor ist. Weiterhin wird der Einfluss von Adsorption, Desorption und Reaktion an Kammerwänden reduziert, da zum Einen die einflussnehmende Oberfläche wesentlich reduziert ist und zum Anderen die Glaskappe nur eine geringe Reaktivität im Vergleich zu metallischen Materialien aufweist. Andererseits kann der erhöhte Druck innerhalb der Feulnerkappe zu einer verstärkten Readsorption auf der Probe führen. Zudem ist man auf Grund der geringeren effektiven Pumpgeschwindigkeit bezüglich der Heizraten limitiert, wenn man weiterhin die Gültigkeit von  $p \propto R$  gewährleisten will. Die Nachweisempfindlichkeit hängt stark vom Abstand zwischen Probe und Eintrittsöffnung der Kappe ab. Es mußte daher auf eine reproduzierbare Messgeometrie geachtet werden, was mit  $\pm 0,05$  mm umgesetzt werden konnte.

# Kapitel 4

## Vorarbeiten: Verschiedene Adsorbate auf Pt(111)

Die Untersuchung der Schwingungseigenschaften von ultradünnen Manganoxidschichten auf Pt(111) setzt die Kenntnis der Eigenschaften verschiedener Adsorbate auf reinem Platin voraus. Insbesondere für Untersuchungen von Manganoxidschichten im Submonolagen-Bereich sind Informationen über Kohlenmonoxid auf Pt(111) wichtig, da CO einen hohen Anteil am Restgasspektrum aufweist und unter den gegebenen experimentellen Bedingungen (Messungen bei 85 K) leicht adsorbiert. Der Sauerstoffanteil an der Restgaszusammensetzung ist zwar wesentlich geringer, da aber zum Wachstum von Manganoxid erhöhte Sauerstoffdrücke eingesetzt werden, ist auch hier die Kenntnis der Schwingungseigenschaften von O auf Pt(111) wichtig. Als Konsequenz ergibt sich weiterhin, dass man die Adsorption von CO<sub>2</sub> und die Koadsorption von Sauerstoff und Kohlenmonoxid nicht außer Acht lassen darf.

Da Platin für die CO/CO<sub>2</sub>-Katalyse eine wichtige Rolle spielt, existierten bereits eine Vielzahl von Untersuchungen zur Adsorption von CO, O<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> auf Pt(111), auf die bei den hier durchgeführten Untersuchungen aufgebaut werden konnte.

### 4.1 Kohlenmonoxid

Aus der Literatur ist bekannt, dass CO auf Pt(111) in zwei verschiedenen Spezies adsorbiert (z.B. [84, 85]). Bis zu einer Bedeckung von 0,17 ML ist CO ausschließlich linear über den Platinatomen gebunden (on-top) [84]. Diese Spezies ist durch eine Translationsschwingung senkrecht zum Substrat ( $T_{\perp}(\text{CO})$ ) bei  $470 \text{ cm}^{-1}$  und durch eine interne Streckerschwingung ( $\nu(\text{C-O})$ ) bei  $2100 \text{ cm}^{-1}$  charakterisiert [84]. Oberhalb dieser Bedeckung adsorbiert eine weitere Spezies auf Brückenplätzen. Sie wird durch eine  $T_{\perp}(\text{CO})$ -Schwingung bei  $380 \text{ cm}^{-1}$  und eine  $\nu(\text{C-O})$ -Schwingung bei  $1850 \text{ cm}^{-1}$  beschrieben [84]. Bei einer Bedeckung von 0,5 ML (290 K, 8 L [86]) ist das Verhältnis zwischen brückengebundenem und on-top-gebundenem CO gleich und im LEED ist eine  $c(4 \times 2)$ -Überstruktur sichtbar [86]. Mit einer rechteckigen Basis wird sie auch als  $(\sqrt{3} \times 2)\text{rect}$  angegeben [85]. Die Realraumstruktur wird zum Beispiel von Tüshaus *et al.* [85] (siehe Abb. 4.2 (b)) beschrieben. Obwohl von beiden CO-Spezies die gleiche Menge vorliegt, betragen die Verhältnisse der Intensitäten der Verluste bei  $2100$  und  $1850 \text{ cm}^{-1}$

$I_{1850}/I_{2100}$  nach Kostov *et al.* 0,76 [86]. Bietet man weiterhin CO an, so bildet sich bei einer Bedeckung von ca. 0,58 ML (120 K, 50 L [86]) eine  $(\sqrt{3}/2 \times \sqrt{3}/2)$  Struktur aus. Das HREEL-Spektrum unterscheidet sich zwar in den Intensitäten ( $I_{1850}/I_{2100}=0,52$  [86]), nicht aber in den Schwingungsfrequenzen von der 0,5 ML Bedeckung [84]. Die Sättigung wurde bei 120 K und einer CO Dosis von 1600 L erreicht [86]. Von Kostov *et al.* wurde für diesen Fall eine Bedeckung von 0,62 ML und ein Intensitätsverhältnis von  $I_{1850}/I_{2100}=0,35$  ermittelt [86]. Die Struktur wird von Tüshaus *et al.* als Domänenwandstruktur mit  $c(\sqrt{3} \times 5)\text{rect}$  Symmetrie beschrieben [85] (siehe Abb. 4.2 (d)).

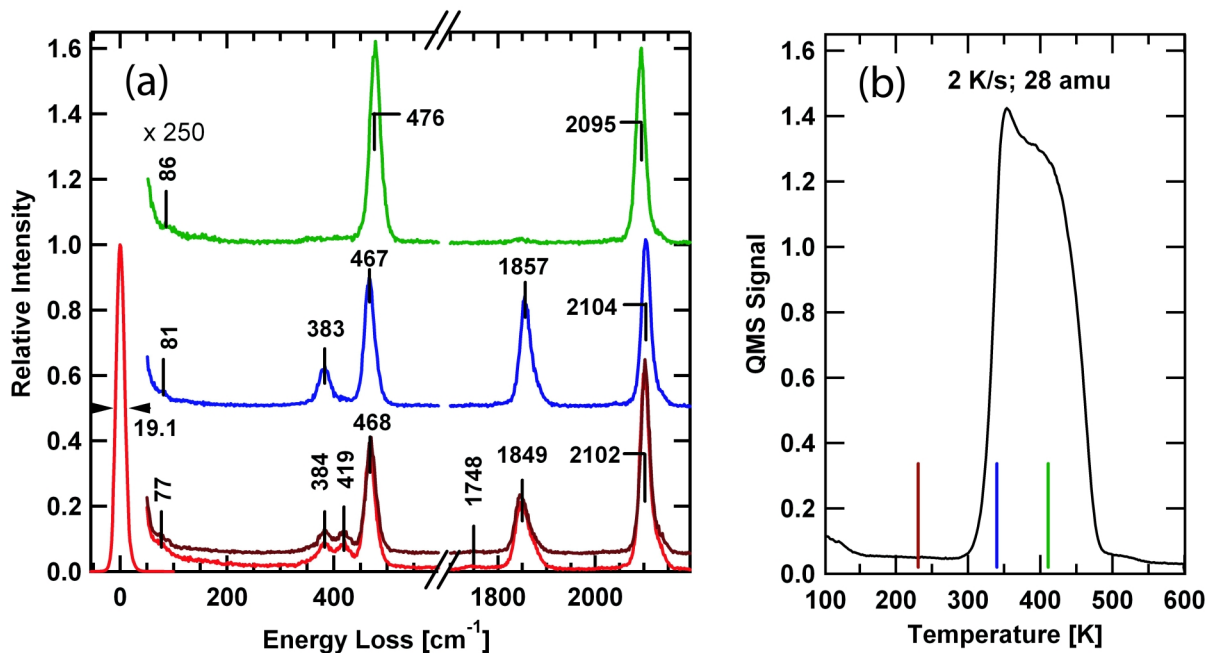


Abbildung 4.1: CO auf Pt(111) nach 5 min CO-Adsorption bei 85 bis 90 K und bei einem Druck von  $p_{MKD}=8 \times 10^{-7}$  mbar (d.h. von ca. 200 L). (a) HREEL-Spektren, gemessen unter Standardbedingungen<sup>1</sup>, nach der Adsorption (rot) und nach Heizen (Heizrate 2 K/s) auf verschiedene Temperaturen: 231 K (braun), 340 K (blau) und 411 K (grün). (b) TPD-Spektrum für die Masse 28 amu (atomar mass units) und einer Heizrate von 2 K/s. Die senkrechten Striche geben die in Abb. (a) verwendeten Temperaturen an.

Die einzelnen Strukturen lassen sich in umgekehrter Reihenfolge auch durch schrittweises Heizen einer Bedeckung von 0,62 ML ineinander überführen, wie aus den Abb. 4.1 und 4.2 hervorgeht. Diese zeigen eigene hochaufgelöste HREEL-Spektren nach der Adsorption von ca. 200 L CO bei 85 bis 95 K und nach Heizen auf verschiedene Temperaturen mit dem dazugehörigen TPD-Spektrum (Abb. 4.1(b)). Die TPD-Messung ist im Einklang mit den Daten von Kostov *et al.* [86] für eine Bedeckung von 0,62 ML. In den HREEL-Spektren kann die Abhängigkeit der Schwingungsmoden von der Desorptionstemperatur und dementsprechend von der CO-Bedeckung verfolgt werden. Das untere rote Spektrum repräsentiert die Schwingungsmoden von CO nach der Adsorption. Das Verhältnis von 0,35 der Intensitäten der Verluste bei 1850 und 2100 cm<sup>-1</sup> entspricht den Angaben von Kostov *et al.* für eine Bedeckung von 0,62 ML CO

<sup>1</sup>HREELS-Messungen unter Standardbedingungen bedeutet  $T_{mes}=85$  K;  $E_0=4$ eV und  $\Theta_i = \Theta_f \approx 60^\circ$ .



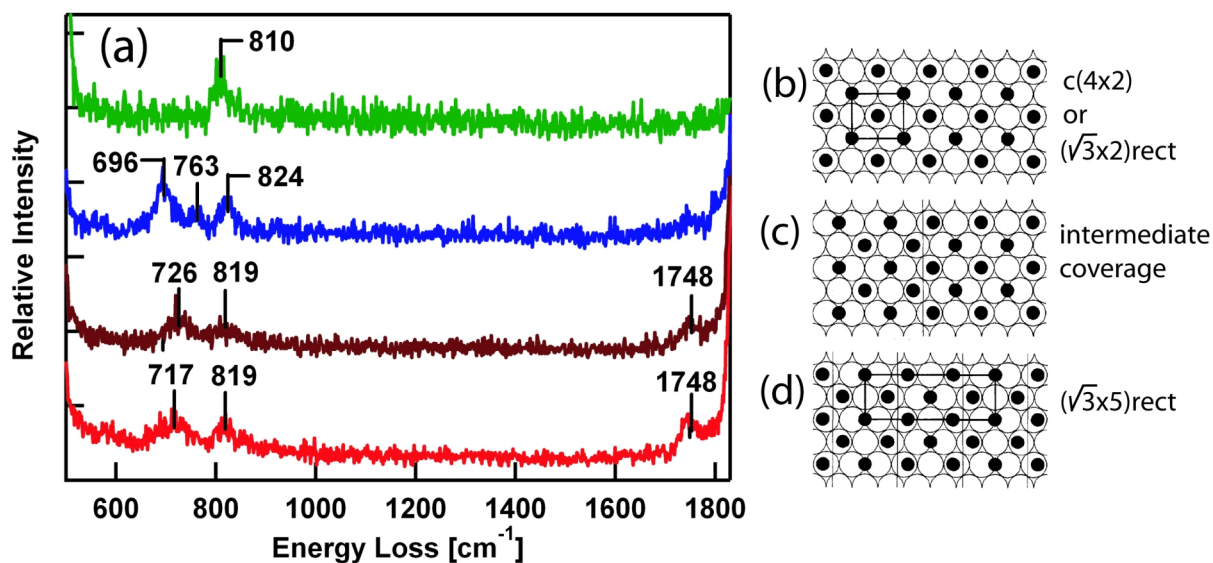


Abbildung 4.2: (a) HREEL-Spektren wie in Abbildung 4.1 (a) mit Detaildarstellung des Energiebereichs von ca. 600 bis 1800  $\text{cm}^{-1}$ . (b-d) Strukturmodelle für unterschiedliche Bedeckungen nach Tüshaus *et al.* [85]. Der Zusatz rect steht hier für die Beschreibung der Überstruktur mit einer rechteckigen Basis.

auf Pt(111). Die Moden bei 468 und 2102  $\text{cm}^{-1}$  bzw. 384 und 1849  $\text{cm}^{-1}$  sind bekannt. Sie entsprechen dem on-top und dem brückengebundenem CO. Zusätzlich zu diesen Schwingungsmoden konnten auf Grund der deutlich verbesserten Energieauflösung weitere Moden bei 419 und 1748  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet werden.

Eine einfache Erklärung der zusätzlichen Moden wäre ein zusätzlicher Adsorptionsplatz, der bei hohen Bedeckungen besetzt wird, z.B. eine Adsorption auf dreifach Muldenplätzen. In diesem Fall würde man analog zu den anderen Spezies der Schwingung mit der Energie von 419  $\text{cm}^{-1}$  die  $T_{\perp}(\text{CO})$ -Schwingung und der mit der Energie von 1748  $\text{cm}^{-1}$  die  $\nu(\text{C-O})$ -Schwingung zuordnen. Diese Vorstellung wird durch Infrarotreflektionsabsorptionsmessungen von CO auf Pt(111) in saurer und neutraler Lösung gestützt. Kitamura *et al.* [87] beobachteten in 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - und in 0,5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung eine Schwingung bei ca. 1780  $\text{cm}^{-1}$  und interpretierten diese als CO in dreifach-Muldenplätze. Villegas und Weaver [88] messen ebenfalls eine Schwingungsenergie von 1775  $\text{cm}^{-1}$  für CO auf Pt(111) in 0,1 M  $\text{HClO}_4$ -Lösung. Sie konnten die Vermutung eines dreifach-Muldenplatzes auch durch STM-Messungen erhärten. Weiterhin weisen theoretische Untersuchungen bisher daraufhin, dass sich die Adsorptionsenergien zwischen on-top- und dreifach-Muldenplatz für CO auf Pt(111) nicht wesentlich unterscheiden sollten (z.B. [89] oder [90]). Allerdings widerspricht ein Dreifachbrückenplatz den etablierten Strukturmodellen z.B. von Tüshaus *et al.* [85] oder Biberian und Van Hove [91]. Nach diesen Modellen existieren nur brückengebundene und on-top gebundene CO-Moleküle. Die Einheitszellen umfassen mehrere CO-Moleküle. Daraus resultieren natürlich ebenfalls mehr als zwei Schwingungsmöglichkeiten, welche die beobachteten zusätzlichen Schwingungen in Abb. 4.1 (a) erklären könnten.

Um die Stabilität der „dreifach-Muldenplatzspezies“ zu testen und eventuell die Ordnung der neugefundenen Phase weiter zu erhöhen, wurde die Probe mit einer Heizrate von 2 K/s auf

Schwingungsmode	$\Theta \approx 0,62 \text{ ML}$		$\Theta \approx 0,62 \text{ ML}^a$		$0,50 \text{ ML} \leq \Theta \leq 0,58 \text{ ML}^b$		$\Theta \leq 0,17 \text{ ML}^c$	
	hier	[86]	hier		hier	[84]	hier	[84]
$T_{\parallel}(\text{CO})$	77	–	77		81	–	86	–
$T_{\perp}(\text{CO})_{\text{bridge}}$	384	–	384		383	380	–	–
	419	–	419		–	–	–	–
$T_{\perp}(\text{CO})_{\text{on-top}}$	468	475	468		467	470	476	480
Oberton( $R(\text{CO})$ ) <sub>bridge</sub>	717	–	726		696	720	–	–
$2 \times T_{\perp}(\text{CO})_{\text{bridge}}$	–	–	–		763	–	–	–
Oberton( $R(\text{CO})$ ) <sub>on-top</sub>	819	–	819		824	820	810	820
	1748	–	1748		–	–	–	–
$\nu(\text{C-O})_{\text{bridge}}$	1849	1850	1849		1857	1850	–	–
$\nu(\text{C-O})_{\text{on-top}}$	2102	2100	2102		2104	2100	2095	2100

Tabelle 4.1: Zusammenstellung der beobachteten Schwingungsenergien für verschiedene Bedeckungen CO auf Pt(111) und Vergleich mit Literaturwerten.  $T_{\parallel}(\text{CO})$  und  $T_{\perp}(\text{CO})$  stehen für die Translationsschwingungen parallel bzw. senkrecht zum Substrat,  $\nu(\text{C-O})$  für die interne Streckschwingung und  $R(\text{CO})$  für die frustrierte Rotation. Es wurden ca. 200 L CO bei 85 bis 90 K adsorbiert, was zu einer Bedeckung von ca. 0,62 ML führte. Durch thermische Desorption wurde die Bedeckung subsequent verringert. Die Heizrate betrug 2 K/s und getempert wurde auf <sup>a</sup>231 K, <sup>b</sup>340 K bzw. <sup>c</sup>411 K. Alle Energieangaben sind in  $\text{cm}^{-1}$ .

231 K getempert. Danach ergab sich das in Abb. 4.1 (a) braun dargestellte Spektrum. Die beiden HREEL-Spektren (d.h. das rote und das braune) sind weitestgehend identisch. Sie unterscheiden sich nur geringfügig in den Intensitäten. Die oben beschriebene Phase ist demnach bis zu einer Temperatur von mindestens 230 K stabil.

Desorbiert man einen Teil des CO durch Heizen auf 340 K (mit 2 K/s), so geht dieses Spektrum in das bekannte CO/Pt(111) Spektrum mit nur zwei Spezies über (blaues Spektrum in Abb. 4.1 (a) bzw. 4.2 (a)). Das Intensitätsverhältnis der Verluste bei 1850 und  $2100 \text{ cm}^{-1}$  beträgt 0,58, was ein Indiz für eine CO-Bedeckung zwischen 0,5 und 0,58 ML ist. Durch weiteres Heizen auf 411 K erhält man eine Bedeckung von  $\leq 0,17 \text{ ML}$  mit ausschließlich on-top gebundenem CO (476 und  $2095 \text{ cm}^{-1}$ ; grünes Spektrum in Abb. 4.1 (a) bzw. 4.2 (a)).

Die Schwingungen bei ca.  $80 \text{ cm}^{-1}$  können den frustrierten Translationen parallel zur Oberfläche ( $T_{\parallel}(\text{CO})$ , 48 bis  $60 \text{ cm}^{-1}$ ) bzw. deren Obertönen (89 bis  $113 \text{ cm}^{-1}$ ), welche von Lahee *et al.* [92] mit Heliumatomstreuung beobachtet wurden, zugeordnet werden. Diese können bei HREELS-Experimenten über Stoßstreuung angeregt werden.

In der Abbildung 4.2 (a), bei welcher der Energiebereich von ca.  $550$  bis  $1800 \text{ cm}^{-1}$  vergrößert dargestellt ist, können für die unterschiedlichen Bedeckungen mehrere Verluste im Energiebereich von  $650$  bis  $850 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden. Bei dem Verlust bei  $763 \text{ cm}^{-1}$  im blauen Spektrum handelt es sich um den Doppelverlust der Schwingung bei  $383 \text{ cm}^{-1}$ . Alle anderen Verluste können als Oberton einer frustrierten Rotation ( $R(\text{CO})$ ) von entweder der on-top oder der brückengebundenen Spezies interpretiert werden [84, 93].

In Tabelle 4.1 wurden die gefundenen Schwingungsenergien für unterschiedliche Bedeckungen zusammengefaßt und den dazugehörige Literaturvergleichswerten gegenübergestellt. Abschließend kann man festhalten, dass für Bedeckungen  $\leq 0,58 \text{ ML}$  die Literaturwerte gut reproduziert werden konnten. Für eine Bedeckung von 0,62 ML trifft das ebenfalls zu, aber auf

Grund verbesserter Auflösung konnten zwei weitere Schwingungen mit den Energien 419 und 1748  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet werden. Diese sind möglicherweise CO auf Dreifachbrückenplätzen zuzuordnen.

## 4.2 Sauerstoff

Unterhalb von 150 K adsorbiert Sauerstoff auf Pt(111) in zwei molekularen chemisorbierten Spezies. In beiden sind die O–O-Moleküle parallel zur Oberfläche ausgerichtet. Sie unterscheiden sich aber in der Positionierung über dem Substrat. Der größere Teil des Sauerstoffs adsorbiert direkt über den Platinatomen (on-top), der Rest über Brückenplätzen. Im Schwingungsspektrum können beide Typen an Hand der typischen Frequenz der internen Sauerstoffstreckschwingung unterschieden werden (Brückenplatz: 700  $\text{cm}^{-1}$  [94]; on-top: 875  $\text{cm}^{-1}$  [94]). Bei Sättigungsbedeckung bildet sich eine  $(3/2 \times 3/2)R15^\circ$  Überstruktur aus, was zu einer maximalen Bedeckung von  $4/9$   $\text{O}_2$ -Molekülen pro Platinatom führt [94].

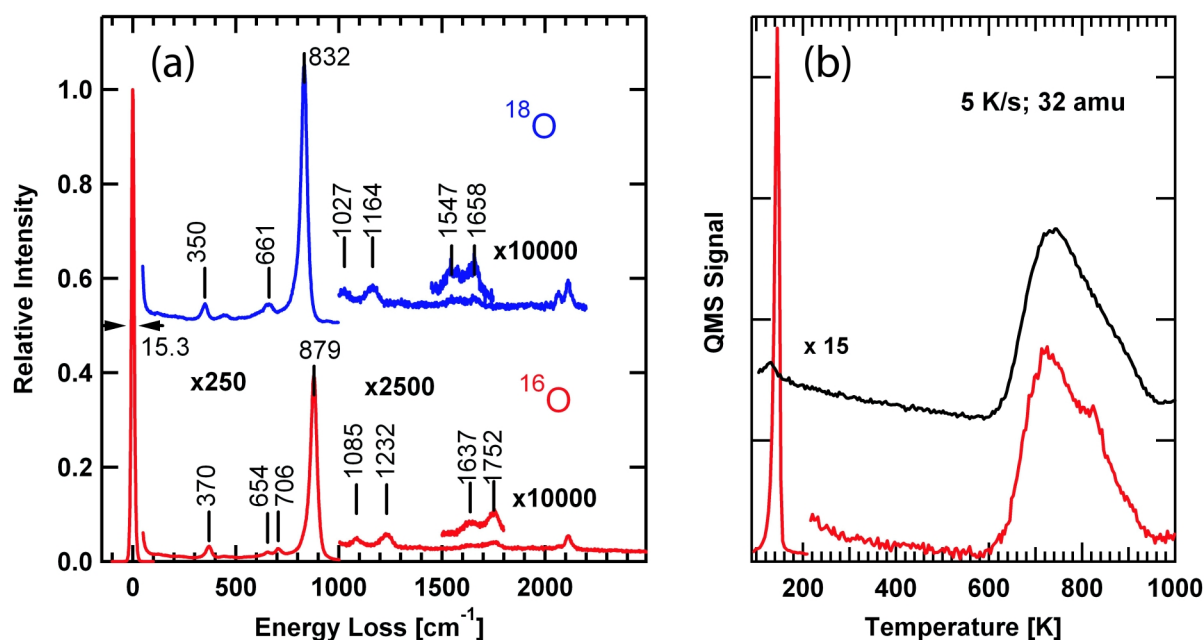


Abbildung 4.3: Sauerstoff nach Adsorption bei  $T_{ads}=85-90$  K und  $p_{\text{O}_2 MKD} \approx 1 \times 10^{-7}$  mbar für  $t_{ads}=5$  min ( $\hat{=}$  ca. 200 L) auf Pt(111): (a) HREEL-Spektren von molekularem Sauerstoff für  $^{16}\text{O}_2$  (rot) und  $^{18}\text{O}_2$  (blau), gemessen unter Standardbedingungen. (b) TPD-Spektren von molekularem (rot) und atomarem (schwarz) Sauerstoff (bei 32 amu und einer Heizrate von 5 K/s). Atomarer Sauerstoff wurde durch Adsorption von ca. 2000 L Sauerstoff bei 350 K ( $p_{\text{O}_2 MKD} \approx 2,4 \times 10^{-6}$  mbar,  $t_{ads}=2$  min) präpariert.

In der Darstellung 4.3 (a) sind die in dieser Arbeit gemessenen HREEL-Spektren von molekularem Sauerstoff auf Pt(111) abgebildet. Molekularer Sauerstoff auf Pt(111) wurde durch Adsorption von ca. 200 L Sauerstoff bei 85 bis 90 K präpariert. Neben der HREEL-Spektroskopie an  $^{16}\text{O}_2$  (roter Graph in Abb. 4.3 (a)) wurden auch Messungen an dem Sauerstoffisotop  $^{18}\text{O}_2$  durchgeführt (blauer Graph in Abb. 4.3 (a)). Die beobachteten Schwingungsenergien sind zu-

Schwingungsmode	Literatur		diese Arbeit		
	[94]	[40]	$^{16}\text{O}_2$	$^{18}\text{O}_2$	$^{16}\text{O}_2/^{18}\text{O}_2$
$T_{\perp}(\text{O}_2)_{on-top}$	380	390	370	350	1,057
$\delta(\text{CO}_2)$	–	–	653,5	661 <sup>2</sup>	–
$\nu(\text{O-O})_{bridge}$	700	710	706	661 <sup>2</sup>	1,068
$\nu(\text{O-O})_{on-top}$	875	870	878,5	831,5	1,057
$T_{\perp}(\text{O}_2)_{on-top} + \nu(\text{O-O})_{bridge}$	1100	–	1085	1027	1,056
$T_{\perp}(\text{O}_2)_{on-top} + \nu(\text{O-O})_{on-top}$	1240	–	1232	1164	1,058
Oberton $\nu(\text{O-O})_{on-top}$	1645	–	1637	1547	1,058
$2 \times \nu(\text{O-O})_{on-top}$	1750	–	1752	1658	1,057

Tabelle 4.2: Zusammenstellung von Literaturwerten nach Steininger *et al.* [94] und Gland *et al.* [40] und den in dieser Arbeit gemessenen Schwingungsenergien nach Adsorption von ca. 200 L  $\text{O}_2$  bei 85 bis 90 K. Die Literaturwerte beziehen sich ausschließlich auf  $^{16}\text{O}_2$ . In dieser Arbeit wurden  $^{16}\text{O}_2$  und  $^{18}\text{O}_2$  gegenübergestellt. Der Quotient  $^{16}\text{O}_2/^{18}\text{O}_2$  ergibt sich aus der Division der zu  $^{16}\text{O}_2$  und  $^{18}\text{O}_2$  gehörenden Schwingungsenergien. Alle Energieangaben sind in  $\text{cm}^{-1}$ .

sammen mit Literaturvergleichswerten (für  $^{16}\text{O}_2$ ) in der Tabelle 4.2 zusammengestellt und sollen im nächsten Abschnitt diskutiert werden.

Die Verluste bei ca. 700 und 875  $\text{cm}^{-1}$  wurden bereits oben erläutert. Der Verlust bei 370  $\text{cm}^{-1}$  kann nach Steininger *et al.* der  $T_{\perp}(\text{O}_2)$ -Schwingung der on-top-Spezies zugeordnet werden [94]. Die entsprechende Schwingung der brückengebundenen-Spezies konnte nicht beobachtet werden, was wahrscheinlich auf eine zu niedrige Intensität dieser Mode zurückzuführen ist.

Die Mode mit der Energie von 653,5  $\text{cm}^{-1}$  im  $^{16}\text{O}_2$ -Spektrum kann der Biegeschwingung von  $\text{CO}_2$  ( $\delta(\text{CO}_2)$ ) zugeordnet werden. Eine sehr schwache Mode bei ca. 2340  $\text{cm}^{-1}$ , welche als asymmetrische Streckschwingung von  $\text{CO}_2$  identifiziert werden kann ( $\nu_{asym}(\text{O-C-O})$ ), unterstützt diese Vermutung (siehe auch Diskussion in Kapitel 4.3).  $\text{CO}_2$  resultiert wahrscheinlich aus der Koadsorption von CO aus dem Restgas und Reaktion mit Sauerstoff. Ein deutlicher Hinweis für CO-Koadsorption ist durch die Verluste bei ca. 2100  $\text{cm}^{-1}$  (interne C–O-Schwingung) gegeben. Weiterhin fällt auf, dass im HREEL-Spektrum von  $^{18}\text{O}_2$  (4.3 (a) blau) zwei Verluste bei ca. 2100  $\text{cm}^{-1}$  gefunden wurden. Sie entsprechen der internen C–O-Schwingung von  $\text{C}^{16}\text{O}$  und  $\text{C}^{18}\text{O}$ . Dies lässt erkennen, dass es auf der Oberfläche offensichtlich zu einem Isotopenaustausch kommt. Die Moden zwischen 1000 und 2000  $\text{cm}^{-1}$  resultieren aus Kombinations-, Doppel- oder Obertönen der oben erläuterten Verluste.

Zur genaueren Charakterisierung der Schwingungen von  $^{16}\text{O}_2$  auf Pt(111) wurden Messungen am  $^{18}\text{O}_2$ -Isotop durchgeführt. Eine solche Gegenüberstellung wurde in der Literatur bisher noch nicht vorgenommen. Für den Isotopenaustausch würde man unter der Annahme, dass der Sauerstoff gegen ein starres Platinsubstrat schwingt, eine Verschiebung der Schwingungsener-

<sup>2</sup>Der Verlust bei 661  $\text{cm}^{-1}$  im  $^{18}\text{O}_2$ -Spektrum resultiert wahrscheinlich aus der Überlagerung zweier Verluste, welche bei der gegebenen Auflösung nicht separiert werden können. Dies ist zum Einen die  $\text{CO}_2$ -Biegeschwingung, welche vom Isotopenaustausch nahezu unbeeinflusst ist und zum Anderen die  $\nu(\text{O-O})_{bridge}$ -Schwingung. Die exakten Energiewerte dieser Moden lassen sich daher nicht korrekt bestimmen.

gien um den Faktor 1,061 erwarten. Beobachtet wird aber eine Verschiebung von ca.  $1,057 \pm 0,001$  (mit Ausnahme der  $\nu(\text{O-O})_{\text{bridge}}$ -Schwingung). Dies deutet darauf hin, dass das Platin-Substrat nicht als vollständig starr angesehen werden kann. Vielmehr ist anzunehmen, dass die Platinatome ebenfalls eine leichte Schwingung ausführen. Beschreibt man diese Schwingung über eine reduzierte Masse  $m_r = m_1 * m_2 / (m_1 + m_2)$  [54] so erhält man eine relative Isotopenverschiebung von 1,0557 was in sehr guter Übereinstimmung mit dem experimentell gefundenen Wert steht (Vergleich Tabelle 4.2). Dies verdeutlicht nicht nur die Leistungsfähigkeit des Modells, sondern auch die exzellente Qualität der Spektren bzw. des Spektrometers.

Unter bestimmten Bedingungen lassen sich auch Informationen über die Dissoziationsenergie von Sauerstoff aus den Spektren ableiten. Eine Schwingung, an der nur zwei Atome beteiligt sind und die nicht mit anderen Atomen oder Molekülen gekoppelt ist, kann über einen einzelnen anharmonischen Oszillator beschrieben werden. Man verwendet dafür häufig die Beschreibung über ein Morsepotential [93]. Auf Grund der Anharmonizität des Morsepotentials können auch Anregungen von Schwingungen aus dem Grundzustand in den zweiten angeregten Zustand (Oberton) erklärt werden, welche bei einem streng harmonischen Potential für Dipolanregungen verboten wären. Der für diese Anregung notwendige Energiebetrag  $\nu^{(2)}$  unterscheidet sich von der doppelten Energie der Einfachanregung  $\nu^{(1)}$ . Er wird durch die Form des Morsepotentials bestimmt. Über die Birge-Sponer-Abschätzung (Gl. 4.1) lassen sich dabei Aussagen über die Dissoziationsenergie  $D_0$  treffen [33]:

$$D_0 = \frac{(3\nu^{(1)} - \nu^{(2)})^2}{4\nu^{(1)} - 2\nu^{(2)}} - \frac{5}{4}\nu^{(1)} - \frac{3}{8}\nu^{(2)}. \quad (4.1)$$

Steiniger *et al.* ermittelten daraus die Dissoziationsenergie für O–O zu  $0,51 \pm 0,06$  eV [94]. Bei der Berechnung von  $D_0$  nutzten sie für  $\nu^{(1)}$  den Wert von  $\nu(\text{O-O})_{\text{on-top}}$  und für  $\nu^{(2)}$  dessen Oberton. Verwendet man die in dieser Arbeit ermittelten Werte mit den entsprechenden Fehlern ( $\Delta\nu^{(1)} = \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta\nu^{(2)} = \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ ), so erhält man für  $^{16}\text{O}_2$   $D_0 = 0,46 \pm 0,06$  eV und für  $^{18}\text{O}_2$   $D_0 = 0,42 \pm 0,06$  eV. Im Vergleich dazu ermittelte Gland aus Thermodesorptionsdaten einen leicht geringeren Wert für die Aktivierungsenergie der Dissoziation von 0,3 eV [95]. Eine mögliche Ursache hierfür könnte sein, dass die Voraussetzung einer vernachlässigbaren Wechselwirkung der beiden betrachteten Atome mit anderen Atomen nicht gegeben ist, oder dass das Morsepotential das anharmonische Potential nur ungenügend beschreibt. Vergleicht man jedoch die Dissoziationsenergie von  $\text{O}_2$  auf Pt(111) ( $< 0,5$  eV) mit der Dissoziationsenergie von  $\text{O}_2$  in der Gasphase (5,1 eV [96]), so kann man festhalten, dass Sauerstoff auf Pt(111) wesentlich leichter in seine atomaren Bestandteile aufgespalten werden kann als dies unter natürlichen Bedingungen möglich ist. Darin begründet sich auch zum Teil die Eignung von Platin als Katalysator.

Bisher konzentrierte sich die Betrachtung weitestgehend auf molekularen Sauerstoff auf Pt(111). Nachfolgend soll nun auch auf atomaren Sauerstoff auf Pt(111) eingegangen werden. In der Abbildung 4.3 (b) sind die TPD-Spektren von molekularem (rot) und atomarem Sauerstoff (schwarz) auf Pt(111) dargestellt. Molekularer Sauerstoff wurde, wie bereits oben erwähnt, durch Adsorption von ca. 200 L Sauerstoff bei 85 bis 90 K präpariert. Atomarer Sauerstoff kann durch Adsorption von Sauerstoff bei erhöhten Temperaturen (350 K; 2000 L für Sättigung) adsorbiert werden [97]. Beim Heizen von molekularem Sauerstoff auf Pt(111) im UHV beobachtet man eine Sauerstoffdesorption unterhalb 200 K. Diese Desorption ist nur partiell, eine

weitere Desorption beobachtet man zwischen 600 und 950 K. Vergleicht man diese Charakteristik mit dem TPD-Spektrum von atomarem Sauerstoff auf Pt(111), so beobachtet man dort ebenfalls eine Desorption zwischen 600 und 950 K. Es handelt sich demnach um die Desorption von rekombiniertem Sauerstoff. Für molekularen Sauerstoff auf Pt(111) bedeutet dies, dass beim Heizen ein Teil desorbiert und ein Teil dissoziiert.

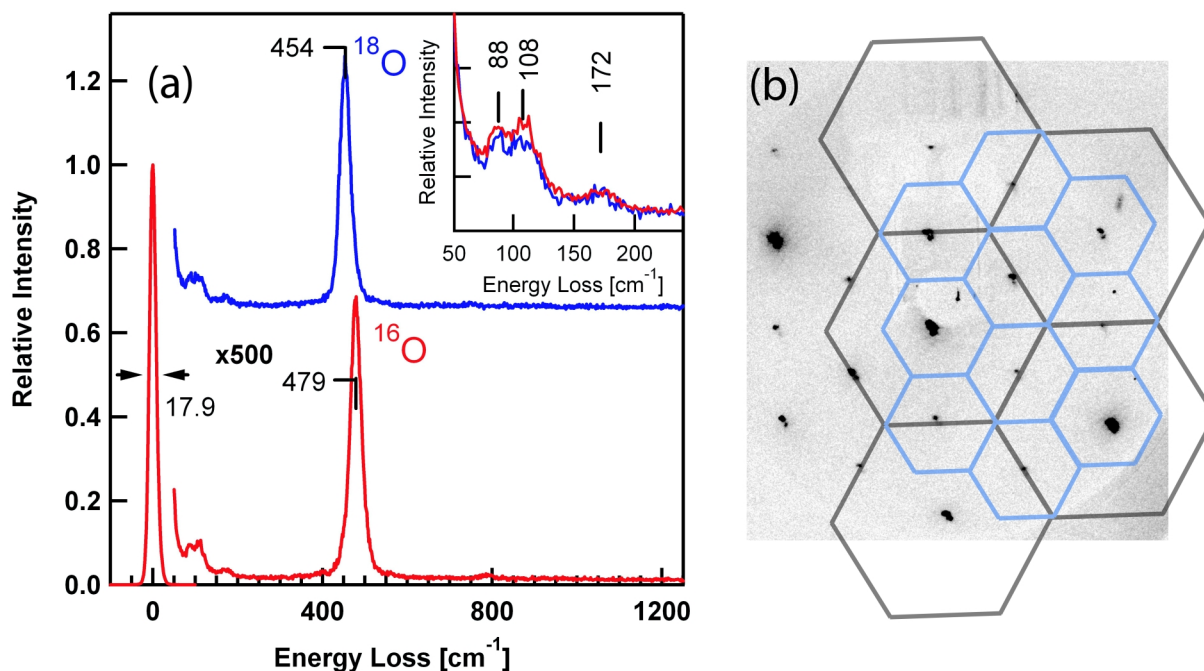


Abbildung 4.4: Atomarer Sauerstoff auf Pt(111), der durch Heizen von molekular adsorbiertem Sauerstoff (200 L) bei 350 K für 20 s gewonnen wurde. (a) HREEL-Spektrum von  $^{16}\text{O}$  (rot) und  $^{18}\text{O}$  (blau), gemessen unter Standardbedingungen. (b) LEED-Bild der  $(2\times 2)$ -O-Pt(111)-Überstruktur mit schematisch angedeuteter Platin- (schwarz) und Sauerstoff-Brillouin-Zone (blau).

Atomarer Sauerstoff auf Pt(111) bildet eine  $(2\times 2)$ -Überstruktur (siehe Abb. 4.4) mit einem Sauerstoff zu Platin Verhältnis von 1 zu 4 aus. Die Flächen unter den Desorptionsspektren in Abbildung 4.3 (b) entsprechen den Verhältnissen der Sättigungsbedeckungen von molekularen ( $4/9 \text{ O}_2/\text{Pt}$ ) und atomarem Sauerstoff ( $0,25 \text{ O}/\text{Pt}$ ). Weiterhin kann man erkennen, dass nach der partiellen Desorption und Dissoziation von molekularem Sauerstoff eine gesättigte Schicht atomaren Sauerstoffs auf der Pt(111)-Oberfläche zurück bleibt.

Für atomaren Sauerstoff nimmt man eine Adsorption in einem dreifach Muldenplatz an [94]. Im HREEL-Spektrum wird er durch einen Verlust bei  $478,5 \text{ cm}^{-1}$  ( $480 \text{ cm}^{-1}$  [94],  $490$  [40]) angezeigt (Darstellung 4.4 (a)). Unter Verwendung von  $^{18}\text{O}$  beobachtet man diese Mode bei  $453,5 \text{ cm}^{-1}$ . Dies entspricht einer relativen Energieänderung um den Faktor 1,055, was wieder mit dem zu erwartenden Isotopeneffekt konsistent ist.

Zusätzlich zu dieser dominanten Mode können drei niederenergetische Schwingungsmoden bei  $88$ ,  $108$  und  $172 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden (siehe Einschub Abb. 4.4 (a)). Bei dem Energieverlust bei  $172 \text{ cm}^{-1}$  handelt es sich wahrscheinlich um den Doppelverlust der Mode bei

ca.  $88\text{ cm}^{-1}$ . Für die restlichen zwei Moden bieten sich zwei Interpretationsansätze an. Zum einen könnte es sich um eine Translationsschwingung des Sauerstoffatoms parallel zur Oberfläche handeln. Diese Mode wäre nicht dipolaktiv, könnte aber durch Stoßstreuung angeregt werden. In diesem Fall müsste man eine Abhängigkeit der Schwingungsenergien vom Sauerstoffisotop beobachten können. Eine derartige Abhängigkeit konnte aber nicht beobachtet werden (Vergleich Abb. 4.4 (a)-Einschub). Eine alternative Erklärung wäre, dass es sich nicht um eine Schwingung des Sauerstoffs selbst, sondern um Substratphononen handelt, welche durch die  $(2\times 2)$ -Überstruktur auf den Gammapunkt zurückgefaltet werden. Ein solches Verhalten wurde von Kern *et al.* [98, 99] und Neuhaus [100] gefunden. Allerdings wurden in diesen Arbeiten leicht verringerte Schwingungsenergien von rund  $80\text{ cm}^{-1}$  beobachtet.

### 4.3 Kohlendioxid

Im vorhergehenden Abschnitt wurde bereits auf einige Eigenschaften von  $\text{CO}_2$  eingegangen. Da  $\text{CO}_2$  in dieser Arbeit eine größere Rolle spielt, soll hier kurz auf dessen schwingungsspektroskopische Eigenschaften eingegangen werden, wie sie der Literatur zu entnehmen sind. In der Gasphase ist  $\text{CO}_2$  durch eine Biegemode ( $\delta$ -mode)  $667\text{ cm}^{-1}$ , eine interne symmetrische Schwingung ( $\nu_s$ -mode)  $1388\text{ cm}^{-1}$  und eine interne asymmetrische Schwingung ( $\nu_{as}$ -mode)  $2349\text{ cm}^{-1}$  charakterisiert [[101] bzw. Zitate darin].  $\text{CO}_2$  kann auf Pt(111) bei 85 K adsorbiert werden. Es ist hier aber nur sehr schwach gebunden und desorbiert beim Heizen mit einer Heizrate von 0,5 K/s bereits bei 93 K [102]. In den HREEL-Spektren von Mieher *et al.* [102] ist  $\text{CO}_2$  auf Pt(111) durch fünf Verluste charakterisiert. Der Energieverlust bei  $331\text{ cm}^{-1}$  wurde als Schwingung des  $\text{CO}_2$ -Moleküls gegen die Platinoberfläche ( $T_{\perp}(\text{CO}_2)$ ) identifiziert, der bei  $661\text{ cm}^{-1}$  als  $\delta$ -mode, der bei  $1330\text{ cm}^{-1}$  als  $\nu_s$ -mode, der bei  $2347\text{ cm}^{-1}$  als  $\nu_{as}$ -mode und bei  $3025\text{ cm}^{-1}$  als Kombinationsverlust aus der  $\delta$ - und  $\nu_{as}$ -mode [103]. Da die relativen Intensitäten später noch eine Rolle spielen, wurden sie aus den in [102] gezeigten Spektren ermittelt. Für die Verluste  $661\text{ cm}^{-1}$ ,  $1330\text{ cm}^{-1}$  und  $2347\text{ cm}^{-1}$  betragen sie, auf die Intensität der elastisch gestreuten Elektronen bezogen,  $15\times 10^{-3}$ ,  $0,29\times 10^{-3}$  und  $1,73\times 10^{-3}$ .

### 4.4 Sauerstoff/Kohlenmonoxid-Koadsorption

Untersuchungen zur Koadsorption von molekularem Sauerstoff und CO wurden zum Beispiel von Mieher und Ho (HREELS) [103], Allers *et al.* (TPD) [104], Matsushima (TPD) [105] und zur Koadsorption von atomarem Sauerstoff und CO von Kostov *et al.* (TPD, HREELS) [86] durchgeführt. In eigenen Experimenten wurden zunächst ca. 200 L Sauerstoff bei Temperaturen zwischen 85 und 90 K adsorbiert, was einer Sättigungsbedeckung mit molekularem Sauerstoff entspricht. Anschließend wurden ca. 200 L  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  bei  $T\approx 85\text{ K}$  (ebenfalls Sättigungsbedeckung) koadsorbiert. Die dazugehörigen HREEL-Spektren sind für die Sauerstoffisotope  $^{16}\text{O}$  und  $^{18}\text{O}$  in den Abbildungen 4.5 bzw. 4.6 (a) dargestellt. Neben den Spektren nach der Adsorption (schwarz) wurden auch Spektren nach verschiedenen Heizschritten aufgenommen (rot, blau und grün). Die verschiedenen Schwingungsmoden sind in der Tabelle 4.3 zusammengefasst. Aus der Tabelle ergibt sich eine direkte Zuordnung der Energieverluste zu den Schwingungsmoden des Sauerstoffs bzw. des Kohlenmonoxids. Durch den Isotopenaustausch unbeeinflusste

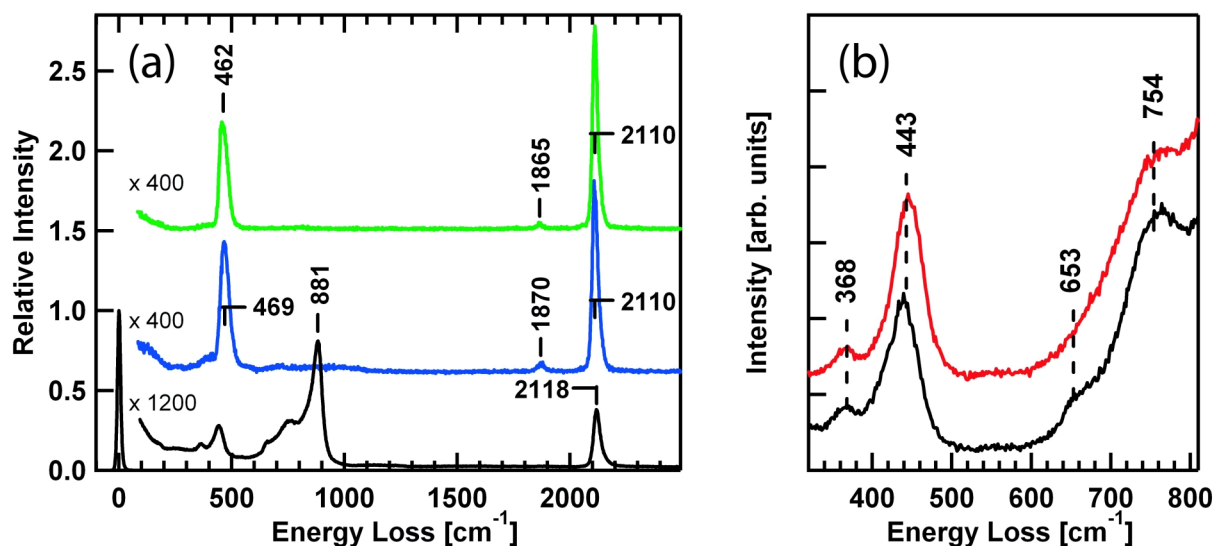


Abbildung 4.5: HREEL-Spektren von  $^{16}\text{O}_2$  ( $T_{\text{ads}}=85\text{-}90\text{ K}$ ;  $t_{\text{ads}}=5\text{ min}$ ;  $p_{\text{MKD}} \approx 1 \times 10^{-7}\text{ mbar} \rightarrow 200\text{ L}$ ) mit koadsorbiertem  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  ( $T_{\text{ads}}=85\text{-}90\text{ K}$ ;  $t_{\text{ads}}=5\text{ min}$ ;  $p_{\text{MKD}} \approx 1 \times 10^{-7}\text{ mbar} \rightarrow 200\text{ L}$ ) nach verschiedenen Heizschritten (Heizrate  $5\text{ K/s}$ ), gemessen unter Standardbedingungen (a) nach der Adsorption (schwarz) und nach Heizen auf  $173\text{ K}$  (blau) bzw. nach Heizen auf  $268\text{ K}$  (grün); (b) nach der Adsorption (schwarz) und nach Heizen auf  $114\text{ K}$  (rot).

Schwingung		CO+O <sub>2</sub> /Pt(111)			getempert: $175 \pm 2\text{ K}$			$269 \pm 2\text{ K}$		
Nr.	Mode	$^{16}\text{O}$	$^{18}\text{O}$	$^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$	$^{16}\text{O}$	$^{18}\text{O}$	$^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$	$^{16}\text{O}$	$^{18}\text{O}$	$^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$
$\nu_1$	$T_{\perp}(\text{O}_2)_{\text{on-top}}$	368	350	1,051	–	–	–	–	–	–
$\nu_2$	$T_{\perp}(\text{CO})_{\text{on-top}}$	440	439	1,002	–	–	–	–	–	–
$\nu_3$		–	–	–	469	461	1,017	462	455	1,015
$\nu_4$	$\delta(\text{CO}_2)$	653	650	1,005	–	–	–	–	–	–
$\nu_5$	$\nu(\text{O-O})_{\text{bridge}}$	756	715	1,057	–	–	–	–	–	–
$\nu_6$	$\nu(\text{O-O})_{\text{on-top}}$	882	834	1,058	–	–	–	–	–	–
$\nu_7$	$\nu(\text{C-O})_{\text{bridge}}$	–	–	–	1870	1870	1,000	1865	1864	1,000
$\nu_8^a$	$\nu(\text{C-}^{18}\text{O})_{\text{on-top}}$	–	–	–	–	2050	–	–	2050	–
$\nu_8$	$\nu(\text{C-O})_{\text{on-top}}$	2119	2118	1,000	2110	2108	1,001	2110	2108	1,001

Tabelle 4.3: Zusammenstellung der beobachteten Schwingungsenergien nach der Adsorption von ca. 200 L Sauerstoff und Koadsorption von ca. 200 L Kohlenmonoxid bei jeweils 85 bis 90 K. Zusätzlich wurde das Koadsorbat mit einer Heizrate von  $5\text{ K/s}$  auf ca.  $175$  bzw.  $270\text{ K}$  geheizt. Messungen mit den Sauerstoffisotopen  $^{16}\text{O}$  und  $^{18}\text{O}$  sind gegenübergestellt. Der Quotient  $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$  ergibt sich aus der Division der zur Adsorption von  $^{16}\text{O}$  bzw.  $^{18}\text{O}$  und Koadsorption von  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  gehörenden Schwingungsenergien. Alle Energieangaben sind in  $\text{cm}^{-1}$ .



Moden können  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ -Schwingungen zugeordnet werden.

Nach der oben beschriebenen Adsorption von O und CO werden in den HREEL-Spektren 6 Schwingungsmoden beobachtet. Die Schwingungsmoden  $\nu_2$ , und  $\nu_8$  weisen keinen Isotopeneffekt auf. Durch Vergleiche mit CO auf reinem Pt(111) (siehe Kapitel 4.1) können diese den  $T_{\perp}(\text{CO})$ - bzw.  $\nu(\text{C-O})$ -Schwingungen von on-top gebundenem CO zugeordnet werden. Allerdings ist die Translation senkrecht zum Substrat ( $\nu_2$ ) um ca.  $30\text{ cm}^{-1}$  zu niedrigeren Energien verschoben, was ein Indiz für eine niedrigere Bindungsenergie sein kann. Eine brückengebundene Spezies kann nach der Adsorption offensichtlich nicht beobachtet werden. Dies ist überraschend, da man auf reinem Pt(111) nach der Adsorption von 200 L CO bei 85 K sowohl die Besetzung von on-top, als auch von Brückenplätzen erwarten würde (vergleiche Kapitel 4.1). Anscheinend ist die Adsorption auf Brückenplätzen durch den voradsorbierten Sauerstoff blockiert. Die Energieverluste  $\nu_1$  und  $\nu_6$  weisen einen deutlichen Isotopeneffekt auf. Sie können als Schwingungen von on-top gebundenem  $\text{O}_2$  gegen Platin bzw. als O-O-Streckschwingungen der selben Spezies interpretiert werden. Die Energie dieser Schwingungen bleibt weitgehend unbeeinflusst von der CO-Koadsorption (siehe Kapitel 4.2). Den Verlust  $\nu_5$  kann man in Analogie zur Adsorption auf reinem Platin, der internen Streckschwingung von brückengebundenem  $\text{O}_2$  zuordnen. Er ist allerdings im Vergleich zur Adsorption auf der reinen Platinoberfläche energetisch um ca.  $50\text{ cm}^{-1}$  zu höheren Energien verschoben. Die Mode  $\nu_4$  bei ca.  $650\text{ cm}^{-1}$  kann als  $\text{CO}_2$ -Biegeschwingung identifiziert werden (vergleiche Kapitel 4.3). In den TPD-Spektren (Abb. 4.5 (b)) kann die Desorption von  $\text{CO}_2$  in Abhängigkeit von der Temperatur verfolgt werden. Während des Heizens der Probe auf ca. 115 K desorbiert  $\text{CO}_2$  und die entsprechende Schwingungsmode verschwindet im HREEL-Spektrum (siehe Abb. 4.5 (b)). Der Anteil der  $\text{CO}_2$ -Desorption unterhalb 115 K an der Gesamtfläche unter dem TPD-Spektrum (Abb. 4.6 (b)) ist kleiner als 2%, was auf  $\text{CO}_2$ -Bildung an Defekten oder Stufenkanten schließen lässt.

Nach Heizen auf 175 K sollte Sauerstoff nur noch atomar vorliegen (vergleiche Kapitel 4.2). Die entsprechenden HREEL-Spektren weisen zwei dominante Schwingungsmoden  $\nu_3$  und  $\nu_8$  (siehe blaue und grüne Spektren in Abbildung 4.5 (a) bzw. 4.6 (a)) auf. Die Schwingungsmode bei  $2010\text{ cm}^{-1}$  weist keinen Isotopeneffekt auf und kann wieder der C-O-Streckschwingung eines on-top gebundenen CO-Moleküls zugeordnet werden. Die Mode bei 469 bzw.  $461\text{ cm}^{-1}$  weist dagegen einen geringen Isotopeneffekt auf. Allerdings liegt dieser nicht in der Größenordnung, welche man beim Isotopenaustausch  $^{16}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{O}$  erwarten würde. Der Energieverlust dürfte vielmehr auf die Überlagerung der Schwingungsmoden von atomarem Sauerstoff ( $T_{\perp}(\text{O})$ ) und on-top gebundenem Kohlenmonoxid ( $T_{\perp}(\text{CO})$ ) zurückzuführen sein. Zusätzlich zu diesen beiden adsorbierten Spezies kann eine geringe Menge brückengebundenes CO an Hand der Schwingungsenergie von  $1870\text{ cm}^{-1}$  (auf reinem Pt(111) ca.  $1850\text{ cm}^{-1}$ , vergleiche Kapitel 4.1) identifiziert werden. Auf Grund der niedrigen Intensität ist diese wahrscheinlich Defektstrukturen wie z.B. Fehlstellen in dieser Schicht zuzuordnen. Ein weiterer Verlust mit sehr niedriger Intensität lässt sich in der Abbildung 4.6 (a) bei  $2050\text{ cm}^{-1}$  beobachten ( $\nu_8^a$ ), dieser kann der internen  $^{12}\text{C}-^{18}\text{O}$ -Schwingung zugeordnet werden. Offensichtlich kommt es zu einem Isotopenaustausch zwischen  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  und  $^{18}\text{O}$ .

Da  $\text{CO}_2$  bei Temperaturen oberhalb von 115 K sofort nach der Bildung desorbiert, kann die im TPD-Spektrum (Abb. 4.5 (b)) beobachtete Desorption von  $\text{CO}_2$  direkt mit der Reaktion von CO mit Sauerstoff zu  $\text{CO}_2$  in Verbindung gebracht werden. Im TPD-Spektrum beobachtet

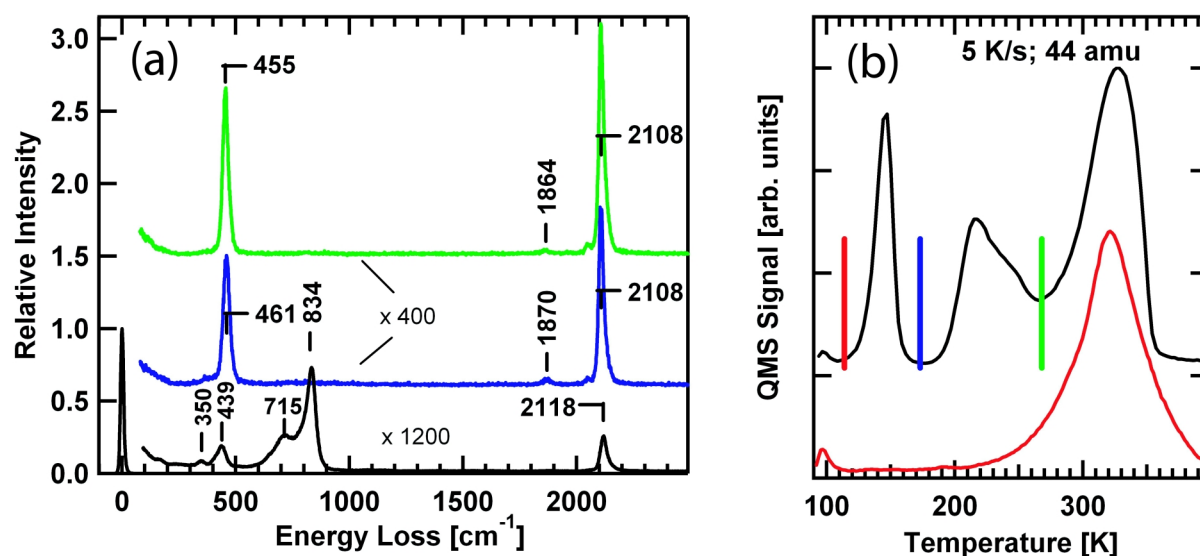


Abbildung 4.6:  $^{18}\text{O}_2$  mit koadsorbiertem CO auf Pt(111) (Adsorption analog zu Abb. 4.5). (a) HREEL-Spektren nach der Adsorption (schwarz) und nach verschiedenen Heizschritten mit einer Heizrate von 5 K/s in UHV nach Heizen auf 176 K (blau) bzw. auf 269 K (grün), gemessen unter Standardbedingungen. (b)  $\text{CO}_2$ -TPD-Spektrum des Systems (schwarz). Die für das nachträgliche Heizen relevanten Temperaturen wurden entsprechend der Farbe der HREEL-Spektren farblich markiert. Zum Vergleich ist das  $\text{CO}_2$ -TPD-Spektrum von atomar adsorbiertem Sauerstoff und CO-Koadsorption (rot) mit eingezeichnet.

man drei markante Desorptionsmaxima. Den Peak bei ca. 150 K erklärt Matsushima [105] als Reaktion von CO mit molekularem Sauerstoff. Er vermutet weiter, dass beide Sauerstoffatome eines Moleküls mit CO reagieren (also  $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$ ). Da Sauerstoff nach Heizen auf 175 K nur noch atomar vorliegen (vergleiche Kapitel 4.2) sollte, können die im TPD-Spektrum oberhalb 175 K beobachteten Reaktionen der Reaktion von atomar vorliegendem Sauerstoff mit CO zugeordnet werden. Im Unterschied zur Koadsorption von atomarem Sauerstoff und CO (rotes Spektrum Abb. 4.6 (b)) beobachtet man hier ein weiteres Desorptionsmaximum bei ca. 220 K. Allers *et al.* [104] gibt dazu an, dass nach Heizen einer Koadsorbatschicht aus molekularem O und CO, mehr atomarer Sauerstoff auf Pt(111) vorhanden ist als nach der direkten Adsorption von atomarem Sauerstoff. HREEL-Spektren, welche nach Heizen auf ca. 270 K aufgenommen wurden, weisen allerdings nur eine leichte Änderung der Schwingungsenergien auf (siehe Darstellung 4.5 (a) bzw. 4.6 (a)). Davon abgesehen ändert sich die Charakteristik der Schwingungsspektren nicht. Eine Zuordnung des Desorptionsmaximums zu bestimmten Adsorptionsplätzen lässt sich daher auf der Grundlage der HREEL-Spektren nicht vornehmen.

Die Gesamtmenge des adsorbiertem CO kann aus den  $\text{O}_2$ -TPD-Spektren dieses Systems und den  $\text{O}_2$ -TPD-Spektren nach molekularer Sauerstoffadsorption auf Platin abgeschätzt werden. Geht man davon aus, dass während der Koadsorption von CO (bei ca. 85 K) kein Sauerstoff desorbiert, so entspricht die adsorbierte Sauerstoffmenge der Sättigungsbedeckung ( $4/9$   $\text{O}_2$ -Moleküle pro Platinoberflächenatom). Wertet man die Fläche des Sauerstoffdesorptionsspektrums aus, so erhält man  $1/2$  bis  $1/3$  der Fläche, die der Desorption von  $\text{O}_2$  auf Pt(111) entspricht. Der Rest muß folglich mit CO zu  $\text{CO}_2$  reagiert sein. Daraus lässt sich eine Bedeckung von ca.

$0,5 \pm 0,1$  ML CO-Molekülen abschätzen. Dieses Ergebnis ist konsistent mit den Ergebnissen der TPD-Untersuchungen zur O<sub>2</sub>- und CO-Koadsorption, die von Allers *et al.* [104] vorgenommen wurden. Unter dem Gesichtspunkt der Schwingungsspektroskopie ist dieser Sachverhalt sehr interessant. Wie oben diskutiert wurde, liegt CO ausschließlich on-top gebunden vor. Demnach befinden sich mehr CO-Moleküle in einer on-top Position, als man nach den Untersuchungen zur CO-Adsorption auf reinem Pt(111) erwarten würde. CO ist hier nur bis zu einer Bedeckung von 0,17 ML exklusiv on-top gebunden. Eine mögliche Erklärung hierfür gibt der Strukturvorschlag von Tüshaus *et al.*, welcher für hohe CO-Bedeckungen eine vermehrte Adsorption auf on-top-Plätzen annimmt [85].



# Kapitel 5

## MnO auf Pt(111)

Manganoxid wurde durch reaktives Verdampfen von Mangan in einer Sauerstoffatmosphäre von  $1 \times 10^{-8}$  bis  $5 \times 10^{-7}$  mbar und einer Substrattemperatur von 375 K auf einem Pt(111)-Kristall abgeschieden. Man verwendet niedrige Sauerstoffpartialdrücke, um ein Manganoxid mit niedrigem O-Anteil zu wachsen, so dass man davon ausgehen kann, dass das Manganoxid eine Stöchiometrie ähnlich MnO besitzt. Vergleichbare Sauerstoffdrücke wurden zum Beispiel von Müller *et al.* zur Präparation von MnO auf Ag verwendet [15].

Tasker [61] hat eine Untersuchung zur Stabilität niedrig indizierter Oberflächen ionischer Kristalle durchgeführt. Er kommt zu dem Ergebnis, dass für Kristalle mit Steinsalzstruktur die (100) und (110)-Oberflächen am stabilsten sind, da es sich bei ihnen um unpolare Flächen handelt. Die (111)-Oberfläche ist polar und damit instabil. Er räumt aber ein, dass (111)-Filme durch komplexe Defektstrukturen oder bei sehr dünnen Filmen stabilisiert werden können. Die Stabilität von MnO(111) wurde von Franchini *et al.* [106] untersucht. Für niedrige Sauerstoffdrücke prognostizierten sie eine oktopolare sauerstoffterminierte Oberfläche und für hohe Sauerstoffdrücke eine Streifenstruktur oder eine  $(1 \times 1)$ -sauerstoffterminierte Oberfläche.

Das Wachstum von MnO-Schichten auf Pt(111) wurde erstmals von Rizzi *et al.* [107, 19] experimentell untersucht. Bei diesen Arbeiten wurde MnO durch Anbieten von  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  in einer Wasseratmosphäre ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 8 \times 10^{-7}$  mbar) bei rund 470 K aufgewachsen. Das Verwenden von  $\text{H}_2\text{O}$  während des Wachstums kann aber die strukturellen Eigenschaften des MnO-Films stark beeinflussen, da OH-Gruppen dazu beitragen können, die polare MnO(111)-Oberfläche [61] zu stabilisieren. Eine derartige OH-Stabilisierung wurde zum Beispiel bei NiO(111)-Schichten [108], bei  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schichten [109, 110] und bei  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Schichten [111] beobachtet. Rizzi *et al.* präparierten einen 13 Å dicken Film, welcher durch XPS als MnO identifiziert wurde und im LEED-Experiment eine hexagonale Struktur mit einer Gitterkonstante von 3,1 Å aufwies, welche mit der MnO(111)-Oberfläche (Gitterparameter 3,14 Å) vergleichbar ist. Des Weiteren wurden Untersuchungen zum MnO-Wachstum auf Ag(001) [15, 16, 17, 18], Pd(100) [20], Saphir(001) und MgO(111) [13] vorgenommen. Alle diese Untersuchungen zeigten, dass MnO epitaktisch gewachsen werden kann. Die Dicken der untersuchten MnO-Filme variieren von 1 ML bis 2000 ML. Auf hexagonalen Substraten wurde dabei das Wachstum von (111)- und auf quadratischen Substraten von (100)-Oberflächen beobachtet. Eine Ausnahme bildet hierbei jedoch die Arbeit von Allegretti *et al.* [20]. Hier wurde zunächst bei ca. 520 K auf Pd(100) eine (100)-artige Oberfläche gewachsen. Durch Heizen in UHV oberhalb 920 K ändert sich die

Struktur und es entstehen 3-dimensionale MnO(111)-Inseln, welche die Form eines Pyramidenstumpfs mit dreieckiger Grundfläche besitzen.

In den früheren Arbeiten stand die Stöchiometrie- und Strukturaufklärung im Vordergrund. Lediglich in der zeitgleich zu den hier beschriebenen Untersuchungen entstandenen Arbeit von Allegretti *et al.* [20] wurden auch Untersuchungen zu phononischen Eigenschaften eines 30 ML dicken MnO(100)-Films auf Pd(100) vorgenommen.

## 5.1 Wachstum und Bedeckungsbestimmung

Das Wachstum von MnO auf Pt(111) wurde bereits von Hagendorf *et al.* [112] mit STM untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass bei der reaktiven Deposition von MnO bei Temperaturen um 400 K anfänglich ein perfektes Lage-für-Lage-Wachstum vorliegt. Bei höheren Bedeckungen wird ein Übergang zu Multilagenwachstum beobachtet. Durch Nachtempern bei Temperaturen im Bereich zwischen 600 und 750 K lässt sich durch Aktivierung der Oberflächendiffusion erreichen, dass die Schicht sich einglättet und wieder eine Lage-für-Lage-Morphologie entsteht [112].

Im beobachteten Temperaturbereich kann dabei eine Diffusion des Mangans in das Platin und die Bildung einer Pt-Mn-Legierung ausgeschlossen werden. Eine derartige Legierungsbildung konnte erst bei Temperaturen oberhalb 750 K beobachtet werden. So fanden Gallego *et al.* [56, 57], dass sich oberhalb von 750 K eine Pt<sub>3</sub>Mn(111)-Legierung mit volumenähnlichen Eigenschaften ausbildet.

Im Rahmen der eigenen Untersuchungen wurde zur Prüfung des MnO-Wachstums auf Pt(111) und zur Kalibrierung des Verdampfers die MnO-Aufdampfmenge indirekt mit nachträglicher CO-Adsorption bzw. CO-Desorption vor dem Massenspektrometer bestimmt. Dabei wurde die Tatsache ausgenutzt, dass Kohlenmonoxid bei Temperaturen von  $T \geq 85 \text{ K}$  nicht auf MnO adsorbiert, hingegen aber die verbleibenden Pt(111)-Flächen mit CO gesättigt werden können. Adsorbiert man eine hinreichend große Menge CO (ca. 250 L bei  $T_{Probe} \leq 90 \text{ K}$ ) auf Pt(111) und auf teilweise mit MnO bedecktem Pt(111), so kann man aus dem Vergleich der Flächen  $A$  unter dem CO-Thermodesorptionsspektrum (Darstellung 5.1 (a)) Aussagen über die MnO-Bedeckung treffen. Die desorbierte CO-Menge ist hierbei direkt proportional zur freien Pt(111)-Fläche. Es gilt demnach

$$A_{MnO/Pt(111)}/A_{Pt(111)} = \Theta_{Pt(111)} = 1 - \Theta_{MnO}. \quad (5.1)$$

Bei dieser Methode wird im Gegensatz zu den STM-Messungen integral über die ganze Kristalloberfläche gemittelt. Da man eine konstante Aufdampfrate voraussetzen kann, ergibt sich für die erste Monolage bei nahezu perfektem Lage-für-Lage-Wachstum und fehlender Volumendiffusion ein linearer Zusammenhang zwischen Verdampfungszeit und  $1 - \Theta_{Pt(111)}$ , welcher in Abbildung 5.1 (b) zu erkennen ist. Eine Abweichung vom linearen Kurvenverlauf wird erst oberhalb einer Bedeckung von 0,95 ML beobachtet, was durch einsetzendes Wachstum der Bilage erklärt wird. Man kann damit relativ genau die Aufdampfrate bzw. die Verdampfungsrate bestimmen.<sup>1</sup> Der Fehler wird mit 10% abgeschätzt und setzt sich aus den CO-Mengenbestimmungen sowohl

<sup>1</sup>Im Prinzip ermittelt man mit dieser Methode eine zur Manganmenge äquivalente Größe. Damit ergibt sich auch die Möglichkeit die Bedeckung mit anderen Manganoxiden zu bestimmen, wenn man diese z.B. durch Oxida-

auf reinem Platin als auch auf teilweise mit MnO bedeckten und aus Einflüssen von Adsorption an der „Grenzlinie“ zwischen Manganoxid und Pt(111) zusammen.

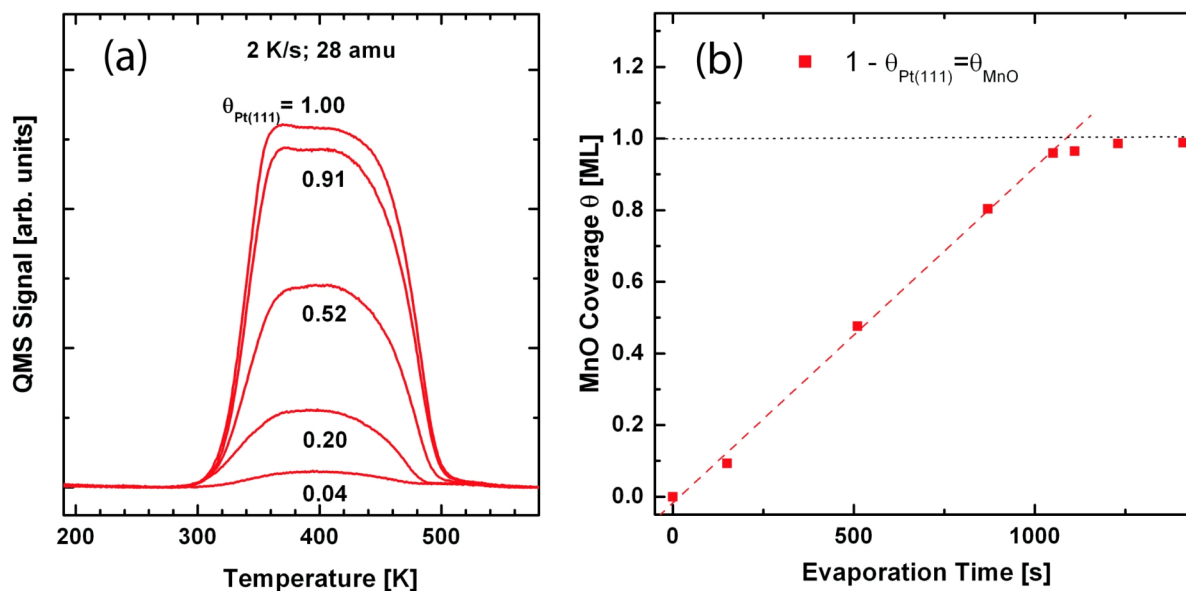


Abbildung 5.1: (a) CO-TPD (28 amu) nach Adsorption von 250 L bei  $T \leq 90$  K auf Pt(111) mit unterschiedlichen MnO-Bedeckungen. MnO wurde nach dem Aufdampfen auf 600 bis 750 K geheizt, um eine perfekte Lage-für-Lage-Morphologie zu erhalten. (b) MnO Bedeckung ( $\theta_{MnO} = 1 - \theta_{Pt(111)}$ ) abgeleitet aus der Pt(111)-Bedeckung in Abhängigkeit von der MnO-Aufdampfzeit abgetragen.

## 5.2 MnO-Monolage

### 5.2.1 Struktur

Abbildung 5.2 zeigt das LEED-Bild und das Strukturmodell der ersten MnO-Lage auf Pt(111). Letzteres wurde aus der Arbeit von Hagendorf *et al.* [112] entnommen. Im LEED-Bild sind die Pt(111)-Reflexe mit Kreuzen markiert. Auf den Verbindungslinien zwischen den Platin-Reflexen können die MnO-induzierten Reflexe beobachtet werden. Die Positionen dieser Reflexe lassen sich alle durch eine Superposition (Translation, Rotation um  $120^\circ$  und Spiegelung) der eingezeichneten Einheitszelle angeben. Diese lässt sich als  $(2,37 \times 1)$ -Überstruktur mit Referenz zum Pt(111)-Gitter beschreiben. Auf Grund der dreizähligen Symmetrie des Platinsubstrates wächst diese Struktur in drei verschiedenen Domänen auf, welche um jeweils  $120^\circ$  zueinander gedreht sind.

tion einer bestimmten MnO-Menge erzeugt oder den Verdampfer zuvor in der oben beschriebenen Weise kalibriert hat. In dieser Arbeit werden die Bedeckungen immer auf die zugrundeliegende MnO-Bedeckung bezogen. Aufgrund unterschiedlicher Gitterkonstanten bzw. unterschiedlicher Volumina der Manganoxid-Einheitszellen kann die tatsächliche Bedeckung mit anderen Manganoxiden geringfügig davon abweichen. So beträgt das Volumen pro Manganatom in MnO  $21,9 \text{ \AA}^3$ , in  $\text{Mn}_3\text{O}_4$   $26,2 \text{ \AA}^3$  und in  $\text{MnO}_2$   $28,4 \text{ \AA}^3$ .

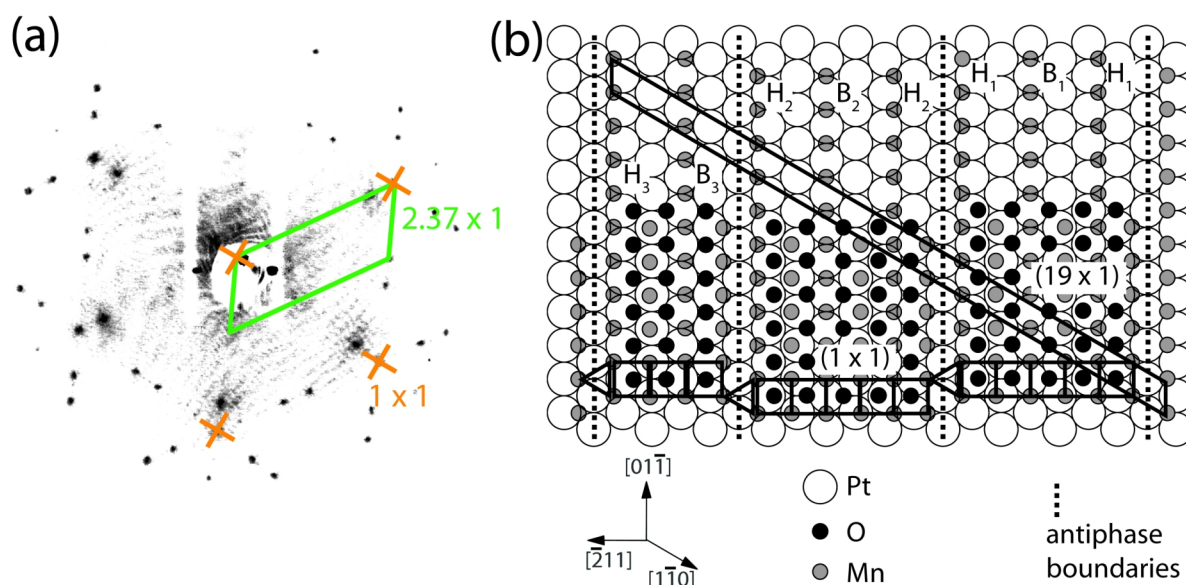


Abbildung 5.2: Erste MnO-Monolage auf Pt(111). (a) LEED-Bild (Energie  $E=110$  eV) und (b) Strukturmodell, entnommen aus [112]. Beschreibung siehe Text.

Mit Hilfe hochauflöser STM Abbildungen konnten Hagendorf und Bochmann ein Modell dieser Struktur entwickeln 5.2 (b). Danach besteht die MnO-Schicht aus einer MnO(100)-ähnlichen Substruktur (Quadrate in Abb. 5.2 (b)), welche in Reihen von verschiedener Breite auftritt. Im STM beobachtet man hier meist Reihen mit einer Breite von 1,20 nm und von 1,68 nm, welche häufig in der Sequenz  $1 \times 1,20$  nm und  $2 \times 1,68$  nm auftreten. Die Reihen sind entlang der  $[0 1 \bar{1}]$ -Richtungen des Platinsubstrates ausgerichtet. Zwischen diesen Reihen (im Modell als antiphase boundaries bezeichnet) tritt eine Verschiebung parallel zur Reihenrichtung von einer halben Gitterkonstante auf. Diese führt zu einer dreieckigen Anordnung der Manganatome an den Reihengrenzen (Dreiecke in Abb. 5.2 (b)). Die gesamte Struktur lässt sich als  $(19 \times 1)$ -Überstruktur beschreiben. Die Hälfte einer atomaren Spezies des Manganoxids (zum Beispiel Mn-Atome) besetzen bevorzugt hochsymmetrische dreifach Muldenplätze ( $H_i$  hollow site) und Brückenplätze ( $B_i$  bridge site). Insgesamt werden entlang der  $[\bar{2} 1 1]$ -Richtung auf 19 Substratreihen 8 dieser hochsymmetrischen Punkte besetzt, was einer Periodizität von annähernd 2,375 Substratreihen entspricht und in guter Näherung zu dem mittels LEED gefundenem Wert von 2,37 steht. Entlang der  $[0 1 \bar{1}]$ -Richtung wurde ein Reihenabstand entsprechend der Substratperiodizität bestimmt, woraus sich die im LEED beobachtete Periodizität von 1 erklärt [112]. Damit weist die MnO(100)-ähnliche Substruktur in  $[0 1 \bar{1}]$ -Richtung eine Kompression von 11,8% und in  $[\bar{2} 1 1]$ -Richtung von 10,6% im Vergleich zur MnO(100)-Einkristalloberfläche auf.

## 5.2.2 Schwingungseigenschaften

Um die MnO-Monolage bezüglich ihrer Schwingungseigenschaften charakterisieren zu können, wurde das Wachstum mit HREELS verfolgt. Die Spektren für Bedeckung zwischen 0,2 und



1 ML sind in der Abbildung 5.3 (a) aufgetragen. In den Schwingungsspektren sind zwei deutliche Maxima zu erkennen. Das erste Maximum ist, wie bereits weiter vorn im Abschnitt 3.3.1 erwähnt, elastisch gestreuten Elektronen (Energieübertrag  $E=0$ ) zuzuordnen. Die Abhängigkeit der Intensität elastisch gestreuter Elektronen ist in der Abbildung 5.3 (c) dargestellt. Man beobachtet eine stetige Zunahme der Intensität mit zunehmender Bedeckung (insgesamt um den Faktor 11). Werden die Einstellungen des HREEL-Spektrometers nicht wesentlich geändert, kann man Aussagen über die Streuung der Elektronen an der Probenoberfläche vornehmen. Demnach werden im Gegensatz zu hohen Bedeckungen die Elektronen bei niedrigen Bedeckungen verstärkt gestreut. Diese Streuungen treten hauptsächlich an Inhomogenitäten der Schicht, z.B. an Inselrändern oder an Defekten, auf. Somit ist der Intensitätsverlauf ein deutlicher Hinweis auf eine zunehmende Ordnung des MnO-Films mit zunehmender Bedeckung. Diese wird auf zwei Ursachen zurückzuführen sein. Zum Einen beobachteten Hagendorf *et al.* [112], für niedrige Bedeckungen das Wachstum von verästelten Inseln, und damit ausgeprägter Inselränder, und zum Anderen müssen Inseln mit zunehmender Bedeckung zusammenwachsen und damit die Gesamtlänge der Inselränder abnehmen.

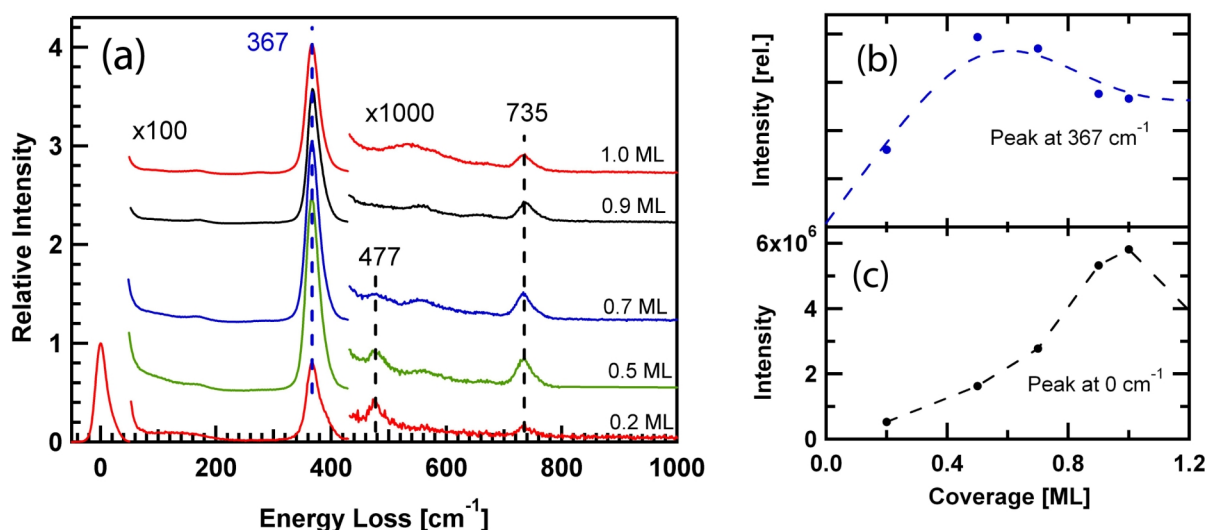


Abbildung 5.3: HREEL-Spektren von MnO(100), gemessen bei verschiedenen Bedeckungen (von unten nach oben 0,2, 0,5, 0,7, 0,9 und 1,0 ML). Alle Spektren wurden nach Wachstum bei 375 K ( $p_{O_2} = 5 - 6 \times 10^{-8}$  mbar) und anschließendem Heizen auf 650 K unter Standardbedingungen aufgenommen. (b) Intensität des Elektronenenergieverlustes bei ca.  $367 \text{ cm}^{-1}$  normiert auf die Intensität der elastisch gestreuten Elektronen als Funktion der Bedeckung. (c) Intensität der elastischgestreuten Elektronen als Funktion der Bedeckung.

Das zweite in den HREEL-Spektren (5.3 (a)) beobachtete markante Maximum bei ca.  $367 \text{ cm}^{-1}$  ist charakteristisch für die erste Monolage MnO auf Pt(111). Es ist bereits ab einer Bedeckung von 0,2 ML deutlich ausgeprägt.

Die relative Intensität ( $I_{inelast}/I_{elast}$ ) dieser Mode als Funktion der Bedeckung ist in der Abbildung 5.3 (b) dargestellt. Der ungefähre Intensitätsverlauf ist durch eine blaue gestrichelte Linie nachgezeichnet. Bis zu einer Bedeckung von 0,5 ML nimmt die Intensität stetig zu. Darüber hinaus nimmt sie wieder ab und bleibt ab einer Bedeckung von 1 ML annähernd konstant. Dies ist zunächst überraschend, denn an sich würde man im Submonolagenbereich eine lineare

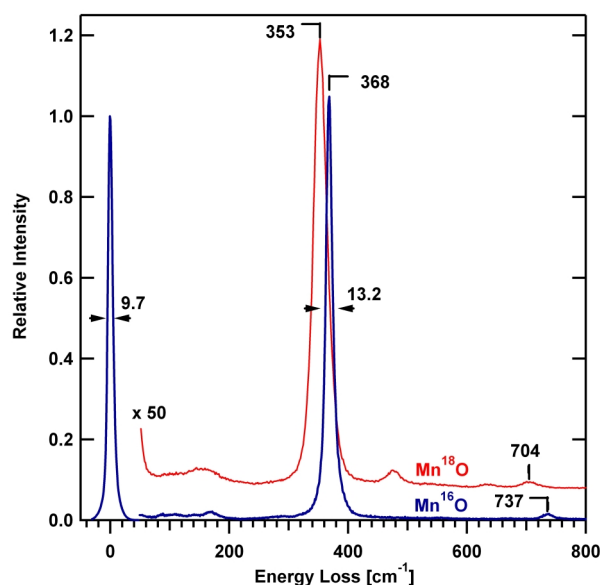


Abbildung 5.4: Vergleich der Schwingungsspektren der nahezu geschlossenen MnO-Monolage ( $\Theta \approx 0,9\text{ML}$ ). Die Präparation der Schichten wurde mit  $^{16}\text{O}$ - (blau) und  $^{18}\text{O}$ -Isotopen (rot) vorgenommen. Beide Spektren wurden in spekularer Geometrie bei 85 K mit einer Primärenergie von 4 eV aufgenommen. Die Halbwertsbreite (FWHM) der elastisch gestreuten Elektronen und damit die Geräteauflösung betrug für  $\text{Mn}^{16}\text{O}$   $\text{FWHM}_{\text{Mn}^{16}\text{O}}=9,8\text{ cm}^{-1}$  und für  $\text{Mn}^{18}\text{O}$   $\text{FWHM}_{\text{Mn}^{18}\text{O}}=25,3\text{ cm}^{-1}$ .

Zunahme der Intensität mit der Bedeckung erwarten, da mit der Zunahme der Bedeckung auch die Wahrscheinlichkeit einer inelastischen Streuung zunehmen sollte. Die absolute Anzahl solcher Ereignisse sollte wiederum proportional zur Anzahl der spekular reflektierten Elektronen sein. Als Maß für diese kann man die gemessene Intensität der elastisch reflektierten Elektronen verwenden. Ein Abweichen von diesem idealisierten Verhalten, wie es auch hier auftritt, wurde schon mehrfach beobachtet (vergleiche Kapitel 3.6.3 in [33]). Häufig begründet sich dieser Effekt in der Normierung auf die Intensität der elastisch gestreuten Elektronen und deren Abhängigkeit von der Ordnung der Adsorbatschicht. Bei weniger geordneten Schichten verbreitert sich die Winkelverteilung der elastisch gestreuten Elektronen. Da der Akzeptanzwinkel des Analysators begrenzt ist, kann nicht die gesamte Intensität nachgewiesen werden. Für den elastischen Peak misst man dem entsprechend eine niedrigere Intensität. Diese Abhängigkeit ist aber nicht eins zu eins auf inelastisch gestreute Elektronen übertragbar. Für diese sollte der Effekt kleiner sein [33]. Bei der hier vorgenommenen Normierung auf die Intensität der elastisch gestreuten Elektronen bedeutet dies, dass die relative Intensität eines Verlustes mit zunehmender Ordnung abzunehmen scheint [33]. Bei einer kompletten Monolage wurde aber ein höherer Ordnungsgrad beobachtet als im Inselstadium (Abb. 5.3 (c)). Die beobachtete Abweichung von einer linearen Zunahme der relativen Intensität dürfte auf diesen Effekt zurückzuführen sein.

Neben dem dominanten Energieverlust bei  $367\text{ cm}^{-1}$  können in der Abbildung 5.3 (a) weitere Verluste beobachtet werden. Die Phononmode bei ca.  $735\text{ cm}^{-1}$  wurde als Doppelverlust der Mode bei  $367\text{ cm}^{-1}$  (zweifache Anregung dieser Schwingung mit einem Elektron  $2 \times 367\text{ cm}^{-1}$ ) identifiziert. Zusätzlich zu diesen optischen Phononenmoden sind relative breite Peaks mit sehr niedriger Intensität ( $\leq 1^\circ/\infty$ ), im Bereich  $100\text{ bis }170\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Sie können auf Grund

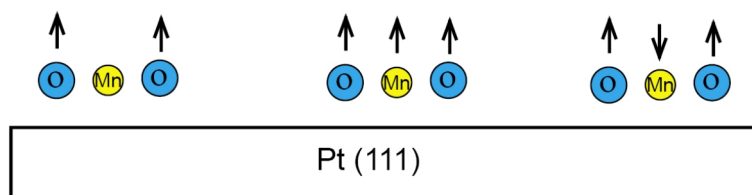


Abbildung 5.5: Schematische Darstellung der Schwingungsmöglichkeiten des Systems MnO auf Pt(111).

ihrer niedrigen Frequenz und Intensität akustischen Moden und Schwingungen parallel zur Oberfläche zugeordnet werden. Die schwache Schwingung, welche bei geringer Bedeckung ( $\Theta_{MnO} = 0,2$  und  $0,5$  ML) bei ca.  $480 \text{ cm}^{-1}$  sichtbar ist, lässt sich auf Adsorption von CO auf dem relativ großen Anteil unbedeckten Platins zurückführen. Kohlenmonoxid adsorbiert aus dem Restgas und die Schwingung kann als Pt–CO-Schwingung erklärt werden (Vergleiche Kapitel 4.1).

Abb. 5.4 zeigt ein hochaufgelöstes HREEL-Spektrum der nahezu geschlossenen MnO-Monolage (blau), wobei die apparative Auflösung  $FWHM = 9,8 \text{ cm}^{-1}$  betrug. Daraus kann die Breite der Phononenanregung ermittelt werden. Unter der Annahme, dass sich die beobachtete Halbwertsbreite ( $FWHM_{res} = 13,2 \text{ cm}^{-1}$ ) aus einer Faltung zweier Gaußverteilungen (Geräteauflösung und der Breite der Phononenanregung) ergibt, kann die Halbwertsbreite der Energieverteilung ( $FWHM_{Pho}$ ) über  $FWHM_{Pho} = \sqrt{FWHM_{res}^2 - FWHM^2}$  zu  $8,8 \text{ cm}^{-1}$  bestimmt werden. Diese sehr schmale Verteilung deutet auf die Homogenität und langreichweitige Ordnung der Oxidschicht hin.

Um tiefere Informationen über die Art der Schwingung für das MnO-System zu erhalten, wurde  $^{16}\text{O}$  durch  $^{18}\text{O}$  ersetzt (Vergleiche Kapitel 2.1.1). Das hier gewonnene Spektrum ist ebenfalls in Abbildung 5.4 dargestellt. Durch den Isotopenaustausch ergibt sich eine Verschiebung der Verluste zu niedrigeren Energien um  $15 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ . Die relative Verschiebung ( $368 \text{ cm}^{-1} / 353 \text{ cm}^{-1}$ ) beträgt damit  $1,042 \pm 0,01$ .

Drei einfache Schwingungsmöglichkeiten bieten sich für MnO an (siehe schematische Darstellung in Abb. 5.5):

- Lediglich der Sauerstoff im MnO schwingt. Daraus würde sich eine relative Verschiebung ( $\sqrt{18/16}$ ) um 1,061 ergeben.
- Sauerstoff und Mangan schwingen in Phase. Dies würde zu einer Verschiebung um 1,014 führen ( $\sqrt{(18 + 55)/(16 + 55)}$ ).
- Sauerstoff und Mangan schwingen gegenphasig. Diese Schwingungsmode kann in Analogie zum Zweikörperproblem als Schwingung des Schwerpunktes mit reduzierter Masse  $m_r = m_1 * m_2 / (m_1 + m_2)$  [54] betrachtet werden. In diesem Fall wäre die Schwingungsfrequenz um den Faktor 1,046 reduziert.

Aus der gemessenen Isotopenverschiebung von 1,042 lässt sich daher schließen, dass es sich um eine Schwingung des Sauerstoffs gegen das Mangan handelt. Die hohe Intensität des Phonons deutet des Weiteren darauf hin, dass eine kollektive Schwingung des Sauerstoffuntergitters gegen das Manganuntergitter vorliegt. Dabei handelt es sich um eine Schwingung mit

einem großen dynamischen Dipolmoment. Auf eine kollektive Schwingung deutet auch die sehr schmale Breite der Phononenanregung hin. Diese kann sich nur aus der langreichweitigen Mittelung über verschiedene Schwingungen ergeben. Würde man im Gegensatz dazu von einer lokalisierten Schwingung ausgehen, sollte es zu einem sehr breiten Verlust bzw. einer Aufspaltung kommen, da man abhängig von der Positionierung über dem Substrat unterschiedliche Wechselwirkung mit diesem erwarten würde.

Die MnO-Monolage auf Pt(111) ist demnach durch eine dominante Schwingung mit einer Schwingungsenergie von  $368\text{ cm}^{-1}$  charakterisiert, welche als kollektive Schwingung des Sauerstoffuntergitters gegen das Manganuntergitter identifiziert werden konnte.

### 5.2.3 Thermische Stabilität und Stöchiometriebestimmung mittels TPD

Neben den Schwingungseigenschaften der MnO-Monolage auf Pt(111) wurden zur weiteren Charakterisierung auch die thermische Stabilität dieser Schichten bestimmt und die Stöchiometrie überprüft. Die Stöchiometrie von Manganoxidschichten lässt sich mittels Röntgen-Photoelektronenspektroskopie bestimmen. Zur Analyse werden die Strukturen der Mn 2p, der Mn 3s oder der Mn 3p-Linien verwendet. Eine Übersicht über deren Energien und deren Abhängigkeit von der Stöchiometrie der Manganoxidschicht wird zum Beispiel in Audi und Sherwood [22] gegeben. Allerdings kann eine sichere Unterscheidung zwischen den verschiedenen Oxiden nur bei sehr hoher Energieauflösung vorgenommen werden. Zusätzlich ergibt sich das Problem, dass die Spektren von  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  und von  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  nahezu identisch sind. Darüber hinaus hat im hier vorliegenden Fall dünner Schichten das Substrat noch einen wesentlichen Einfluss auf die XP-Spektren. Aus diesen Gründen wurde nach einer alternativen Möglichkeit der Stöchiometriebestimmung gesucht. Hierzu wurde der Weg über eine qualitative Auswertung der  $\text{O}_2$ -TPD-Spektren gewählt.

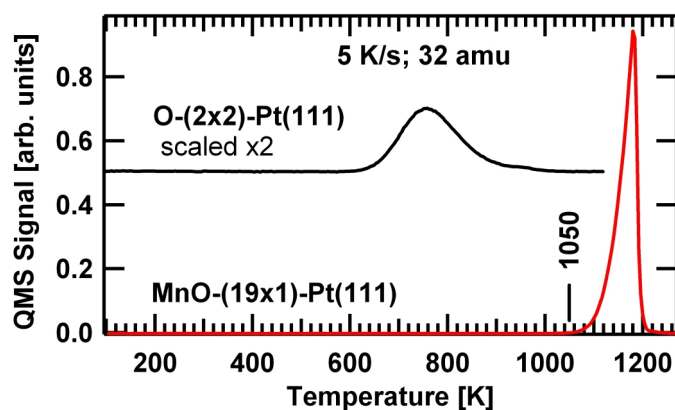


Abbildung 5.6: TPD-Spektren von atomarem Sauerstoff auf Pt(111) und von 0,87 ML MnO(100) auf Pt(111) (32 amu, 5 K/s). Für die Darstellung wurde das Spektrum von 0,87 ML MnO(100) auf Pt(111) auf eine Bedeckung von 1 ML umgerechnet.

Atomarer Sauerstoff auf Pt(111) desorbiert in Form von  $\text{O}_2$  bei Temperaturen um 800 K (siehe Abbildung 5.6 oberes Spektrum). Eine gesättigte  $(2 \times 2)$ -O-Pt(111)-Schicht weist ein O/Pt-Verhältnis von 0,25 auf (siehe Kapitel 4.2). Führt man eine Thermodesorptionsspektroskopie

an einer solchen Schicht durch, so erhält man bei der Desorption der Sauerstoffatome ein Signal, das zu dieser Oberflächenbelegung proportional ist. Mit einer derartigen Messung ist es möglich, die TPD-Spektren anderer O-Systeme zu normieren. Das in dieser Weise normierte TPD-Spektrum von MnO auf Pt(111) ist in Abbildung 5.6 (unteres Spektrum) dargestellt. Die Sauerstoffdesorption von atomar auf Pt(111) gebundenen Sauerstoff und aus MnO auf Pt(111) lassen sich deutlich unterscheiden. Während atomarer O bei Temperaturen um 950 K nahezu vollständig desorbiert ist, bleibt die MnO-Schicht bis ca. 1050 K stabil. Oberhalb dieser Temperatur dissoziiert MnO und Sauerstoff desorbiert rekombinativ. Die Bindungsenergie wurde über die Anstiegsflankenanalyse (siehe Kapitel 2.2, Gleichung 2.8) berechnet. Sie beträgt etwa 5 bis 6 eV (500 bis 600 kJ/mol). Sie liegt damit deutlich höher als die Bindungsenergie von atomarem Sauerstoff auf Pt(111), welche für annähernde Sättigungsbedeckung ca. 2 eV (190 kJ/mol) [40] beträgt.

Das O/Pt-Verhältnis lässt sich über den Vergleich der Flächen unter den Desorptionsspektren ermitteln und ergibt sich zu 0,68 O/Pt für eine vollständige MnO-Monolage. Verwendet man das Mn/Pt-Verhältnis von 16/19, aus dem Strukturmodell in Abschnitt 5.2.1 bzw. aus der Arbeit von Hagendorf *et al.* [112], so ergibt sich ein O/Mn-Verhältnis von ca. 0,8. In dem Strukturmodell von Hagendorf *et al.* wird auf Grund von Sauerstofffehlreihen ein O/Mn-Verhältnis von 13/16 ( $\approx 0,81$ ) angegeben. Was mit dem aus den TPD-Experimenten ermittelten Wert in erstaunlicher Übereinstimmung steht. Die gute Übereinstimmung ist vermutlich zufällig, da eine Reihe von Fehlerquellen zu berücksichtigen sind. Insgesamt wird der Fehler mit 30% abgeschätzt. Dieser setzt sich aus Fehlern bei der Bedeckungsbestimmung und der Bestimmung der Sauerstoffmenge in der Schicht zusammen (TPD-Sauerstoffreferenz, TPD-MnO). So ist die Sauerstoffreferenz für 0,25 O/Pt durch Adsorption von CO und dessen Oxidation und Desorption als CO<sub>2</sub> etwas verfälscht. Für MnO kann dieser Effekt aber ausgeschlossen werden, da das Oxid nicht durch CO reduzierbar ist. Zudem muß für die Auswertung die MnO-Bedeckung bestimmt werden, welche ebenfalls mit Fehlern behaftet ist.

Zusammenfassend kann man für die Monolage von einer MnO-artigen Stöchiometrie ausgehen. Es wird angenommen, dass sich das Mn/O-Verhältnis für Schichten mit einer Bedeckung von über 1 ML nicht wesentlich ändert. Unterstützt wird diese Annahme durch die Ergebnisse der Untersuchungen lagen aufgelöster elektronischer Verluste von MnO auf Pt(111), welche im Rahmen der Diplomarbeit von Sebastian Polzin gewonnen wurden [113]. Dabei traten bereits ab einer Bedeckung von 3 ML ähnliche elektronische Verluste auf, wie sie von Fromme *et al.* [59, 114] bei MnO(100)-Einkristallen gemessen werden konnten.

## 5.3 MnO-Multilagen

### 5.3.1 Schwingungseigenschaften

Abbildung 5.7 (a) zeigt die HREELS-Messungen von MnO-Schichten auf Pt(111) für Bedeckungen zwischen 0,6 und 2,5 ML. Nach Komplettierung der ersten Monolage ändert sich bei der Bildung der nächsten Lage die Phononencharakteristik erheblich. Zunächst lässt sich ein zusätzliches Phonon mit einer Frequenz von ca. 546 cm<sup>-1</sup> beobachten, welches mit wachsender Bedeckung an Intensität zunimmt (Abb. 5.7 (a)). Zudem verschiebt sich die Frequenz des niedri-

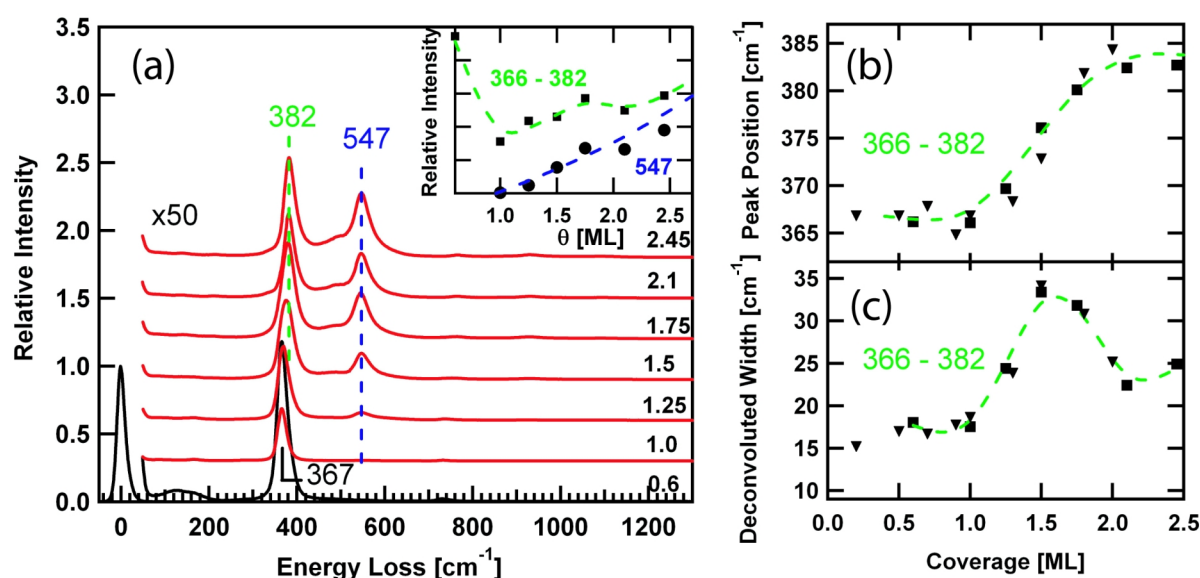


Abbildung 5.7: MnO-Schichten unterschiedlicher Dicke (Angaben in ML) auf Pt(111) (a) HREEL-Spektren, gemessen unter Standardbedingungen. Im Einschub sind die Intensitäten der Verluste bei rund 375 und 545  $\text{cm}^{-1}$  in Abhängigkeit von der MnO-Bedeckung dargestellt. (b) Position des Verlustes bei rund 370  $\text{cm}^{-1}$  und (c) die dazugehörige Halbwertsbreite in Abhängigkeit von der MnO-Bedeckung. In den Abbildungen (b) und (c) stellen die Dreiecke und Vierecke unterschiedliche Messreihen dar. Die gestrichelten Linien geben die ungefähren Kurvenverläufe wieder.

gerfrequenten Phonons von  $368 \text{ cm}^{-1}$  zu  $382 \text{ cm}^{-1}$ . Die gefundene Abhängigkeit der Frequenz von der Bedeckung ist in Abb. 5.7 (b) dargestellt. Analysiert man die Halbwertsbreite dieses Phonons als Funktion der Bedeckung (Abb. 5.7 (c)), so stellt man fest, dass diese unterhalb von einer Monolage annähernd konstant ist und oberhalb von einer Monolage zunimmt. Bei 1,5 ML erreicht sie ein Maximum und nimmt dann wieder bis 2 ML ab. Dies kann als Überlagerung von zwei Phononen bei  $368$  und  $382 \text{ cm}^{-1}$  interpretiert werden. Das erste Phonon lässt sich, wie im vorhergehenden Abschnitt beschrieben, der ersten Monolage zuordnen, das zweite der zweiten Monolage. Die Intensitäten ändern sich dabei entsprechend des jeweiligen Flächenanteils an der Bedeckung. Die Tatsache, dass sich dieser Zusammenhang so exakt beobachten lässt, erklärt sich aus dem lagenweisen Wachstum von MnO.

Die Struktur der zweiten Lage ist allerdings noch nicht vollständig aufgeklärt. Da die zweite und dritte Monolage aber ein ähnliches LEED-Bild zeigen, wie die erste Monolage [115], so ist anzunehmen, dass auch in der zweiten und dritten Lage eine MnO(100)-artige Struktur vorliegt.

Zur weiterführenden Charakterisierung der Schwingungen wurden wieder O-Isotope bei der Schichtpräparation eingesetzt. Vergleicht man bei gleicher Bedeckung ( $\Theta \approx 2, 3 \text{ ML}$ ) die Spektren für  $\text{Mn}^{16}\text{O}$  und  $\text{Mn}^{18}\text{O}$  (Abbildung 5.8), so verschiebt das Phonon bei  $382 \text{ cm}^{-1}$  zu  $368 \text{ cm}^{-1}$  und das Phonon bei  $547 \text{ cm}^{-1}$  zu  $524 \text{ cm}^{-1}$ . Für beide Phononen erhält man also eine relative Verschiebung von ca. 1,04. Analog zu den Betrachtungen in Kapitel 5.2.2 kann man daher annehmen, dass es sich bei beiden Moden um Schwingungen des Sauerstoffs gegen das Mangan handelt. Auf Grund der hohen Intensitäten kann man wieder von kollektiven Schwingungen des Sauerstoffuntergitters gegen das Manganuntergitter ausgehen. Das Pho-

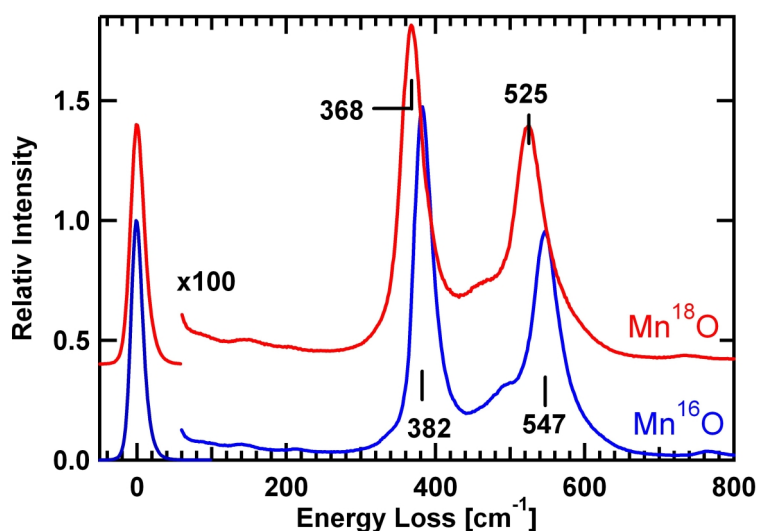


Abbildung 5.8: HREEL-Spektren von  $\text{Mn}^{16}\text{O}$  und  $\text{Mn}^{18}\text{O}$  bei einer Bedeckung von ca. 2,3 ML, gemessen unter Standardbedingungen.

non bei  $547\text{ cm}^{-1}$  entspricht einem Fuchs-Kliever-Phonon, welches von Langell *et al.* [21] bei Messungen an der (100)-Oberfläche eines  $\text{MnO}$ -Kristalls je nach Präparation bei  $572\text{ cm}^{-1}$  bzw. bei  $525\text{ cm}^{-1}$  beobachtet wurde. Es ist hier darauf hinzuweisen, dass Langell *et al.* den Wert von  $572\text{ cm}^{-1}$  erst erhielten, nachdem sie Kohlenstoffverunreinigungen der  $\text{MnO}(100)$ -Kristalloberfläche durch insitu-Oxidation ( $625\text{ K}$ ,  $p(\text{O}_2)=6\text{-}7 \times 10^{-7}\text{ mbar}$ ,  $30\text{ min}$ ) beseitigt hatten. Eine Energie des FK-Phonons von  $572\text{ cm}^{-1}$  erscheint allerdings zweifelhaft, denn zum Einen beobachten sie das gleiche Spektrum nach weiterem Oxidieren ( $625\text{ K}$ ,  $p(\text{O}_2)=6\text{-}7 \times 10^{-7}\text{ mbar}$ ,  $150\text{ min}$ ), interpretieren die dabei entstandene Oberfläche aber nicht als  $\text{MnO}$  sondern als  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . Zum Anderen liegt die gefundene Schwingungsenergie höher als die Energien der Volumen-Moden von  $\text{MnO}$  ( $\leq 553\text{ cm}^{-1}$  siehe Abb. 2.6 (a) im Kapitel 2.4.3). Die Energie des FK-Phonons sollte aber zwischen der Energie der TO-Moden und der LO-Mode liegen (siehe ausführlichere Diskussion im Kapitel 5.3.4).

In den Darstellungen 5.9 (a) und (b) sind HREEL-Spektren von  $\text{MnO}$  auf  $\text{Pt}(111)$  bis zu einer Bedeckung von 17 ML dargestellt. Zusätzlich sind in den Abbildungen 5.9 (c) und (d) die Energien bzw. die Intensitäten der beiden charakteristischen Moden (blau und grün markiert in Abb. 5.9 (a) und (b)) in Abhängigkeit von der Bedeckung aufgetragen. Für Bedeckungen oberhalb von zwei Monolagen ändert sich das HREEL-Spektrum bezüglich der Schwingungsenergien nur geringfügig. Bei dem Phonon bei  $382\text{ cm}^{-1}$  kann keine Energieverschiebung beobachtet werden (grüner Graph in Abb. 5.9 (c)). Die in den HREELS-Messungen beobachtete Intensität dieses Phonons ist nahezu konstant (grüner Graph in Abb. 5.9 (d)), wird aber nur bis ca. 8 ML beobachtet, da es bei höheren Bedeckungen von dem Fuchs-Kliever-Phonon überlagert wird. Dieses verschiebt mit zunehmender Filmdicke von  $547\text{ cm}^{-1}$  zu niedrigeren Energien und nimmt deutlich an Intensität zu (blaue Graphen in Abb. 5.9 (c) und (d)). Ein 17 ML dicker Film ist durch ein Fuchs-Kliever-Phonon bei  $540\text{ cm}^{-1}$  charakterisiert. Das in Abb. 5.9 (b) dargestellte HREEL-Spektrum einer 17 ML  $\text{MnO}$ -Schicht zeigt damit eine gute Übereinstimmung

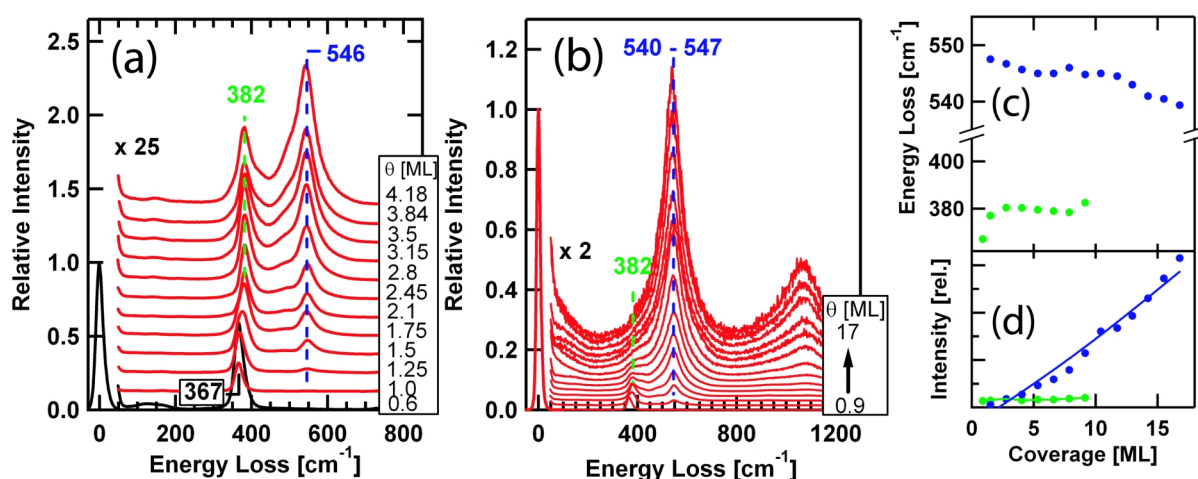


Abbildung 5.9: HREEL-Spektren von MnO auf Pt(111) gemessen unter Standardbedingungen für verschiedenen Schichtdicken: (a) 0,6 bis 4,2 ML und (b) 0,9 bis 17 ML. (c) Peakposition der zwei charakteristischen Verluste 366 bis 382 cm<sup>-1</sup> (grün) und 546 bis 540 cm<sup>-1</sup> (blau) und (d) deren Intensitäten dargestellt in Abhängigkeit von der Bedeckung.

mit der Literatur. So fanden Bayer *et al.* [76] und Allegreti *et al.* [20] für 20 bzw. 30 ML dicke MnO(100)-Schichten auf Pd(100) ein charakteristisches Phonon bei 524 cm<sup>-1</sup> (65 meV) und ein Phonon mit niedrigerer Intensität bei 387 cm<sup>-1</sup> (48 meV). Die Frequenz des FK-Phonons ist vergleichbar mit entsprechenden Phononenfrequenzen anderer Übergangsmetalloxide mit NaCl-Struktur. Das gilt z.B. für Kobaltoxid-Einkristalle (CoO 556 cm<sup>-1</sup> [116]) und Nickeloxid-Einkristalle (NiO 561 cm<sup>-1</sup> [117]) oder für Nickeloxid-Schichtsysteme, wie z.B. 13 ML NiO auf Pd(100) (ca. 548 cm<sup>-1</sup> [118]) und 400 Å NiO auf Ni(111) (ca. 537 cm<sup>-1</sup> [119]).

### 5.3.2 Thermische Stabilität

Um Informationen über die thermische Stabilität der MnO-Schichten zu erhalten, wurden diese im UHV geheizt. In der Abbildung 5.10 (a) sind die HREEL-Spektren für eine Schicht von ca. 17 ML MnO auf Pt(111) nach dem subsequenten Heizen auf verschiedene Temperaturen dargestellt. Die angegebenen Temperaturen wurden mit einer Heizrate von 5 K/s eingestellt und für jeweils 20 s gehalten. Die Temperaturen lagen dabei deutlich unterhalb der Sauerstoffdesorptionstemperatur. Die HREEL-Spektren wurden nach jedem Heizvorgang und anschließendem Abkühlen auf 85 K gemessen. Die Abbildungen 5.10 (b) bis (d) charakterisieren die Hauptpeaks der HREEL-Spektren. Beim Heizen der MnO-Schicht beobachtet man eine kontinuierliche Zunahme der Intensität der elastisch gestreuten Elektronen (Abb. 5.10 (d)), d.h. die Reflektivität der Probe erhöht sich. Der Effekt ist bis zu 850 K eher gering und nimmt dann stark zu, was auf eine deutliche Umordnung der Schicht bei höheren Temperaturen schließen lässt. Bei dem nach Heizen bei 950 und 1050 K gefundenen Spektren wurde eine Aufladung der Probe während der HREELS-Messung beobachtet, was sich in einer Abnahme der Intensität des elastischen Peaks mit der Zeit äußert. Da eine exakte Referenzmessung am elastischen Peak damit nicht möglich ist, können die Intensitäten der Phononen nicht quantitativ ausgewertet werden.



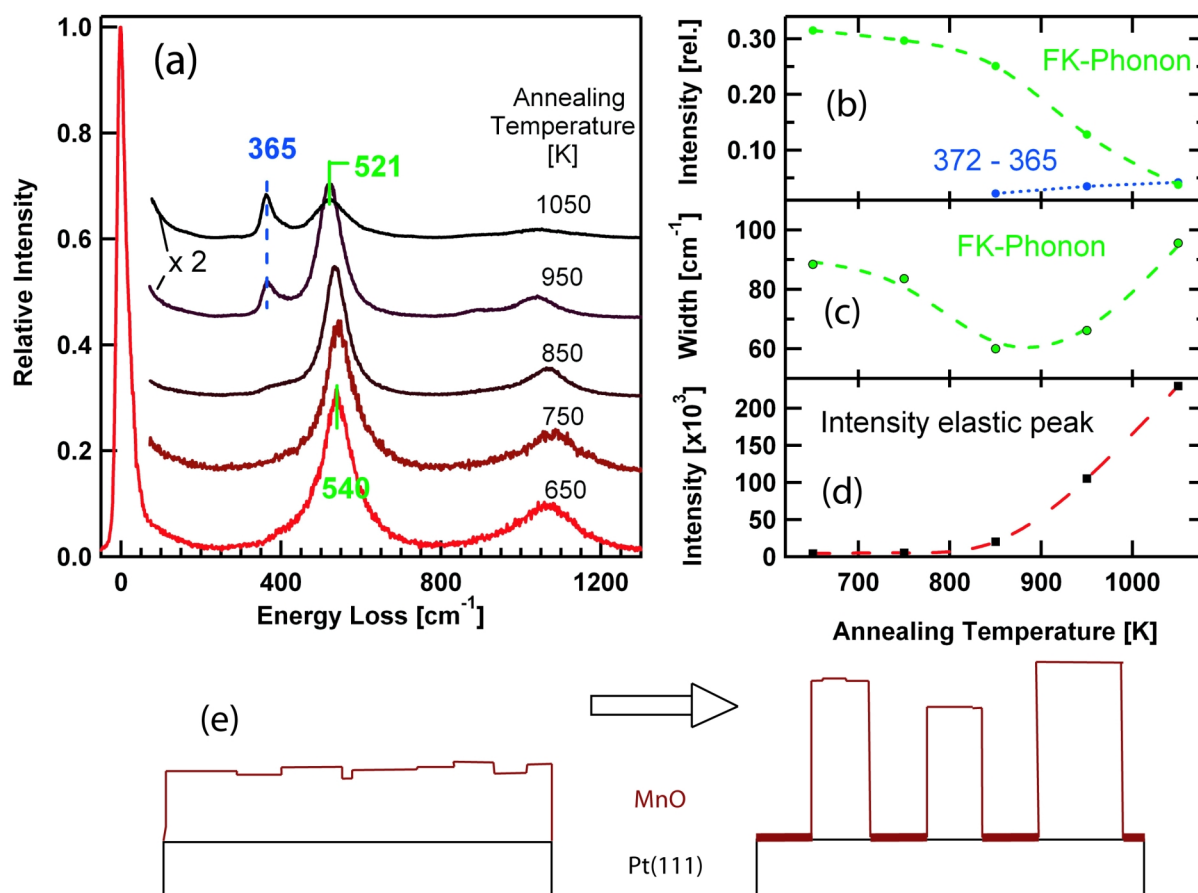


Abbildung 5.10: (a) HREEL-Spektren einer 17 ML dicken MnO-Schicht auf Pt(111) gemessen unter Standardbedingungen nach Heizen auf verschiedene Temperaturen (jeweils für 20s gehalten) und daraus ermittelt: (b) Intensität des Verlustes bei 540 bis 521  $\text{cm}^{-1}$  (grün) und bei 372 bis 365  $\text{cm}^{-1}$  (blau), (c) Halbwertsbreite des Verlustes bei 540 bis 521  $\text{cm}^{-1}$  (Die Halbwertsbreite des elastischen Peaks variierte bei den Messungen zwischen 28 und 31  $\text{cm}^{-1}$ ) und (d) Intensität der elastisch gestreuten Elektronen. Die gestrichelten Linien verdeutlichen den ungefähren Kurvenverlauf. (e) Schema der morphologischen Umordnung dicker MnO-Schichten auf Pt(111) beim Heizen.

Für den charakteristischen Verlust bei  $540\text{ cm}^{-1}$  beobachtet man mit zunehmender Temperatur eine Verschiebung zu niedrigeren Energien. Die Halbwertsbreite dieses Verlustes nimmt beim schrittweisen Heizen bis  $850\text{ K}$  ab (Abb. 5.10(c)) und dessen Intensität ändert sich im gleichen Temperaturbereich nur geringfügig (Abb. 5.10(b)). Dies sind deutliche Hinweise auf eine Zunahme des Ordnungsgrades des MnO-Films. Heizt man die MnO-Schicht auf  $950$  bzw.  $1050\text{ K}$ , so ändert sich das Phononenspektrum drastisch. Der Verlust bei  $540\text{ cm}^{-1}$  verschiebt zu  $521\text{ cm}^{-1}$  und seine Intensität nimmt stark ab. Zudem beobachtet man ein zusätzliches Phonon bei  $365\text{ cm}^{-1}$ . Nach dem letzten Heizschritt ( $1050\text{ K}$ ) erscheint im LEED-Bild wieder die bei der ersten Monolage gefundene  $(19\times 1)$ -Überstruktur (Abb. 5.11(b)) zusammen mit Reflexen des Pt(111)-Substrates (gelbe Kreuze in Abb. 5.11(b)). Offensichtlich kommt es beim Heizen zu einer Umordnung des MnO-Materials, wobei sich 3-dimensionale MnO-Inseln auf der geordneten  $(19\times 1)$ -Monolage bilden (siehe schematische Darstellung Abb. 5.10(e)). Letztere wird durch den bei  $365\text{ cm}^{-1}$  gefundenen Verlust charakterisiert. Dieser Umordnungsprozess beginnt offenbar bereits bei  $850\text{ K}$ , wie eine leichte Verschiebung des Verlustes bei  $540$  zu  $537\text{ cm}^{-1}$ , eine geringe Intensitätsabnahme dieses Verlustes und die auf der linken Seite des Verlustes sichtbare Schulter erkennen lassen. Der  $17\text{ ML}$  dicke MnO-Film wandelt sich demnach bei Temperaturen zwischen  $850$  und  $1050\text{ K}$  zu 3-dimensionalen Inseln um, wobei das Pt(111)-Substrat mit einer Monolage MnO bedeckt bleibt. Ein Aufreißen der ersten MnO-Monolage kann weitestgehend ausgeschlossen werden, da mittels HREELS keine CO-Adsorption aus dem Restgas nachgewiesen werden konnte, welche bei freiliegenden Pt(111)-Bereichen unvermeidlich wäre (Vergleich Kapitel 4).

Durch die Bildung 3-dimensionaler MnO-Inseln bzw. -Cluster kommt es lokal zu einer drastischen Zunahme der Schichtdicke innerhalb dieser Cluster. Geht man von einer Verteilung von  $2/3$  MnO Monolage und  $1/3$  MnO-Cluster aus, so ergibt sich unter der Annahme einer quaderförmigen Clusterform, innerhalb der Cluster eine Schichtdicke von  $40$  bis  $50\text{ ML}$ . Da der gemessene Verlust sehr breit ist, muß man von einer relativ großen Schichtdickenverteilung ausgehen. Das für diese Schicht bei  $523\text{ cm}^{-1}$  gemessene FK-Phonon stellt demnach annähernd den Grenzfall dicker MnO-Schichten auf Pt(111) dar. Der Wert steht in bemerkenswerter Übereinstimmung mit den bereits im Kapitel 5.3.1 erwähnten Messungen von Bayer *et al.* [76] und Allegretti *et al.* [20], welche für  $20$  bzw.  $30\text{ ML}$  MnO(100) auf Pd(100) eine Phononenenergie von  $524\text{ cm}^{-1}$  angeben. Die Verluste im Bereich  $1000$  bis  $1100\text{ cm}^{-1}$  (Abb. 5.10(a)) sind Doppelverluste des Verlustes bei  $521$  bis  $540\text{ cm}^{-1}$ . Verluste, welche nach dem Heizen auf  $950$  und  $1050\text{ K}$  bei  $890\text{ cm}^{-1}$  sichtbar werden, können dem Kombinationsverlust von  $365$  und  $523\text{ cm}^{-1}$  zugeordnet werden und die Verluste im Bereich  $700$  bis  $750\text{ cm}^{-1}$  dem Doppelverlust der Mode bei  $365\text{ cm}^{-1}$ .

In der Abbildung 5.11(a) sind TPD-Spektren verschiedener Bedeckungen MnO/Pt(111) aufgetragen. Das untere Spektrum entspricht dem O-TPD-Spektrum von  $\approx 2\text{ ML}$  MnO auf Pt(111) und die oberen drei Spektren den  $\text{O}_2$ -, CO- und  $\text{CO}_2$ -TPD-Spektren der  $17\text{ ML}$  MnO-Schicht, welche während des letzten Heizzyklus (Heizen bis  $1050\text{ K}$ ) aufgezeichnet wurden. Nach dem TPD-Spektrum von  $\approx 2\text{ ML}$  MnO auf Pt(111) (Abb. 5.11(a), unterer Graph) ist eine Sauerstoffdesorption erst oberhalb von  $1100\text{ K}$  zu erwarten. Weiterhin sind in den Spektren der  $17\text{ ML}$  dicken Schicht, obwohl diese mit einem Faktor  $100$  im Vergleich zum unteren Spektrum vergrößert wurden, nur geringe Desorptionprozesse zu beobachten. Diese sind für  $\text{O}_2$ , CO und  $\text{CO}_2$  annähernd gleich groß und eher auf Desorption von der Probenrückseite, vom Probenhal-

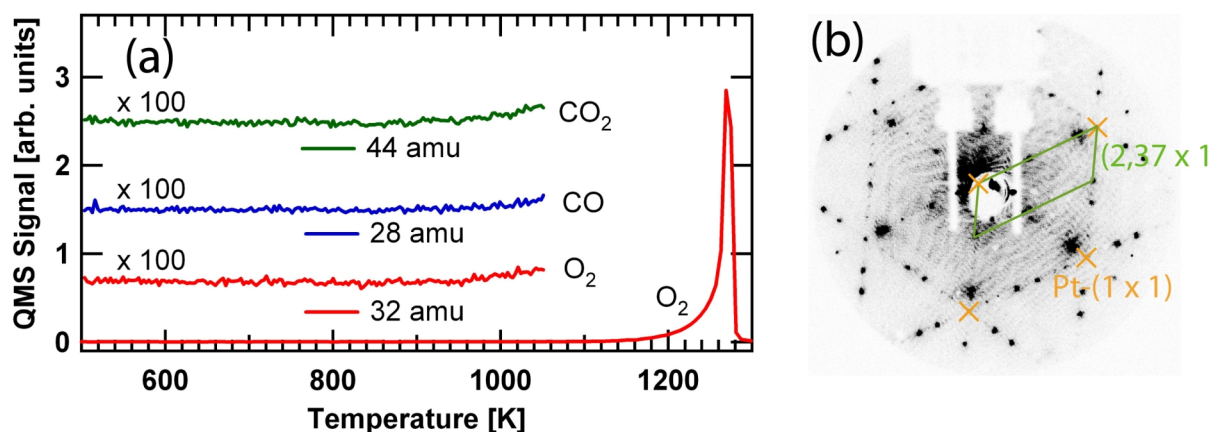


Abbildung 5.11: (a) TPD-Spektren verschiedener MnO-Bedeckungen auf Pt(111), gemessen mit einer Heizrate von 5 K/s, unten: O<sub>2</sub>-TPD von  $\approx 1,8$  ML MnO, oben: O<sub>2</sub>-, CO- und CO<sub>2</sub>-TPD-Spektren einer 17 ML dicken MnO-Schicht. (b) LEED-Bild, aufgenommen bei 110 eV nach Heizen einer 17 ML dicken MnO-Schicht bei 1050 K (20 s).

ter oder vom Manipulator zurückzuführen als auf eine Desorption aus der MnO-Schicht. Eine Desorption von Sauerstoff während der oben beschriebenen thermischen Behandlung konnte daher ausgeschlossen werden. Eine Diffusion von Mangan in den Pt-Kristall konnte ebenfalls weitgehend ausgeschlossen werden, da diese einen Anstieg der Sauerstoffkonzentration im Manganoxid zur Folge hätte, welcher aber im HREELS nicht nachgewiesen werden konnte (Vergleiche Kapitel 6.1 und 6.2).

### 5.3.3 Spektren unterhalb und oberhalb der Néel-Temperatur

MnO besitzt oberhalb der Néel-Temperatur ( $T_N \approx 120$  K, in Schichtsystemen bis 155 K [13]) eine NaCl-Struktur. Unterhalb von  $T_N$  geht diese in eine antiferromagnetische Struktur über, welche leicht im Vergleich zur idealen NaCl-Struktur deformiert ist. Wie in Abschnitt 2.4.3 beschrieben, hat der Phasenübergang Einfluss auf die Phononeneigenschaften von MnO. Insbesondere wurde eine Aufspaltung des TO-Bandes beobachtet. Über das LO-Band liegen keine Informationen vor. Es stellt sich nun die Frage, ob für die Oberflächenphononen eine Temperaturabhängigkeit zu beobachten ist. Eine weitere Frage wäre, ob man Magnonen beobachten kann. Diese würde man bei Energien von weniger als 30 meV ( $\approx 240$  cm<sup>-1</sup>) erwarten (siehe Abschnitt 2.4.3).

Abbildung 5.12 zeigt HREEL-Spektren einer ca. 10 ML dicken MnO-Schicht auf Pt(111), die bei 85 K und Raumtemperatur (RT), d.h. diesseits und jenseits der Néel-Temperatur, gemessen wurden. Die Auflösung ist für beide Messungen vergleichbar. Weder im Energiebereich unterhalb 240 cm<sup>-1</sup> noch bei dem Fuchs-Kliewer-Phonon bei 542 cm<sup>-1</sup> können signifikante Unterschiede der Spektren festgestellt werden. Man beobachtet lediglich eine Variation der Peakbreiten.

Die Aufspaltung des TO-Bandes im Festkörper beträgt ca. 30 cm<sup>-1</sup> [70]. Geht man davon aus, dass der Einfluss auf das FK-Phonon bezüglich der Größenordnung vergleichbar ist, so

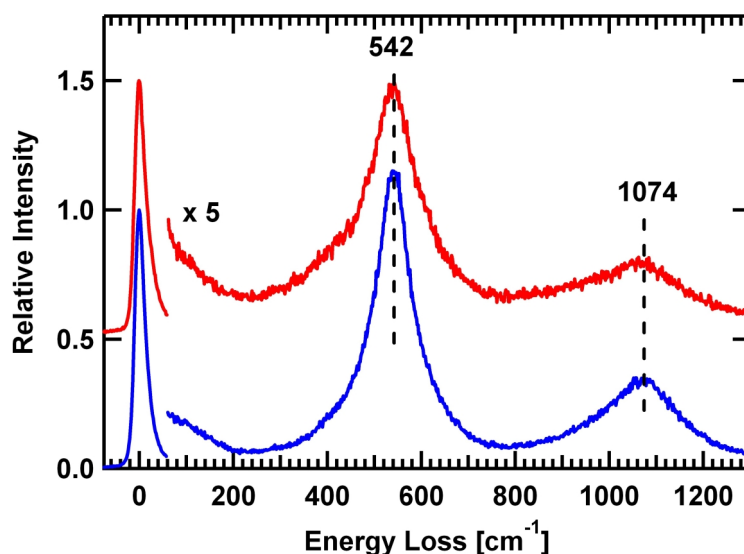


Abbildung 5.12: HREELS-Messungen von 10 ML MnO auf Pt(111) bei 85 K (blau, Auflösung 26 cm<sup>-1</sup>) und RT (rot, Auflösung 28,5 cm<sup>-1</sup>), Messung bei E<sub>0</sub>=4 eV und Θ<sub>i</sub>=Θ<sub>f</sub> ≈ 60°.

können diese Verluste bei einer Auflösung von rund 30 cm<sup>-1</sup> nicht getrennt werden. Obwohl man diese Aufspaltung nicht direkt beobachten kann, sollte sie aber eine Verbreiterung des Verlustes bei tiefen Temperaturen zur Folge haben. Dies war allerdings nicht zu beobachten. Stattdessen stellte sich der umgekehrte Effekt ein, nämlich eine Verbreiterung des Verlustes bei RT. Eine abschließende Erklärung für dieses Verhalten kann noch nicht gegeben werden.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass bei der gegebenen Messgenauigkeit weder Magnonen noch eine Aufspaltung der Fuchs-Kliewer-Phononen beobachtet werden konnten.

### 5.3.4 Analyse der Schichtdickenabhängigkeit der Schwingungsspektren

Im Folgenden soll der Versuch unternommen werden, erstmals eine theoretische Beschreibung des Fuchs-Kliewer-Phonons dünner MnO-Schichten abzuleiten. Die Frequenz des Fuchs-Kliewer-Phonons lässt sich für den Grenzfall sehr dicker Filme oder Einkristalle über

$$\omega_{FK} = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 + 1}{\varepsilon_\infty + 1}} \omega_{TO} \quad (5.2)$$

berechnen [120]. Hierbei ist ε<sub>∞</sub> die Hochfrequenz-Dielektrizitätskonstante. Sie beträgt für MnO etwa 4,85 [70] bzw. 4,95 [121, 67]. ε<sub>0</sub> ist die statische Dielektrizitätskonstante. Für MnO finden sich zahlreiche verschiedene Werte in der Literatur (22,5 [121], 20,89 [67]; 20,8 bis 20,4 in Abhängigkeit von der Temperatur [70] und 18,8 [122]). ω<sub>TO</sub> symbolisiert die Frequenz des transversal-optischen Phonons. Bei RT wurden Werte zwischen 258 und 269 cm<sup>-1</sup> bestimmt (269 cm<sup>-1</sup> [70], 268 cm<sup>-1</sup> [69], 262 cm<sup>-1</sup> [123], 262 cm<sup>-1</sup> [121], 258 cm<sup>-1</sup> [124]).

Mit ε<sub>∞</sub>=4,85, ε<sub>0</sub>=20,6 und ω<sub>TO</sub>=269 cm<sup>-1</sup> ergibt sich aus Gl. 5.2 eine Energie des Fuchs-Kliewer-Phonons von 517 cm<sup>-1</sup>, was in guter Übereinstimmung mit dem in dieser Arbeit für

hohe MnO-Cluster beobachteten Wert von  $523 \text{ cm}^{-1}$  steht. Die Werte für  $\varepsilon_\infty$ ,  $\varepsilon_0$  und  $\omega_{TO}$  wurden auch für die nachfolgenden Rechnungen verwendet.

Die klassische Energieverlustwahrscheinlichkeit  $P_{cl}$  bildet hier die Grundlage zur Berechnung der Bedeckungsabhängigkeit des FK-Phonons. Wie bereits im Kapitel 2.1.1 diskutiert kann  $P_{cl}$  in folgender Form berechnet werden

$$P_{cl}(\omega, d_i) = \frac{4e^2}{\pi^2 \hbar v_\perp} \int_D \frac{q_\parallel \cdot v_\perp^3}{[(\omega - \vec{q}_\parallel \vec{v}_\parallel)^2 + (q_\parallel v_\perp)^2]^2} \text{Im} \frac{-1}{\xi_0(\vec{q}_\parallel, \omega, d_i) + 1} d^2 q_\parallel. \quad (5.3)$$

Der Integrationsbereich D entspricht dabei dem Akzeptanzbereich des Analysators.  $\vec{q}_\parallel$  ist der Impulsvektor parallel zur Oberfläche.  $\xi_0(\vec{q}_\parallel, \omega, d)$  ist die effektive dielektrische Funktion des betrachteten Systems.  $v_\parallel$  und  $v_\perp$  sind die Geschwindigkeitskomponenten der Elektronen parallel bzw. senkrecht zur Oberfläche. Die Gesamtgeschwindigkeit ergibt sich dabei aus  $v = \sqrt{2E_0/m_e}$  mit der Elektronenmasse  $m_e$  und die Geschwindigkeitskomponenten  $v_\parallel$  und  $v_\perp$  aus  $v_\perp = v \cdot \cos\Theta$  bzw.  $v_\parallel = v \cdot \sin\Theta$ , wobei  $\Theta$  den Winkel zwischen Oberflächennormalen und dem Elektronenstrahl angibt. Unter den verwendeten Bedingungen  $E_0=4 \text{ eV}$  und  $\Theta \approx 60^\circ$  ergeben sich für die Geschwindigkeiten  $v \approx 1,2 \times 10^6 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ ,  $v_\perp \approx 5,93 \times 10^5 \frac{\text{m}}{\text{s}}$  und  $v_\parallel \approx 1,027 \times 10^6 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ .

Die effektive dielektrische Funktion für ein Schichtsystem wird über

$$\xi_0(\vec{q}_\parallel, \omega, d_i) = \epsilon_1 \coth(q_\parallel d_1) - \frac{(\epsilon_1 / \sinh(q_\parallel d_1))^2}{\epsilon_1 \coth(q_\parallel d_1) + \xi_1(\vec{q}_\parallel, \omega, d_2)} \quad (5.4)$$

oder anders geschrieben

$$\xi_0(\vec{q}_\parallel, \omega, d_i) = a_1 - \frac{b_1^2}{a_1 + a_2 - \frac{b_2^2}{a_2 + a_3 - \frac{b_3^2}{a_3 + a_4 - \dots}}} \quad (5.5)$$

mit  $a_i = \epsilon_i \coth(q_\parallel d_i)$  und  $b_i = \epsilon_i / \sinh(q_\parallel d_i)$  bestimmt [125].  $\epsilon_i$  sind hierbei die dielektrischen Funktionen der einzelnen Schichten und  $d_i$  deren Schichtdicke. Die Indizes geben die Abfolge der Schichten an, wobei 1 für die oberflächennahe Schicht steht, 2 für die darunter folgende usw.. Für ein System aus zwei Schichten (z.B. MnO und Pt) vereinfacht sich dieser allgemeine Ausdruck zu

$$\xi_0(\vec{q}_\parallel, \omega, d) = \epsilon_1 \coth(q_\parallel d) - \frac{(\epsilon_1 / \sinh(q_\parallel d))^2}{\epsilon_1 \coth(q_\parallel d) + \epsilon_s} \quad (5.6)$$

$\epsilon_1$  ist hierbei die dielektrische Funktion von MnO. Sie kann über

$$\epsilon_1(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)\omega_{TO}^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2 - i\gamma\omega\omega_{TO}} \quad (5.7)$$

beschrieben werden (Vergleiche die Systeme MgO/Mg [126], LiBr/Si [127] und NiO/Ni [119]).  $\gamma$  ist die Dämpfungskonstante<sup>2</sup>,  $d$  ist die Schichtdicke<sup>3</sup> und  $\epsilon_s$  die dielektrische Funktion des

<sup>2</sup>Für die Berechnungen wurde für die Dämpfungskonstante  $\gamma$  ein Wert von 0,05 entsprechend [70] verwendet.

<sup>3</sup>Die Schichtdicke ergibt sich aus der Lagenzahl (N) multipliziert mit dem Lagenabstand  $a$ . Für MnO(100)-Oberflächen ergibt sich ein Lagenabstand von  $a_{(100)}=0,222 \text{ nm}$  (Vergleiche Kapitel 2.4.3).

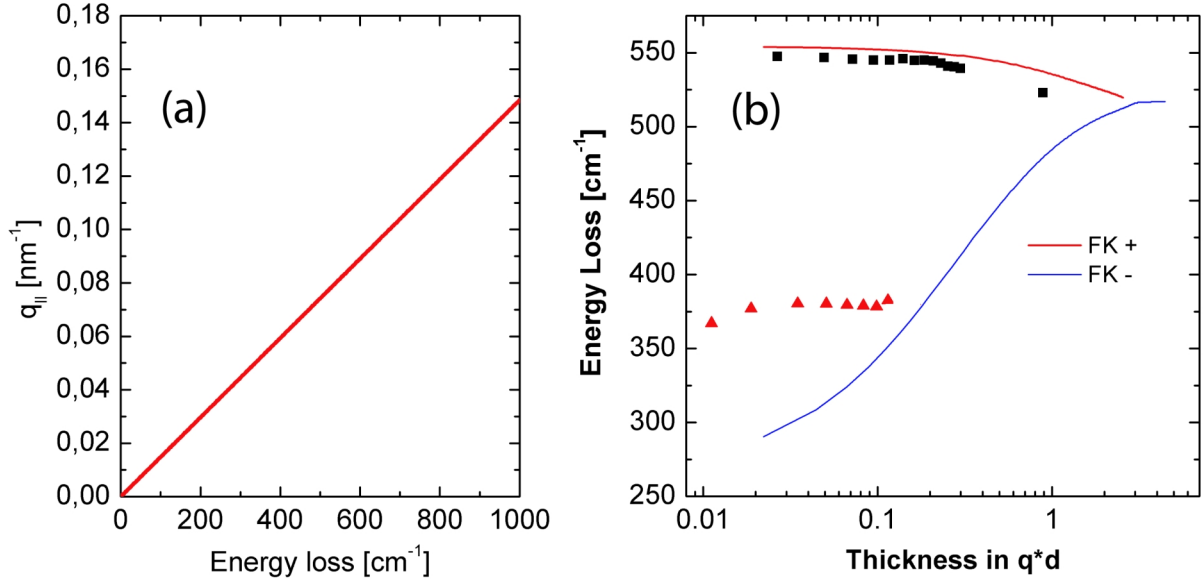


Abbildung 5.13: (a) Peakposition der Funktion 5.9, berechnet unter Verwendung der gegebenen experimentellen Parameter und in Abhängigkeit vom Energieübertrag. (b) durchgezogene Linien: Maxima der Funktion 5.8, berechnet unter der Annahme einer freistehenden MnO-Schicht in Abhängigkeit von der Schichtdicke ( $q_{||} \cdot d$ ). Die Maxima entsprechen den  $\text{FK}^-$  (blau) bzw. den  $\text{FK}^+$ -Moden (rot); Vierecke: experimentell gefundene hochenergetische Mode (über  $q_{||}=0,08 \text{ nm}^{-1}$  an die x-Achse angepasst); Dreiecke: experimentell gefundene niederenergetische Mode (über  $q_{||}=0,0565 \text{ nm}^{-1}$  an die x-Achse angepasst.)

Substrates. Die Funktion

$$\text{Im}[-1/\xi_0 + 1] \quad (5.8)$$

kann in einfacher Weise berechnet werden. Nimmt man zunächst eine freistehende relaxierte Schicht an, also  $\epsilon_s=1$ , so erhält man für die Peakpositionen eine Abhängigkeit von  $q_{||} \cdot d$ , wie sie in Abbildung 5.13 (b) dargestellt ist. Des Weiteren ist die Abhängigkeit des Maximums der Funktion

$$\frac{q_{||} \cdot v_{\perp}^3}{[(\omega - \vec{q}_{||} \cdot \vec{v}_{||})^2 + (q_{||} v_{\perp})^2]^2} \quad (5.9)$$

vom Energieübertrag  $\omega$  in Abbildung 5.13 (a) dargestellt. Dabei ist offensichtlich, dass Gleichung 5.3 nur für ein Maximum von Gl. 5.8 und 5.9 einen wesentlichen Beitrag liefert.

Für dünne Schichten erhält man im Modell eines freistehenden MnO-Films zwei Maxima. Das niederenergetische Maximum kann der  $\text{FK}^-$ -Mode zugeordnet werden. Letztere entspricht einer transversal-optischen Mode und ist an der Grenzfläche zum Substrat bzw. in diesem Fall zum Vakuum lokalisiert. Das Intensitätsmaximum bei höheren Energien entspricht der  $\text{FK}^+$ -Mode, welche einer longitudinal-optischen Mode entspricht und an der Oberfläche lokalisiert ist. Bei sehr kleinen Schichtdicken entspricht die Energie der  $\text{FK}^-$ -Mode der Energie der TO-Volumenmode und die Energie der  $\text{FK}^+$ -Mode der LO-Volumenmode des Ionenkristalls. Bei sehr großen Schichtdicken konvergieren die Frequenzen der beiden Moden gegen einen gemeinsamen Grenzwert. Dieser Grenzwert ist auch über Gleichung 5.2 bestimmt.

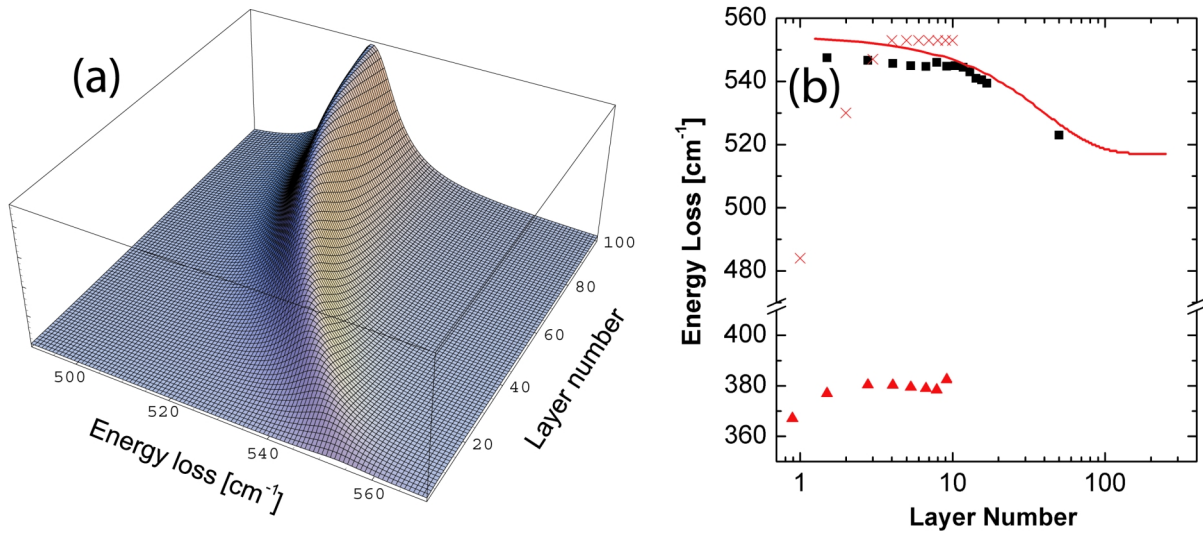


Abbildung 5.14: (a) Lösungen der Gleichung  $Im(-1/(\xi_0(\vec{q}_{||}, \omega) + 1))$  für verschiedene Schichtdicken und Schwingungsenergien unter Verwendung von Platin als Substrat. Für  $\vec{q}_{||}$  wurde ein Betrag von  $0,08 \text{ nm}^{-1}$  angenommen. Dieser ergibt sich als Maximumposition der Funktion 5.9 für einen Energieübertrag von ca.  $550 \text{ cm}^{-1}$  (Vergleiche Abb. 5.13 (a)). (b) durchgezogene Linie: Peakposition aus (a) in Abhängigkeit von der Schichtdicke. Die Linie beschreibt die Schichtdickenabhängigkeit der Energie der  $FK^+$ -Mode. Kreuze: nach der Betrachtung über stehende Wellen erwartete Schwingungsenergien der  $FK^+$ -Mode, Vierecke: experimentell gefundene höherenergetische Schwingungsmode, Dreiecke: experimentell gefundene niederenergetische Schwingungsmode in Abhängigkeit von der Schichtdicke.

Für metallische Substrate kann  $\epsilon_s$  über die Drude-Relation beschrieben werden (Vergleiche [126, 119]):

$$\epsilon_s(\omega) = \frac{-\omega_P^2}{\omega^2 + i\gamma_P\omega} \quad (5.10)$$

Hierbei sind  $\omega_P$  die Oberflächenplasmonenfrequenz des Substrates und  $\gamma_P$  die dazugehörige Dämpfung. Für die Rechnung wurden die Werte  $\omega_P=23 \text{ eV}$  [128, 129]<sup>4</sup> und  $\gamma_P=0,1$  verwendet. Die resultierende Schichtdickenabhängigkeit für das System MnO auf Platin ist in Abbildung 5.14 dargestellt.

Wie für ideale metallische Substrate erwartet, wird die  $FK^-$ -Mode vollständig abgeschirmt [130]. Es kann nur ein Maximum der Gleichung  $Im(-1/(\xi_0(\vec{q}_{||}, \omega) + 1))$  für eine bestimmte Schichtdicke ermittelt werden. Dieses kann der  $FK^+$ -Mode zugeordnet werden.

Eine alternative Betrachtung der Fuchs-Kliwer-Phononen für sehr dünne Filme führen Senet *et al.* durch [131]. Nach der dielektrischen Theorie entsprechen die Energien der  $FK^-$  und  $FK^+$ -Moden für sehr dünne Schichten ( $dq_{||} \ll 1$ ) den Energien der transversal- bzw. der longitudinal-optischen Moden ( $\omega_{TO}$  und  $\omega_{LO}$ ). Dieses Ergebnis weicht allerdings von den experimentell gefundenen Werten ab (z.B. für LiBr/Si(100) [127]). Für sehr dünne Schichten beschreibt man daher die Schichtdickenabhängigkeit der Fuchs-Kliwer-Phononen über stehende

<sup>4</sup>Der Wert erscheint relativ groß im Vergleich z.B. mit dem bei Pd gefundenem Wert (7.1 eV [128]). Berechnungen unter Verwendung anderer Parameter ergaben aber, dass dieser Wert nur geringen Einfluss auf das Ergebnis der Rechnung hat.

Wellen in der Schicht. Eine Schicht von  $N$  Lagen besitzt  $N$  nicht degenerierte  $LO_n$ -Zweige und  $N$  zweifach degenerierte  $TO_n$ -Zweige. In sehr dünnen Schichten können den  $FK^-$ - und  $FK^+$ -Moden die  $TO_1$  bzw. die  $LO_1$  zugeordnet werden. Für freistehende Filme der Dicke  $d$  entsprechen die Frequenzen der  $LO_n$ - und der  $TO_n$ -Moden am  $\Gamma$ -Punkt annähernd den Frequenzen der Volumenmoden der LO- und TO-Zweige für einen Wellenvektor  $k_z = n\pi/d$  senkrecht zur Oberfläche.

Für Filme auf einer Substratunterlage müssen zusätzlich noch die Bildladungen berücksichtigt werden. Bildladungen der Ionen besetzen im Substrat Positionen, welche den Positionen der Ionen in einem Film mit doppelter Dicke entsprechen. Senet *et al.* [131] drückten die phänomenologisch gefundenen Quantisierungsregeln für  $LO_n$  durch  $k_z = (2n - \beta)\pi/2d$  und für  $TO_n$  durch  $k_z = (2n)\pi/2d$  aus.  $\beta$  ist der Abschirmfaktor  $(\epsilon_s - 1)/(\epsilon_s + 1)$ , welcher für Metalle den Wert 1 hat. Für die  $LO_1$ -Mode ergibt sich demnach eine Frequenz, welche der Volumenmoden des LO-Zweiges für einen Wellenvektor  $k_z = \pi/2d$  senkrecht zur Oberfläche entspricht.

Für die Ermittlung der Schwingungsenergien dünner MnO-Schichten auf Pt(111) wurde die Dispersionsrelation von einem MnO-Einkristall nach Agarwal [62] verwendet (siehe auch Kapitel 2.4.3). Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.14 als Kreuze dargestellt.

Beim Übergang zu dickeren Schichten weisen die FK-Phononen eine signifikante Dispersion in dem durch HREELS untersuchten  $q$ -Bereich auf. Die beobachteten Verluste entsprechen daher nicht mehr den Frequenzen der  $LO_1$  bzw.  $TO_1$  am  $\Gamma$ -Punkt [131]. Die hier beschriebene Betrachtungsweise kann daher nicht auf dickere Schichten angewendet werden.

Die Abbildung 5.14 zeigt eine Gegenüberstellung der experimentellen Ergebnisse, der hier vorgeführten Betrachtung über stehende Wellen und der Resultate aus der dielektrischen Theorie. Ab einer Bedeckung von ca. 8 ML stimmen die berechneten und die gemessenen Werte für die höherenergetische Mode (Vierecke in Abb. 5.14 (b)) gut überein. Bei dieser Mode handelt es sich demnach um die an der Oberfläche lokalisierte  $FK^+$ -Mode. Für niedrige Bedeckungen (<8 ML) kann weder die dielektrische Theorie noch die alternative Betrachtung über stehende Wellen im MnO-Film die Schichtdickenabhängigkeit der Phononenfrequenz korrekt wiedergeben. Diese Abweichung kann dadurch erklärt werden, dass beide Ansätze die MnO-Schicht mit Hilfe von Einkristalleigenschaften beschreiben. Die Eigenschaften ultradünner Filme können jedoch durch ihre reduzierte Dimension davon abweichen. Weiterhin kann eine Abweichung auch durch substratinduzierte Kompression des MnO-Films für niedrige Bedeckungen verursacht sein. Auffallend ist darüber hinaus, dass für alle Bedeckungswerte die Energie der berechneten  $FK^+$ -Mode höher ist als die gemessene, was an den für die Berechnung verwendeten Parametern liegen könnte. Die Variation der Werte für  $\epsilon_\infty$ ,  $\epsilon_0$  und  $\omega_{TO}$  in der Literatur zeigt, wie schwierig es ist, geeignete Parameter für derartige Rechnungen zu finden. So hat z.B. eine Abweichungen von nur  $2 \text{ cm}^{-1}$  in  $\omega_{TO}$  bereits eine Verschiebung der Kurve um ca.  $4 \text{ cm}^{-1}$  zur Folge.

Die naheliegende Interpretation der energetisch niedrigeren Mode (Dreiecke in Abb. 5.14 (b)) als  $FK^-$ -Mode entfällt in diesem Fall, denn die  $FK^-$ -Mode wird bei idealen metallischen Substraten vollständig abgeschirmt und nur die  $FK^+$ -Mode sollte in den HREEL-Spektren sichtbar sein [130]. Dieser Sachverhalt lässt sich auch aus der Darstellung der Lösungen von  $Im(-1/(\xi_0(\vec{q}_\parallel, \omega) + 1))$  mit Platin als Substrat (Abb. 5.14) ablesen. Für die  $FK^-$ -Mode würde man weiterhin eine stärkere Verschiebung zu höheren Energien und eine Änderung der Intensität mit zunehmender Schichtdicke erwarten (siehe Abb. 5.13). Eine signifikante Änderung der



beobachteten Schwingungsenergie kann aber nur beim Übergang von der ersten zur zweiten Monolage (von  $368\text{ cm}^{-1}$  zu ca.  $382\text{ cm}^{-1}$ ) beobachtet werden. Für Bedeckungen zwischen 2 ML und 8 ML kann keine wesentliche Änderung der Energie und der Intensität dieser Mode beobachtet werden. Für höhere Bedeckungen war diese Mode nicht nachweisbar, da sie im HREEL-Spektrum vom FK-Phonon überlagert wird.

Neben den Fuchs-Kliwer-Phononen werden bei Ionenkristallen noch weitere Phononenmoden diskutiert. Einen guten Überblick über verschiedene Schwingungsmoden an Oberflächen wird von Wallis gegeben [132]. Speziell mit einer (100)-Oberfläche eines Ionenkristalls mit NaCl-Struktur beschäftigt sich zum Beispiel Oshima [133]. Zwei dieser Oberflächenmoden seien hier genannt.

- **Lucas-Mode:** Bei der Lucas-Mode handelt es sich um eine Auslenkung der Sauerstoffatome senkrecht zur Oberflächennormalen. Die Lucas-Mode ist in den oberflächennahen Lagen lokalisiert [134]. Sie sollte bei den hier betrachteten Experimenten nicht sichtbar sein, da das resultierende Dipolmoment weitgehend durch das Substrat abgeschirmt wird.
- **Wallis-Mode:** Bei der Wallismode handelt es sich um eine Auslenkung der Sauerstoffatome parallel zur Oberflächennormalen. Sie ist dabei auf die oberflächennahen Bereiche lokalisiert [135, 136]. Sie sollte ein hohes dynamisches Dipolmoment aufweisen und in den HREEL-Spektren sichtbar sein. Die Energie sollte dabei zwischen dem akustischen- und dem optischen-Volumenzweig liegen und weitgehend unabhängig von der Bedeckung sein. Auch die Intensität sollte weitgehend bedeckungsunabhängig sein, da die Anzahl der beteiligten Dipolmomente ab einer Monolage konstant ist. Die Wallis-Mode wurde zum Beispiel für das System MgO/Ag(100) [130] beobachtet. Hier war eine Änderung der Schwingungsenergie zwischen der ersten und der zweiten Monolage festzustellen, welche über unterschiedliche Wechselwirkungen des Sauerstoffs mit dem Substrat erklärt wurde. Für höhere Bedeckungen wurde eine weitgehend konstante Schwingungsenergie beobachtet.

Ein identisches Verhalten wie es für die Wallis-Mode beschrieben wurde, konnte hier für die Schwingungsmode bei  $368\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $382\text{ cm}^{-1}$  nachgewiesen werden. Daher kann diese Mode als Wallis-Mode interpretiert werden.

Man kann demnach zusammenfassen, dass es sich bei der Schwingungsmode bei ca.  $540\text{ cm}^{-1}$  um das Fuchs-Kliwer-Phonon  $\text{FK}^+$  und bei der Schwingungsmode bei  $382\text{ cm}^{-1}$  um die Wallis-Mode handelt. Für die  $\text{FK}^+$ -Mode konnte die theoretische Schichtdickenabhängigkeit über die dielektrische Theorie berechnet werden. Für Schichtdicken  $>8\text{ ML}$  stimmen experimentelle und theoretische Ergebnisse gut überein.



# Kapitel 6

## Weitere Manganoxide auf Pt(111)

### 6.1 Manganoxide in der Monolage

#### 6.1.1 Oxidation von MnO

Da MnO das Manganoxid mit dem kleinsten O/Mn-Verhältnis ist und Mangan mit verschiedenen höheren Oxidationszahlen auftritt, liegt es nahe, weitere Manganoxide durch Oxidation von MnO herzustellen. Zwei Möglichkeiten zur Oxidation im Submonolagenbereich boten sich an. Zum Einen hat man die Möglichkeit, MnO bei Submonolagenbedeckungen durch Adsorption von Sauerstoff auf freiliegenden Platinbereichen und anschließendem Heizen in UHV weiter zu oxidieren. Zum Anderen ist es möglich, dickere MnO-Schichten durch Heizen in O<sub>2</sub>-Atmosphäre nachzuoxidieren. Abbildung 6.1 zeigt zunächst Ergebnisse der ersten Nachoxidationsvariante an Hand von HREELS-Messungen. Das untere Spektrum (rot) repräsentiert MnO mit einer Bedeckung von rund einer viertel Monolage. Wie bereits in den vorhergehenden Kapiteln beschrieben, weist eine solche Schicht einen dominanten Peak bei ca.  $368\text{ cm}^{-1}$  auf. Auf dem teilweise bedeckten Pt(111) wurde Sauerstoff bei einer Probertemperatur von 85 K adsorbiert. Wie in Kapitel 4.2 beschrieben, adsorbiert Sauerstoff unter diesen Bedingungen molekular auf Pt(111). Im HREEL-Spektrum (blaues Spektrum in Abb. 6.1) treten daher zusätzliche Verluste bei  $703\text{ cm}^{-1}$  und  $873\text{ cm}^{-1}$  auf, die den internen Streckschwingungen der Sauerstoffmoleküle entsprechen. Die Energie des für MnO charakteristischen Verlustes bei  $368\text{ cm}^{-1}$  bleibt dabei nahezu unbeeinflusst, lediglich die Intensität verringert sich. Dies kann an der veränderten chemischen Umgebung der MnO-Schicht liegen. Möglich ist auch eine veränderte Reflektivität der Probe, was sich ebenfalls auf die Verlustintensität auswirken kann, da das Spektrum auf die Intensität der elastisch gestreuten Elektronen normiert wurde. Eine eventuell bei 85 K erfolgte teilweise Oxidation von MnO könnte ebenfalls zu einer Änderung der Intensität führen. Zum Einen findet man dafür aber im HREEL-Spektrum keine Belege in Form zusätzlicher Verluste, zum Anderen kann dies nicht die alleinige Ursache der Intensitätsänderung sein, da die Intensität nach Heizen auf 375 K (Heizrata 2 K/s) wieder zunimmt (grünes Spektrum in Abb. 6.1). Bei letzterem Heizschritt desorbiert ein Teil des Sauerstoffs und ein Teil dissoziiert. Auf der Platinoberfläche befindet sich nun nur MnO und atomarer Sauerstoff, welcher anhand der frustrierten Translation des Sauerstoffatoms senkrecht zur Oberfläche ( $478\text{ cm}^{-1}$ ) identifiziert werden kann (Vergleiche Kapitel 4.2).

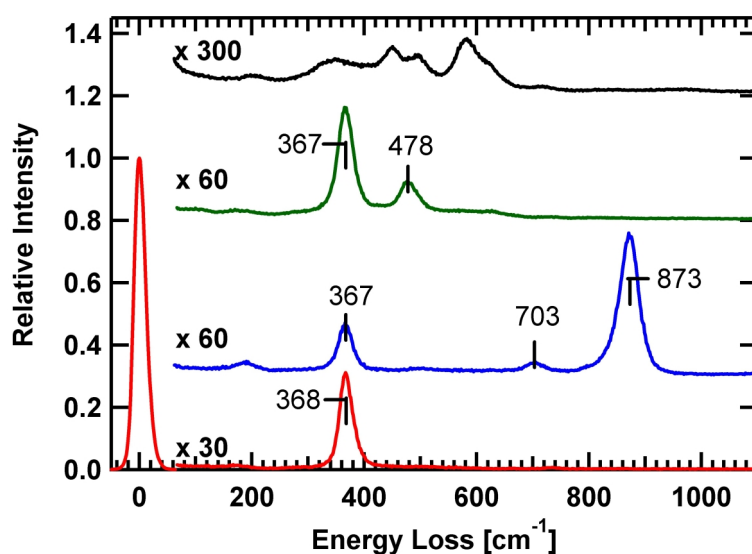


Abbildung 6.1: HREEL-Spektrum von 0,28 ML MnO auf Pt(111), gemessen unter Standardbedingungen, nach der Deposition (rot), nach der O<sub>2</sub>-Belegung der freien Pt(111)-Bereiche mit molekularem Sauerstoff (blau, Adsorption von etwa 10 L bei 85 K) und nach Heizen in UHV auf 375 K (grün, 2 K/s) und bei 750 K für 20 s (schwarz).

Weiteres Heizen der Schicht auf 750 K für 20 s führt zu einer vollständigen Änderung des Spektrums (schwarzes Spektrum in Abb. 6.1). Weder Schwingungen von Sauerstoff auf Pt(111) noch die charakteristische Schwingung einer MnO-Monolage auf Pt(111) können beobachtet werden. Für Sauerstoff ist anzunehmen, dass beim Heizen ein Großteil desorbiert. Allerdings kann das Fehlen der MnO-Schwingung nicht durch Desorption erklärt werden, da MnO erst bei höheren Temperaturen dissoziiert und Sauerstoff desorbiert (siehe Abb. 5.6 bzw. 6.4). Vielmehr kann davon ausgegangen werden, dass die neuen Strukturen im HREEL-Spektrum die Oxidation des MnO anzeigen. Die für das oxidierte MnO beobachteten Verluste werden weiter unten erläutert.

Die Abbildung 6.2 zeigt ein Beispiel für die zweite Nachoxidationsvariante, bei der eine 0,8 ML dicke MnO-Schicht durch Heizen in einer O<sub>2</sub>-Atmosphäre nachoxidiert wurde. Das untere Spektrum (schwarz) repräsentiert das Schwingungsspektrum der MnO-Ausgangsschicht. Es wird wieder charakterisiert durch einen Energieverlust bei 368 cm<sup>-1</sup> (Vergleiche Kapitel 5.2.1). Die darüber liegenden Spektren wurden durch Heizen in einer O<sub>2</sub>-Atmosphäre ( $p_{O_2}=1 \times 10^{-6}$  mbar) bei 250 K (rot), 450 K (blau), 650 K (grün) und 750 K (schwarz) gemessen (Heizdauer jeweils 15 min). Nach der Sauerstoffbehandlung bei 250 K blieb das Spektrum weitgehend unverändert. Lediglich eine leichte Rotverschiebung (ca. 3 cm<sup>-1</sup>) und Verbreiterung des Phonons bei 368 cm<sup>-1</sup> waren zu erkennen. Zudem trat ein zusätzliches Phonon, wenn auch mit niedriger Intensität, bei 653 cm<sup>-1</sup> in Erscheinung. Dieser zusätzliche Verlust wird der Biegemode von CO<sub>2</sub> (661 cm<sup>-1</sup> für CO<sub>2</sub> auf Pt(111) [102]) zugeordnet (siehe auch Kapitel 4.3). Das CO<sub>2</sub> resultiert entweder aus der Adsorption von CO<sub>2</sub> aus dem Restgas oder der Reaktion von CO (ebenfalls aus dem Restgas) mit Sauerstoff aus dem bereits oxidierten MnO. Eine eingehendere Diskussion dazu wird in Kapitel 6.1.3 gegeben. Nach Heizen in Sauerstoff bei 450 K wird das Spektrum immer noch durch einen Verlust bei ca. 368 cm<sup>-1</sup> dominiert, welcher jetzt um

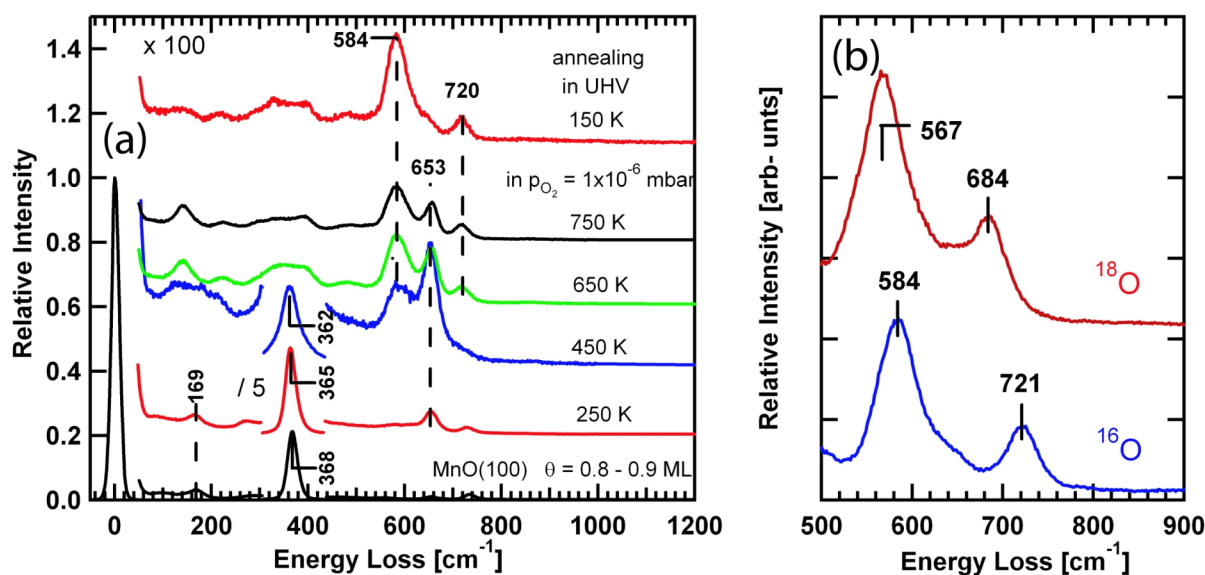


Abbildung 6.2: (a) HREEL-Spektrum von 0,8 ML MnO auf Pt(111), gemessen unter Standardbedingungen, nach der MnO Deposition (schwarz), und nach Heizen in  $p_{O_2}=1 \times 10^{-6}$  mbar bei 250 K (rot), 450 K (blau), 650 K (grün) und 750 K (schwarz). Es wurde jeweils für 15 min geheizt. Nachfolgend wurde die Schicht im UHV bis 150 K (Heizrate 2 K/s) geheizt (oberstes Spektrum, rot). (b) Ausschnitt der HREEL-Spektren von oxidiertem MnO unter Verwendung verschiedener Sauerstoffisotope  $^{16}O$  (rot) und  $^{18}O$  (blau).

$6 \text{ cm}^{-1}$  zu niedrigeren Energien verschoben und weiter verbreitert ist. Neben dem  $\text{CO}_2$ -Verlust bei  $653 \text{ cm}^{-1}$  ist nun noch ein weiterer Verlust bei  $584 \text{ cm}^{-1}$  zu beobachten. Die Oxidation bei 650 und 750 K führt zu einer vollständigen Änderung des Spektrums. Charakteristische Verluste sind bei 138, 584, 653 und  $720 \text{ cm}^{-1}$  zu finden. Der für MnO charakteristische Energieverlust bei ca.  $368 \text{ cm}^{-1}$  kann nicht mehr beobachtet werden. Im Energiebereich zwischen 250 und  $450 \text{ cm}^{-1}$  erscheint nur noch ein sehr breiter aber intensitätsschwacher Untergrund, welcher sich offensichtlich aus mehreren Verlusten zusammensetzt. Es handelt sich hierbei wahrscheinlich um Verluste von nicht vollständig oxidiertem MnO (Vergleiche Kapitel 6.1.2). Nach dem  $\text{O}_2$ -Tempern und der HREELS-Messung wurde die Probe nochmals auf 150 K im UHV „geheizt“. Das gemessene HREEL-Spektrum ist ebenfalls in der Abbildung 6.2 (a) (oberes rotes Spektrum) dargestellt.  $\text{CO}_2$  desorbiert unterhalb von 150 K. Aus einem Vergleich der beiden oberen Spektren in Abb. 6.2 (a) folgt daher, dass neben dem Verlust bei  $653 \text{ cm}^{-1}$  auch der Verlust bei  $138 \text{ cm}^{-1}$  dem  $\text{CO}_2$  zugeordnet werden kann. Dabei könnte es sich zum Beispiel um die frustrierte Translation senkrecht zur Oberfläche handeln. Andererseits folgt daraus auch, dass das oxidierte MnO durch zwei Schwingungen mit einer Energie von 584 und  $720 \text{ cm}^{-1}$  charakterisiert ist.

Abbildung 6.3 (a) zeigt eine LEED-Aufnahme einer wie oben beschrieben oxidierten MnO-Schicht. In der Darstellung 6.3 (b) ist zur besseren Identifikation der LEED-Reflexe die LEED-Abbildung schematisch wiedergegeben. Man erkennt um die Platinreflexe (orangefarbene Kreuze in Abb. 6.3 (a)) eine Moiré-Struktur mit 6 symmetrisch angeordneten Reflexen. Auf Grund der Sechsfachsymmetrie und der Tatsache, dass die Oxidreflexe dicht bei den Substratreflexen liegen, kann man auf eine hexagonale Oxidstruktur mit einer zu Pt(111) ähnlichen Gitterstruktur schließen.

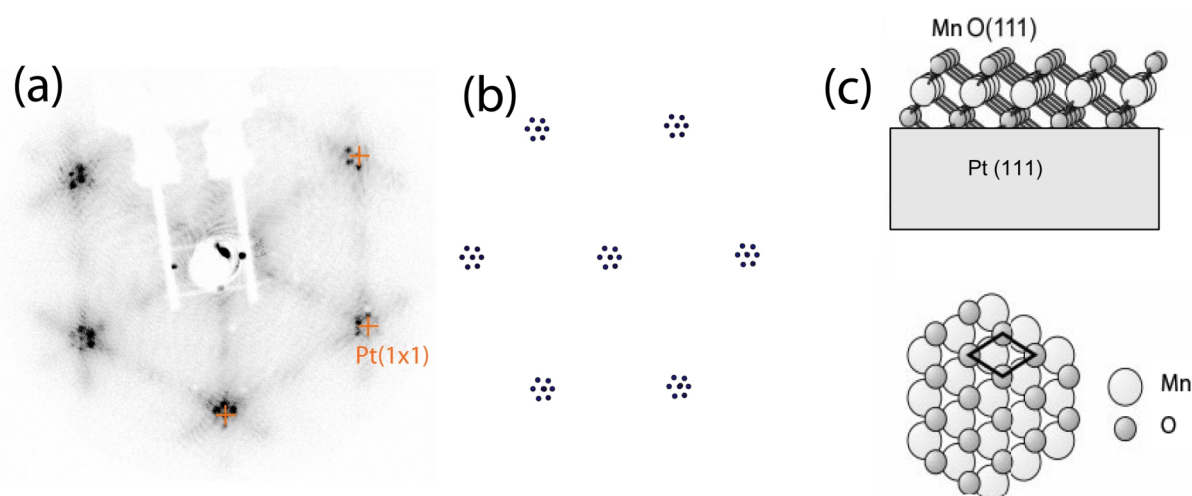


Abbildung 6.3: (a) LEED-Bild von oxidiertem MnO ( $\Theta \approx 0,9$  ML,  $E=100$  eV), (b) schematische Darstellung des LEED-Bildes und (c) Strukturmodell von oxidiertem MnO auf Pt(111).

terkonstante schließen. Eine genaue Analyse der LEED-Aufnahmen ergibt eine nicht rotierte hexagonale Struktur mit einer Abweichung von 7% zur Platingitterkonstanten. Aus den LEED-Aufnahmen lässt sich allerdings nicht bestimmen, ob es sich dabei um eine größere oder kleinere Einheitszelle handelt. Demnach handelt es sich um eine hexagonale Struktur mit einer Gitterkonstante von 0,26 nm oder von 0,30 nm. Der Vergleich mit den verschiedenen Manganoxidstrukturen ergibt als einzige mögliche Erklärung eine MnO(111)-artige Oberfläche. Da die Gitterkonstante von MnO größer als die vom Platin ist, kann die im LEED beobachtete Abweichung von 7% relativ zur Pt(111)-Gitterkonstante als Relaxation der Schicht im Vergleich zum Substrat interpretiert werden. Der Nächste-Nachbarabstand in der MnO(111)-Oberfläche beträgt dann 0,30 nm. Eine (111)-artige MnO-Struktur auf Pt(111) wurde auch, wenn auch unter anderen Wachstumsbedingungen und für dickere Schichten (1,3 nm), von Rizzi *et al.* [19] beobachtet. Des Weiteren wurde auch für eine Monolage FeO eine (111)-Orientierung auf Pt(111) gefunden [137, 138, 139]. FeO ist in seiner Struktur und seinen Gitterparametern vergleichbar mit MnO. Es weist wie MnO eine Natriumchlorid-Struktur mit einer Abweichung von 10% (MnO 13%) zum Platinsubstratgitter auf. FeO(111) konnte auf Pt(111) mit einer zum Substrat um 12% expandierten Struktur gewachsen werden [138, 139].

In Abbildung 6.4 sind die  $O_2$ -TPD-Spektren von atomarem Sauerstoff auf Pt(111) (schwarz), MnO/Pt(111) (rot) (siehe auch Kapitel 5.2.3) und oxidiertem MnO/Pt(111) (blau) zusammengestellt. Die Desorption von Sauerstoff aus den unterschiedlichen Schichten zeigt charakteristische Unterschiede. Die Reduktion des Oxids unter Desorption von rekombiniertem Sauerstoff geschieht bei oxidiertem MnO bei deutlich niedrigeren Temperaturen (ca. 800 K) als bei MnO (ca. 1050 K). Demnach ist ein Teil des Sauerstoffs in MnO(111) deutlich schwächer gebunden als in MnO.

Analog zur Vorgehensweise für MnO (Vergleiche Kapitel 5.2.3), wurden die gemessenen TPD-Spektren an Hand des O/Pt-Verhältnisses für eine gesättigte Pt(111)-(2×2)-O (O/Pt=0,25) normiert. Aus der Ermittlung der Fläche unter der blauen Kurve lässt sich das O/Pt-Verhältnis

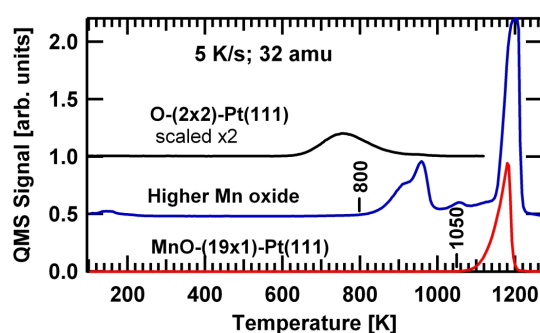


Abbildung 6.4:  $O_2$ -TPD-Spektren von atomar adsorbiertem Sauerstoff (schwarz), MnO (rot) und oxidierten MnO (blau) auf Pt(111). Die Heizrate betrug 5 K/s. Die Spektren wurden auf eine Bedeckung von einer Monolage normiert<sup>1</sup>.

mit 2,15 bestimmen.

Die Bedeckungsangabe beruht dabei auf der zugrundeliegenden MnO-Bedeckung vor der Oxidation. Daher kann das bei MnO gefundene Mn/Pt-Verhältnis von 16/19 [112] verwendet werden. Daraus ergibt sich für das oxidierte MnO ein O/Mn-Verhältnis von 2,55. Dieser Wert erscheint relativ hoch. Denn auch wenn Oxidationszahlen von 5, 6 und 7 für Mangan zwar möglich sind, so treten diese aber nur in komplexen Verbindungen auf (z.B.  $K_3MnO_4$ ,  $K_3(Mn^{VII}O_4)(Mn^{VI}O_4)$  [47]) oder sind hochexplosiv (z.B.  $Mn_2O_7$  [47]). Betrachtet man nur die natürlich vorkommenden Oxide, so ist  $MnO_2$  das Oxid mit dem größten O/Pt-Verhältnis. Es ist daher naheliegend anzunehmen, dass beim oxidierten MnO das O/Mn-Verhältnis den Wert von 2 nicht übersteigen sollte. Die experimentell gefundene Abweichung ist höchstwahrscheinlich auf verschiedene Fehlerquellen, wie Bedeckungsbestimmung, Bestimmung der Sauerstoffreferenz und die Bestimmung der Sauerstoffmenge aus dem  $O_2$ -TPD der Schicht zurückzuführen. Der Gesamtfehler wird mit 30% abgeschätzt.

Die  $MnO_2$ -artige Stöchiometrie kann bei dieser Struktur durch eine sauerstoffterminierte Oberfläche erklärt werden. D.h., man stellt sich die Manganoxidschicht aus drei Lagen aufgebaut vor, wobei die Oberfläche eine Sauerstofflage ist, die zweite Lage aus Manganatomen besteht und die Grenzschicht zum Platin wiederum eine Sauerstofflage darstellt (siehe Modell in Abb. 6.3 (c)). Diese Annahme ist konsistent mit Berechnungen stabiler MnO(111)-Strukturen, die Franchini *et al.* [106] durchführten. Für die Druck- und Temperaturbedingungen, wie sie während der Oxidation vorlagen, sagen sie neben einer Streifenstruktur eine  $(1 \times 1)$ -sauerstoffterminierte Oberfläche als stabilste Oberfläche voraus.

Mit diesem Modell lassen sich auch die beobachteten Phononen beschreiben. Da die Schwingung mit einer Energie von  $584 \text{ cm}^{-1}$  eine hohe Intensität in den HREEL-Spektren aufweist, kann man von einem hohen dynamischen Dipolmoment der zugrunde liegenden Schwingung ausgehen. Bei einem Isotopenaustausch ( $^{16}O \rightarrow ^{18}O$ , siehe Abb. 6.2 (b)) verschiebt diese Mode um einen Faktor von 1,03 zu niedrigeren Energien. Sie lässt sich damit als Schwingung der Sauerstoffatome in Phase erklären. Das Manganatom wird dabei ebenfalls eine starke Auslen-

<sup>1</sup>Für oxidiertes MnO wurde vor der Oxidation die MnO-Bedeckung bestimmt. Die Normierung wurde mit Hilfe der ursprünglichen MnO-Bedeckung durchgeführt. Die tatsächliche Bedeckung mit oxidiertem MnO kann aufgrund unterschiedlicher Gitterkonstanten davon leicht abweichen.

kung erfahren, was zu einem geringeren Isotopeneffekt führt. Auf der anderen Seite weist die Schwingung mit dem Energieverlust bei  $720\text{ cm}^{-1}$  ein geringeres dynamisches Dipolmoment und, bei Isotopenaustausch, eine Rotverschiebung um den Faktor 1,05 auf. Sie kann als Auslenkung der Sauerstoffatome außer Phase interpretiert werden. Diese Mode hat ein kleineres dynamisches Dipolmoment und eine geringe Auslenkung des Manganatoms zur Folge, was wiederum zu einer größeren Isotopenverschiebung führt.

### 6.1.2 Thermische Reduktion

Im  $\text{O}_2$ -TPD-Spektrum von sauerstoffterminiertem  $\text{MnO}(111)$  (Abbildung 6.4) können zwei wesentliche Desorptionsmaxima zwischen 800 und 980 K und zwischen 1140 und 1240 K beobachtet werden. Im Temperaturbereich zwischen diesen Maxima (980 bis 1140 K) beobachtet man dagegen nur eine geringe  $\text{O}_2$ -Desorption. Dies lässt die Schlußfolgerung zu, dass in diesem Temperaturbereich ein weiteres stabiles Manganoxid entsteht.

Darauf weisen auch die Strukturen der HREEL-Spektren hin, die nach UHV-Temporn von sauerstoffterminiertem  $\text{MnO}(111)$  aufgenommen wurden. Die Spektren sind in Abbildung 6.5 (a) dargestellt. Das rote Spektrum wurde bereits in der vorhergehenden Betrachtung vorgestellt und entspricht dem Spektrum von  $\text{MnO}$  nach der Oxidation bei 750 K und, um  $\text{CO}_2$  zu entfernen, anschließendem „Heizen“ im UHV bis 150 K (siehe auch Abb. 6.2 (a)). Im Temperaturbereich bis 750 K erwartet man keine Änderung des Spektrums, da das  $\text{MnO}$  zuvor durch Oxidation bei 750 K oxidiert wurde und das  $\text{O}_2$ -TPD-Spektrum (Abbildung 6.4) in diesem Temperaturbereich keine Desorption von Sauerstoff zeigt. Das grüne Spektrum wurde nach Heizen bis 1025 K aufgenommen. Das Schwingungsspektrum weist hier eine vollkommen neue Charakteristik auf. Dominiert wird es durch zwei Verluste mit Energien von 329 bzw.  $391\text{ cm}^{-1}$ . Offensichtlich kommt es beim Heizen im UHV zu einer Reduktion der sauerstoffterminierten  $\text{MnO}(111)$ -Schicht, wobei sich eine Stöchiometrie ausbildet, bei der das O/Mn-Verhältnis zwischen 1 und 2 liegt. Es wird im Folgenden als Zwischenoxid bezeichnet. Durch die Existenz dieses Zwischenoxids wird auch die im vorhergehenden Kapitel (Abbildung 6.2 (a)) deutlich gewordene Verbreiterung und Verschiebung des Verlustes bei ca.  $368\text{ cm}^{-1}$  während des Heizens in Sauerstoff erklärt. Offensichtlich ist ein Teil des  $\text{MnO}$  bereits nach der Sauerstoffbehandlung bei 250 K oxidiert und der beobachtete Verlust setzt sich aus insgesamt drei Verlusten bei 329, 368 und  $391\text{ cm}^{-1}$  zusammen. Mit zunehmendem Anteil an Zwischenoxid verbreitert sich der Peak und verschiebt sich zu niedrigeren Energien.

Abbildung 6.5 (b) zeigt das LEED-Bild des Zwischenoxids. Die Struktur ist auf Grund ihrer Komplexität noch unverstanden. Eine sichere Zuordnung der bei ihr beobachteten Schwingungsmoden ist daher zur Zeit nicht möglich. Es besteht aber die Hoffnung, dass detaillierte STM-Untersuchungen, die gegenwärtig von Benjamin Bochmann durchgeführt werden, entscheidende Beiträge zur Strukturaufklärung des Zwischenoxids liefern werden. Immerhin kann an Hand der TPD-Untersuchungen eine Abschätzung der Stöchiometrie dieses Zwischenoxids vorgenommen werden. Aus dem gemessenen  $\text{O}_2$ -TPD-Spektrum (Abb. 6.4) geht hervor, dass bis zu einer Temperatur von 1025 K ein Sauerstoffanteil am Gesamtspektrum von etwa 0,3 desorbiert. Geht man von einer  $\text{MnO}_2$ -Stöchiometrie vor der  $\text{O}_2$ -Desorption aus, so ergibt sich nach der teilweisen Desorption eine resultierende Stöchiometrie von  $\text{MnO}_{1,4}$ . Vergleicht man dies mit natürlich vorkommenden Oxiden, so entspricht dies am ehesten  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Geht man vom



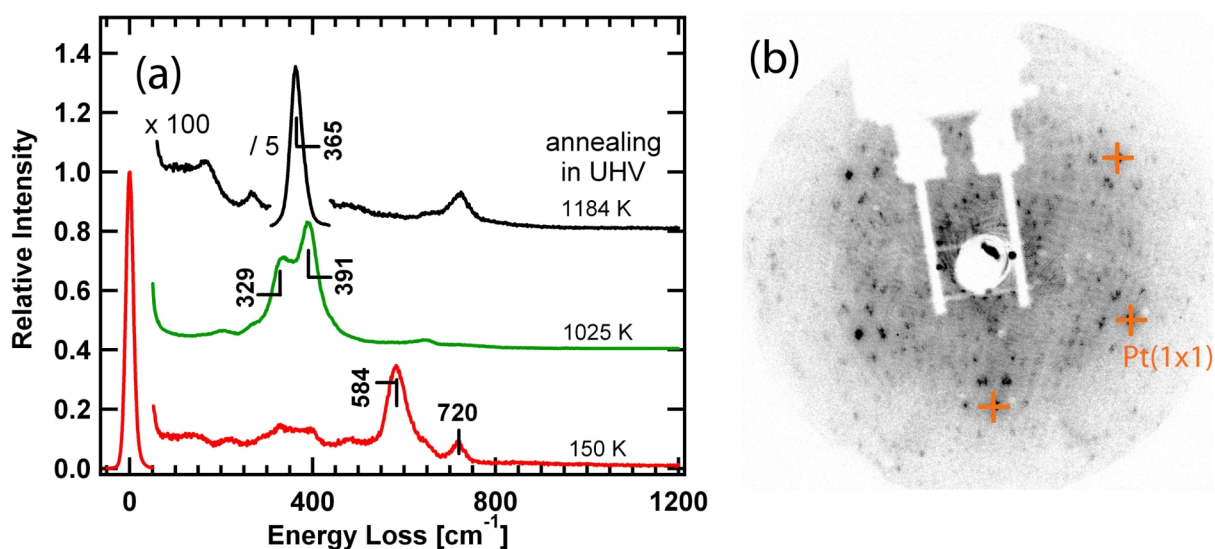


Abbildung 6.5: (a) HREEL-Spektren von 0,8 ML sauerstoffterminiertem MnO(111)<sup>2</sup> auf Pt(111), gemessen unter Standardbedingungen nach Heizen in UHV bei unterschiedlichen Temperaturen: 150 K (rot, 2 K/s), 1025 K (grün, 5 K/s) und 1184 K (schwarz, 5 K/s). (b) LEED-Bild des Zwischenoxids (E=125 eV).

Phasendiagramm der Manganoxidkristalle (Kapitel 2.4, Abb. 2.3) aus, so sollte Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> auch unter den verwendeten Präparationsbedingungen (650-750 K, p<sub>O<sub>2</sub></sub>=1×10<sup>-6</sup> mbar) das stabilste Oxid sein.

Weiteres Heizen bis 1184 K führt wieder zu MnO(100) mit dem charakteristischen Verlust bei ca. 368 cm<sup>-1</sup> und der aus vorhergehenden Kapiteln bekannten (19×1)-Struktur. Damit ist gezeigt, dass durch geeignete Wahl von Sauerstoffdruck und Temperatur ein vollständiger Oxidations- und Reduktionszyklus mit drei verschiedenen Manganoxiden durchgeführt werden kann.

### 6.1.3 Reduktion via CO-Oxidation

Im Folgenden wird der Einfluss von CO-Adsorption auf die Schwingungsspektren von sauerstoffterminiertem MnO(111) erläutert, die Möglichkeit der Reduktion dieses Oxids durch Oxidation von CO wird diskutiert und die dabei in den TPD-Spektren beobachteten Desorptionsmaxima werden verschiedenen Reaktionen zugeordnet.

In der Abbildung 6.6 (a) sind die HREEL-Spektren von sauerstoffterminiertem MnO(111) (unterer Teil) unter Verwendung der Sauerstoffisotope <sup>16</sup>O (blau) und <sup>18</sup>O (rot) und nach zusätzlicher Adsorption von CO auf dieser Oberfläche (oberer Teil) zusammengestellt. Dabei sind drei Verluste bei 138, 653 und 2340 cm<sup>-1</sup> auffällig. Alle drei treten nach der Adsorption von CO auf sauerstoffterminiertem MnO(111) auf und können nach Heizen auf 150 K nicht mehr beobachtet werden (Abb. 6.2 (a)). Das verantwortliche Adsorbat muß demnach bei Temperaturen unterhalb 150 K desorbieren. In den entsprechenden TPD-Spektren in Abbildung 6.6 (b) kann eine Desorption von CO<sub>2</sub> (etwa 0,1-0,2 CO<sub>2</sub> pro Mn-Atom) und eine geringere Menge CO in

<sup>2</sup>Die Bedeckungsangabe bezieht sich auf die zugrunde liegende MnO-Bedeckung vor der Oxidation.

System	Me–CO <sub>2</sub>	$\delta$	$\nu_s$	$\nu_{as}$
CO <sub>2</sub> /MnO(111)/Pt(111) hier	138	653	–	2340
CO <sub>2</sub> (g)[[101] bzw. Zitate darin]	–	667	1388	2349
CO <sub>2</sub> /Pt(111) [103]	331	661	1330	2347
CO <sub>2<sub>phys</sub></sub> /RuO <sub>2</sub> (110) [101]	–	660	–	2351
CO <sub>2<sub>chem</sub></sub> /RuO <sub>2</sub> (110) [101]	407	867	–	–
CO <sub>2</sub> /Ag(110) [140]	–	660	1390	2350
CO <sub>2<sub>line</sub></sub> /Ni(110) [141]	410	670	1390	2350
CO <sub>2<sub>non-line</sub></sub> /Ni(110) [141]	410	750	1130	–
CO <sub>2</sub> /Na+Pd(111) [142]	282	744	1210	1530

Tabelle 6.1: Zusammenstellung der Schwingungsenergien verschiedener Schwingungsmoden von CO<sub>2</sub> auf unterschiedlichen Substraten. Me–CO<sub>2</sub> beschreibt dabei die Translation senkrecht zum Substrat,  $\nu_s$  und  $\nu_{as}$  die symmetrische bzw. asymmetrische Streckschwingung und  $\delta$  die Biegemode des CO<sub>2</sub>-Moleküls. Die Indizes *phys* und *chem* stehen für physisorbiertes und chemisorbiertes CO<sub>2</sub> und die Indizes *line* und *non-line* für linear bzw. nicht-linear gebundenes CO<sub>2</sub>. Alle Energieangaben sind in cm<sup>-1</sup>.

diesem Temperaturbereich beobachtet werden. Durch den Vergleich der Schwingungsenergien mit Literaturwerten für CO<sub>2</sub> (siehe Tabelle 6.1) kann man das Adsorbat eindeutig als CO<sub>2</sub> identifizieren. CO<sub>2</sub> wurde erst nach der Adsorption von CO bei  $p_{CO}=1 \times 10^{-7}$  mbar ( $T \approx 85$  K) beobachtet. Der CO<sub>2</sub>-Partialdruck sollte während dieser Präparation nicht zunehmen. Es ist daher wahrscheinlicher, dass das beobachtete CO<sub>2</sub> aus der Reaktion von CO zu CO<sub>2</sub> auf der sauerstoffterminierten MnO(111) Oberfläche hervorgeht und nicht aus der Adsorption von CO<sub>2</sub> aus dem Restgas. Bei dieser Reaktion ist bemerkenswert, dass sie bereits bei ca. 85 K stattfindet. Die Schwingungsenergien der Biegemode ( $\delta$ ) und der asymmetrischen Streckschwingung ( $\nu_{as}$ ) von CO<sub>2</sub> in der Gasphase und auf MnO<sub>2</sub> sind weitgehend vergleichbar ( $\pm 15$  cm<sup>-1</sup>). Betrachtet man hingegen die Schwingungsenergien von nicht-linear gebundenem CO<sub>2</sub> auf Übergangsmetallverbindungen oder von Karbonaten auf Oxiden<sup>1</sup>, so ist diesen gemeinsam, dass die asymmetrische Streckschwingung ( $\nu_{as}$ ) stark zu niedrigeren Energien ( $< 1800$  cm<sup>-1</sup>) verschiebt. Die hohe Frequenz von 2340 cm<sup>-1</sup> der  $\nu_{as}$  auf sauerstoffterminiertem MnO(111) wird deshalb linear gebundenem CO<sub>2</sub> zugeordnet. Bei der Schwingung bei 138 cm<sup>-1</sup> handelt es sich wahrscheinlich um die frustrierte Translation (Me–CO<sub>2</sub>) senkrecht zur Oberfläche. Die Energie ist überraschend gering im Vergleich zu den Werten, die bei CO<sub>2</sub> auf anderen Materialien gefunden wurden (siehe Tabelle 6.1). Die relativ niedrige Schwingungsenergie kann als Hinweis auf eine schwache Bindung des CO<sub>2</sub>-Moleküls an das Substrat gewertet werden. Ein weiterer Hinweis für eine schwache Substratbindung sind die niedrige Desorptionstemperatur und die im Vergleich zur Gasphase nur geringfügig geänderten Schwingungseigenschaften von CO<sub>2</sub>.

Wächst man dieses Oxid mit dem <sup>18</sup>O-Isotop, so beobachtet man gleichzeitig <sup>16</sup>O–C–<sup>16</sup>O und <sup>18</sup>O–C–<sup>16</sup>O auf der Oberfläche. Dieser Sachverhalt kann aus den CO<sub>2</sub>-TPD-Spektren in der Darstellung 6.8 (a) abgelesen werden und wird später noch ausführlich diskutiert. An dieser Stelle soll zunächst auf die Effekte des Isotopenaustausches auf die HREEL-Spektren eingegangen werden. Die (Me–CO<sub>2</sub>)-Mode sollte nur einen geringen Isotopeneffekt beim Austausch von <sup>16</sup>O–C–<sup>16</sup>O gegen <sup>18</sup>O–C–<sup>16</sup>O aufweisen. Die Gesamtmasse erhöht sich dabei von 44 auf

<sup>1</sup>Eine gute Übersicht über die hier zu erwartenden Schwingungsenergien wird von Wang *et al.* [101] gegeben.

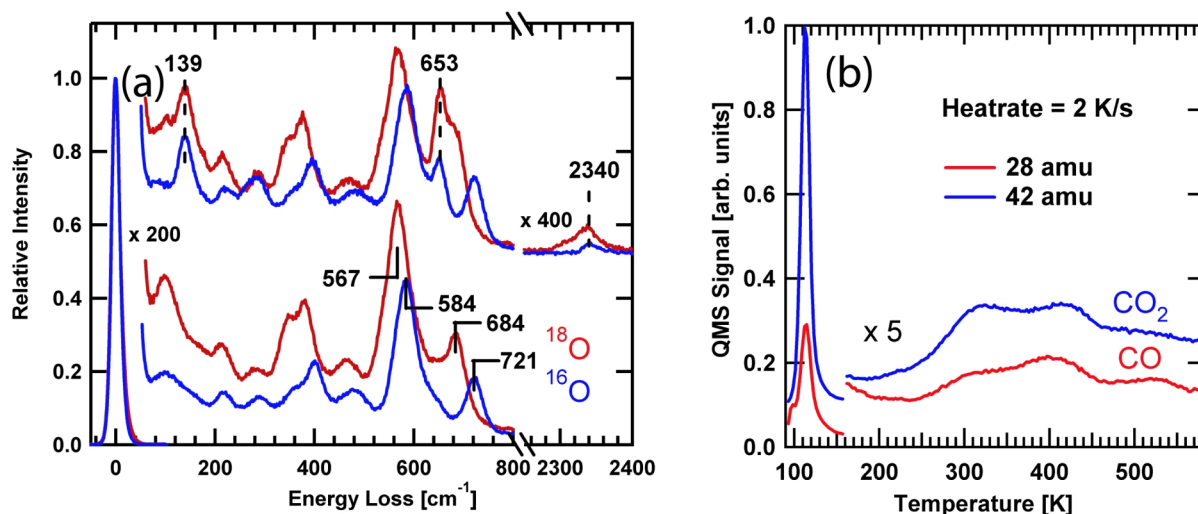


Abbildung 6.6: (a) HREEL-Spektren zum Isotopeneffekt bei Mn<sup>16</sup>O<sub>2</sub> (blau) und Mn<sup>18</sup>O<sub>2</sub> (rot) mit (oben) und ohne CO (bzw. CO<sub>2</sub>) (unten) und (b) CO- und CO<sub>2</sub>-TPD-Spektren nach der Adsorption von ca. 200 L CO ( $p_{MKD}=1 \times 10^{-7}$  mbar;  $T=85-90$  K;  $t=5$  min) auf MnO<sub>2</sub>. MnO-Ausgangsbedeckung ca. 0,8 ML.

46 amu. Daraus ergibt sich eine theoretische relative Isotopenverschiebung von 1,02 und eine absolute Verschiebung von rund  $3 \text{ cm}^{-1}$ , was im Rahmen der Meßgenauigkeit liegt. Für die Biegemode bei  $653 \text{ cm}^{-1}$  war keine Isotopenverschiebung nachweisbar. Dies war auch zu erwarten, da bei dieser Mode die Auslenkung des <sup>18</sup>O-Atoms, welches in einem linearen Molekül an das Substrat gebunden ist, nur sehr gering ausfällt. Für die asymmetrischen Streckschwingung bei  $2340 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet man eine Verbreiterung des Verlustes. Man kann in einem einfachen Bild eine Schwingung der beiden Sauerstoffatome gegen das Kohlenstoffatom annehmen, also der Masse 32 bzw. 34 amu gegen die Masse 12 amu. Berechnet man daraus die effektiven Massen, so kann man auf eine Verschiebung der Schwingungsenergie von 0,8% bzw.  $19 \text{ cm}^{-1}$  schließen. Dies ist nun in der Tat konsistent mit der beobachteten Verbreiterung. Neben den bereits betrachtete Verlusten sollte noch die symmetrischen Streckschwingung ( $\nu_s$ ) sichtbar sein. Die Intensität dieser Mode ist aber deutlich geringer als die Intensität der ( $\delta$ )- und der ( $\nu_{as}$ )-Mode (siehe Kapitel 4.3). Sie konnte daher in den HREEL-Spektren nicht beobachtet werden.

Die Betrachtung konzentrierte sich bisher auf eine Bedeckung von 0,8 ML sauerstoffterminiertem MnO(111) bzw. 0,2 ML unbedeckten Pt(111). Es ist zu erwarten, dass sich das Verhalten bei niedrigeren MnO(111)-Bedeckungen ändert, da die unbedeckten Pt-Bereiche dann als CO-Reservoir für eine Reaktion zu CO<sub>2</sub> während des TPD-Spektrums dienen können. In der Abbildung 6.7 (a) sind HREEL-Spektren von 0,3ML MnO vor der Oxidation (rot), nach der Oxidation mit zusätzlicher (2×2)-Überstruktur von atomarem Sauerstoff (blau) und nach der Reduktion durch CO-Oxidation (grün) zusammengestellt. Beim blauen Spektrum lässt sich neben den bereits oben (Kapitel 6.1.1) angesprochenen Verlusten von sauerstoffterminiertem MnO(111) ein zusätzlicher Verlust bei rund  $475 \text{ cm}^{-1}$  beobachten. Dieser kann atomarem Sauerstoff auf Pt(111) zugeordnet werden. Abbildung 6.7 (b) zeigt die zugehörigen CO<sub>2</sub>-TPD-Spektren, die nach zusätzlicher Adsorption von ca. 200 L CO gemessen wurden. Zum Vergleich wurde auch das TPD-Spektrum nach Koadsorption von (2×2)-O-Pt(111) und CO dargestellt (Abb. 6.7 (b))

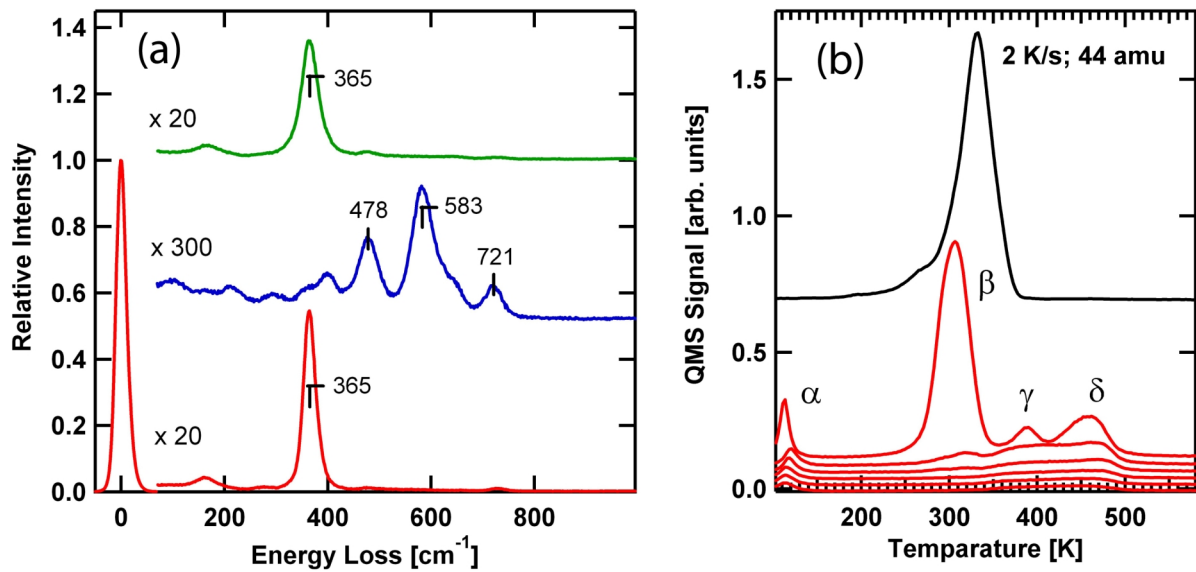


Abbildung 6.7: (a) HREEL-Spektren von MnO ( $\Theta \approx 0,3$  ML; rot), nach Oxidation zu MnO<sub>2</sub>+(2x2)-Sauerstoff/Pt(111) (blau) und nach Reduktion mit CO (grün), gemessen unter Standardbedingungen. (b) zur Reduktion gehörende CO<sub>2</sub>-TPD-Spektren (rot). Vor jeder TPD-Aufnahme wurden ca. 200 L CO dosiert ( $p_{MKD}=1 \times 10^{-7}$  mbar; T=85-90 K; t=5 min). Die Spektren sind in zeitlicher Abfolge von oben nach unten aufgetragen. Zum Vergleich wurde die Koadsorption von (2x2)-O-Pt(111) und CO dargestellt (schwarz). Die Heizrate für alle Spektren betrug 2 K/s.

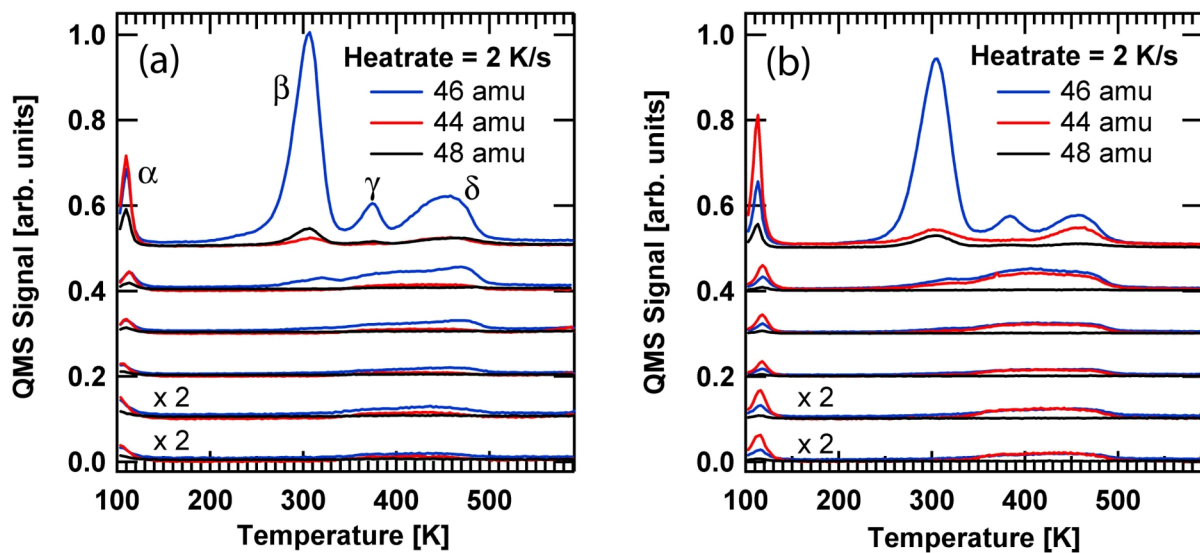


Abbildung 6.8: CO<sub>2</sub>-TPD-Spektren während der Reduktion von MnO<sub>2</sub> (Heizrate 2 K/s). Um das Oxid zu präparieren wurde zunächst Mn<sup>x</sup>O (x=16 oder 18) gewachsen. Anschließend wurden ca. 150 L <sup>y</sup>O<sub>2</sub> bei 85-90 K auf Pt(111) adsorbiert und die Probe bei 750 K für 20s geheizt. Der Vorgang wurde mehrfach wiederholt. Zur Präparation einer (2x2)-atomaren Sauerstoffs auf Pt(111) wurden zusätzlich 2000 L <sup>y</sup>O<sub>2</sub> (y=16 oder 18) bei 350 K adsorbiert. Vor jeder TPD-Aufnahme wurden ca. 200 L CO dosiert. Die TPD-Spektren wurden mehrfach wiederholt (dargestellt von oben nach unten). (a) TPD-Spektren nach Mn<sup>18</sup>O<sub>2</sub>-Präparation ( $\Theta = 0,3 \pm 0,05$  ML) und (b) TPD-Spektren nach Wachstum von Mn<sup>16</sup>O und Oxidation mit <sup>18</sup>O ( $\Theta = 0,47 \pm 0,05$  ML).

schwarzes Spektrum). Des Weiteren sind in der Abbildung 6.8 die TPD-Spektren verschiedener  $\text{CO}_2$ -Isotope (44, 46 und 48 amu) nach der  $\text{C}^{16}\text{O}$ -Adsorption auf sauerstoffterminiertem  $\text{MnO}(111)$  mit unterschiedlicher isotopischer Zusammensetzung aufgetragen. Für Abb. 6.8 (a) wurde das Manganoxid mit  $^{18}\text{O}$  gewachsen, für Abb. 6.8 (b) wurde zunächst  $\text{Mn}^{16}\text{O}$  gewachsen und nachträglich mit  $^{18}\text{O}$  oxidiert. In beiden Fällen sollte die freiliegende  $\text{Pt}(111)$ -Fläche von atomarem Sauerstoff  $^{18}\text{O}$  bedeckt sein. Zur Reduktion des sauerstoffterminierten  $\text{MnO}(111)$  wurden mehrere  $\text{CO}$ -Adsorptions- und  $\text{CO}_2$ -Desorptionszyklen nacheinander durchgeführt. Die dabei gemessenen  $\text{CO}_2$ -TPD-Spektren sind der zeitlichen Abfolge nach von oben nach unten abgetragen (Abb. 6.7 (b) und 6.8). Das mit  $\alpha$  gekennzeichnete Desorptionsmaximum kann der  $\text{CO}_2$ -Desorption von der sauerstoffterminierten  $\text{MnO}(111)$ -Oberfläche zugeordnet werden.  $\text{CO}_2$  liegt in diesem Fall bereits als Reaktionsprodukt vor und desorbiert von der Oberfläche. Bemerkenswert ist hierbei, dass beim  $\text{Mn}^{18}\text{O}_2$  (Abb. 6.8 (a)) sowohl die Desorption von  $\text{C}^{16}\text{O}_2$  als auch die Desorption von  $\text{C}^{18}\text{O}_2$  beobachtet werden kann. Die Desorption von  $\text{C}^{16}\text{O}_2$  ließe sich auf die Adsorption von  $\text{C}^{16}\text{O}_2$  aus dem Restgas zurückführen. Im Gegensatz zu  $\text{C}^{16}\text{O}_2$  sollte der Anteil  $\text{C}^{18}\text{O}_2$  am Restgas aber sehr gering sein. Die beobachtete  $\text{C}^{18}\text{O}_2$ -Desorption lässt sich demnach nicht in dieser Weise verstehen. Sie kann daher nur durch einen Isotopenaustausch auf der Oberfläche erklärt werden. Auf der anderen Seite muß man sich vergegenwärtigen, dass das Manganoxid als  $^{18}\text{O}$  Reservoir dient. D.h. bei einem Isotopenaustausch sollte das  $\text{C}^{16}\text{O}_2$ -Signal nicht stärker als das  $\text{C}^{18}\text{O}_2$ -Signal sein. Dies aber wurde gerade beobachtet (Abb. 6.8 (a)). Es müssen demnach beide Prozesse angenommen werden: Adsorption von  $\text{CO}_2$  aus dem Restgas und Reaktion von  $\text{CO}$  mit  $\text{MnO}_2$  wobei es zu einem zweifachen Sauerstoffaustausch kommen kann.

Die Desorption oberhalb 200 K entspricht deutlich größeren  $\text{CO}_2$ -Mengen als für eine Bedeckung von 0,8 ML beobachtet wurden (Vergleiche Abb. 6.6 (b)). In den HREEL-Spektren ist bei diesen Temperaturen kein  $\text{CO}_2$  mehr beobachtbar. Es handelt sich demnach nicht um Desorption von adsorbiertem  $\text{CO}_2$ . Vielmehr wird eine Desorption von  $\text{CO}_2$  beobachtet, welches durch Reaktionen von auf  $\text{Pt}(111)$  gebundenem  $\text{CO}$  mit Sauerstoff während des TPD-Spektrums entsteht. Der Unterschied zur 0,8 ML Manganoxid-Bedeckung kann hier eindeutig auf die größere unbedeckte  $\text{Pt}(111)$ -Oberfläche, welche als Reservoir für adsorbierten  $\text{CO}$  und atomaren Sauerstoff dient, zurückgeführt werden.

Das Desorptionsmaximum  $\beta$  kann der Oxidation von  $\text{CO}$  durch atomaren Sauerstoff auf  $\text{Pt}(111)$  und anschließender Desorption von  $\text{CO}_2$  zugeordnet werden (Vergleiche Kapitel 4.3). Darauf deutet insbesondere die Beobachtung hin, dass hier fast ausschließlich  $\text{CO}_2$  desorbiert, welches aus einer Kombination von  $\text{C}^{16}\text{O}$  und dem Sauerstoffisotop, welches zum Nachoxidieren und zur Adsorption von atomarem Sauerstoff auf  $\text{Pt}(111)$  verwendet wurde, besteht (Abb. 6.8 (b)). Der atomare Sauerstoff wird bereits während des ersten Adsorptions-Desorptionszyklus nahezu vollständig oxidiert. Daher nimmt bei diesem Maximum die Intensität im nachfolgenden Zyklus am deutlichsten ab. Interessant ist in diesem Zusammenhang der Vergleich mit dem TPD-Spektrum der  $(2 \times 2)\text{-O}/\text{Pt}(111)$ - und  $\text{CO}$ -Koadsorption (Abb. 6.7 (b) schwarzes Spektrum). Durch die teilweise Bedeckung des  $\text{Pt}(111)$  mit sauerstoffterminiertem  $\text{MnO}(111)$  beobachtet man eine Verringerung der  $\text{CO}_2$ -Desorptionstemperatur, was auf eine höhere Reaktivität der Oberfläche im Vergleich zum unbedeckten  $\text{Pt}(111)$  hinweist. Freilich lässt sich die hohe Reaktivität dieses Oxids nicht direkt zur Verbesserung der katalytischen Eigenschaften von kommerziell genutzten Platinkatalysatoren einsetzen, da das Oxid erst bei 650 K präpariert

wurde. Allerdings ist denkbar, dass das zugrunde liegende Oxid auch bei Normalbedingungen (300 K, 1 bar), bei denen die Oxide Braunstein ( $\text{MnO}_{1,7-2}$ ), Braunit ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ) und Hausmannit ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ) am stabilsten sind, anzutreffen ist und gegebenenfalls gezielt zur Optimierung von herkömmlichen Platinkondensatoren genutzt werden kann.

Die Maxima  $\gamma$  und  $\delta$  resultieren aus der Reaktion von auf Platin adsorbiertem CO mit dem sauerstoffterminierten  $\text{MnO}(111)$ . Sie weisen für eine Bedeckung von 0,3-0,5 ML (Abb. 6.7 (b) und 6.8) eine deutlich höhere Intensität auf als bei einer Bedeckung von 0,8 ML (Abb. 6.6 (b)). Ein signifikantes Minimum zwischen den Maxima kann nur für das erste TPD-Spektrum beobachtet werden. Weiterhin beobachtet man beim Wachstum von  $\text{Mn}^{16}\text{O}$  und Oxidation durch  $^{18}\text{O}$  (Abb. 6.8 (b)), dass das Maximum  $\gamma$  nur für  $^{16}\text{O}-\text{C}-^{18}\text{O}$  beobachtet wird, d.h. man beobachtet ausschließlich die Reaktion von CO mit dem zur Nachoxidation verwendetem Sauerstoffisotop. Für diese Charakteristik bieten sich zwei Erklärungen an:

Zum Einen kann man das Desorptions-Verhalten ähnlich wie bei der thermischen Reduktion von sauerstoffterminiertem  $\text{MnO}(111)$  als zweistufigen Reaktion interpretieren (siehe Kapitel 6.1.2). So könnte das Manganoxid zunächst zu einem Zwischenoxid reduziert werden, was das Desorptionsmaximum  $\gamma$  erklären würde. Im zweiten Schritt könnte dann das Zwischenoxid zu  $\text{MnO}$  reduziert werden, was das Desorptionsmaximum  $\delta$  induzieren würde. Die Beobachtung, dass das Maximum  $\gamma$  in Abb. 6.8 (b) nur für die  $^{16}\text{O}-\text{C}-^{18}\text{O}$ -Spezies auftritt, ließe sich über die Reaktion mit spezifischen Sauerstoffplätzen, welche während der Oxidation mit  $^{18}\text{O}$  besetzt werden, erklären.

Zum Anderen kann man sich vergegenwärtigen, dass die Reaktanten räumlich getrennt vorliegen. So ist der Sauerstoff im Manganoxid gebunden und CO liegt auf Platin adsorbiert vor. Das Desorptionsmaximum  $\gamma$  könnte damit der Reaktion an Inselrändern des Manganoxids zugeordnet werden. Nach der Reaktion sind die Edukte durch einen Verarmungsbereich getrennt. Für eine weitere Reaktion wäre dann eine Diffusion sowohl von Kohlenmonoxid auf dem Platin als auch von Sauerstoff im Manganoxid zum Inselrand notwendig. Da die Diffusionsgeschwindigkeit mit der Temperatur zunimmt, könnte das bei hohen Temperaturen beobachtete Desorptionsmaximum  $\delta$  durch verstärkte Diffusion zum Inselrand erklärt werden. Da die Oxidation durch Adsorption von Sauerstoff auf Pt(111) und anschließendem Heizen durchgeführt wurde, ist ein Überangebot der zur Oxidation verwendeten Sauerstoffspezies  $^{18}\text{O}$  an den Inselrändern wahrscheinlich. Damit wäre erklärbar, dass im ersten TPD-Spektrum nur die  $^{16}\text{O}-\text{C}-^{18}\text{O}$ -Spezies bei dem Desorptionsmaximum  $\gamma$  beobachtet wird.

Allerdings ließ sich an Hand der HREEL-Spektren nicht entscheiden, welches der beiden Reaktionsmodelle der Wirklichkeit am nächsten kommt, da keine signifikanten Unterschiede nach Heizen im Temperaturbereich 400 K und 500 K festgestellt werden konnten (hier nicht gezeigt).

Nach sechs TPD-Zyklen erhält man ein HREEL-Spektrum, welches wieder  $\text{MnO}$  entspricht (grünes Spektrum in Abb. 6.7(a)). Man kann demnach für niedrige Bedeckungen eine nahezu vollständige Reduktion von sauerstoffterminiertem  $\text{MnO}(111)$  zu  $\text{MnO}$  durch Anbieten von CO und dessen Oxidation durchführen. Allerdings fällt auf, dass der charakteristische Peak bei  $365\text{ cm}^{-1}$  im Vergleich zum Spektrum vor der Oxidation (rotes Spektrum in Abb. 6.7(a)) breiter ausfällt und eine geringere Intensität aufweist. Dies ist wahrscheinlich auf eine geringe Beimengung von Zwischenoxid zurückzuführen.

Damit kann man zusammenfassen, dass man nach der Adsorption von CO auf sauerstoffter-

minierten MnO(111) linear gebundenes CO<sub>2</sub> auf der Oberfläche beobachtet, welches bei Temperaturen unterhalb 150 K desorbiert (CO<sub>2</sub>-Desorptionsmaximum  $\alpha$ ). Bei der Koadsorption von atomarem Sauerstoff und CO auf teilweise mit sauerstoffterminierten MnO(111) bedecktem Pt(111) beobachtet man vier CO<sub>2</sub>-Desorptionsmaxima ( $\alpha - \delta$ ). Das Desorptionsmaximum  $\beta$  kann als Reaktion von atomarem Sauerstoff auf Pt(111) mit CO identifiziert werden, wobei dieses Desorptionsmaximum bei niedrigeren Temperaturen beobachtet wird als bei vergleichbarer Sauerstoff und CO Adsorption auf unbedecktem Pt(111). Die Desorptionsmaxima  $\gamma$  und  $\delta$  können der Reduktion von sauerstoffterminierten MnO(111) zugeordnet werden.

## 6.2 Manganoxide mit Bedeckungen über 2 Monolagen

Außer der ersten Monolage können auch dickere Manganoxidschichten mit einem O/Mn-Verhältnis  $>1$  gewachsen werden. Dabei erwies sich das Wachstum bei tiefen Temperaturen und Nachtempem in O<sub>2</sub> als günstig. Abbildung 6.9 (a) zeigt die HREEL-Spektren einer ca. 3 Monolagen dicken Manganoxid-Schicht<sup>3</sup> nach Wachstum bei 85-90 K ( $p_{O_2}=5 \times 10^{-7}$  mbar) und anschließendem Nachtempem 650 K ( $p_{O_2}=5 \times 10^{-7}$  mbar,  $t=20$  s) um die Ordnung der Schicht zu erhöhen (rot). Des Weiteren sind die Spektren nach weiteren verschiedenen Heizschritten in Sauerstoffatmosphäre und UHV dargestellt. Als Sauerstoffisotop wurde <sup>16</sup>O verwendet. Nach dem Wachstum und Nachtempem ist die Manganoxidschicht durch zwei Phononen bei 362 cm<sup>-1</sup> und 674 cm<sup>-1</sup> charakterisiert (Abb. 6.9 (a) rotes Spektrum). Durch nachträgliche Oxidation bei 650 K (ca. 25000 L), ändern sich zwar die Intensitäten geringfügig, die charakteristischen Schwingungsenergien bleiben aber erhalten (schwarzes Spektrum). Man kann daher davon ausgehen, dass sich zum Einen durch die nachträgliche Oxidation der Sauerstoffgehalt der Schicht nicht wesentlich erhöht und zum Anderen, dass das Manganoxid bei den gegebenen Voraussetzungen nach dem zusätzlichen Heizen in Sauerstoff nicht weiter oxidiert werden kann. Eine weitere Oxidation würde deutlich höhere Sauerstoffdrücke oder das Angebot von atomarem Sauerstoff erfordern. Letzteres ließe sich auch über den Einsatz von Verbindungen, welche leicht atomaren Sauerstoff abgeben (z.B. N<sub>2</sub>O, NO oder NO<sub>2</sub>), realisieren.

Das Manganoxid kann durch Heizen in UHV in andere Oxidstrukturen überführt werden. Dies belegen Sauerstoff-TPD-Spektren (Abb. 6.9 (b)), welche beim Heizen im UHV aufgenommen wurden und nachfolgend gemessene HREEL-Spektren (Abb. 6.9 (a)). Die ersten beiden Heizschritte wurden so gewählt, dass nach Überschreiten eines Sauerstoff-Desorptionsmaximums im TPD-Spektrum (in Abb. 6.9 (b) blaues und grünes Spektrum) der Heizvorgang abgebrochen wurde. Nach Heizen im UHV bis 972 K (blaues Spektrum in Abb. 6.9 (a)) ändert sich deutlich die Schwingungscharakteristik der Schicht. Eine zusätzliche Schwingung mit einer Energie von 559 cm<sup>-1</sup> und ein breiter Verlust bei 376 cm<sup>-1</sup> konnten beobachtet werden. Letzterer setzt sich offensichtlich aus mehreren Verlusten zusammen. Dabei kann es sich um die Verschiebung des Verlustes bei 362 cm<sup>-1</sup> z.B. durch veränderte chemische Umgebung und eine Überlagerung mit neuen Schwingungsmoden handeln. Der Verlust bei 684 cm<sup>-1</sup> ist wahrscheinlich ebenfalls auf eine Verschiebung der Schwingungsmode bei 674 cm<sup>-1</sup> zurückzuführen.

<sup>3</sup>Für alle Bedeckungsangaben in diesem Kapitel wurde für MnO die Aufdampftrate im Monolagenbereich wie in Kapitel 5.1 beschrieben bestimmt. Die Bedeckung ergibt sich dann aus dem Produkt von Zeit und Aufdampftrate.

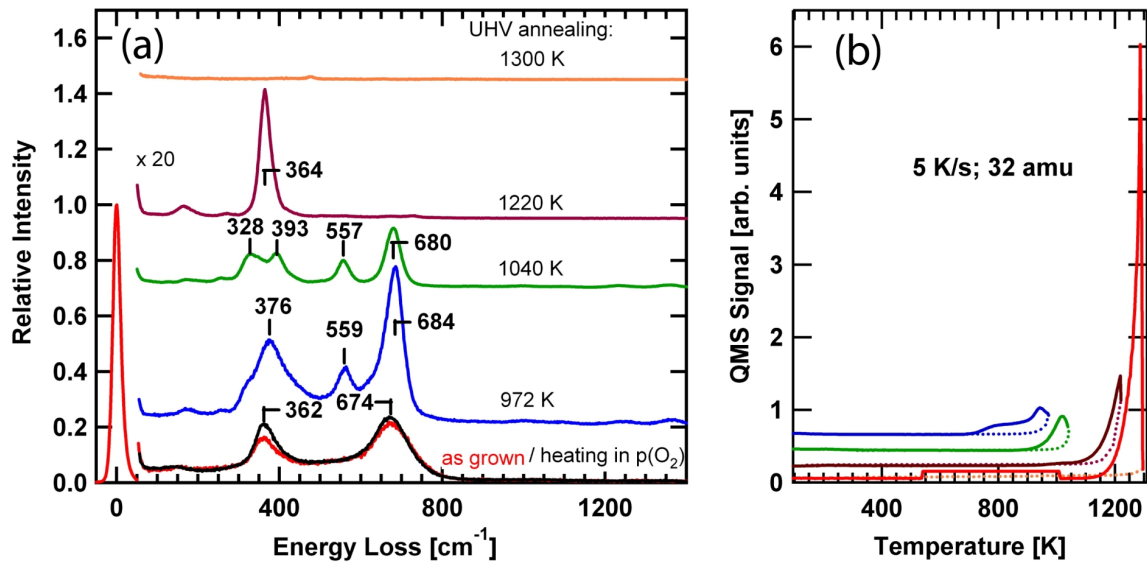


Abbildung 6.9: (a) HREEL-Spektren von ca. 3 Monolagen Manganoxid (<sup>16</sup>O) unter stark oxidierenden Bedingungen und nach Heizen auf verschiedene Temperaturen, gemessen unter Standardbedingungen und für die Darstellung mit dem Faktor 20 multipliziert. Der Manganoxidfilm wurde in  $p_{O_2}=5 \times 10^{-7}$  mbar bei 85-90 K gewachsen und für 20 s bei 650 K in  $p_{O_2}=5 \times 10^{-7}$  mbar nachgetempert (rot) und anschließend 20 min bei 650 K in  $p_{O_2 MKD}=3 \times 10^{-6}$  mbar ( $\hat{=}$  ca. 25000 L) geheizt (schwarz). Sauerstoff wurde durch schrittweises Heizen (5 K/s) aus dem Oxidfilm entfernt (blau bis orange). Die jeweiligen Temperaturen sind angegeben. (b) Dazugehörige Sauerstoffdesorptionsspektren. Während des Abkühlens wurde das jeweilige QMS-Signal ebenfalls mitgeschrieben (gestrichelt dargestellt). Der Sprung zwischen 540 und 1010 K im unteren TPD-Spektrum ist durch Änderung der Sensitivität des Massenspektrometers verursacht.

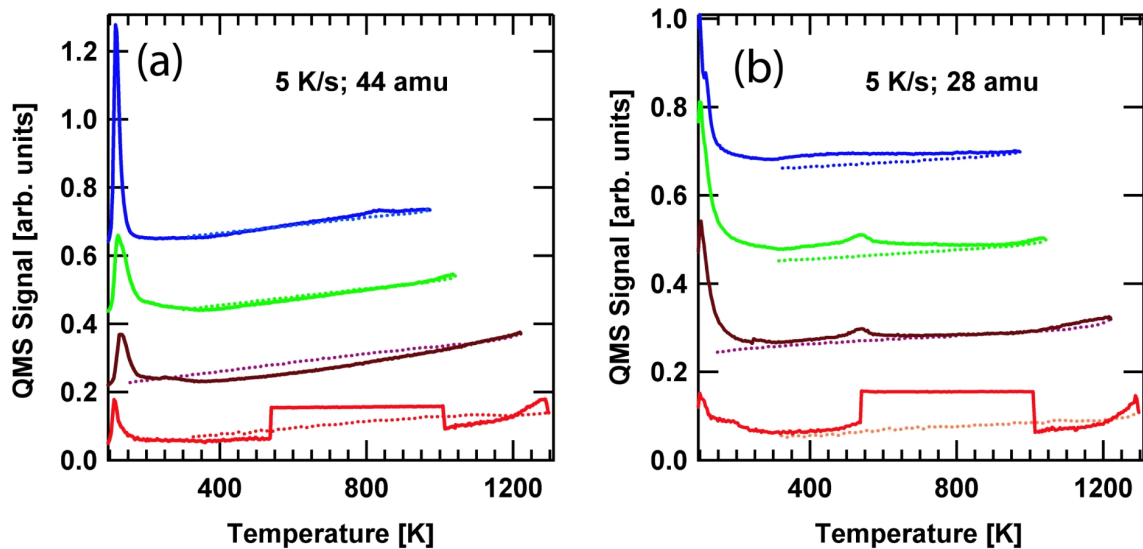


Abbildung 6.10: Zur Abbildung 6.9 gehörende (a) CO<sub>2</sub>- und (b) CO-TPD-Spektren. CO bzw. CO<sub>2</sub> wurde nicht dosiert sondern ist durch Restgasadsorption bedingt. Während des Abkühlens wurde das jeweilige QMS-Signal ebenfalls mitgeschrieben (gestrichelt dargestellt). Der Sprung zwischen 540 und 1010 K im unteren TPD-Spektrum ist durch Änderung der Sensitivität des Massenspektrometers verursacht.



Weiteres Heizen bis 1040 K überführt diese Oxidstruktur in eine komplexe aber wohl definierte Struktur mit 4 charakteristischen Verlusten bei 328, 393, 557 und  $680\text{ cm}^{-1}$  (grünes Spektrum in Abb. 6.9 (a)). Diese weist, wie weiter unten noch ausführlich diskutiert wird, im Energiebereich von 250 bis  $450\text{ cm}^{-1}$  deutliche Parallelen zu dem in der Submonolage gefundenem  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  und im Energiebereich zwischen 450 und  $700\text{ cm}^{-1}$  zu dem Spektrum von 20 ML  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  auf Pd(100) [76] auf und kann damit als  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  interpretiert werden.

Heizt man weiter bis auf 1220 K, so führt dies zu einer völligen Änderung des HREEL-Spektrums (braunes Spektrum). Man beobachtet nur noch einen wesentlichen Verlust bei  $364\text{ cm}^{-1}$ . Dieser kann der Monolage MnO auf Pt(111) zugeordnet werden (Vergleiche Kapitel 5.2.2 und 5.3.2). Das Manganoxid konnte demnach bis zu MnO reduziert werden und das Platin wird nur noch von einer MnO-Monolage bedeckt. Das restliche Mangan lagert sich entweder zu sehr hohen Clustern zusammen, welche eine so geringe Fläche aufweisen, dass sie im HREELS nicht nachgewiesen werden oder es wird bei diesen erhöhten Temperaturen entweder durch Diffusion ins Platinvolumen oder durch Desorption ins Vakuum entfernt.

Während des Heizens wurden die TPD-Spektren für Sauerstoff (Abb. 6.9 (b)), Kohlendioxid und Kohlenmonoxid (Abb. 6.10) mitgeschrieben. CO und  $\text{CO}_2$  wurden nicht adsorbiert, sondern ergeben sich aus der Adsorption aus dem Restgas und eventuell aus der Reaktion von CO mit dem Manganoxid zu  $\text{CO}_2$ . Die  $\text{CO}_2$ -Desorptionsspektren (Abb. 6.10 (a)) weisen im Bereich bis 200 K die gleiche Charakteristik auf (Desorptionsmaximum bei ca. 120 K) wie sie im Submonolagenbereich beim System CO auf sauerstoffterminiertem MnO(111) beobachtet wurde (Vergleiche Kapitel 6.1.3). Die  $\text{CO}_2$ -Menge, von anfänglich etwa  $0,1\text{ CO}_2/\text{Pt}$ , nimmt dabei mit jedem Tempersschritt ab. Im Gegensatz zum Submonolagenbereich werden bei geschlossenen Oxidschichten oberhalb 200 K keine  $\text{CO}_2$ -Desorptionsmaxima beobachtet. Das verdeutlicht nochmals, dass diese die Adsorption von CO auf freiliegendem Pt(111) voraussetzen. Die bei höheren Temperaturen beobachtete Zunahme des Untergrundes in den  $\text{CO}_2$ -TPD-Spektren ist wahrscheinlich auf einen erhöhten  $\text{CO}_2$ -Hintergrunddruck, z.B. durch Desorption von der Probenrückseite oder der Probenhalterung, zurückzuführen. Die CO-TPD-Spektren (Abb. 6.10 (b)) geben Aufschluß über unbedecktes Pt(111). Bei freiliegendem Platin wird sich stets eine signifikante Desorption von CO oberhalb von ca. 200 K einstellen. Diese wird aber bei den Messungen in Abb. 6.10 (b) gerade nicht beobachtet. Damit lässt sich ein Aufreißen der Manganoxidschicht bis auf das Substrat im Temperaturbereich bis 1220 K ausschließen.

Nach dem letzten Heizschritt (1300 K) wurde erneut ein HREEL-Spektrum aufgenommen (oberstes oranges Spektrum von Abbildung 6.9 (a)). Nach dieser thermischen Behandlung können keine Manganoxid-Schwingungen mehr beobachtet werden. Offensichtlich ist sämtlicher Sauerstoff aus dem Manganoxid desorbiert und Mangan in das Platinvolumen diffundiert bzw. eventuell auch ein Teil desorbiert. Im HREEL-Spektrum beobachtet man lediglich einen sehr schwachen Verlust bei ca.  $475\text{ cm}^{-1}$ . Dieser kann der Pt-CO-Schwingung zugeordnet werden. Die CO-Adsorption erklärt sich wieder durch Restgasadsorption auf freiliegenden Pt-Plätzen. Da sämtlicher Sauerstoff desorbiert, kann man die TPD-Spektren hinsichtlich der ursprünglichen Sauerstoffmenge auswerten. Die in den  $\text{O}_2$ -TPD-Spektren beobachtete Sauerstoffgesamtmenge entspricht einem Sauerstoff zu Manganverhältnis von  $1,5 \pm 0,5$ .

Zur genaueren Charakterisierung der Schichten wurden diese Untersuchungen wieder unter Austausch des Sauerstoffisotops  $^{16}\text{O}$  gegen  $^{18}\text{O}$  wiederholt. Die HREEL-Spektren für eine mit  $^{18}\text{O}$  präparierte 3 ML dicke Manganoxid-Schicht sind in der Abbildung 6.11 (a) dargestellt. In

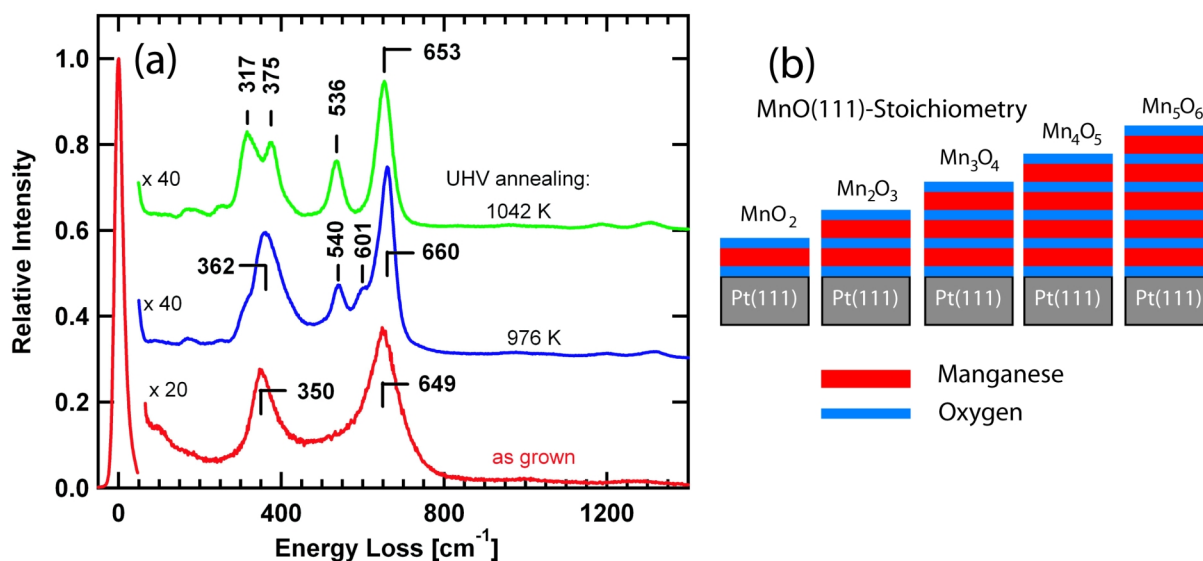


Abbildung 6.11: (a) HREEL-Spektren von ca. 3 Monolagen Manganoxid (<sup>18</sup>O) unter stark oxidierenden Bedingungen und nach Heizen auf verschiedene Temperaturen, gemessen unter Standardbedingungen. Der Manganoxidfilm wurde bei 85-90 K gewachsen und anschließend für 20 min bei 650 K in  $p_{O_2, MKD} \approx 5 \times 10^{-6}$  mbar ( $\approx 45000$  L) geheizt (rot). Sauerstoff wurde durch schrittweises Heizen (5 K/s) aus dem Oxidfilm entfernt. Die jeweiligen Temperaturen sind angegeben. (b) Modell der O/Mn-Schichtfolge für verschiedene Bedeckungen des sauerstoffterminierten MnO(111) und die daraus resultierende „Stöchiometrie“ der Schicht.

den HREEL-Spektren zeigt sich nach Heizen auf 976 K und 1042 K die gleiche Temperaturabhängigkeit wie im vorhergehenden Abschnitt diskutiert. Lediglich die Energien der einzelnen Schwingungsmoden weichen wie erwartet durch den Austausch des Sauerstoffisotops von den in Abb. 6.9 (a) abgelesenen Werten ab. Zur besseren Übersicht wurden die Energien dieser Moden in der Tabelle 6.2 zusammengestellt. Alle Moden weisen eine ausgeprägte Rotverschiebung auf. Die Werte der relativen Energieverschiebungen liegen zwischen 3,4% bis 4,8%. Da einerseits für eine Schwingung, an welcher ausschließlich das Mangan beteiligt ist, sich keine Verschiebung einstellen sollte und man andererseits für eine ausschließliche Schwingung des Sauerstoffs eine relative Rotverschiebung von 1,061 erwarten würde (siehe Diskussion in Kapitel 5.2.2), kann man auf Schwingungen des Sauerstoffs gegen das Mangan schließen. Eine weiterführende Charakterisierung der Schwingungsmoden an Hand des Isotopeneffektes ist leider nicht möglich. Hierfür ist die gefundene Variation der relativen Rotverschiebung zu gering.

Zusammenfassend lässt sich an dieser Stelle festhalten, dass man bis zu einer Bedeckung von 3 ML mindestens 3 wohlgeordnete Oxide findet. Zum Ersten ein MnO-ähnliches Oxid, welches bereits im Kapitel 5.3.1 ausführlich diskutiert wurde. Zum Zweiten ein hohes Oxid, welches durch zwei Schwingungen mit den Energien 362 und 674 cm<sup>-1</sup> charakterisiert ist und zum Dritten ein durch Heizen und Sauerstoffdesorption entstandenes Zwischenoxid mit komplexerer Verluststruktur. Die Existenz verschiedener Oxidstrukturen konnte für eine 2 ML-Bedeckung auch durch STM-Messungen, welche von Benjamin Bochmann an Manganoxiden auf Pt(111) durchgeführt wurden, bestätigt werden [143]. Für das hohe Oxid beobachtet Bochmann eine hexagonale Struktur. In Analogie zur ersten Monolage wird hier wieder eine sauerstoffterminierte

Schwingung	nach der Oxidation			Heizen auf ca. 975 K			ca. 1040 K			1220 K
	$^{16}\text{O}$	$^{18}\text{O}$	$^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$	$^{16}\text{O}$	$^{18}\text{O}$	$^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$	$^{16}\text{O}$	$^{18}\text{O}$	$^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$	$^{16}\text{O}$
$\nu_1$	–	–	–	–	–	–	328	317	1,035	–
$\nu_2$	362	350	1,034	–	–	–	–	–	–	–
$\nu_3$	–	–	–	–	–	–	–	–	–	364
$\nu_4$	–	–	–	376	362	1,039	–	–	–	–
$\nu_5$	–	–	–	–	–	–	393	375	1,048	–
$\nu_6$	–	–	–	559	540	1,035	557	536	1,039	–
$\nu_7$	–	–	–	–	601	–	–	–	–	–
$\nu_8$	674	649	1,039	684	660	1,036	680	653	1,041	–

Tabelle 6.2: Zusammenstellung der beobachteten Schwingungsenergien von Manganoxid unter den in Abb. 6.9 und 6.11 (a) angegebenen Bedingungen. Messungen mit den Sauerstoffisotopen  $^{16}\text{O}$  und  $^{18}\text{O}$  sind gegenübergestellt. Der Quotient  $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$  ergibt sich aus der Division der zu  $\text{Mn}_x^{16}\text{O}_y$  bzw.  $\text{Mn}_x^{18}\text{O}_y$  gehörenden Schwingungsenergien. Alle Energieangaben sind in  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{MnO}(111)$ -Struktur angenommen. D.h. man hat eine alternierende Abfolge von Sauerstoff- und Manganlagen, wobei sowohl die Grenzschicht zum Substrat als auch die Oberfläche aus einer Sauerstofflage bestehen (siehe Model in Abb. 6.11 (b)).

Eine interessante Frage bei dieser Struktur ist, wie sich das Oxidwachstum ab einer Dicke von 3 ML verhält. Bei 3 ML weist eine sauerstoffterminierte  $\text{MnO}(111)$ -Schicht eine „Stöchiometrie“ von  $3\text{Mn}$  zu  $4\text{O}$  auf. Für dickere Schichten nimmt das  $\text{O}/\text{Mn}$ -Verhältnis weiter ab (Abb. 6.11 (b)). Unter stark oxidierenden Bedingungen würde man dann nicht mehr  $\text{MnO}(111)$  sondern  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  erwarten.

In der Abbildung 6.12 (a) sind die Schwingungsspektren von  $\text{Mn}_x\text{O}_y$  für verschiedene Bedeckungen dargestellt. Die Bezeichnung  $\text{Mn}_x\text{O}_y$  wurde gewählt, da sich das Oxid nicht eindeutig einer Stöchiometrie zuordnen lässt. Gewachsen wurde es durch reaktives Manganverdampfen in einer Sauerstoffatmosphäre von  $p_{\text{O}_2} \approx 5 \times 10^{-8}$  mbar bei 85 K und Nachoxidation für 30 min in  $p_{\text{O}_2\text{MKD}} \approx 2 \times 10^{-6}$  mbar ( $\approx 25000$  L) bei 650 K.

Das Oxid wird analog zur vorhergehenden Betrachtung zunächst durch zwei Energieverluste beschrieben. Der niederenergetische Verlust weist eine nahezu bedeckungsunabhängige Energie von  $360 \text{ cm}^{-1}$  auf. Der höherenergetische Verlust verschiebt mit zunehmender Bedeckung von  $650$  zu  $681 \text{ cm}^{-1}$ . Ab einer Bedeckung von 5 ML kann ein weiterer Energieverlust bei  $563 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden. Dessen Intensität nimmt mit zunehmender Bedeckung zu. Neben diesem zusätzlichen Verlust wird auch eine Verbreiterung der Schwingungsmode bei  $360 \text{ cm}^{-1}$  sichtbar. Insbesondere weist eine Schulter auf der höherenergetischen Seite dieser Mode darauf hin, dass sich diese bei höheren Bedeckungen aus zwei Schwingungsmoden zusammensetzt. Zwischen einem 3 ML-Film und einem 5 ML-Film muß es demnach zu strukturellen Änderungen kommen. In der Einfügung in Abbildung 6.12 (a) sind die Intensitäten der einzelnen Verluste als Funktion der Bedeckung aufgetragen. Man beobachtet mit zunehmender Bedeckung eine Intensitätszunahme der Verluste bei  $563 \text{ cm}^{-1}$  und bei  $681 \text{ cm}^{-1}$ . Daher sind diese Verluste einer Mode zuzuordnen, welche sensitiv für die Schichtdicke sind (z.B. den Fuchs-Kliwer-Phononen). Im Gegensatz dazu nimmt der Verlust bei  $360 \text{ cm}^{-1}$  mit zunehmender Bedeckung ab. Die Intensitätsabnahme wird auf eine Umordnung der Schicht zurückzuführen sein. Das Auftreten einer

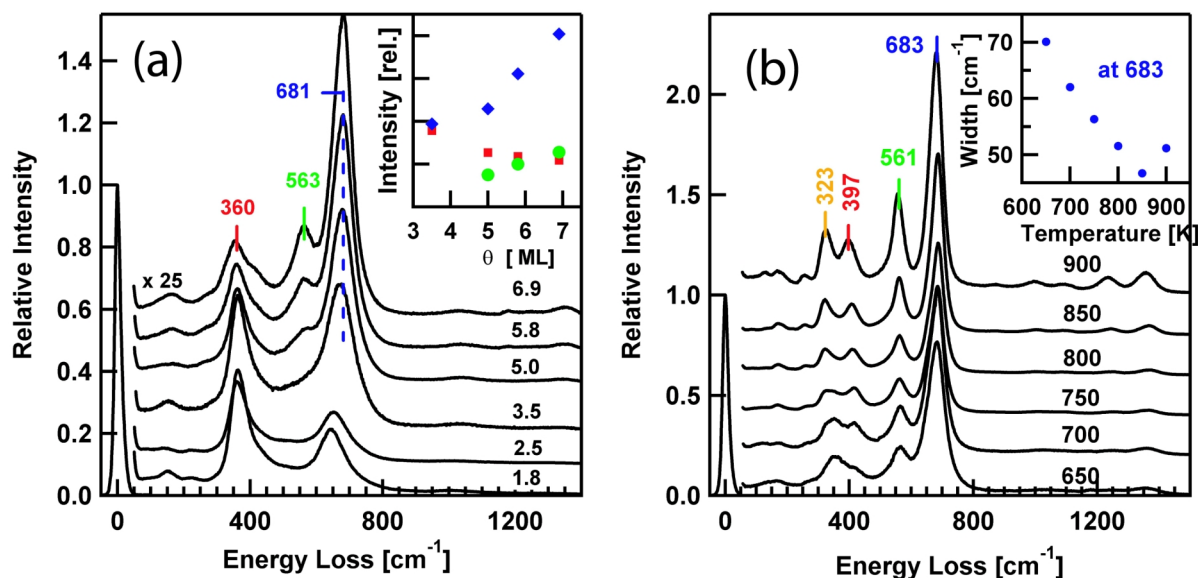


Abbildung 6.12: (a) HREEL-Spektren von  $Mn_xO_y$  bei verschiedenen Bedeckungen (von unten nach oben 1,8; 2,5; 3,5; 5,0; 5,8; 6,9 ML), gemessen unter Standardbedingungen. Das Oxid wurde durch reaktives Verdampfen in einer Sauerstoffatmosphäre von  $p_{O_2} \approx 5 \times 10^{-8}$  mbar und einer Temperatur von 85 K gewachsen. Vor den HREELS-Messungen wurde die Schicht nach jedem Wachstumsschritt für 30 min in  $p_{O_2 MKD} \approx 2 \times 10^{-6}$  mbar ( $\approx 25000$  L) bei 650 K nachoxidiert. Einfügung: Intensitäten der farblich markierten Verluste als Funktion der Bedeckung. (b) HREEL-Spektren von 6,9 ML  $Mn_xO_y$  nach Heizen in  $p_{O_2} = 1-2 \times 10^{-6}$  mbar bei erhöhten Temperaturen (650, 700, 750, 800, 850, 900 K), gemessen unter Standardbedingungen. Einfügung: Halbwertsbreite des Verlustes bei ca.  $680 \text{ cm}^{-1}$  als Funktion der Temperatur.

höherenergetischen Schulter weist ebenfalls darauf hin, dass sich eine neue Struktur mit entsprechenden Verlusten ausbildet. Um den Ordnungsgrad dieser Schicht weiter zu verbessern, wurde sie bei erhöhten Temperaturen (650-900 K) in Sauerstoff (30 min,  $p_{O_2} = 1-2 \times 10^{-6}$  mbar) geheizt. Die dabei gewonnenen HREEL-Spektren sind in Abbildung 6.12 (b) dargestellt. Das unterste Spektrum entspricht dem oberen Spektrum von Abbildung 6.12 (a). Nimmt man die Halbwertsbreite des Verlustes bei ca.  $680 \text{ cm}^{-1}$  (Einfügung in Abb. 6.12 (b)) als Maß für die Ordnung der Schicht, so beobachtet man bis 850 K eine Verbesserung der Ordnung (Verringerung der Halbwertsbreite von 70 auf  $47 \text{ cm}^{-1}$ ). Nach Heizen in Sauerstoff bei 900 K verbreitert sich die Halbwertsbreite des Verlustes geringfügig. Dieser Effekt geht mit einer im HREELS beobachteten Aufladung der Probe (Verringerung der Intensität elastisch gestreuter Elektronen mit der Zeit) einher. Beide Beobachtungen lassen sich durch vereinzelte Clusterbildungen erklären. Die Schwingungsenergien der beobachteten Verluste ändern sich durch Heizen in Sauerstoff nur geringfügig. Die Verluste bei 560 und  $680 \text{ cm}^{-1}$  sind weitgehend unbeeinflusst, lediglich im Energiebereich zwischen  $250$  und  $500 \text{ cm}^{-1}$  können signifikante Änderungen beobachtet werden. Die zwei Peaks, welche nach Heizen über 800 K den Energiebereich von  $250$  bis  $500 \text{ cm}^{-1}$  dominieren ( $323$  bzw.  $397 \text{ cm}^{-1}$ ) weisen deutliche Parallelen zu  $Mn_3O_4$  in der Monolage auf ( $329$  und  $391 \text{ cm}^{-1}$ , siehe Kapitel 6.1.2 und Abb. 6.13 (a)). Abschließend wurde die Schicht im UHV auf  $1025 \text{ K}$  hochgeheizt, der Temperatur bei welcher in der Monolage die Reduktion von der sauerstoffterminierten  $MnO(111)$ -Schicht zu  $Mn_3O_4$  beobachtet wird. Allerdings änderte

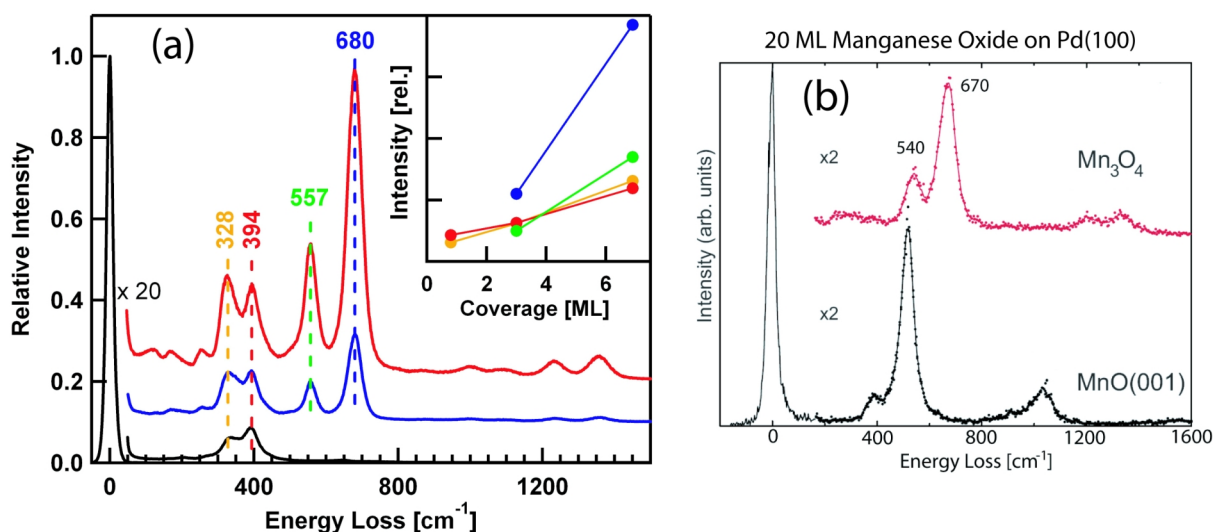


Abbildung 6.13: (a) HREEL-Spektren verschiedener Bedeckungen von Manganoxid auf Pt(111), gemessen unter Standardbedingungen. Manganoxid wurde zunächst unter stark oxidierenden Bedingungen gewachsen, so dass der Sauerstoffgehalt der Schicht an der verwendeten Apparatur nicht ohne weiteres weiter erhöht werden kann. Die Bedeckungen betragen 0,8 (schwarz), 3 (blau) und 7 ML (rot). Vor den HREELS-Experimenten wurde die Probe mit einer Heizrate von 5 K/s auf 1020 bis 1040 K erhitzt. Inset: Intensitäten der farblich markierten Peaks. (b) HREEL-Spektren von MnO (schwarz) und  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (rot) auf Pd(100) bei einer Bedeckung von  $\Theta = 20$  ML, nach Bayer *et al.* [76].

sich hier das Spektrum nicht wesentlich, demnach ändert sich das Oxid durch die thermische Behandlung nicht signifikant.

In der Abbildung 6.13 (a) sind HREEL-Spektren von unterschiedlich dicken Manganoxid-Schichten dargestellt. Das Oxid wurde zunächst unter stark oxidierenden Bedingungen gewachsen und anschließend auf 1020 bis 1040 K geheizt. Stark oxidierende Bedingungen bedeutet in dem Zusammenhang, dass der Sauerstoffgehalt der Manganoxidschicht an der verwendeten Apparatur nicht ohne Weiteres über diesen Wert erhöht werden kann. In der Einfügung von Abb. 6.13 (a) sind die Intensitäten der einzelnen Verluste dargestellt.

Beim Übergang von einer 3 ML Bedeckung zu einer 7 ML Bedeckung nehmen die Intensitäten der Verluste 557 und  $680 \text{ cm}^{-1}$  um mehr als den Faktor drei zu die Verluste bei 328 und  $394 \text{ cm}^{-1}$  hingegen nur um den Faktor zwei. Letztere sind bereits im Submonolagenbereich ausgeprägt, was darauf hindeutet, dass es sich hierbei um lokale Schwingungsmoden an der Oberfläche des Manganoxids handelt. Die Schwingungen bei 557 und  $680 \text{ cm}^{-1}$  werden Moden zugeordnet, welche sich aus der effektiven dielektrischen Antwort ergeben. Man kann daher davon ausgehen, dass dickere Schichten ( $\geq 20$  ML) hauptsächlich durch diese Verluste charakterisiert sind. Ähnliche HREEL-Spektren wurden auch von Bayer *et al.* bei relativ dicken ( $\approx 20$  ML)  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -Schichten auf Pd(100)-System beobachtet [76] (Abb. 6.13 (b)). So entsprechen die bei 557 und  $680 \text{ cm}^{-1}$  in dieser Arbeit gefundenen Hauptverluste den beim  $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Pd}(100)$ -System gefundenen charakteristischen Verluste bei 540 und  $669 \text{ cm}^{-1}$  (bzw. 67 und 83 meV) [76]. Auch die niederenergetischen Verluste im Energiebereich von 200 bis  $400 \text{ cm}^{-1}$  sind in den Messungen von Bayer *et al.* in diesem Energiebereich wiederzuerkennen. Sie treten aber wegen der

relativ hohen Schichtdicke weniger in Erscheinung. An Hand von Röntgenadsorptionsspektroskopie (Energieauflösung 0,15 eV) konnten Bayer *et al.* das Manganoxid als  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  identifizieren [76]. Die Schwingung bei  $669\text{ cm}^{-1}$  interpretieren sie als Mangan-Sauerstoff-Atmungsmode der  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen in den Tetraederlücken. In Raman-Spektren von  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  beobachtet man diese Mode bei rund  $650\text{ cm}^{-1}$  [23, 24]. Weiterhin sind die hier in den HREEL-Spektren beobachteten Verluste vergleichbar mit denen für  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (218, 373, 598,  $682\text{ cm}^{-1}$  [144]).  $\text{Co}_3\text{O}_4$  weist ebenfalls eine Spinelstruktur auf und man würde für  $\text{Co}_3\text{O}_4$  und  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  ähnliche Schwingungsspektren erwarten. Das Oxid kann demnach als  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  interpretiert werden. Letztlich würde man auch nach dem Phasendiagramm der Manganoxide (Abb. 2.3) unter den zur Präparation verwendeten Druck- und Temperaturbedingungen das Wachstum von  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  erwarten.

Man kann demnach zusammenfassend festhalten, dass bis zu einer Bedeckung von 3 ML drei verschiedene Manganoxide präpariert werden können ( $\text{MnO}$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  und sauerstoffterminiertes  $\text{MnO}(111)$ ). Bei höheren Bedeckungen wächst unter sauerstoffreichen Bedingungen bevorzugt  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  wobei dieses im HREELS durch zwei Schwingungsverluste mit hoher Intensität bei  $560$  und  $680\text{ cm}^{-1}$  charakterisiert wird. Weiterhin werden bei  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  zwei Verluste mit niedriger Intensität bei  $328$  und  $394\text{ cm}^{-1}$  beobachtet, welche oberflächenlokalisierten mikroskopischen Schwingungen zugeordnet werden können. Die Oberfläche lässt sich durch Heizen in Sauerstoff ( $p_{\text{O}_2}=1\text{-}2\text{times}10^{-6}\text{ mbar}$ ) oder UHV ordnen.

# Kapitel 7

## Zusammenfassung

Mit dieser Arbeit liegt die erste umfassende schwingungsspektroskopische Charakterisierung von ultradünnen Manganoxidschichten auf einem metallischem Substrat vor. Durch LEED- und TPD-Untersuchungen konnte diese mit den strukturellen Eigenschaften, der thermischen Stabilität und der Stöchiometrie der Manganoxide korreliert werden.

Die MnO-Monolage kann als wohldefinierte Phase präpariert werden. Die Schicht wird in den HREEL-Spektren durch ein wohldefiniertes Phonon mit einer Schwingungsenergie von  $368\text{ cm}^{-1}$  charakterisiert. Sie konnte so präpariert werden, dass der Verlust eine Halbwertsbreite von nur  $8,8\text{ cm}^{-1}$  aufwies, was ein deutliches Zeichen für eine ausgeprägte langreichweitige Ordnung ist. Bei der  $^{18}\text{O}$ -Substitution in der MnO-Schicht verschiebt das charakteristische Phonon zu  $353\text{ cm}^{-1}$ , wodurch die Schwingung als kollektive Schwingung der Sauerstoffatome gegen die Manganatome interpretiert werden konnte. Die im LEED gefundene  $(2,37\times 1)$ -Periodizität wurde durch eine  $(19\times 1)$ -Überstruktur mit MnO(100)-ähnlicher Unterstruktur erklärt.

Ab der zweiten Monolage werden die MnO-Filme durch zwei Schwingungsmoden, welche als Wallis-Mode und Fuchs-Kliewer-Phonon ( $\text{FK}^+$ -Phonon) interpretiert werden, charakterisiert. Die Energien dieser Moden liegen bei zwei Monolagen bei  $382$  und  $547\text{ cm}^{-1}$ . Mit zunehmender Bedeckung nimmt die Intensität des  $\text{FK}^+$ -Phonon zu und dessen Energie ab, die Wallis-Mode ist hingegen nahezu bedeckungsunabhängig. Der Vergleich der Bedeckungsabhängigkeit der Schwingungsenergien der  $\text{FK}^+$ -Mode mit der dielektrischen Theorie ergab eine gute Übereinstimmung für Bedeckungen von mehr als 8 ML. Für niedrigere Bedeckung weicht die Beschreibung der Schicht als dünnes Kontinuum mit Einkristalleigenschaften offensichtlich von den Eigenschaften des MnO-Films ab.

Die Kombination von HREELS und LEED in Verbindung mit schrittweisem Heizen einer 17 ML MnO-Schicht führte zu Erkenntnissen über thermisch bedingte strukturelle Umordnungen der MnO-Filme. Durch Heizen im UHV bildeten sich ab 950 K MnO-Cluster auf der Oberfläche, wobei der Platinkristall weiterhin mit einer MnO(100)- $(19\times 1)$ -Monolage bedeckt bleibt. In den HREEL-Spektren konnten neben den Fuchs-Kliewer-Phononen der MnO-Cluster ( $523\text{ cm}^{-1}$ ) der charakteristische Verlust einer MnO-Monolage auf Pt(111) ( $365\text{ cm}^{-1}$ ) beobachtet werden.

Manganoxidschichten mit höherem Sauerstoffgehalt konnten durch Oxidation von MnO-Schichten präpariert werden. In der Monolage wurden neben MnO zwei weitere Manganoxide

hergestellt und charakterisiert, so zum Einen ein sauerstoffterminiertes MnO(111) und zum Anderen Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Das sauerstoffterminierte MnO(111) weist ein Sauerstoff zu Manganverhältnis von rund 1 zu 2 auf, wobei die Schicht aus einer Abfolge von O-, Mn- und O-Lagen besteht. Das Oxid ist durch zwei Phononen bei 584 und 720 cm<sup>-1</sup> charakterisiert. Diese wurden auf Grund ihrer Intensität und ihrer Energieverschiebung bei <sup>18</sup>O-Substitution als gleichphasige und außerphasige Schwingung der Sauerstofflagen interpretiert. Weiterhin zeichnet sich dieses Oxid durch eine hohe Reaktivität bei der CO-Oxidation aus. Eine Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Schicht konnte durch thermische Reduktion dieser Schicht mit MnO<sub>2</sub>-Stöchiometrie präpariert werden (Heizen in UHV bis 1030 K mit 5 K/s). Die Stöchiometrie wurde mittels TPD-Experimente ermittelt. Weiteres Reduzieren (Heizen in UHV bis 1184 K mit 5 K/s) führt wieder zu MnO(100)-(19×1) mit dem charakteristischen Verlust bei ca. 365 cm<sup>-1</sup>. Demnach kann ein vollständiger Oxidations- und Reduktionszyklus mit drei verschiedenen Manganoxiden durchgeführt werden.

Für Bedeckungen von 2 und 3 Monolagen konnten neben MnO wieder 2 Manganoxide mit höherem Sauerstoffgehalt präpariert werden. Sie werden analog zur Monolage als sauerstoffterminiertes MnO(111) und Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> interpretiert. Für dickere Manganoxidfilme ( $\theta \geq 3$  ML), wurde unter stark oxidierenden Bedingungen ein Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-ähnliches Oxid nachgewiesen. Das Oxid konnte an Hand seines Schwingungsspektrums (charakteristische Phononen bei 560 und 680 cm<sup>-1</sup>) und Vergleich mit Literaturwerten identifiziert werden. Gut geordnete Schichten konnten dabei durch nachträgliches Heizen in Sauerstoff (800 bis 900 K) oder in UHV (1020 K) präpariert werden. Die verbesserte langreichweitige Ordnung zeigt sich in einer verringerten Halbwertsbreite des Verlustes bei 680 cm<sup>-1</sup>.

Die Untersuchungen der Manganoxide bauen auf der schwingungsspektroskopischen Charakterisierung von CO und O sowie deren Koadsorption auf Pt(111) auf. Für hohe Bedeckungen CO auf Pt(111) ( $\Theta_{CO}=0,58-0,62$  ML) konnten erstmalig zwei neue Schwingungsmoden (419 und 1748 cm<sup>-1</sup>) beobachtet werden. Als Ursprung dieser Schwingungsmoden werden die Translationsschwingung senkrecht zum Substrat ( $T_{\perp}(CO)$ ) und die interne Streckerschwingung ( $\nu(CO)$ ) von CO-Molekülen in Dreifachmuldenplätzen vermutet. Diese Zuordnung begründet sich in einer ähnlichen Schwingungsenergien, der  $\nu(CO)$ -Schwingung von dreifachmuldenplatzgebundenem-CO in Lösungen auf Pt(111).



# Abkürzungsverzeichnis

amu	atomar mass units
$\delta(\text{AB})$	Biegemode des Moleküls AB
ESD	electron-stimulated desorption
FK-Phonon	Fuchs-Kliwer-Phonon
FWHM	full width at half maximum (Halbwertsbreite)
HAS	helium atom spectroscopy
HREELS	high resolution electron energy loss spektroskopie
IRAS	infrared reflection-absorption spectroscopy
LA	Longitudinalakustische Phononenmode
LEED	low energy electron diffraction
LO	Longitudinaloptische Phononenmode
$\nu(\text{AB})$	Interne Streckschwingung des Moleküls AB
PSD	photon-stimulated desorption
QMS	quadrupol mass spectrometer
R(AB)	frustrierte Rotation des Moleküls AB
RT	Raumtemperatur
SPEELS	spin-polarized electron energy loss spectroscopy
STM	scanning tunneling microscopy
$T_{\perp}(\text{AB})$	Translationsschwingung des Moleküls AB senkrecht zur Oberfläche
$T_{\parallel}(\text{AB})$	Translationsschwingung des Moleküls AB parallel zur Oberfläche
TA	Transversalakustische Phononenmode
TO	Transversaloptische Phononenmode
TPD	temperature programmed desorption
TSP	Titansublimationspumpe
UHV	Ultrahochvakuum
WW	Wechselwirkung
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy

In dieser Arbeit wurde für die Beschreibung der Messbedingungen häufig der Begriff Standardbedingungen genutzt. Es sollen damit die in dieser Arbeit gebräuchlichsten Messparameter ( $E_0=4\text{ eV}$ ;  $\Theta_i = \Theta_f \approx 60^\circ$ ;  $T_{mes}=85\text{ K}$ ) bezeichnet werden.

Bei der Druckangabe wird häufig die Bezeichnung  $p_{MKD}$  verwendet. Sie steht für den gemessenen Hintergrunddruck während der Verwendung einer Mikrokapillardüse (MKD). Vor der Mikrokapillardüse herrscht ein ca. 10-fach höherer Druck als im restlichen Rezipienten. Die Dosis ergibt sich demnach aus  $10 \times p_{MKD} \times t$  ( $t$ =Zeit).

# Literaturverzeichnis

- [1] POST, J. E.: *Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance*. Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A., 96(7):3447–3454, 1999.
- [2] HENRICH, V. E. und P. A. COX: *The Surface Science of Metal Oxides*. Cambridge University Press, 1996.
- [3] ARMSTRONG, A. R. und P. G. BRUCE: *Synthesis of layered  $\text{LiMnO}_2$  as an electrode for rechargeable lithium batteries*. Nature, 381(6582):499–500, 1996.
- [4] THACKERAY, M. M.: *Manganese oxides for lithium batteries*. Prog. Solid State Chem., 25(1-2):1–71, 1997.
- [5] CHANG, Y. F. und J. G. MCCARTY: *Novel oxygen storage components for advanced catalysts for emission control in natural gas fueled vehicles*. Catal. Today, 30(1-3):163–170, 1996.
- [6] SHEN, Y. F., R. P. ZERGER, R. N. DEGUZMAN, S. L. SUIB, L. MCCURDY, D. I. POTTER und C. L. OYOUNG: *Manganese oxide octahedral molecular-sieves preparation, characterization, and applications*. Science, 260(5107):511–515, 1993.
- [7] HOFLUND, G. B., S. D. GARDNER, D. R. SCHRYER, B. T. UPCHURCH und E. J. KIELIN:  *$\text{Au/MnO}_x$  catalytic performance-characteristics for low-temperature carbon-monoxide oxidation*. Appl. Catal. B-Environ., 6(2):117–126, 1995.
- [8] GROOTENDORST, E. J., Y. VERBEEK und V. PONEC: *The role of the Mars and van Krevelen mechanism in the selective oxidation of nitrosobenzene and the deoxygenation of nitrobenzene on oxidic catalysts*. J. Catal., 157(2):706–712, 1995.
- [9] GRBIC, B., N. RADIC, B. MARKOVIC, P. STEFANOV, D. STOYCHEV und TS. MARINOVA: *Influence of manganese oxide on the activity of  $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$  catalyst for CO and n-hexane oxidation*. Applied Catalysis B, 64(1-2):51–56, 2006.
- [10] AYASTUY, J. L., M. P. GONZALEZ-MARCOS, J. R. GONZALEZ-VELASCO und M. A. GUTIERREZ-ORTIZ:  *$\text{MnO}_x/\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$  catalysts for CO oxidation in  $\text{H}_2$ -rich streams*. Appl. Catal. B-Environ., 70(1-4):532–541, 2007.
- [11] RAMESH, K., L. W. CHEN, F. X. CHEN, Y. LIU, Z. WANG und Y. F. HAN: *Re-investigating the CO oxidation mechanism over unsupported  $\text{MnO}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  and  $\text{MnO}_2$  catalysts*. Catal. Today, 131(1-4):477–482, 2008.

- [12] ALTIERI, S., L. H. TJENG und G. A. SAWATZKY: *Ultrathin oxide films on metals: new physics and new chemistry?* Thin Solid Films, 400(1-2):9–15, 2001.
- [13] NEUBECK, W., L. RANNO, M. B. HUNT, C. VETTIER und D. GIVORD: *Epitaxial MnO thin films grown by pulsed laser deposition.* Appl. Surf. Sci., 139:195–198, 1999.
- [14] GOODWIN, ANDREW L., MATTHEW G. TUCKER, MARTIN T. DOVE und DAVID A. KEEN: *Magnetic structure of MnO at 10 K from total neutron scattering data.* Phys. Rev. Lett., 96(4):047209, 2006.
- [15] MÜLLER, F., R. DE MASI, D. REINICKE, P. STEINER, S. HÜFNER und K. STOWE: *Epitaxial growth of MnO/Ag(001) films.* Surf. Sci., 520(3):158–172, 2002.
- [16] SOARES, E. A., R. PANIAGO, V. E. DE CARVALHO, E. L. LOPES, G. J. P. ABREU und H.-D. PFANNES: *Quantitative low-energy electron diffraction analysis of MnO(100) films grown on Ag(100).* Phys. Rev. B, 73(3):035419, 2006.
- [17] NAGEL, M., I. BISWAS, P. NAGEL, E. PELLEGRIN, S. SCHUPPLER, H. PEISERT und T. CHASSE: *Ultrathin transition-metal oxide films: Thickness dependence of the electronic structure and local geometry in MnO.* Phys. Rev. B, 75(19):195426, 2007.
- [18] CHASSE, A., C. LANGHEINRICH, F. MÜLLER und S. HÜFNER: *Growth and structure of thin MnO films on Ag(001) in dependence on film thickness.* Surf. Sci., 602(2):597–606, 2008.
- [19] RIZZI, G. A., M. PETUKHOV, M. SAMBI, R. ZANONI, L. PERRIELLO und G. GRANNOZZI: *An X-ray photoelectron diffraction structural characterization of an epitaxial MnO ultrathin film on Pt(111).* Surf. Sci., 482:1474–1480, 2001.
- [20] ALLEGRETTI, F., C. FRANCHINI, V. BAYER, M. LEITNER, G. PARTEDER, B. XU, A. FLEMING, M. G. RAMSEY, R. PODLOUCKY, S. SURNEV und F. P. NETZER: *Epitaxial stabilization of MnO(111) overlayers on a Pd(100) surface.* Phys. Rev. B, 75(22):224120, 2007.
- [21] LANGELL, M. A., C. W. HUTCHINGS, G. A. CARSON und M. H. NASSIR: *High resolution electron energy loss spectroscopy of MnO(100) and oxidized MnO(100).* J. Vac. Sci. Technol. A, 14(3):1656–1661, 1996.
- [22] AUDI, A. A. und P. M. A. SHERWOOD: *Valence-band X-ray photoelectron spectroscopic studies of manganese and its oxides interpreted by cluster and band structure calculations.* Surf. Interface Anal., 33(3):274–282, 2002.
- [23] BUCIUMAN, F., F. PATCAS, R. CRACIUN und D. R. T. ZAHN: *Vibrational spectroscopy of bulk and supported manganese oxides.* Phys. Chem. Chem. Phys., 1(1):185–190, 1999.
- [24] JULIEN, C. M., M. MASSOT und C. POINSIGNON: *Lattice vibrations of manganese oxides Part 1. Periodic structures.* Spectrochim. ACTA A, 60(3):689–700, 2004.

- [25] PROPST, F. M. und T. C. PIPER: *Detection of vibrational states of gases adsorbed on tungsten by low-energy electron scattering*. J. Vac. Sci. Technol., 4(2):53–56, 1967.
- [26] IBACH, H.: *Optical surface phonons in zinc oxide detected by slow-electron spectroscopy*. Phys. Rev. Lett., 24(25):1416–1418, 1970.
- [27] LUCAS, A. A. und M. SUNJIC: *Fast-electron spectroscopy of surface excitations*. Phys. Rev. Lett., 26(5):229–332, 1971.
- [28] EVANS, E. und D. L. MILLS: *Theory of inelastic-scattering of slow electrons by long-wavelength surface optical phonons*. Phys. Rev. B, 5(10):4126–4139, 1972.
- [29] MILLS, D. L.: *Scattering of low-energy electrons by electric-field fluctuations near crystal-surfaces*. Surf. Sci., 48(1):59–79, 1975.
- [30] NEWNS, D. M.: *Theory of adsorbate vibrational-excitation by inelastic electron-scattering*. Phys. Lett. A, 60(5):461–462, 1977.
- [31] LI, C. H., S. Y. TONG und D. L. MILLS: *Large-angle inelastic electron-scattering from adsorbate vibrations - basic theory*. Phys. Rev. B, 21(8):3057–3073, 1980.
- [32] TONG, S. Y., C. H. LI und D. L. MILLS: *Inelastic-scattering of electrons from adsorbate vibrations - large-angle deflections*. Phys. Rev. Lett., 44(6):407–410, 1980.
- [33] IBACH, H und D. L. MILLS: *Electron energy loss spectroscopy and surface vibrations*. Academic Press, New York, 1982.
- [34] THIRY, P. A., M. LIEHR, J. J. PIREAUX und R. CAUDANO: *Electron interaction mechanisms in high-resolution electron-energy loss spectroscopy*. Phys. Scr., 35(3):368–379, 1987.
- [35] SCHULZ, G. J.: *Resonances in electron-impact on diatomic-molecules*. Rev. Mod. Phys., 45(3):423–486, 1973.
- [36] PALMER, R. E. und P. J. ROUS: *Resonances in electron-scattering by molecules on surfaces*. Rev. Mod. Phys., 64(2):383–440, 1992.
- [37] REDHEAD, P. A.: *Thermal desorption of gases*. Vacuum, 12(4):203–211, 1962.
- [38] CHAN, C. M., R. ARIS und W. H. WEINBERG: *Analysis of thermal desorption mass-spectra .1*. Appl. Surf. Sci., 1(3):360–376, 1978.
- [39] WIDDRA, W., P. TRISCHBERGER, W. FRIESS, D. MENZEL, S. H. PAYNE und H. J. KREUZER: *Rare-gas thermal desorption from flat and stepped platinum surfaces: Lateral interactions and the influence of dimensionality*. Phys. Rev. B, 57(7):4111–4126, 1998.
- [40] GLAND, J. L., B. A. SEXTON und G. B. FISHER: *Oxygen interactions with the Pt(111) surface*. Surf. Sci., 95(2-3):587–602, 1980.

- [41] SOLER, J. M. und N. GARCIA: *How much quantitative information may be expected from programmed desorption experiments*. Surf. Sci., 124(2-3):563–570, 1983.
- [42] HABENSCHADEN, E. und J. KÜPPERS: *Evaluation of flash desorption spectra*. Surf. Sci., 138(1):L147–L150, 1984.
- [43] SCHLICHTING, HARTMUT: *Methoden und Mechanismen der thermischen Desorption: Adsorptions-, Desorptions-Kinetik, Epitaxie und Ordnung von Edeltgasschichten auf Ru(001)*. Doktorarbeit, Technische Universität München, 1990.
- [44] SEAH, M. P. und W. A. DENCH: *Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids*. Surf. Interface Anal., 1:2–11, 1979.
- [45] ERTL, G. und J. KÜPPERS: *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1985.
- [46] WOODRUFF, D. P. und T. A. DELCHAR: *Modern Techniques of Surface Science - Second Edition*. Cambridge university press, 1994.
- [47] COTTON, F. A., G. WILKINSON, C. A. MURILLO und M BOCHMANN: *Advanced Inorganic Chemistry*. John Wiley & Sons, Inc., 1999.
- [48] METSELAAR, R., R. E. J. VANTOL und P. PIERCY: *The electrical-conductivity and thermoelectric-power of  $Mn_3O_4$  at high-temperatures*. J. Solid State Chem., 38(3):335–341, 1981.
- [49] OTTO, E. M.: *Equilibrium pressures of oxygen over  $MnO_2$ - $Mn_2O_3$  at various temperatures*. J. Electrochem. Soc., 112(4):367–370, 1965.
- [50] LIDE, D. R. (Herausgeber): *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, 2004.
- [51] GALLEGRO, S., C. OCAL und F. SORIA: *Surface and bulk reconstruction of Pt(111) 1x1*. Surf. Sci., 377(1-3):18–22, 1997.
- [52] WEAVER, J. F., J. J. CHEN und A. L. GERRARD: *Oxidation of Pt(111) by gas-phase oxygen atoms*. Surf. Sci., 592(1-3):83–103, 2005.
- [53] ELLINGER, C., A. STIERLE, I. K. ROBINSON, A. NEFEDOV und H. DOSCH: *Atmospheric pressure oxidation of Pt(111)*. J.Phys.-Condens. Mat., 20(18):184013, 2008.
- [54] GREULICH, WALTER (Herausgeber): *Lexikon der Physik*. SpektrumAkademischer Verlag Heidelberg-Berlin, 1998.
- [55] *Landolt-Börnstein, New Series III/21a*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1990.
- [56] GALLEGRO, S., C. OCAL, M. C. MUNOZ und F. SORIA: *Surface-layered ordered alloy (Pt/Pt<sub>3</sub>Mn) on Pt(111)*. Phys. Rev. B, 56(19):12139–12142, 1997.

- [57] GALLEGO, S., C. OCAL, J. MENDEZ, X. TORRELLES und F. SORIA: *Synthesis and structure of ordered stoichiometric Pt<sub>3</sub>Mn-based surface alloys*. Surf. Sci., 482-485(Part 2):1303–1307, 2001.
- [58] TAKAHASHI, MIWAKO, ANANDA KUMAR DAS, TIMBANGEN SEMBIRING, HIROSHI IWASAKI und KEN-ICHI OHSHIMA: *Secondary ordering in Pt-rich Pt-Mn binary alloys and CuMnPt<sub>6</sub> ternary alloy*. Physica B: Condensed Matter, 385-386(Part 1):130–132, 2006.
- [59] FROMME, B., U. BRUNOKOWSKI und E. KISKER: *d-d excitations and interband transitions in MnO: A spin-polarized electron-energy-loss study*. Phys. Rev. B, 58(15):9783–9792, 1998.
- [60] OLIVER, D. W.: *Elastic moduli of MnO*. J. Appl. Phys., 40(2):893–894, 1969.
- [61] TASKER, P. W.: *Stability of ionic-crystal surfaces*. J. Phys. Part. C Solid, 12(22):4977–4984, 1979.
- [62] AGARWAL, S. K.: *Lattice-dynamics of transition-metal oxides MnO and NiO*. Solid State Commun., 29(3):197–200, 1979.
- [63] PEPY, G.: *Spin-waves in MnO from 4 degrees K to temperatures close to TN*. J. Phys. Chem. Solids, 35(3):433–444, 1974.
- [64] MOROSIN, B.: *Exchange striction effects in MnO and MnS*. Phys. Rev. B, 1(1):236–243, 1970.
- [65] ROTH, W. L.: *Magnetic structures of MnO, FeO, CoO, and NiO*. Physical Review, 110(6):1333–1341, 1958.
- [66] KANTOR, A. P., L. S. DUBROVINSKY, N. A. DUBROVINSKAIA, I. Y. KANTOR und I. N. GONCHARENKO: *Phase transitions in MnO and FeO at low temperatures: A neutron powder diffraction study*. J. Alloys Compd., 402(1-2):42–45, 2005.
- [67] MOCHIZUKI, S.: *Phonon polaritons in thin-films and microcrystals of MnO*. J.Phys.-Condens. Mat., 1(51):10351–10359, 1989.
- [68] MASSIDDA, S., M. POSTERNAK, A. BALDERESCHI und R. RESTA: *Noncubic behavior of antiferromagnetic transition-metal monoxides with the rocksalt structure*. Phys. Rev. Lett., 82(2):430–433, 1999.
- [69] CHUNG, E. M. L., D. M. PAUL, G. BALAKRISHNAN, M. R. LEES, A. IVANOV und M. YETHIRAJ: *Role of electronic correlations on the phonon modes of MnO and NiO*. Phys. Rev. B, 68(14):140406, 2003.
- [70] RUDOLF, T., CH. KANT, F. MAYR und A. LOIDL: *Magnetic-order induced phonon splitting in MnO from far-infrared spectroscopy*. Phys. Rev. B, 77(2):024421, 2008.

- [71] KOHGI, M., Y. ENDOH und Y. ISHIKAWA: *inelastic neutron-scattering study of spin-waves in MnO*. Solid State Commun., 11(2):391–394, 1972.
- [72] JAROSCH, D.: *Crystal-structure refinement and reflectance measurements of hausmannite, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>*. Mineral. Petrol., 37(1):15–23, 1987.
- [73] JENSEN, G. B. und O. V. NIELSEN: *Magnetic-structure of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (hausmannite) between 47 K and Neel point, 41 K*. J. Phys. Part. C Solid, 7(2):409–424, 1974.
- [74] HOOK, H. J. VAN und M. L. KEITH: *The system Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>*. Am. Mineral., 43(1-2):69–83, 1958.
- [75] GORBENKO, O. YU., I. E. GRABOY, V. A. AMELICHEV, A. A. BOSAK, A. R. KAUL, B. GUTTLER, V. L. SVETCHNIKOV und H. W. ZANDBERGEN: *The structure and properties of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> thin films grown by MOCVD*. Solid State Commun., 124(1-2):15–20, 2002.
- [76] BAYER, VERONIKA, RAIMUND PODLOUCKY, CESARE FRANCHINI, FRANCESCO ALLEGRETTI, BO XU, GEORG PARTEDER, MICHAEL G. RAMSEY, SVETLOZAR SURNEV und FALKO P. NETZER: *Formation of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(001) on MnO(001): Surface and interface structural stability*. Phys. Rev. B, 76(16):165428, 2007.
- [77] LUTZ, H. D., B. MÜLLER und H. J. STEINER: *Lattice vibration-spectra .59. single-crystal infrared and raman studies of spinel type oxides*. J. Solid State Chem., 90(1):54–60, 1991.
- [78] JAKOB, P.: *Adsorption und thermische Evolution von aromatischen Molekülen auf Ru(001): Benzol, Benzol + O, CO, H und Pyridin*. Doktorarbeit, Technische Universität München, 1989.
- [79] MORITZ, THOMAS: *Schwingungsspektroskopie an Adsorbatschichten auf der Ru(001)-Oberfläche*. Doktorarbeit, Technische Universität München, 2003.
- [80] NAYDENOV, BORISLAV: *Vibrational spectroscopy studies of clean and adsorbate-covered Si(100) surfaces: Surface phonon dispersions and adsorbate induced vibrations*. Doktorarbeit, Technische Universität München, 2002.
- [81] HOHAGE, M., T. MICHELY und G. COMSA: *Pt(111) network reconstruction structure, growth and decay*. Surf. Sci., 337(3):249–267, 1995.
- [82] HENZLER, M. und W. GÖPEL: *Oberflächenphysik des Festkörpers*. B. G. Teubner, 1991.
- [83] FEULNER, P. und D. MENZEL: *Simple ways to improve flash desorption measurements from single-crystal surfaces*. J. Vac. Sci. Technol., 17(2):662–663, 1980.
- [84] STEININGER, H., S. LEHWALD und H. IBACH: *On the adsorption of CO on Pt(111)*. Surf. Sci., 123(2-3):264–282, 1982.

- [85] TÜSHAUS, M., W. BERNDT, H. CONRAD, A. M. BRADSHAW und B. PERSSON: *Understanding the structure of high coverage CO adlayers*. Appl. Phys. A-Mater., 51(2):91–98, August 1990.
- [86] KOSTOV, K. L., P. JAKOB und D. MENZEL: *A new high density CO/oxygen coadsorbate layer on Pt(111) and its role in CO oxidation*. Surf. Sci., 377(1-3):802–807, 1997.
- [87] KITAMURA, F., M. TAKAHASHI und M. ITO: *Carbon-monoxide adsorption on platinum(111) single-crystal electrode surface studied by infrared reflection absorption-spectroscopy*. Surf. Sci., 223(3):493–508, 1989.
- [88] VILLEGAS, I. und M. J. WEAVER: *Carbon-monoxide adlayer structures on platinum(111) electrodes: a synergy between in-situ scanning-tunneling-microscopy and infrared-spectroscopy*. J. Chem. Phys., 101(2):1648–1660, Juli 1994.
- [89] YANG, H., J. F. SANZ, Y. WANG und J. L. WHITTEN: *Adsorption energetics of NO and CO on Pt(111)*. J. Cluster Sci., 10(4):581–590, 1999.
- [90] STROPPA, A., K. TERMENTZIDIS, J. PAIER, G. KRESSE und J. HAFNER: *CO adsorption on metal surfaces: A hybrid functional study with plane-wave basis set*. Phys. Rev. B, 76(19):195440, 2007.
- [91] BIBERIAN, J. P. und M. A. VAN HOVE: *A new model for CO ordering at high coverages on low index metal-surfaces: a correlation between LEED, HREELS and IRS .2. CO adsorbed on fcc(111) and hcp(0001) surfaces*. Surf. Sci., 138(2-3):361–389, 1984.
- [92] LAHEE, A. M., J. P. TOENNIES und C. WOLL: *Low-energy adsorbate vibrational-modes observed with inelastic helium atom scattering CO on Pt(111)*. Surf. Sci., 177(2):371–388, 1986.
- [93] LEHWALD, S., H. IBACH und H. STEININGER: *Overtone and multiphonon processes in vibration-spectra of adsorbed molecules*. Surf. Sci., 117(1-3):342–351, 1982.
- [94] STEININGER, H., S. LEHWALD und H. IBACH: *Adsorption of oxygen on Pt(111)*. Surf. Sci., 123(1):1–17, 1982.
- [95] GLAND, J. L.: *Molecular and atomic adsorption of oxygen on the Pt(111) and Pt(S)-12(111)x(111) Surfaces*. Surf. Sci., 93(2-3):487–514, 1980.
- [96] BRIX, P. und G. HERZBERG: *The dissociation energy of oxygen*. J. Chem. Phys., 21(12):2240–2240, 1953.
- [97] HUGENSCHMIDT, M. B., L. K. VERHEIJ, M. K. FREITAG, B. POELSEMA und G. COMSA: *Local adlayer order and sticking probability D<sub>2</sub> adsorption on P(2x2)O/Pt(111)*. Surf. Sci., 259(3):L763–L768, 1991.
- [98] KERN, K., R. DAVID, R. L. PALMER, G. COMSA, J. HE und T. S. RAHMAN: *Adsorbate-induced rayleigh-phonon gap of P(2x2)O/PT(111)*. Phys. Rev. Lett., 56(19):2064–2067, 1986.



- [99] KERN, K., R. DAVID, R. L. PALMER, G. COMSA und T. S. RAHMAN: *Surface phonon-dispersion of clean and oxygen covered Pt(111)*. Surf. Sci., 178(1-3):537–544, 1986.
- [100] NEUHAUS, D.: *Strong anisotropy in the rayleigh phonon-dispersion relation on Pt(111) induced by a (2x2) oxygen overlayer*. Phys. Rev. B, 41(6):3397–3400, 1990.
- [101] WANG, Y., A. LAFOSSE und K. JACOBI: *Adsorption and reaction of CO<sub>2</sub> on the RuO<sub>2</sub>(110) surface*. J. Phys. Chem. B, 106(21):5476–5482, 2002.
- [102] MIEHER, W. D. und W. HO: *Bimolecular surface photochemistry mechanisms of CO oxidation on Pt(111) at 85-K*. J. Chem. Phys., 99(11):9279–9295, 1993.
- [103] MIEHER, W. D. und W. HO: *Photochemistry of oriented molecules coadsorbed on solid-surfaces the formation of CO<sub>2</sub>+O from photodissociation of O<sub>2</sub> coadsorbed with CO on Pt(111)*. J. Chem. Phys., 91(4):2755–2756, 1989.
- [104] ALLERS, K. H., H. PFNÜR, P. FEULNER und D. MENZEL: *Fast reaction-products from the oxidation of CO on Pt(111) angular and velocity distributions of the CO<sub>2</sub> product molecules*. J. Chem. Phys., 100(5):3985–3998, 1994.
- [105] MATSUSHIMA, T.: *The mechanism of the CO<sub>2</sub> formation on Pt(111) and polycrystalline surfaces at low-temperatures*. Surf. Sci., 127(3):403–423, 1983.
- [106] FRANCHINI, C., V. BAYER, R. PODLOUCKY, G. PARTEDER, S. SURNEY und F. P. NETZER: *Density functional study of the polar MnO(111) surface*. Phys. Rev. B, 73(15):155402, 2006.
- [107] RIZZI, G. A., R. ZANONI, S. DI SIRO, L. PERRIELLO und G. GRANOZZI: *Epitaxial growth of MnO nanoparticles on Pt(111) by reactive deposition of Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>*. Surf. Sci., 462(1-3):187–194, 2000.
- [108] LANGELL, M. A. und M. H. NASSIR: *Stabilization of NiO(111) thin-films by surface hydroxyls*. J. Phys. Chem., 99(12):4162–4169, 1995.
- [109] WANG, X. G., A. CHAKA und M. SCHEFFLER: *Effect of the environment on  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) surface structures*. Phys. Rev. Lett., 84(16):3650–3653, 2000.
- [110] TOOFAN, J. und P. R. WATSON: *The termination of the  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) surface: a LEED crystallography determination*. Surf. Sci., 401(2):162–172, 1998.
- [111] AHDJOU DJ, J., C. MARTINSKY, C. MINOT, M. A. VAN HOVE und G. A. SOMORJAI: *Theoretical study of the termination of the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (111) surface*. Surf. Sci., 443(1-2):133–153, 1999.
- [112] HAGENDORF, CH., S. SACHERT, B. BOCHMANN, K. KOSTOV und W. WIDDRA: *Growth, atomic structure, and vibrational properties of MnO ultrathin films on Pt(111)*. Phys. Rev. B, 77(7):075406, 2008.

- [113] POLZIN, SEBASTIAN: *Elektronen-Energie-Verlust-Spektroskopie an 3d-Übergangsmetalloxiden*. Diplomarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Dezember 2007.
- [114] FROMME, B., M. MÜLLER, C. BETHKE, U. BRUNOKOWSKI und E. KISKER: *Resonant electron-exchange excitations in transition-metal oxides*. Phys. Rev. B, 57(19):12069–12076, 1998.
- [115] MEINEL, K.: *privat communication*.
- [116] NASSIR, M. H. und M. A. LANGELL: *CoO(100) Fuchs-Kliewer phonon-spectrum by high-resolution electron-energy-loss spectrometry*. Solid State Commun., 92(10):791–795, 1994.
- [117] COX, P. A. und A. A. WILLIAMS: *HREELS studies of simple ionic solids*. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 39(1-4):45–58, 1986.
- [118] SCHOISWOHL, J., S. AGNOLI, B. XU, S. SURNEV, M. SAMBI, M. G. RAMSEY, G. GRANOZZI und F. P. NETZER: *Growth and thermal behaviour of NiO nanolayers on Pd(100)*. Surf. Sci., 599(1-3):1–13, 2005.
- [119] TYULIEV, G.T. und K. L. KOSTOV: *XPS/HREELS study of NiO films grown on Ni(111)*. Phys. Rev. B, 60(4):2900–2907, 1999.
- [120] BECHSTEDT, F: *Principles of Surface Physics*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2003.
- [121] PLENDL, J. N., L. C. MANSUR, S. S. MITRA und I. F. CHANG: *Reststrahlen spectrum of MnO*. Solid State Commun., 7(1):109–111, 1969.
- [122] KINNEY, T. B. und M. OKEEFFE: *Dielectric and reststrahlen parameters of MnO*. Solid State Commun., 7(14):977–978, 1969.
- [123] HAYWOOD, B. C. und M. F. COLLINS: *Optical phonons in MnO*. J. Phys. Part. C Solid, 4(11):1299–1305, 1971.
- [124] SHARMA, T. P.: *2 phonon density of states of MnO*. Solid State Commun., 20(12):1137–1139, 1976.
- [125] LUCAS, A. A., J. P. VIGNERON, P. LAMBIN, P. A. THIRY, M. LIEHR, J. J. PIREAUX und R. CAUDANO: *Electron-energy loss spectroscopy of surface and interface phonons of insulators, semiconductors, and superlattices*. Int. J. Quantum Chem., Quantum Chemistry Symposium 19:687–705, 1986.
- [126] THIRY, P. A., J. GHIJSEN, R. SPORKEN, J. J. PIREAUX, R. L. JOHNSON und R. CAUDANO: *Incipient oxidation of magnesium: A high-resolution electron-energy-loss and photoemission study*. Phys. Rev. B, 39:3620–3631, 1989.

- [127] GAO, W., Y. FUJIKAWA, K. SAIKI und A. KOMA: *Surface phonons of LiBr/Si(100) epitaxial layers by high-resolution electron-energy-loss spectroscopy*. Solid State Commun., 87(11):1013–1015, September 1993.
- [128] WEAVER, J. H.: *Optical-properties of Rh, Pd, Ir, and Pt*. Phys. Rev. B, 11(4):1416–1425, 1975.
- [129] SEIGNAC, A. und S. ROBIN: *Optical properties of thin-films of Pt in far ultraviolet*. Solid State Commun., 11(1):217–219, 1972.
- [130] SAVIO, L., E. CELASCO, L. VATTUONE, M. ROCCA und P. SENET: *MgO/Ag(100): Confined vibrational modes in the limit of ultrathin films*. Phys. Rev. B, 67(7):075420, 2003.
- [131] SENET, P., P. LAMBIN und A. A. LUCAS: *Standing-wave optical phonons confined in ultrathin overlayers of ionic materials*. Phys. Rev. Lett., 74(4):570–573, 1995.
- [132] WALLIS, R. F.: *Surface phonons: theoretical developments*. Surf. Sci., 300(1-3):612–627, 1994.
- [133] OSHIMA, C.: *New type of surface atomic vibrational modes of the (100) surface of the NaCl-type lattice*. Phys. Rev. B, 34:2949–2951, 1986.
- [134] LUCAS, A. A.: *Phonon modes of an ionic crystal slab*. J. Chem. Phys., 48(7):3156–3168, 1968.
- [135] WALLIS, R. F.: *Theory of surface modes of vibration in 2-dimensional and 3-dimensional crystal lattices*. Physical Review, 116(2):302–308, 1959.
- [136] WALLIS, R. F.: *Effect of free ends on the vibration frequencies of one-dimensional lattices*. Physical Review, 105(2):540–545, 1957.
- [137] VURENS, G. H., M. SALMERON und G. A. SOMORJAI: *Structure, composition and chemisorption studies of thin ordered iron-oxide films on platinum(111)*. Surf. Sci., 201(1-2):129–144, 1988.
- [138] VURENS, G. H., V. MAURICE, M. SALMERON und G. A. SOMORJAI: *Growth, structure and chemical-properties of FeO overlayers on Pt(100) and Pt(111)*. Surf. Sci., 268(1-3):170–178, 1992.
- [139] RITTER, M., W. RANKE und W. WEISS: *Growth and structure of ultrathin FeO films on Pt(111) studied by STM and LEED*. Phys. Rev. B, 57(12):7240–7251, März 1998.
- [140] STUVE, E. M., R. J. MADIX und B. A. SEXTON: *An EELS study of CO<sub>2</sub> and CO<sub>3</sub> adsorbed on oxygen covered Ag(110)*. Chem. Phys. Lett., 89(1):48–53, 1982.
- [141] BARTOS, B., H. J. FREUND, H. KUHLENBECK, M. NEUMANN, H. LINDNER und K. MÜLLER: *Adsorption and reaction of CO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>/O coadsorption on Ni(110) - angle resolved photoemission (ARUPS) and electron-energy loss (HREELS) studies*. Surf. Sci., 179(1):59–89, 1987.

- [142] WOHLRAB, S., D. EHRLICH, J. WAMBACH, H. KUHLENBECK und H. J. FREUND: *Promoter action of alkali in the activation of CO<sub>2</sub> on Pd(111) a HREELS case-study*. Surf. Sci., 220(2-3):243–252, 1989.
- [143] BOCHMANN, B: *privat communication*.
- [144] MARSH, E. M., S. C. PETITTO, G. S. HARBISON, K. W. WULSER und M. A. LANGGELL: *Deconvolution of the Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(110) Fuchs-Kliewer phonon spectrum*. J. Vac. Sci. Technol., A, 23(4):1061–1066, 2005.

# Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation

## **Bestimmung der vibratorischen, thermischen und strukturellen Eigenschaften von Manganoxiden auf Pt(111) mittels HREELS, TPD und LEED**

selbständig verfasst und nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Die Stellen meiner Arbeit, die dem Wortlaut oder dem Sinn nach anderen Werken entnommen sind, habe ich unter Angabe der Quelle als Entlehnung kenntlich gemacht. Diese Arbeit wurde weder in gleicher oder ähnlicher Form im Rahmen eines anderen Prüfungsverfahrens vorgelegt, noch veröffentlicht.

Halle (Saale), den 10. Juli 2008

Steffen Sachert



## Danksagung

Hiermit möchte ich allen danken, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben. Sei es, indem sie mir mit ihrem Rat zur Seite gestanden haben oder aber mir den Rücken freigehalten haben, mich intensiv der Thematik zuwenden zu können.

Herrn Professor Widdra danke ich für die Möglichkeit, diese interessante Thematik bearbeiten zu dürfen. Ich bedanke mich auch dafür, die Diskussion zur Thematik befördert und die Freiräume bei der Ausarbeitung gewährt zu haben.

Herrn Professor Kostov danke ich für die anregenden Hinweise zur effektiven Nutzung der Anlage.

Herrn Dr. Klaus Meinel danke ich für die konstruktiven Hinweise bei der Abfassung der Arbeit.

Herrn Dr. Schindler danke ich für alle Gelegenheiten, die er mir zur ausführlichen Diskussion der Ergebnisse und Erkenntnisse eingeräumt hat.

Mein Dank gilt auch der gesamten Fachgruppe Oberflächen- und Grenzflächenphysik für deren freundliche Aufnahme, für die gewährte Unterstützung und die kreative Atmosphäre. In ihr habe ich mich immer sehr wohl gefühlt.

Weiterhin möchte ich meiner Familie und meiner Freundin danken. Sie haben mich unterstützt und ihr Vertrauen in mich gesetzt. Bei meiner Freundin möchte ich mich dafür entschuldigen, wenn sie unter der Beanspruchung, die die Arbeit an mich gestellt hat, leiden musste.

Man möge mir verzeihen, wenn ich nicht allen, denen Dank gebührt, namentlich aufzählen kann!