

**Mechanismus der chemischen Wellenmuster in der katalytischen  
Wasserbildung auf einer bimetallic Rh(111)/Ni-Oberfläche**

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover  
zur Erlangung des Grades Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Chem. Tim Smolinsky  
geboren am 17.05.1983 in Langenhagen

2018

Referent: Prof. Dr. Ronald Imbihl

Korreferent: Prof. Dr. Herbert Pfnür

Datum der Prüfung: 18.05.2018

Für **Konrad Schulz** (1926 - 2013)

und **Ursula Schulz** (1927 - 2017)

## Abstract

The chemical wave patterns in the system Rh(111)/Ni/O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> were studied *in situ* in the 10<sup>-7</sup> to 10<sup>-5</sup> mbar pressure range with photoelectron emission spectroscopy (PEEM), low energy electron diffraction (LEED), auger electron spectroscopy (AES) and x-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The surface composition was studied *in situ* and between experiments with low energy electron diffraction (LEED) and auger electron spectroscopy (AES). A bifurcation diagram could be constructed for the 10<sup>-5</sup> mbar range at 775 K. After a critical coverage of nickel of  $\Theta_{\text{Ni}} = 0.13$  ML the pattern formation, *i.e.* target patterns and spiral waves, could be observed up to a coverage of 1.4 ML. A linear dependence of the frequency with the coverage of nickel could be shown.

With *in situ* LEED measurements the periodic formation of a (nx1)-structure with n = 8, 10 could be observed. By *in situ* XPS studies it could be shown that the chemical pattern formations are due to the formation and reduction of nickel oxide. Through titration experiments it could be demonstrated that the reactivity of oxygen against hydrogen drops with a rising coverage of nickel by more than an order of magnitude.

Under pattern forming conditions macroscopic nickel oxide particles could be observed in the 10<sup>-6</sup> to 10<sup>-5</sup> mbar range. These particles could be characterized using XPS.

A simple phase relation could be established with *in situ* XPS showing that with more oxygen on the surface there is less nickel. This is contrary to chemical intuition but it can be explained with the formation of three-dimensional nickel oxide particles.

Lovis et al. showed that the system Rh(111)/Ni/O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> exhibits chemical pattern formations and rate oscillations in the 10<sup>-6</sup> – 10<sup>-4</sup> mbar range<sup>1</sup>. The proposed mechanism for excitability in the system by Lovis et al.<sup>1</sup> is investigated and modified with respect to the coverage of nickel. In a modified oxide model three dimensional nickel oxide particles form after reaching a critical nickel and oxygen coverage. With decreasing adsorption of oxygen the nickel oxide reduction is initiated. The periodic formation and reduction of nickel oxide is connected to a segregation of nickel to the surface of the catalyst from the subsurface region.

**Keywords:** rhodium, nickel, nickel oxide, PEEM, LEED, AES, XPS, self organization, reactive phase separation, excitability, chemical wave patterns

## Kurzzusammenfassung

Die Musterbildung im System Rh(111)/Ni/O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> wurde im Druckbereich zwischen 10<sup>-7</sup> - 10<sup>-5</sup> mbar mittels Photoelektronen-Emissions-Mikroskopie (PEEM), der Beugung von niederenergetischen Elektronen (LEED), Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) und Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) *in situ* untersucht. Die Zusammensetzung und Struktur der Oberfläche wurde mittels der LEED und AES *in situ* und zwischen den Reaktionsschritten überwacht. Es konnte ein Bifurkationsdiagramm für den 10<sup>-5</sup> mbar-Bereich bei 775 K erarbeitet werden. Dabei wurde eine lineare Frequenzabhängigkeit der Musterbildung von der Nickelbedeckung festgestellt. Für die Anregbarkeit, d. h. für die Bildung von Zielscheibenmustern und Spiralwellen, existiert ein kritischer Nickelbedeckungsgrad  $\Theta_{Ni} = 0,13$  ML. Die Musterbildung konnte bis zu Nickelbedeckungen von 1,4 ML beobachtet werden.

Mittels *in situ* LEED-Messungen konnte gezeigt werden, dass sich während der Musterbildung periodisch eine (nx1)-Struktur mit n = 8, 10 bildet. Durch *in situ* XPS-Messungen wurde nachgewiesen, dass die chemischen Wellen mit der Bildung und dem Zerfall von Nickeloxid verbunden sind. In Titrationsmessungen konnte gezeigt werden, wie die Reaktivität von Sauerstoff gegenüber Wasserstoff mit steigendem Nickelgehalt um mehr als eine Größenordnung abnimmt.

Es konnten während der Messungen makroskopische Nickeloxidpartikel im PEEM im Druckbereich zwischen 10<sup>-6</sup> und 10<sup>-5</sup> mbar beobachtet werden. Diese konnten mittels XPS charakterisiert und ihre Reaktivität festgestellt werden. Durch die *in situ* XPS-Messungen konnte die Phasenbeziehung der beteiligten Oberflächenspezies festgestellt werden. So wird die Nickelintensität, entgegen der chemischen Intuition, mit wachsendem Sauerstoffsignal kleiner. Dies wurde auf die Bildung von dreidimensionalen Nickeloxidpartikeln zurückgeführt.

Lovis et al.<sup>1</sup> konnten zeigen, dass das System Rh(111)/Ni/O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> im 10<sup>-6</sup> – 10<sup>-4</sup> mbar-Bereich chemische Wellenmuster und Ratenoszillationen zeigt. Diese wurden in Bezug auf den Nickelgehalt überprüft und der von Lovis et al. veröffentlichte Mechanismus<sup>1</sup> mit Hilfe der Ergebnisse modifiziert. Es wurde ein modifiziertes Oxid-Modell formuliert, in dem oberhalb einer kritischen Sauerstoff- und Nickelbedeckung die Bildung von dreidimensionalem Nickeloxid stattfindet. Durch die Abnahme der Sauerstoffadsorption wird die Reduktion des Nickeloxids eingeleitet. Die periodische Bildung und Reduktion des Nickeloxids ist mit der reversiblen Segregation von Nickel aus oberflächennahen Schichten an die Oberfläche des Katalysators verbunden.

**Schlüsselwörter:** Rhodium, Nickel, Nickeloxid, PEEM, LEED, AES, XPS, Selbstorganisation, reaktive Phasentrennung, Anregbarkeit, chemische Wellenmuster

## Inhaltsverzeichnis

1 Abkürzungsverzeichnis .....	8
2 Einleitung .....	10
3 Theorieteil .....	13
3.1 Musterbildung an Oberflächen .....	13
3.1.1 Chemische Wellen und Oszillationen an Oberflächen .....	13
3.1.2 Grundbegriffe .....	13
3.2 Die Wasserbildungsreaktion an Rh(111)/Ni .....	15
3.2.1 Bimetallische Katalysatoren .....	15
3.2.2 Die Wasserbildungsreaktion an Rh(111) .....	17
3.2.3 Die Wasserbildungsreaktion an Ni(111) .....	18
3.2.4 Das System Rh(111)/Ni/H <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> .....	19
4 Experimenteller Teil .....	22
4.1 Die Ultrahochvakuumkammer in Hannover .....	22
4.2 Die Ultrahochvakuumkammer in Triest .....	23
4.3 Die Messtechniken .....	24
4.3.1 Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) .....	24
4.3.2 Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) .....	25
4.3.3 Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) .....	26
4.3.4 Photoelektronen-Emissions-Mikroskopie (PEEM) .....	27
5 Ergebnisse und Diskussion .....	29
5.1 Nickelmonolagenkalibration .....	29
5.2 Nickelsegregationsverhalten .....	29
5.3 Charakterisierung der Oberfläche mittels XPS .....	32
5.4 Auswertung: XPS .....	34
5.4.1 Berechnung der Nickeloxiddicke .....	34
5.4.2 Berechnung der Nickelbedeckungen .....	35
5.4.3 Berechnung des Sauerstoffbedeckungsgrades .....	36
5.5 Titrationsexperimente .....	37
5.6 Musterbildung im 10 <sup>-5</sup> mbar-Bereich .....	43
5.6.1 Bifurkationsdiagramm .....	43
5.6.2 Verschiedene Arten der Musterbildung .....	45

5.6.3	Abhängigkeit der Frequenz von der Temperatur .....	46
5.6.4	Abhängigkeit der Frequenz von der Nickelbedeckung.....	46
5.6.5	Zuordnung der PEEM-Helligkeitslevel .....	49
5.6.6	Frequenzabhängigkeit vom Wasserstoffpartialdruck .....	54
5.7	Chemische Wellen im $10^{-6}$ mbar-Bereich.....	54
5.7.1	<i>In situ</i> PEEM-, AES- und LEED-Messungen .....	54
5.7.2	<i>In situ</i> XPS-Messungen .....	58
5.7.3	Einfluss des Nickelbedeckungsgrades auf die Musterbildung ..	66
5.8	Nickeloxidpartikel .....	68
5.8.1	Makroskopische Nickeloxidpartikel im PEEM .....	68
5.8.2	Mikroskopische Nickeloxidpartikel im SPEM .....	71
5.9	Vorgeschlagener Anregungsmechanismus .....	74
6	Zusammenfassung und Ausblick .....	78
7	Literaturverzeichnis.....	80

## 1 Abkürzungsverzeichnis

$a$	Atomdurchmesser
$a^0$	Gitterparameter
AES	Auger-Elektronen-Spektroskopie
b.E.	beliebige Einheit
$BE$	Bindungsenergie
$c_{A/B}$	relativer Anteil des Stoffes A in der Mischung AB
CMA	Zylindrischer Spiegelanalysator (engl. cylindrical mirror analyzer)
CSTR	Kontinuierlicher Rührkesselreaktor (engl. continuously stirred tank reactor)
$d$	Dicke
$E$	Energie
ESCA	Elektronen-Spektroskopie zur chemischen Analyse
eV	Elektronenvolt
$f$	Frequenz
FOV	Gesichtsfeld (engl. field of view)
H <sub>2</sub>	Wasserstoff
HA	Halbkugel-Analysator
$I$	Intensität
$KE$	Kinetische Energie
L	Langmuir (= 10 <sup>-6</sup> torr · s)
LEED	Beugung niederenergetischer Elektronen (engl. low energy electron diffraction)
$M$	Molare Masse
Me	betrachtetes Metall
ML	Monolagen
Ni	Nickel
O <sub>2</sub>	Sauerstoff
OSA	engl. order sorting aperture
$p$	Druck bzw. Partialdruck



PEEM	Photoelektronen-Emissions-Mikroskopie
QMS	Quadrupol-Massenspektrometrie
$r$	Atomradius
Rh	Rhodium
$s_{\text{reak}}(\text{H}_2)$	reaktiver Wasserstoffhaftkoeffizient
SPEM	Raster-Photoelektronen-Mikroskop (engl. scanning photoelectron microscopy)
STM	Raster-Tunnel-Mikroskopie (engl. scanning tunneling microscopy)
$T$	Temperatur
$t$	Zeit
TMP	Turbomolekularpumpe
UHV	Ultra-Hoch-Vakuum
$V$	Volumen
$v$	Ausbreitungsgeschwindigkeit
XPS	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (engl. x-ray photoelectron spectroscopy)
ZP	Zonenplatte
$\beta$	Asymmetrieparameter
$\chi$	winkelabhängiger Ionisationsquerschnitt
$\Phi$	Austrittsarbeit
$\gamma$	Winkel zwischen dem Elektronenstrahl und der Oberflächennormalen
$\lambda$	mittlere freie Weglänge
$\Theta$	Bedeckungsgrad
$\theta$	Winkel zwischen der Oberflächennormalen und den emittierten Elektronen
$\sigma$	energieabhängiger Ionisationsquerschnitt

## 2 Einleitung

Die heterogene Katalyse ist in der Industrie ein entscheidender Bestandteil zur Prozessoptimierung. Durch die Wahl eines geeigneten Katalysators ist es möglich, Reaktionen effizienter oder selektiver ablaufen zu lassen. Zudem lassen sich die Produkte nach erfolgter Reaktion sehr leicht vom Katalysator trennen. Die Ammoniaksynthese aus den Elementen nach dem Haber-Bosch-Verfahren, die Schwefelsäureproduktion über Vanadiumoxid sowie zahlreiche Hydrierreaktionen und Partialoxidationen von organischen Molekülen sind nur einige Beispiele für industriell bedeutende heterogen katalysierte Reaktionen. So finden auch die in dieser Arbeit betrachteten Metalle Rhodium und Nickel Anwendung in der heterogenen Katalyse. Eine Platin/Rhodium-Legierung wird bei der Ammoniakoxidation im Ostwaldverfahren zur Salpetersäureherstellung verwandt, während fein verteiltes Nickel als Hydrierungskatalysator dienen kann. Um Reaktionen auf ihre Effizienz bzw. Selektivität zu optimieren, ist es notwendig, die ablaufenden Schritte bis in jede Einzelheit zu verstehen. Dabei sind die „Drucklücke“ und die „Materiallücke“ ein Problem. Darunter wird die Diskrepanz zwischen den üblicherweise im Ultrahochvakuum (UHV,  $p < 10^{-6}$  mbar) ablaufenden Modellstudien an Einkristallobersflächen und den industriellen Bedingungen der sogenannten „Realkatalyse“, die typischerweise bei Drücken von  $\approx 1 - 100$  bar und an komplizierten Substanzgemischen als Katalysator stattfindet, verstanden. Die meisten oberflächenanalytischen Messmethoden beruhen auf der Verwendung von freien Elektronen. Diese können jedoch aufgrund der mittleren freien Weglänge der Elektronen in der Gasphase erst bei Drücken unterhalb von  $10^{-3}$  mbar eingesetzt werden. Eine Möglichkeit zum Überbrücken dieser „Drucklücke“ ist die Anwendung von Techniken die nicht auf dem Einsatz von Elektronen beruhen. So setzt die Ellipsometrie Photonen ein und lässt sich somit auch bei höheren Drücken verwenden<sup>2,3</sup>.

Über Experimente auf Einkristallobersflächen lassen sich sehr gut kontrollierte Bedingungen, wie eine gut definierte Oberflächenstruktur und eine bekannte chemische Zusammensetzung, schaffen. Es ist nun keineswegs trivial, die bei niedrigen Drücken gewonnenen Erkenntnisse auf die Realkatalyse zu extrapolieren, denn ein System unter hohem Druck verhält sich unter Umständen anders, als es die Messungen bei niedrigem Druck vorhergesagt haben<sup>4</sup>.

In den letzten dreißig Jahren wurden Ratenoszillationen und chemische Musterbildung bei katalytischen Reaktionen gründlich auf den Edelmetallen Platin, Rhodium, Palladium und Iridium untersucht<sup>5-7</sup>. Diese Studien wurden üblicherweise auf Einkristallobersflächen unter Ultrahochvakuumbedingungen durchgeführt, so dass oberflächensensitive Analysemethoden eingesetzt werden können. Durch diese Untersuchungen konnte ein mechanistisches Verständnis der ablaufenden Reaktionen erlangt werden, auf dessen Grundlage mathematische Modelle formuliert wurden.

Unter Bedingungen fernab vom thermodynamischen Gleichgewicht kann eine raumzeitliche Selbstorganisation auftreten. Es lassen sich chemische Wellen und Ratenoszillationen be-

obachten. Für katalytische Nanopartikel konnte die Änderung der Oberfläche/Volumen-Zusammensetzung unter Reaktionsbedingungen über ein Kern-Schale-Modell erklärt werden<sup>8</sup>.

Die Phänomene der raumzeitlichen Selbstorganisation finden auch auf bimetallic Oberflächen statt. Da katalytische Reaktionen unter Bedingungen ablaufen, die weit vom thermodynamischen Gleichgewicht entfernt liegen, kann sich die Zusammensetzung der Oberfläche unter variierenden Reaktionsbedingungen dynamisch verändern. Dies hat einen Einfluss auf das Segregationsgleichgewicht. Liegen oxidierende Bedingungen vor, wird das Metall mit der größeren Metall-Sauerstoff-Bindungsstärke an die Oberfläche wandern, während sich unter reduzierenden Bedingungen das Metall mit der kleineren Metall-Sauerstoff-Bindungsstärke an der Oberfläche anreichern wird. Bei Atmosphärendruck konnten in der zuvor erwähnten Ammoniakoxidation auf einer Rhodium/Platin-Legierung sowie bei der Methanoxidation auf einer Nickel/Chrom-Legierung Ratenoszillationen beobachtet werden<sup>9,10</sup>.

In dieser Arbeit wird die Musterreaktion  $O_2 + H_2$  auf dem bimetallic Katalysator Rh(111)/Ni betrachtet. Lovis et al. konnten mittels Photoelektronen-Emissions-Mikroskopie (PEEM) chemische Wellenmuster wie Pulszüge, Spiralwellen oder rotierende Zielscheibenmuster beobachten<sup>1</sup>. Zusätzlich konnten mittels Quadrupol-Massenspektrometrie (QMS) zeitliche Oszillationen in der Wasserbildungsgeschwindigkeit aufgezeichnet werden<sup>1</sup>. Es wurden zudem dreidimensionale Nickeloxidpartikel beobachtet, die unter musterbildenden Bedingungen als inert galten. Sie wurden als eine Art Zuschauer-spezies betrachtet. Es wurde jedoch nicht ausgeschlossen, dass sie als dynamisches Nickelreservoir dienen konnten. Die Partikel wiesen eine makroskopische Größe von über  $1 \mu m$  auf<sup>1</sup>. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde ein chemisch plausibler Anregungsmechanismus postuliert. Der Kernpunkt dieses Mechanismus war die sauerstoffinduzierte Segregation von Nickel an die Oberfläche. Aufgrund der im Vergleich zu Rhodium stärkeren Bindung von Nickel zu Sauerstoff wandert dieses an die Oberfläche, sobald Sauerstoff adsorbiert. Nach der Abreaktion des Sauerstoffs diffundiert das Nickel wieder in die Oberflächenregion des Rhodiums zurück<sup>1</sup>.

Das Ziel dieser Arbeit ist die systematische Untersuchung der Oberflächen mit variablem Nickelgehalt, mit dem Ergebnis, ob der von Lovis et al. postulierte Anregungsmechanismus bestätigt werden kann oder modifiziert werden muss. Auf dem Weg zu dieser Fragestellung werden erst grundlegende Themen, wie die Monolagenkalibration des aufgedampften Nickels oder auch das Nickelsegregationsverhalten behandelt. In der Folge wird der zentralen Frage nachgegangen, inwieweit sich die Reaktivität von Sauerstoff gegenüber Wasserstoff mit variierendem Nickelgehalt auf der Oberfläche ändert. Dieses Ergebnis liefert die Grundlage für alle weiteren Interpretationen.

Es wird die Musterbildung im  $10^{-7} - 10^{-5}$  mbar-Druckbereich mittels PEEM, LEED und AES charakterisiert. Dadurch wird ein breit gefächertes Verständnis über das Verhalten der Reak-

tion erhalten. Das Kernstück dieser Arbeit sind die Raster-Photoelektronen-Mikroskop (SPEM)-Messungen, die am Synchrotron Elettra in Triest durchgeführt wurden. Mit Hilfe dieser *in situ* XPS-Messungen wurden über eine spektroskopische Identifizierung die am Prozess beteiligten Spezies festgestellt. Anhand der gesammelten Erkenntnisse wurde der Anregungsmechanismus von Lovis et al. erneut aufgegriffen und im Einklang mit den gefundenen Ergebnissen modifiziert. Zudem gilt es die Frage zu klären, ob die Nickeloxidpartikel, welche in der Arbeit von Lovis et al. noch als inert galten, tatsächlich nicht an der Musterbildung teilnehmen. In dieser Arbeit werden die Partikel per PEEM, LEED und XPS untersucht. Die Messungen fanden dabei zum großen Teil unter Reaktionsbedingungen statt. Teilergebnisse dieser Arbeit wurden bereits publiziert<sup>11</sup>, oder zur Veröffentlichung eingereicht<sup>12,13</sup>.

## 3 Theorieteil

### 3.1 Musterbildung an Oberflächen

#### 3.1.1 Chemische Wellen und Oszillationen an Oberflächen

Die Musterbildung auf Oberflächen fällt in das Gebiet der nicht-linearen Dynamik. Dieses beschreibt Systeme, die sich weit entfernt vom chemischen Gleichgewicht befinden. In dieser Arbeit wird dies gewährleistet, indem die Reaktanden ununterbrochen zugeführt werden. Da in der Ultrahochvakuumkammer zudem keine Konzentrationsgradienten auftreten, kann diese in Bezug auf die ablaufende Wasserbildungsreaktion als kontinuierlicher Rührkesselreaktor (CSTR) betrachtet werden. Die nicht-Linearität des Systems kann räumliche und zeitliche Selbstorganisationen zur Folge haben<sup>6,14</sup>. Diese wurden neben heterogenkatalysierten Reaktionen auch in der flüssigen Phase untersucht. Das bekannteste Beispiel ist die Belousov-Zhabotinskii-Reaktion<sup>15-17</sup>.

Im Unterschied zu homogenen Systemen wie der Belousov-Zhabotinskii-Reaktion kann es bei der Musterbildung auf Oberflächen zu zusätzlichen Phänomenen kommen. So ist eine anisotrope Diffusion auf der Oberfläche möglich und das System kann sich zudem über die Gasphase synchronisieren. Mittels dieser Gasphasenkopplung ist es z. B. möglich, makroskopisch Oszillationen in der Reaktionsgeschwindigkeit zu messen. Wenn sich das System nicht großflächig synchronisieren kann, heben sich die Beiträge der einzelnen Oszillatoren auf. Neben der Gasphasenkopplung kann sich das System über Wärmetransfer oder Diffusion synchronisieren<sup>6</sup>.

Bei Atmosphärendruck konnten Ratenoszillationen in der Kohlenstoffmonoxidoxidation auf verschiedenen Platin-, Palladium- und Iridiumoberflächen mittels des Oxidmodells erklärt werden. Dieses allgemein anerkannte Modell geht von einer periodischen Oxidation und Reduktion von Oxidpartikeln aus<sup>18</sup>. Obwohl dieses Modell experimentell gestützt ist, gibt es neuere Studien, die einige Zweifel an diesem Modell aufkommen lassen. So konnte gezeigt werden, dass das Oxid, welches sich bei der Kohlenstoffmonoxidoxidation auf Pt(110) bei etwa 1 bar bildet, reaktiver ist als das reine Metall, während in der ursprünglichen Formulierung des Oxidmodells das Oxid weniger reaktiv sein sollte<sup>19-21</sup>.

#### 3.1.2 Grundbegriffe

Die zugrunde liegenden mathematischen Formeln sind nicht-linearer Natur. So lässt sich das Reaktions-Diffusions-System über

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = f_i(c, \lambda) + D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \quad (1)$$

beschreiben. Dabei schreibt  $c_i$  die Konzentration eines Stoffes  $i$ ,  $t$  die Zeit und  $f_i$  eine kinetische Funktion, die von den Konzentrationen und einem Parameter  $\lambda$  abhängt.  $\lambda$  ist ein Parameter wie z. B. die Temperatur, oder ein Partialdruck. Die Konzentrationsänderung lässt

sich demnach aus einem Term für die Reaktionskinetik  $f_i$  und einem Diffusionsanteil beschreiben. Hier steht  $D_i$  für den Diffusionskoeffizienten und  $x$  für die Ortsabhängigkeit. Dieser Diffusionsanteil wird mittels des zweiten Fick'schen Gesetzes beschrieben<sup>14,6</sup>.

Die verschiedenen Arten der chemischen Wellenmuster lassen sich mit Hilfe des Aktivator-Inhibitor-Modells verstehen. Dabei handelt es sich um ein simples 2-Variablen-System, welches die Wechselwirkung eines Stoffes  $u$  - des Aktivators - und eines Stoffes  $w$  - des Inhibitors - beschreibt<sup>15,16</sup>. Der bekannteste Ansatz zur Beschreibung dieses Aktivator-Inhibitor-Modells ist das FitzHugh-Nagumo-Modell<sup>14</sup>, dass sich über

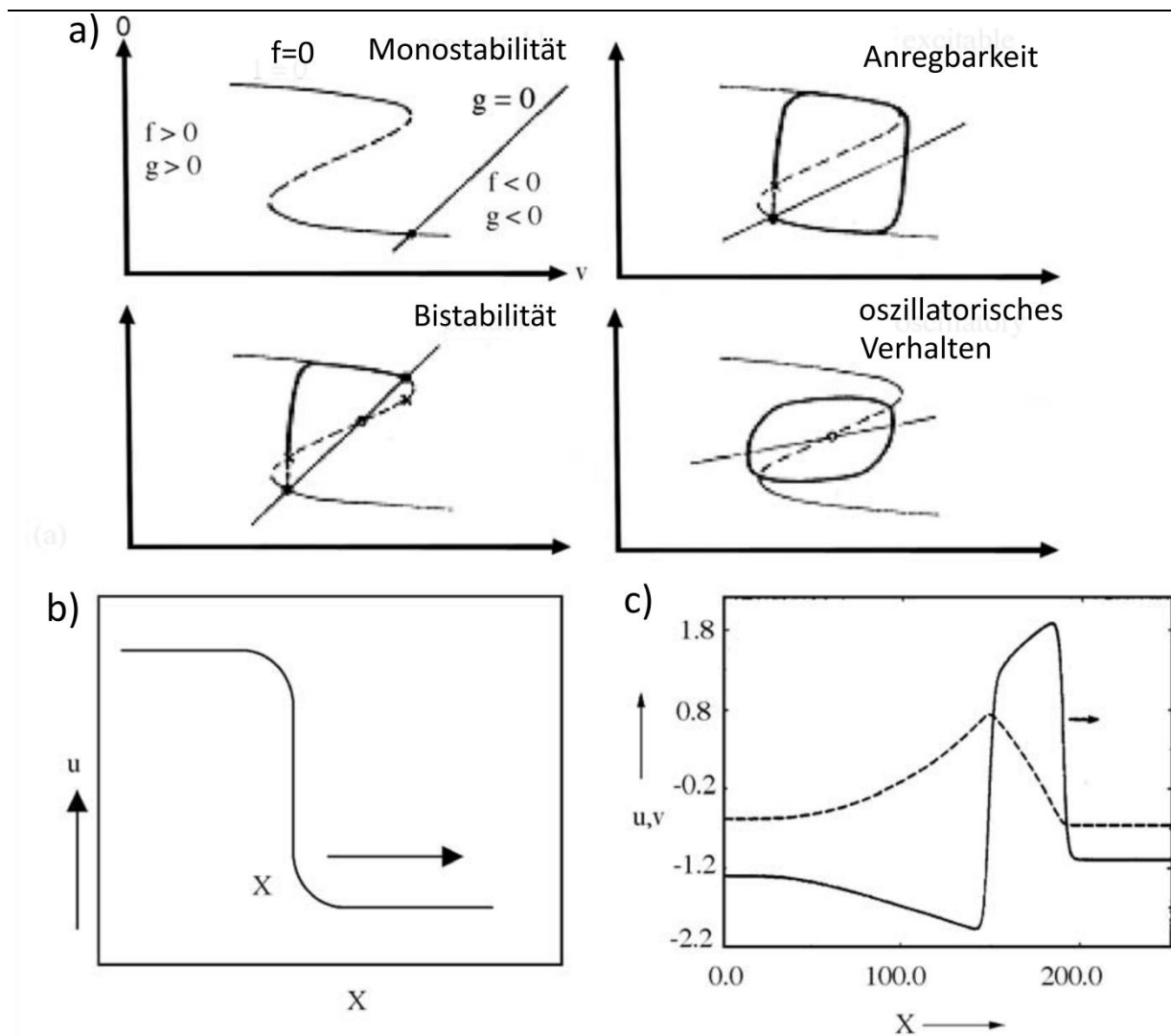
$$\frac{du}{dt} = \frac{1}{\varepsilon} \left( u - \frac{u^3}{3} - w \right) + D_u \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = f(u, w) + D_u \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \quad (2)$$

$$\frac{dw}{dt} = u + b - aw + D_w \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} = g(w, u) + D_w \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \quad (3)$$

beschreiben lässt. Dieses Modell ist jedoch stark vereinfacht. So ist die Diffusion auf Einkristalloberflächen im Allgemeinen nicht isotrop und die Wechselwirkungen zwischen den Adsorbatmolekülen, welche im Aktivator-Inhibitor-Modell nach FitzHugh-Nagumo unberücksichtigt bleiben, können zu starken Abweichungen von der Fick'schen Diffusion führen. Bei dem in dieser Arbeit verwandten Einkristall handelt es sich mit Rh(111) jedoch um eine isotrope Oberfläche<sup>14</sup>.

Je nach Schnittpunkt der Nullklinen ( $f(u, w) = 0$ ,  $g(w, u) = 0$ ) werden verschiedene stationäre Lösungen erhalten. Die Lösungen für Monostabilität, Bistabilität, anregbares Verhalten und oszillatorisches Verhalten sind in **Abb. 1a** zu sehen.

Im einfachsten Fall, der Monostabilität, ist bei bestimmten Bedingungen nur ein stationärer Zustand stabil. Bistabilität ist durch zwei stabile Zustände bei denselben Reaktionsparametern charakterisiert. Der Übergang eines Zustands in den anderen wird durch Reaktionsfronten initiiert. Bei anregbarem Verhalten wird durch eine ausreichend große Störung ein Puls ausgelöst, der über die Probe wandert. Danach kehrt das System wieder in den Ausgangszustand - den Ruhezustand - zurück. Im zweidimensionalen Raum ist der Ausgangspunkt ein Zielscheibenmuster. Wird das Zielscheibenmuster an einem Defekt aufgebrochen und festgehalten entsteht eine Spiralwelle. Oszillatorisches Verhalten unterscheidet sich von anregbarem durch eine einheitliche Eigenfrequenz im ganzen System. Bei Anregbarkeit können verschiedene Frequenzen der Musterbildung an verschiedenen Oszillatoren vorliegen. Die Lösung für eine Front ist in **Abb. 1b** gezeigt. Zu sehen ist das örtliche Konzentrationsprofil des Aktivators  $u$ . **Abb. 1c** zeigt die Lösung für einen Puls. Zu sehen sind die Konzentration des Aktivators  $u$  (durchgezogene Linie) und des Inhibitors  $w$  (gestrichelte Linie)<sup>14</sup>. Unter Reaktionsbedingungen kann es aufgrund von energetischen Wechselwirkungen zu stationären Mustern kommen. Dieses Phänomen wird als reaktive Phasentrennung bezeichnet. Es kann prinzipiell auf jedes bimetallische System angewandt werden, in dem eine Komponente mobil ist und starke Wechselwirkungen zu den Reaktanden aufweist<sup>14</sup>.



**Abb. 1 a)** Lösungen der FitzHugh-Nagumo-Gleichung nach dem Aktivator-Inhibitor-Modell. Je nach Schnittpunkt der Nullklinen ( $f=0, g=0$ ) wird zwischen einem monostabilen und einem bistabilen sowie zwischen Anregbarkeit und oszillatorischem Verhalten unterschieden. **b)** zeigt die eindimensionale Lösung des Aktivator-Inhibitor-Modells für eine Front und **c)** zeigt die Lösung für einen Puls. Dabei markiert die durchgezogene Linie die Konzentration des Aktivators  $u$  und die gestrichelte Linie die Konzentration des Inhibitors  $w$ <sup>nach 14</sup>.

Von einer Bifurkation wird gesprochen, wenn sich das Verhalten des Systems ändert, indem ein Kontrollparameter variiert wird. So kann z. B. auf Rh(111) ein Wechsel in der PEEM-Intensität beobachtet werden, indem der Partialdruck von Wasserstoff erhöht wird, während alle anderen Parameter konstant gehalten werden.<sup>14</sup>

### 3.2 Die Wasserbildungsreaktion an Rh(111)/Ni

#### 3.2.1 Bimetallische Katalysatoren

Ein bimetallischer Katalysator kann prinzipiell auf zwei Arten hergestellt werden. Zum einen kann die gewünschte Oberfläche aus einem Einkristall der benötigten Legierung geschnitten werden und zum anderen kann das zweite Metall mittels Aufdampfen im UHV auf einen

Einkristall des ersten Metalls aufgebracht werden<sup>22,23</sup>. Durch das Aufdampfen des zweiten Metalls kann auf einfache Art die Oberflächenzusammensetzung variiert werden. Das aufgedampfte Metall kann im einfachsten Fall Monolage für Monolage aufwachsen. Ein solcher Aufwachsmechanismus wird als Frank-van-der-Merwe-Mechanismus bezeichnet<sup>24</sup>. Wachsen nach der ersten komplettierten Monolage dreidimensionale Inseln auf, wird von Stranski-Krastanov-Wachstum gesprochen<sup>23</sup>. Bilden sich die dreidimensionalen Inseln, ohne dass zuvor eine Monolage komplettiert wurde, handelt es sich um Volmer-Weber-Wachstum<sup>23</sup>.

Zudem können die Metalle auch eine Legierung bilden. Kristallisieren beide Metalle in derselben Gitterstruktur und unterscheiden sich ihre Gitterkonstanten nur in geringem Maße voneinander, bildet sich eine „feste Lösung“ der beiden Metalle, d. h. die Atome beider Metalle besetzen statistisch die Gitterplätze<sup>23</sup>. Wird demnach ein Metall mittels Aufdampfen aufgebracht, welches mit dem Substrat legiert, wird das aufgedampfte Metall bei hinreichend großer Temperatur in vertikaler Richtung in das Substrat diffundieren.

Der große Vorteil von Untersuchungen im UHV an bimetallicen Katalysatoren liegt darin, dass die Zusammensetzung der einzelnen Metalle genau bestimmt und somit gesteuert werden kann. So können die bimetallicen Katalysatoren in Hinblick auf ihr Adsorptions- und Desorptionsverhalten sowie auf die katalytischen Prozesse hin untersucht werden.

Adsorbieren Gasteilchen auf einer Oberfläche, kann je nach Stärke der Adsorptionsenergie in Physisorption und Chemisorption unterschieden werden<sup>25</sup>. Die Stärke der Wechselwirkung  $\Delta E(z)$  kann anhand der Differenz der potentiellen Energien des adsorbierten Teilchens  $E_{\text{pot}}(z)$  und des freien Teilchens  $E_{\text{pot}}(\infty)$  über

$$\Delta E(z) = E_{\text{pot}}(z) - E_{\text{pot}}(\infty) \quad (4)$$

bestimmt werden<sup>25</sup>. Bei schwachen Wechselwirkungen wird von Physisorption gesprochen. Sie beruht auf van-der-Waals-Wechselwirkungen und hat eine deutlich höhere Reichweite als die Chemisorption. Diese äußert sich durch die Ausbildung chemischer Bindungen und somit deutlich stärkeren Wechselwirkungen. Adsorbieren Moleküle mit einer hohen Adsorptionsenergie auf einer Oberfläche kann es energetisch günstig sein, wenn das Molekül auf der Oberfläche nach der Adsorption dissoziiert<sup>25</sup>.

Bimetalliche Katalysatoren sind ein wichtiger Bestandteil der heterogenen Katalyse, da es durch das Mischen zweier Metalle möglich ist, eine gesteigerte katalytische Leistung im Vergleich zu den reinen Metallen zu erhalten<sup>23,26-29</sup>. Die Oberflächenphysik, d. h. die Elektronenstruktur und das Adsorptionsverhalten von bimetallicen Systemen, ist in den vergangenen Jahrzehnten gründlich untersucht worden. Das dynamische Verhalten von bimetallicen Systemen unter Reaktionsbedingungen ist jedoch weitaus weniger häufig untersucht worden. Hierbei spielen Effekte, wie das Segregationsverhalten oder die Oxidbildung, eine entscheidende Rolle.



In Studien auf Einkristallen wird ein zweites Metall meist nur in Mengen aufgebracht, die wenige Monolagen nicht überschreiten. So konnten mittels PEEM Reaktionsfronten auf einer mit Kupfer modifizierten Pt(111)-Oberfläche während der katalytischen Kohlenstoffmonoxid-oxidation verfolgt werden<sup>30</sup>. Ebenfalls in der Kohlenstoffmonoxidoxidation konnte mittels PEEM die chemische Musterbildung auf mit Gold versetzten Pt(100)- und Pt(110)-Oberflächen untersucht werden<sup>31,32</sup>. Auf mikrostrukturierten bimetalischen Oberflächen wurden diese chemischen Wellenmuster ausgiebig untersucht<sup>33-35</sup>.

Der Oberfläche können ebenfalls die sehr mobilen und reaktiven Alkalimetalle hinzugefügt werden. So wurden in der Wasserbildungsreaktion auf einer Rh(110)-Oberfläche, aufgrund der Anwesenheit von Alkalimetallen, stationäre Konzentrationsmuster beobachtet. Diese wurden mittels des Modells der reaktiven Phasentrennung gedeutet<sup>36,37</sup>. Ebenfalls mit diesem Modell wurden die stationären Muster auf einer mit Gold<sup>38</sup> oder Palladium modifizierten Rh(110)-Oberfläche erklärt<sup>39</sup>.

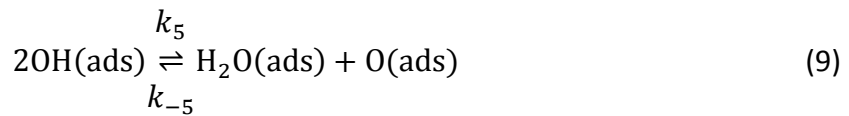
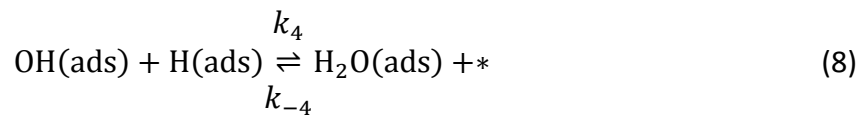
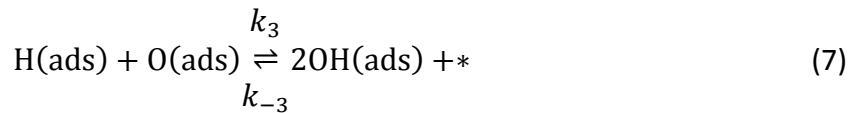
### 3.2.2 Die Wasserbildungsreaktion an Rh(111)

Eine reine Rh(111)-Oberfläche zeigt im LEED eine (1x1)-Struktur<sup>40</sup>. Wasserstoff desorbiert bei Temperaturen unterhalb von 470 K<sup>40</sup>. Sauerstoff desorbiert bei Temperaturen oberhalb von 970 K<sup>40</sup>. Adsorbierter Sauerstoff zeigt auf Rh(111) eine (2x2)-Überstruktur mit  $\theta_0 = 0,25$  ML und eine (2x1)-Überstruktur mit  $\theta_0 = 0,5$  ML<sup>41</sup>. Diese wird ab einer Temperatur oberhalb von 420 K ungeordnet<sup>40</sup>. Adsorbierter Wasserstoff zeigt eine von der (1x1)-Struktur nicht zu unterscheidende Struktur<sup>40</sup>.

Das Rhodiumoxid  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  bildet sich bei den in dieser Arbeit betrachteten Reaktionsbedingungen nur in atomarem Sauerstoff<sup>42</sup>. In molekularem Sauerstoff muss die Probe auf etwa 1000 K in einem Sauerstoffdruck von 1,3 mbar für 10 min erhitzt werden, um  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  zu erzeugen<sup>43</sup>. Dieses Rhodiumoxid zeigt im LEED eine (8x8)-Überstruktur<sup>43</sup>.

Auf der leeren Rh(111)-Oberfläche weist Sauerstoff eine Adsorptionsenergie von 243 kJ/mol<sup>44</sup> auf, während Wasserstoff eine Adsorptionsenergie von 77,8 kJ/mol<sup>45</sup> zeigt. Die Adsorption von Sauerstoff und Wasserstoff auf Rh(111) folgt für beide Gase dissoziativ entsprechend einer Langmuir-Kinetik<sup>45</sup>. Nach dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus müssen beide Reaktanden auf der Oberfläche adsorbieren, bevor sie reagieren und abschließend wieder desorbieren können<sup>46</sup>. Die Reaktion lässt sich über folgende Schritte beschreiben<sup>46</sup>:





Dabei beschreiben  $s(\text{O}_2)$  und  $s(\text{H}_2)$  die Haftkoeffizienten von Sauerstoff und Wasserstoff.

Auf der leeren Rh(111)-Oberfläche weist Sauerstoff zu Beginn der Adsorption einen Haftkoeffizienten von nahezu 1 auf<sup>46</sup>. Wasserstoff weist bei  $T = 223 \text{ K}$  je nach Höhe der Translationsenergie des Wasserstoffs einen anfänglichen Haftkoeffizienten zwischen 0,3 und 0,5 auf<sup>47</sup>.

Die Bistabilität im System ist auf die Inhibierung der Wasserstoffadsorption bei hoher Sauerstoffkonzentration zurückzuführen<sup>48</sup>. Auf der inaktiven Oberfläche inhibiert eine hohe Sauerstoffbedeckung die Adsorption von Wasserstoff. Auf der aktiven Oberfläche, welche nahezu adsorbatfrei ist, können Sauerstoff und Wasserstoff adsorbieren und reagieren. So erfolgt im bistabilen System Rh(111)/ $\text{O}_2 + \text{H}_2$  der Übergang zwischen der aktiven und der inaktiven Oberfläche über Reaktionsfronten<sup>48</sup>.

### 3.2.3 Die Wasserbildungsreaktion an Ni(111)

Wie auf Rh(111) chemisorbiert Sauerstoff auf Ni(111) dissoziativ und zeigt bei niedrigen Sauerstoffbedeckungen ( $\Theta_{\text{O}} = 0,25 \text{ ML}$ ) eine (2x2)-Überstruktur im LEED<sup>40,49,50</sup>. Adsorbierter Wasserstoff zeigt eine von der (1x1)-Struktur nicht zu unterscheidende Struktur<sup>40</sup>.

Der Haftkoeffizient von Sauerstoff auf Ni(111) zeigt bei Temperaturen zwischen 150 K und 400 K einen hohen Wert von etwa 1 zu Beginn der Sauerstoffadsorption und fällt in der Folge auf Werte  $< 0,01$  mit steigender Sauerstoffbedeckung<sup>50</sup>. Eine Erhöhung der Temperatur hat nach den anfänglich hohen Werten eine Abnahme des Haftkoeffizienten von Sauerstoff zur Folge<sup>50</sup>. Dem widersprechend wurde von Stuckless et al. bei 300 K auf Ni(111) ein Haftkoeffizient gemessen, welcher schon zu Beginn der Adsorption nur bei 0,22 lag und bei kleinen Sauerstoffbedeckungen in der Folge nicht fiel sondern leicht anstieg<sup>51</sup>. Wasserstoff zeigt bei 140 K durchgängig einen Haftkoeffizienten  $< 0,05$ <sup>[52]</sup>. Durch vorherige Adsorption von Sauerstoff steigt dieser jedoch bis auf 0,1 an<sup>52</sup>.

Chemisorbierter Sauerstoff hat auf Ni(111) eine Zunahme der Austrittsarbeit zur Folge, während Nickeloxid die Austrittsarbeit herabsetzt<sup>50</sup>. Ab einer Sauerstoffbedeckung von 0,34 ML wurde die Bildung von Nickeloxid bei Temperaturen unterhalb von 500 K beobachtet<sup>50</sup>. Dieses erscheint diffus im LEED<sup>50</sup>. Nach der Adsorption von Sauerstoff auf einer

Ni(111)-Oberfläche bei 300 K konnten in den Anfangszuständen der Oxidbildung periodische Muster beobachtet werden<sup>49</sup>.

Die Adsorptionsenergie von Sauerstoff beträgt auf einer Ni(111)-Oberfläche bei 300 K zu Beginn 440 kJ/mol und fällt mit steigender Sauerstoffadsorption stark ab<sup>51</sup>. Wasserstoff zeigt bei Bedeckungen unterhalb von  $\Theta_{\text{H}} = 0,25$  ML eine Adsorptionsenergie von 92 kJ/mol<sup>52,53</sup>. Diese fällt bei steigenden Wasserstoffbedeckungen ab<sup>52</sup>.

Oszillatorisches Verhalten wurde bei der partiellen Oxidation von Methan an einer Nickelfolie beobachtet<sup>54</sup>. Besondere Erwähnung soll eine Beobachtung von Kaitchev et al. finden. So konnten sie Oszillationen in der Propanoxidation über einer Nickelfolie beobachten, die auf eine reversible Oxidation und Reduktion von Nickel zurückzuführen sind<sup>55</sup>.

### 3.2.4 Das System Rh(111)/Ni/H<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>

Rhodium und Nickel sind im Volumen lückenlos mischbar<sup>56</sup>. Das bedeutet, dass in der kubisch-dichtesten-Kugelpackung beide Stoffe nach Belieben gegeneinander getauscht werden können. Es gibt zum System Rhodium/Nickel nicht viele Untersuchungen. Wander et al. konnten zeigen, dass Nickel in den ersten drei Monolagen kommensurabel zum Rhodiumsubstrat Lage für Lage aufwächst<sup>57</sup>. Des Weiteren konnten sie beobachten, dass Nickel oberhalb von 600 K in das Rhodiumvolumen diffundiert<sup>57</sup>.

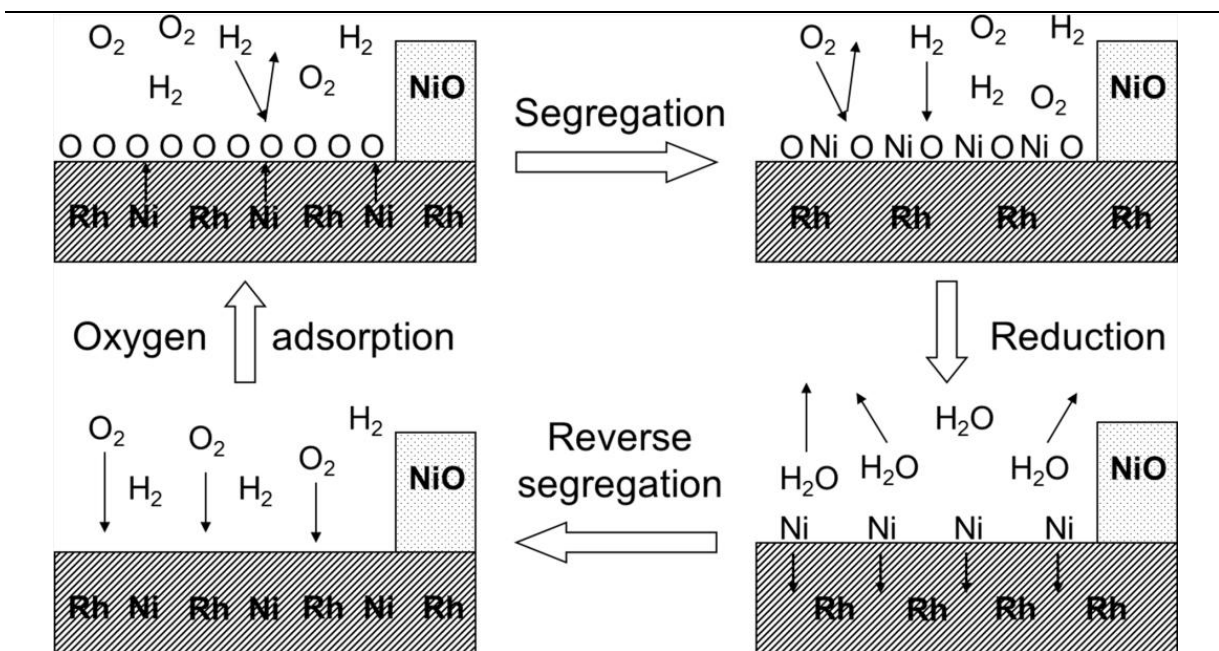
Neben der Diffusion in vertikaler Richtung kann sich Nickel ebenfalls in horizontaler Richtung bewegen. Dies kann zu Zusammenlagerungen und Inselbildung führen. Durch diese zusätzlichen Freiheitsgrade wird das System komplexer und es kann zu zusätzlichen Rückkopplungen und Nichtlinearitäten kommen. In der Folge können auf der Legierung neue Formen der Musterbildung vorliegen. Je nach Höhe des Sauerstoffpartialdruckes wird eine partielle oder vollständige Oxidation stattfinden. In Abhängigkeit von den thermodynamischen Bedingungen können verschiedene Arten von Nickeloxiden oder Rhodium/Nickel-Mischoxiden vorliegen. Die Bildung und das Wachstum sowie die Reduktion dieser Partikel sind direkt mit Segregationsgleichgewichten, Grenzflächenenergien und allgemein mit den Reaktionsbedingungen der chemischen Wellen verknüpft.

Netzer et al. konnten mittels der Beugung von niederenergetischen Elektronen (LEED), Raster-Tunnel-Mikroskopie (STM) und Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) zeigen, dass Nickel auf den gestuften Rhodiumoberflächen Rh(533) und Rh(15 15 13) die Stufen dekoriert<sup>58-61</sup>. Diese als Nanodrähte bezeichneten 1D-Strukturen sind bis 900 K stabil. Dichtefunktionaltheorie (DFT)-Rechnungen zeigen, dass dies mit einer Erhöhung der Bindungsenergie an den Stufenkanten um 0,7 eV im Vergleich zur Terrasse zusammenfällt<sup>59</sup>.

Bei der Oxidation von Nickel im  $10^{-8}$  mbar -  $10^{-6}$  mbar-Bereich auf Rh(111) wurde eine (6x1)-Überstruktur mit einer Formelzusammensetzung von Ni<sub>5</sub>O<sub>5</sub> im LEED beobachtet<sup>60,61</sup>. Mittels DFT-Rechnungen konnte ein Phasendiagramm für das System Rh(111)/Ni/O<sub>2</sub> erstellt werden<sup>61</sup>. Darin ist zu erkennen, dass diese (6x1)-Überstruktur nur bei kleinen Sauerstoffpartial-

drücken stabil ist<sup>61</sup>. Neben der (6x1) konnte ebenfalls eine (2√3x2)-Überstruktur mit einer Formalzusammensetzung von Ni<sub>8</sub>O<sub>10</sub> beobachtet werden<sup>62</sup>.

Wie zu sehen ist, ist dieses scheinbar einfache System sehr komplex. Im Folgenden werden die Ergebnisse der Vorarbeiten zusammengefasst, die von Lovis et al. getätigt wurden<sup>1</sup>. Es handelt sich um das erste bimetallische System, in dem sowohl Ratenoszillationen wie auch chemische Musterbildung beobachtet werden konnten<sup>1</sup>. Es konnte gezeigt werden, dass durch die Deposition eines festen Nickelgehalts von etwa 25 % in der Oberflächenregion einer Rh(111)-Oberfläche das ursprünglich bistabile System Rh(111)/O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> anregbare/oszillatorische Eigenschaften zeigte<sup>48</sup>. Die Zugabe von Nickel führt dazu, dass das System anregbar wird. **Abb. 2** zeigt den von Lovis et al. postulierten Anregungsmechanismus<sup>1</sup>.



**Abb. 2** von Lovis et al. postulierter Mechanismus zur Anregbarkeit im System Rh(111)/Ni/H<sub>2</sub> + O<sub>2</sub><sup>[1]</sup>.

Dieser besteht aus vier Schritten<sup>1</sup>:

- (I) Nickel segregiert aus oberflächennahen Schichten aufgrund der Sauerstoffaffinität von Nickel an die sauerstoffbedeckte Oberfläche.
- (II) Da an der Rh/Ni-Legierung die Adsorption von Wasserstoff nicht mehr inhibiert ist, kann Wasserstoff auf der Oberfläche adsorbieren und den Sauerstoff unter Ablauf der Reaktion entfernen.
- (III) Das nun nicht mehr durch Sauerstoff stabilisierte Nickel diffundiert zurück in oberflächennahe Schichten des Katalysators.
- (IV) Auf der adsorbatfreien Oberfläche kann Sauerstoff adsorbieren.

Die Nickeloxidpartikel wurden in diesem postulierten Anregungsmechanismus als inert gegenüber der Musterbildung betrachtet. Möglicherweise stellen sie jedoch ein dynamisches Nickelreservoir dar<sup>1</sup>.

## 4 Experimenteller Teil

Die in dieser Arbeit getätigten Experimente sind in zwei Abschnitte zu unterteilen. Die PEEM-, LEED- und AES-Experimente wurden an der Leibniz Universität Hannover am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie durchgeführt. Die Raster-Photoelektronen-Mikroskop (SPEM)-Messungen wurden an der ESCA *microscopy beamline* am Elektronenspeicherring Elettra in Triest durchgeführt.

### 4.1 Die Ultrahochvakuumkammer in Hannover

Alle Experimente in Hannover wurden an einer Standard-Ultrahochvakuum-Kammer durchgeführt. Diese war mit einem differentiell gepumpten PEEM, einer 4-Gitter-LEED-Optik, einem AES, das mit einem zylindrischen Spiegelanalysator (CMA) arbeitet, und einem Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) ausgerüstet. Die UHV-Kammer hat etwa ein Volumen von 100 l und wird kontinuierlich mit einer Pumprate von 100 l/s gepumpt. Um diese Pumprate zu erreichen, wird eine Kombination von Turbomolekularpumpen (TMP) und Drehschieberpumpen als Vorpumpen verwendet. So kann ein Basisdruck im  $10^{-10}$  mbar-Bereich erreicht werden. Zusätzlich sind eine Titan-Sublimations-Pumpe und eine Ionengetterpumpe vorhanden. Durch das kontinuierliche Zuführen von Gasen und gleichzeitigem kontinuierlichen Abpumpen kann die Kammer im untersuchten Druckbereich ( $10^{-7}$  mbar –  $10^{-4}$  mbar) als ideal durchmischter kontinuierlicher Rührkesselreaktor (CSTR) betrachtet werden.

Die Probe wurde an Tantaldrähten mit einer Dicke von 0,2 mm mittels Punktschweißen befestigt. Zum Heizen standen zum einen die direkte Erwärmung über die Tantaldrähte und zum anderen eine Elektronenstoßheizung zur Verfügung. Mussten Temperaturen oberhalb von 800 K erreicht werden, wurde die Elektronenstoßheizung verwendet. Die Temperatur konnte über ein an die Probe gepunktetes Ni/NiCr-Thermoelement bestimmt werden.

Der Rh(111)-Einkristall (Firma Mateck) hatte die Maße:  $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$ . Die Reinigungszyklen bestanden im ersten Schritt aus etwa 20-minütigem Ionenbeschuss mit  $\text{Ar}^+$ -Ionen mit einer Beschleunigungsspannung von 1 kV bei 775 K bei einem Argonpartialdruck von  $5,0 \times 10^{-5}$  mbar. Im Anschluss daran wurde die Probe mittels der Elektronenstoßheizung für etwa eine Minute auf über 1300 K erhitzt. In der Spitze wurde eine Temperatur von 1375 K erreicht. Danach wurde die Probe in einem statischen Sauerstoffdruck von  $2,0 \times 10^{-6}$  mbar bei 1025 K für 20 min oxidiert. Abschließend wurde der Kristall erneut auf 1375 K erhitzt. Die verwendeten Gase (Linde) hatten eine Reinheit für Sauerstoff von 5,0 und 5,6 für Wasserstoff.

Das Nickel wurde über einen Elektronenstrahl-Verdampfer auf die Probe aufgebracht. Dafür wurde ein Nickelstab der Dicke 2 mm mit einer Reinheit >99,8 % (Goodfellow) verwendet. Es wurden zwei verschiedene Arten des Aufdampfens verwendet. Zum einen wurde das Nickel bei 300 K bei einem Restgasdruck von etwa  $10^{-9}$  mbar aufgedampft. Zum anderen wurde das

Nickel in einer Sauerstoffatmosphäre von  $2 \times 10^{-6}$  mbar bei 673 K aufgedampft. Die Drücke wurden mit Hilfe eines Ionisationsmanometers gemessen. Die verschiedenen Ionisationswahrscheinlichkeiten wurden berücksichtigt, indem die abgelesenen Drücke von Wasserstoff mit dem Faktor 2 multipliziert wurden.

#### 4.2 Die Ultrahochvakuumkammer in Triest

Einzelheiten zu der Apparatur in Triest sind bei Amati et al.<sup>63</sup> beschrieben. Für die SPEM-Messungen wurde Synchrotronlicht mit einer Energie von 990 eV verwendet. Dieser Röntgenstrahl kann mit Hilfe einer Zonenplatte (ZP) auf eine Fläche von etwa 150 nm fokussiert werden. Wird der Strahl unfokussiert, also ohne Zonenplatte verwendet, erfasst der Strahl eine Fläche von etwa 80  $\mu\text{m}$ . Dieser Modus wird als OSA (*order sorting aperture*)-Modus bezeichnet. Diese *order-sorting-aperture* ist im ZP-Betrieb dazu da, die gestreuten Strahlen mit höherer Ordnung herauszufiltern. Das SPEM kann zum einen im Spektroskopiemodus und zum anderen im direkt abbildenden Modus verwendet werden. Im direkt abbildenden Modus kann der Halbkugelanalysator (HA) auf die kinetische Energie des zu betrachtenden Orbitals eingestellt werden, während die Probe 2-dimensional über Piezomotoren abgerastert wird. So kann ein zweidimensionales Bild der Oberfläche erhalten werden, das chemische Informationen über die Verteilung des untersuchten Elementes in der Oberflächenregion der Probe enthält. Durch die parallele Aufnahme von mehreren Kanälen kann für jeden Datenpunkt in den Abbildungen ein etwa 10 eV breites Spektrum erhalten werden, das um die Energie zentriert ist, auf die der HA eingestellt ist. Im Spektroskopiemodus kann ein lokales XP-Spektrum entweder unter Verwendung der Zonenplatte aus einem Bereich von 150 nm aufgenommen werden, oder im OSA-Modus aus einem Bereich von 80  $\mu\text{m}$ .

Für die Messungen wurde dieselbe Rh(111)-Probe verwendet, die auch zuvor in Hannover benutzt worden war. Die Heizung erfolgte über einen Bornitrid-*button-heater*, mit dem eine Temperatur von 1300 K erreicht werden konnte. Die Temperatur wurde über ein an die Probenrückseite punktgeschweißtes Ni/NiCr-Thermoelement gemessen.

Die Probenreinigung erfolgte über dieselbe Art von Reinigungszyklen, wie sie in Abschnitt 4.1 über die Arbeiten in Hannover bereits erwähnt wurden. Der einzige Unterschied besteht in der Beschleunigungsspannung beim  $\text{Ar}^+$ -Ionen-Beschuss. Hier wurde eine Spannung von 2 kV verwendet.

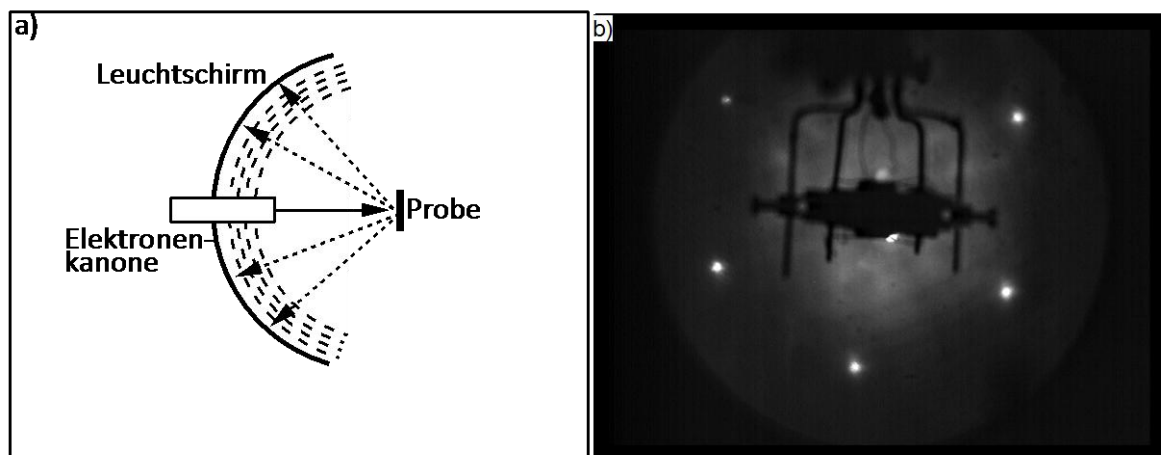
Nickel wurde auch in diesem Fall mittels eines Elektronenstrahl-Verdampfers auf die Probe aufgebracht. Das Nickel wurde ausschließlich bei 300 K und einem Restgasdruck im  $10^{-10}$  mbar-Bereich aufgedampft.

Das verwendete Sauerstoffgas hatte eine Reinheit von 5,6, während das Wasserstoffgas eine Reinheit von 5,3 aufwies. Die Drücke wurden auch hier mittels eines Ionisationsmanometers gemessen und die Partialdrücke von Wasserstoff wie zuvor erwähnt korrigiert.

## 4.3 Die Messtechniken

### 4.3.1 Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)

Da es sich bei LEED um eine Standardmethode der Oberflächenanalyse handelt, wird hier nur kurz auf die Methode eingegangen<sup>4,24</sup>. Mittels LEED lassen sich geordnete Adsorbatphasen und Rekonstruktionen der Oberfläche nachweisen. Da niederenergetische Elektronen (4 - 200 eV) nur eine geringe Eindringtiefe besitzen, ist LEED eine oberflächensensitive Messtechnik. Das Messprinzip beruht auf der Beugung von Elektronen. Treffen die Elektronen im 90 °-Winkel auf die Probe, sieht die Bedingung für konstruktive Interferenz wie folgt aus:  $\sin\varphi \cdot a = n \cdot \lambda$ . Dabei stehen  $\varphi$  für den Winkel, den die gestreuten Elektronen mit der Oberflächennormalen einschließen,  $a$  für den Gitterparameter,  $\lambda$  für die Wellenlänge der Elektronen und  $n$  bezeichnet eine ganze Zahl. Diese Formel sagt aus, dass für konstruktive Interferenz der Gangunterschied  $\sin\varphi \cdot a$  einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge entsprechen muss. Das Beugungsmuster erscheint auf dem Leuchtschirm und kann dort mittels einer lichtempfindlichen Videokamera aufgenommen werden. Die verwandte LEED-Optik besteht aus einer Elektronenkanone, vier Gittern, bei denen auf Gitter 2 und 3 die Gegenspannung zur Unterdrückung der inelastisch gestreuten Elektronen anliegt, und dem Leuchtschirm. Der schematische Aufbau ist in **Abb. 3a** dargestellt.



**Abb. 3 a)** schematische Darstellung des LEEDs. Die Elektronen aus der Elektronenkanone werden auf der Probe gebeugt. Die inelastisch gebeugten Elektronen werden durch die Gitter herausgefiltert. Das Beugungsmuster wird auf dem Leuchtschirm abgebildet<sup>nach 24</sup>. **b)** LEED-Bild der hexagonalen (1x1)-Struktur der gereinigten Rh(111)-Oberfläche bei 300 K, einem Restgasdruck von  $10^{-9}$  mbar und einer Elektronenenergie von 70 eV.

Der Elektronenstrahl hat je nach Energie einen Durchmesser von etwa 0,5 - 1 mm auf der Probe. Die Elektronen werden elastisch und inelastisch gestreut. Die vier Gitter filtern den Großteil der inelastisch gestreuten Elektronen heraus. Zwischen dem letzten Gitter und dem Leuchtschirm liegt eine Potentialdifferenz von etwa 5 kV an.

Das Beugungsbild zeigt eine Abbildung der Oberfläche im reziproken Raum. Ein Beispiel für ein LEED-Bild einer reinen Rh(111)-Oberfläche ist in **Abb. 3b** zu sehen. Das LEED-Bild in



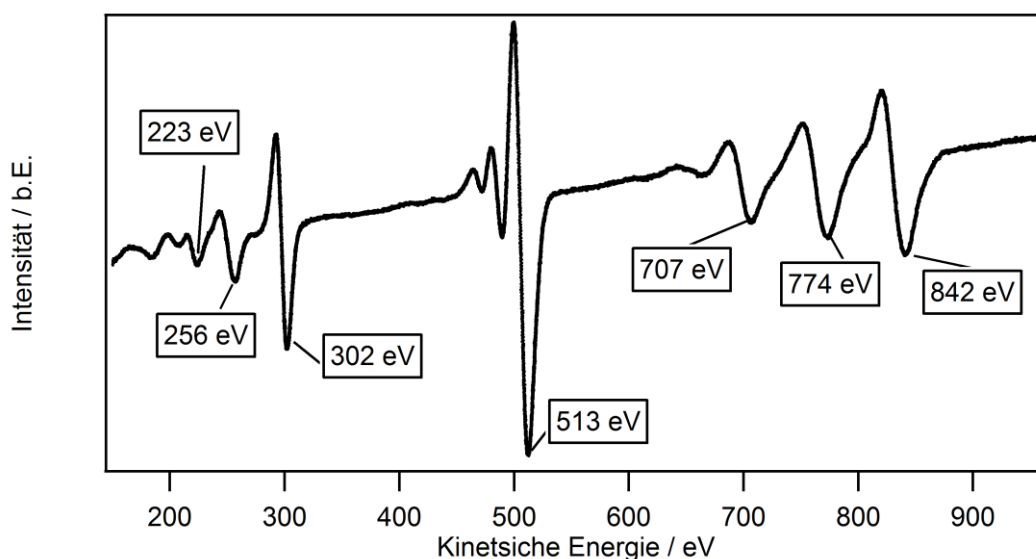
**Abb. 3b** wurde mittels einer Videokamera aufgenommen und am Computer mittels des freizugänglichen Programms Virtualdub<sup>64</sup> aufgezeichnet. Die Bildbearbeitung erfolgte mit dem ebenfalls freizugänglichen Programm Giotto<sup>65</sup>. Es wurden jeweils etwa 100 Einzelbilder gemittelt, um das Rauschen in den Bildern zu reduzieren. Die Intensitätsverläufe der Reflexe wurden mit dem freizugänglichen Programm Fiji<sup>66</sup> erfasst.

#### 4.3.2 Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES)

Eine der wichtigsten Methoden der Oberflächenanalyse ist die Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES)<sup>4</sup>. Bei Anregung mit einem Elektron oder Photon von genügend großer Energie wird ein kernnahes Elektron aus dem Atom entfernt. Das hinterlassene Loch kann nun durch ein äußeres Elektron aufgefüllt werden. Die dabei freiwerdende Energie kann sich auf ein weiteres Elektron übertragen. Das so emittierte Auger-Elektron hat eine charakteristische kinetische Energie, die vom Element abhängig ist. Die kinetische Energie  $E_{\text{kin}}$  des emittierten Augerelektrons kann über

$$E_{\text{kin}} = E_1 - E_2 - E_3 - \Phi \quad (11)$$

berechnet werden. Dabei beschreibt  $E_1$  die Bindungsenergie des durch das Primärelektron entfernten Elektrons.  $E_2$  beschreibt die Bindungsenergie des Elektrons, welches das entstandene kernnahe Loch auffüllt und  $E_3$  gibt die Energie des Elektrons an, welches als Augerelektron emittiert wird.  $\Phi$  beschreibt den Beitrag der Austrittsarbeit des Spektrometers. Da die kinetische Energie der Augerelektronen nicht von der Energie des einfallenden Primärstrahls abhängt werden auf diese Weise charakteristische Auger-Spektren erhalten<sup>4</sup>. Die Notation der emittierten Auger-Elektronen richtet sich dabei nach den am Auger-Prozess beteiligten Schalen. Da die Auger-Elektronen nur einen Bruchteil der Intensität der elastisch reflektierten Elektronen aufweisen, wird das Signal zusätzlich mittels Lock-in-Verstärkers gesteigert.



**Abb. 4** Auger-Spektrum einer Rh(111)-Oberfläche, auf die 1,3 ML Nickel in einem statischen Sauerstoffdruck von  $1,0 \times 10^{-6}$  mbar bei 673 K aufgedampft wurden.

Ein Beispiel für ein Auger-Spektrum einer Rh(111)-Oberfläche, auf die 1,3 ML Nickel aufgedampft wurden, ist in **Abb. 4** zu sehen. Das Nickel wurde in einem statischen Sauerstoffdruck von  $1,0 \times 10^{-6}$  mbar aufgedampft. Ein AES besteht aus einer Elektronenkanone und einem Analysator. In diesem Fall war ein zylindrischer Spiegelanalysator (CMA) verwandt, der als Vorteil ein gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis aufweist. In dieser Arbeit wurde die Probe mit Elektronen mit einer Energie von 2 kV beschossen.

#### 4.3.3 Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS)

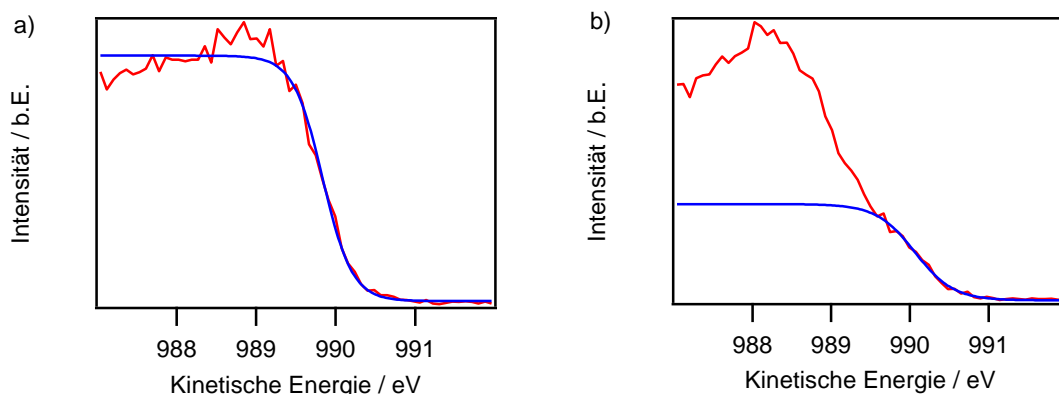
Die XPS-Messungen wurden am Elektronenspeicherring Elettra in Triest durchgeführt<sup>63</sup>. Ausführliche Informationen zur Funktionsweise von XPS sind der Literatur<sup>4</sup> zu entnehmen. XPS beruht auf dem Photoeffekt. Bei der Anregung der Elektronen aus einem Rumpfniveau in ein freies unbesetztes Niveau ist ihre kinetische Energie  $E_{kin}$  über

$$E_{kin} = h\nu - E_B - \Phi \quad (12)$$

bestimmt. Hierbei sind  $E_B$  die Bindungsenergie des angeregten Elektrons und  $\Phi$  beschreibt die Austrittsarbeit des Spektrometers. Hier wurde die Probe mit Synchrotronstrahlung mit einer Energie von  $h\nu = 990$  eV bestrahlt. Die emittierten Photoelektronen werden von einem Halbkugel-Analysator (HA) detektiert.

In einem XP-Spektrum ist die gemessene Intensität gegen die Bindungsenergie aufgetragen. Da sowohl der Anfangs- wie auch der Endzustand von der chemischen Umgebung abhängen, lässt sich über die Lage der Bindungsenergie neben der Art des Elements auch dessen Oxidationsstufe bestimmen. Dies wird in einer Verschiebung der Rumpfniveaus sichtbar.

In den XP-Spektren bezieht sich die Energieskala der Bindungsenergie auf die Position des Fermi-Niveaus. **Abb. 5a** zeigt die Fermi-Kante einer reinen Rh(111)-Oberfläche und **Abb. 5b** die einer Oberfläche mit  $\Theta_{Ni} = 1,4$  ML.



**Abb. 5** XP-Spektren der Fermi-Kante. **a)** Fermi-kante einer reinen Rh(111)-Oberfläche bei 300 K und einem Restgasdruck von  $5,0 \times 10^{-10}$  mbar. **b)** Fermi-Kante einer Rh(111)-Oberfläche auf die 1,4 ML Nickel aufgedampft wurden. Die Messung wurde bei 773 K und einem statischen Sauerstoffdruck von  $1,0 \times 10^{-6}$  mbar durchgeführt. Die blauen Kurven zeigen die sigmoiden Anpassungen der Fermi-Kante: **a)** Fermi-Energie = 989,8 eV, **b)** Fermi-Energie = 990,1 eV.

Die Fermi-Kante der reinen Oberfläche lässt sich gut mit einer sigmoiden Kurve anpassen. Es wird jedoch deutlich, dass das Valenzband deutlich komplexer wird, sobald Nickel hinzugefügt wird. Da Effekte, wie Legierungs- oder Oxidbildung eine Rolle spielen können, muss die Fermi-Kante individuell angepasst werden. Wird die Kurve in **Abb. 5b** über den gesamten Verlauf angepasst, liegt das Ergebnis um etwa 1 eV neben dem zu erwartenden Ergebnis von 990 eV. So wurde in dieser Arbeit ausschließlich der energiehöhere Teil der Kurve zur Anpassung herangezogen. Das Fermi-Niveau wurde für jede Messung bestimmt.

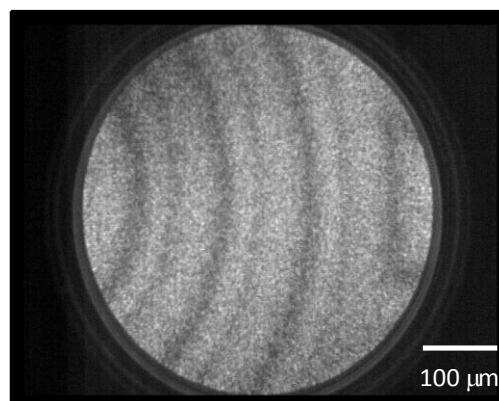
Die XP-Spektren wurden mit Hilfe eines Shirley-Untergrunds angepasst. Die Anpassung der Spektren erfolgte mit Hilfe der IGOR-Erweiterung XPST<sup>67</sup>. Die Werte der Dublettaufspaltungen wurden dabei konstant gehalten. Es wurden die Signale von Rh 3d, O 1s und Ni 2p gemessen. Typische XP-Spektren sind in **Abb. 11** zu sehen. Es ist zu beachten, dass in XP-Spektren auch Auger-Elektronen mit auftreten können.

#### 4.3.4 Photoelektronen-Emissions-Mikroskopie (PEEM)

Bei der Photoelektronen-Emissions-Mikroskopie (PEEM)<sup>68</sup> handelt es sich um eine direkt abbildende Methode, die auf dem photoelektrischen Effekt beruht. Eine Probe wird mit einer UV-Lampe bestrahlt. Die emittierten Photoelektronen werden auf die PEEM-Optik beschleunigt und über drei Linsen auf dem Phosphorschirm abgebildet. Dem Phosphorschirm vorangestellt ist eine Mikrokanalplatte zur Elektronenvervielfältigung. Die kinetische Energie  $E_{kin}$  der Elektronen wird nach dem Photoeffekt über

$$E_{kin} = h\nu - \Phi \quad (13)$$

berechnet<sup>69</sup>. Die Austrittsarbeit  $\Phi$  wird z. B. von Adsorbaten auf der Oberfläche beeinflusst. So hat chemisorbierter Sauerstoff auf einer Rh(111)-Oberfläche, welcher einen Sauerstoff-Metall-Adsorbat-Komplex bildet, eine hohe Austrittsarbeit und zeigt somit ein dunkles Bild im PEEM.



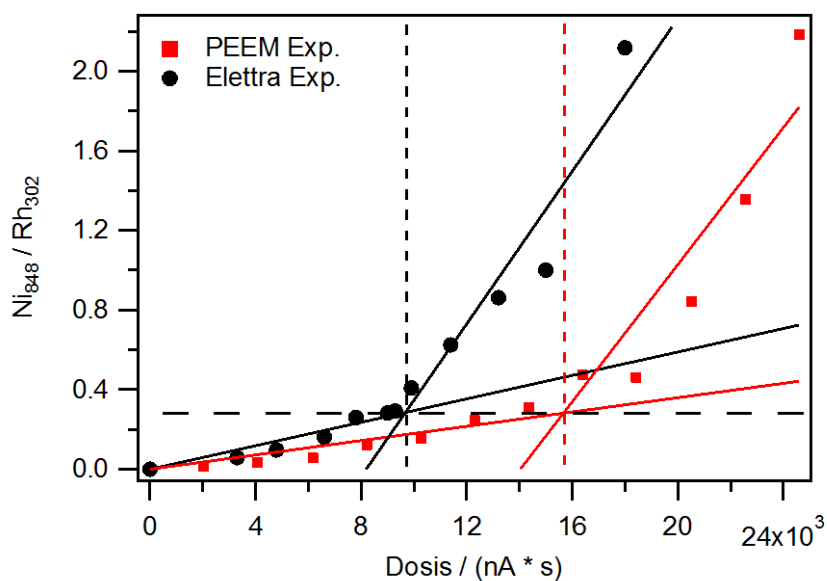
**Abb. 6** PEEM-Bild von Rh(111)/Ni unter musterbildenden Bedingungen der  $O_2 + H_2$ -Reaktion ( $\Theta_{Ni} = 1,0$  ML,  $T = 773$  K,  $p(O_2) = 5,0 \times 10^{-5}$  mbar,  $p(H_2) = 2,3 \times 10^{-5}$  mbar). Zu sehen ist ein Pulszug, der aus drei sich wiederholenden Helligkeitsstufen besteht. Der Bildausschnitt beträgt  $500 \mu m$ .

Der Nachteil an PEEM-Experimenten ist, dass sie keine direkten chemischen Informationen liefern. **Abb. 6** zeigt die chemische Musterbildung auf Rh(111)Ni/O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> in Form eines Pulszugs, der mittels PEEM aufgenommen wurde. Es wurde eine Deuterium-Entladungslampe mit einer Wellenlängenverteilung von 160 - 400 nm verwendet. Das PEEM hat etwa eine Auflösung von 1 µm. Ein typischer Bildausschnitt beträgt 500 µm. Da das PEEM differentiell gepumpt wird, ist es möglich, auch bei Drücken um 10<sup>-4</sup> mbar zu arbeiten, ohne die Mikrokanalplatte oder den Phosphorschirm zu gefährden.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

### 5.1 Nickelmonolagenkalibration

Nickel wurde in allen Experimenten bei 300 K und einem Restgasdruck von etwa  $10^{-9}$  mbar aufgedampft. Beim Aufdampfen nimmt das Augersignal von Rhodium ab, während das von Nickel zunimmt. Laut Wander et al. wächst eine zweite Monolage Nickel auf Rh(111) erst auf, sobald die erste vervollständigt ist<sup>57</sup>. Wird das AES Verhältnis  $\text{Rh}_{302}/\text{Ni}_{848}$  gegen die Zeit aufgetragen, kann nun anhand dieser Annahme die Änderung der Steigung als Zeitpunkt bestimmt werden, an dem die erste Monolage vollendet ist. **Abb. 7** zeigt die Kalibrierkurven für die PEEM-Experimente in Hannover (rot) und für die XPS-Experimente in Triest (schwarz).



**Abb. 7** Monolagenkalibration für aufgedampftes Nickel auf Rh(111). Das AES Verhältnis  $\text{Ni}_{848}/\text{Rh}_{302}$  wurde benutzt, um die Menge an Nickel auf der Oberfläche bei 300 K zu verfolgen. Zu sehen sind die Kurven für die PEEM-Experimente (rote Quadrate) und für die XPS/SPM-Experimente (schwarze Kreise). Der Punkt, an dem sich die Steigung ändert, wird als Beweis betrachtet, dass eine Monolage komplettiert wurde.

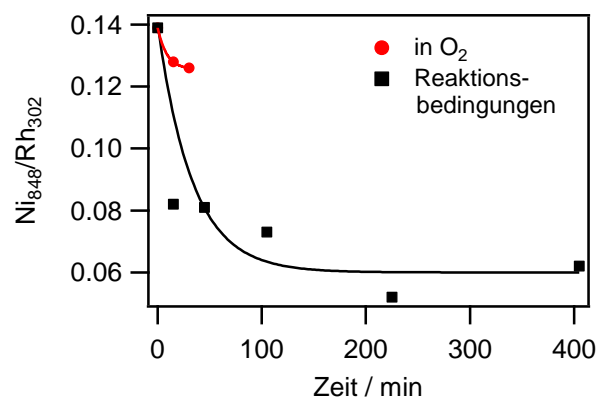
Beide Kurven zeigen für  $\text{Ni}_{848}/\text{Rh}_{302} = 0,28$  eine komplette Monolage an. Die unterschiedlich benötigten Dosen sind auf die Verwendung von verschiedenen Verdampfern zurückzuführen.

### 5.2 Nickelsegregationsverhalten

Da es sehr schwer war, die Oberflächenszusammensetzung während der Experimente und vor allem zwischen den Experimenten zu charakterisieren und zu verfolgen, wurde vor jedem Experiment die Oberfläche gereinigt und Nickel frisch aufgedampft. Auf diese Weise konnten Nickelrückstände von vorherigen Experimenten zu einem Großteil ausgeschlossen werden. Die Zuordnung der Nickelbedeckung zu dem jeweiligen Experiment wurde direkt nach dem Aufdampfen getroffen. Jede Änderung der Nickelbedeckung während der Experi-

mente wurde dabei ignoriert, da es, im Gegensatz zu den XPS-Experimenten, nicht möglich war, die Nickelbedeckung ununterbrochen mittels *in situ* AES zu überwachen. Die Kalibrierung erfolgte anhand der zuvor gezeigten Kalibrierkurve (siehe: **Abb. 7**) für eine Monolage. Dass sich der Nickelgehalt je nach Reaktionsbedingungen, jedoch teilweise erheblich nach dem Aufdampfen ändert, ist in **Abb. 8** verdeutlicht.

Es ist klar zu erkennen, dass, unter Reaktionsbedingungen, d. h. Wasserstoff und Sauerstoff sind zusammen in der Kammer, der Nickelanteil um etwa 50 – 60 %, im Vergleich zu dem Nickelanteil direkt nach dem Aufdampfen, abnimmt. Diese Beobachtung kann prinzipiell zwei Ursachen haben. Zum einen kann Nickel in tiefere Lagen des Rhodiums diffundieren und kann so, aufgrund der Oberflächensensitivität der AES, nicht mehr detektiert werden. Zum anderen können sich aber auch dreidimensionale Nickeloxidpartikel bilden. In dem Fall werden, ebenfalls aufgrund der Oberflächensensitivität der AES, nur die obersten Lagen des Oxidpartikels detektiert. Dies führt ebenfalls zu einem kleineren Nickelsignal, obwohl sich der Nickelanteil auf der Oberfläche in der Realität nicht verändert hat. Bei dem Experiment, das in **Abb. 8** dargestellt ist, lag der Anfangsnickelgehalt direkt nach dem Aufdampfen bei  $\Theta_{\text{Ni}} = 0,7 \text{ ML}$ .

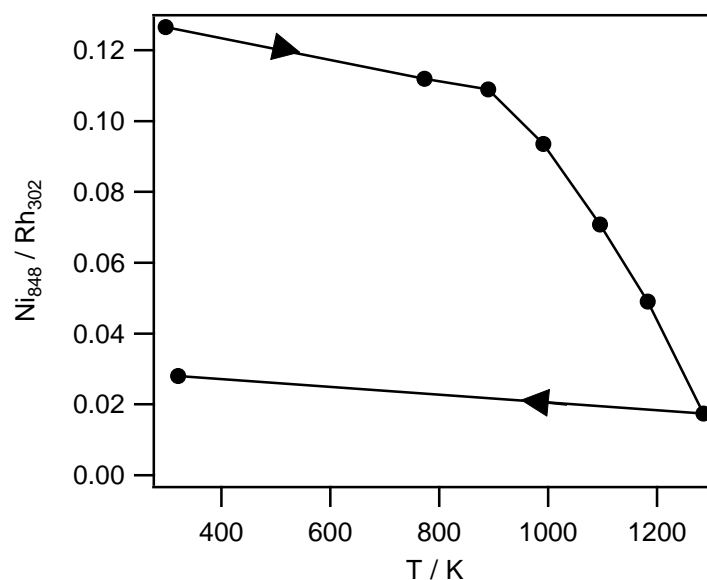


**Abb. 8** Verlust der Auger-Intensität von Nickel an der Oberfläche unter Reaktionsbedingungen und in reinem Sauerstoff. Zu sehen ist das Verhältnis der Intensität der Auger-Hauptpeaks von Nickel bei 848 eV und Rhodium bei 302 eV, aufgetragen gegen die Zeit, bei den jeweiligen Bedingungen.  $t = 0$  bezeichnet dabei den Zeitpunkt, bei dem 0,7 ML Nickel bei einer Temperatur von 673 K und unter einem statischen Sauerstoffdruck von  $p(\text{O}_2) = 2,0 \times 10^{-6} \text{ mbar}$  frisch aufgedampft wurden. Die schwarze Linie zeigt die Änderung des Verhältnisses unter Reaktionsbedingungen, d. h.  $T = 773 \text{ K}$ ,  $p(\text{O}_2) = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mbar}$  und  $p(\text{H}_2) = 4,0 \times 10^{-5} \text{ mbar}$ . Die rote Linie zeigt den Verlauf, wenn stattdessen die Oberfläche bei  $T = 773 \text{ K}$  ausschließlich unter Sauerstoffatmosphäre ( $p(\text{O}_2) = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mbar}$ ) gehalten wird.

Die schwarze Linie zeigt das Auger-Verhältnis der Hauptpeaks von Nickel bei 848 eV und Rhodium bei 302 eV unter Reaktionsbedingungen. Neben dem anfänglichen starken Abfall des Verhältnisses ist zu erkennen, dass sich nach etwa 1 - 2 Stunden ein nahezu konstanter Wert eingestellt hat. Ab diesem Zeitpunkt scheinen sich demnach keine starken Änderungen in der Oberflächenzusammensetzung zu ergeben. Die rote Linie deutet das Nickelverhältnis an, wenn die Oberfläche ausschließlich in Sauerstoff, mit  $p(\text{O}_2) = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mbar}$ , gehalten wird. Im Vergleich zu dem Verhalten mit zusätzlich anwesendem Wasserstoff ist zu erkennen,

dass sehr viel weniger Nickelintensität verloren geht. Dieses Ergebnis überrascht nicht weiter, da nach chemischem Verständnis zu erwarten ist, dass Nickel, aufgrund seiner hohen Sauerstoffaffinität, an der Oberfläche gehalten wird. Dies würde gegen den Punkt sprechen, dass der starke Abfall unter Reaktionsbedingungen auf die Bildung von Nickeloxidpartikeln zurückzuführen ist. Die Nickeloxid-Teilchen sollten sich gerade unter Sauerstoff deutlich ausgeprägter bilden. Wie jedoch später in dieser Arbeit gezeigt wird, bilden sich diese dreidimensionalen Partikel ausschließlich unter Anwesenheit von Wasserstoff. Wasserstoff scheint demnach die Bildung des dreidimensionalen Nickeloxids zu begünstigen.

In einer LEED-Studie haben Wander et al. beobachtet, dass Nickel oberhalb von 600 K in das Rhodiumvolumen diffundiert<sup>57</sup>. Das Ergebnis eines ähnlichen Experimentes ist in **Abb. 9** zu sehen.



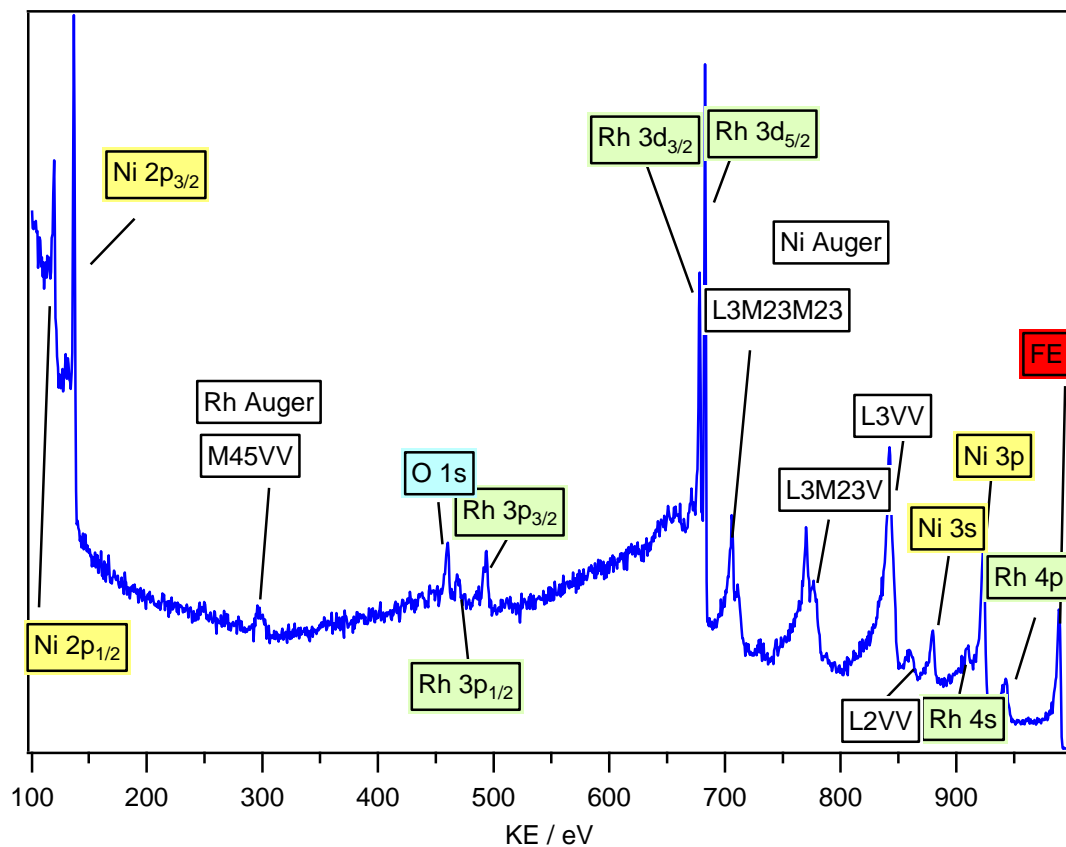
**Abb. 9** Beim Heizen in das Rhodiumvolumen diffundierendes Nickel. Nachdem 0,3 ML Nickel bei 300 K aufgedampft wurden, wurde die Oberfläche mehreren Heiz-/Abkühlzyklen ausgesetzt. Der Restgasdruck betrug dabei etwa  $10^{-9}$  mbar. Es wurde das Auger-Verhältnis  $Ni_{848}/Rh_{302}$  gegen die maximal erreichte Temperatur aufgetragen.

Nachdem 0,3 ML Nickel auf die Oberfläche aufgedampft wurden, wurde die Probe schrittweise bis auf insgesamt 1300 K erhitzt. Da diese hohen Temperaturen nur mittels der Elektronenstoßheizung erreicht werden konnten, war eine *in situ* Auger-Messung nicht möglich. Die Probe wurde demnach bis auf die gewünschte Temperatur erhitzt und anschließend auf 770 K abgekühlt und das Auger-Spektrum bei dieser Temperatur aufgenommen. Anhand der Kurve ist zu sehen, dass unterhalb von 900 K nur ein geringer Anteil an Nickel von der Oberfläche verschwindet. Erst oberhalb von 900 K ist ein steiler Abfall in der Nickelintensität zu erkennen. Nach dem Abkühlen auf 300 K kehrt nur ein geringer Anteil des wegdiffundierten Nickels an den mittels Auger messbaren Bereich der Oberfläche zurück. Anscheinend ist der Großteil des Nickels im Rhodiumvolumen verloren. Wie in **Abb. 8** zu sehen ist, verhält sich das System unter Anwesenheit von Wasserstoff unter Reaktionsbedingungen deutlich an-

ders. Unter musterbildenden Bedingungen bei 773 K diffundieren etwa 50 % des Nickels, welches direkt nach dem Aufdampfen auf der Oberfläche zu sehen war, in das Rhodiumvolumen. Wenn im Folgenden Nickelbedeckungen angegeben werden, werden die Werte genannt, die sich aus der Monolagenkalibration direkt nach dem Aufdampfen ergeben. Es muss jedoch beachtet werden, dass der Nickelgehalt während der Experimente teils erheblich variieren kann.

### 5.3 Charakterisierung der Oberfläche mittels XPS

**Abb. 10** zeigt ein XPS-Gesamtspektrum für eine Rh(111) Oberfläche, auf die 0,7 ML Nickel aufgedampft wurden.

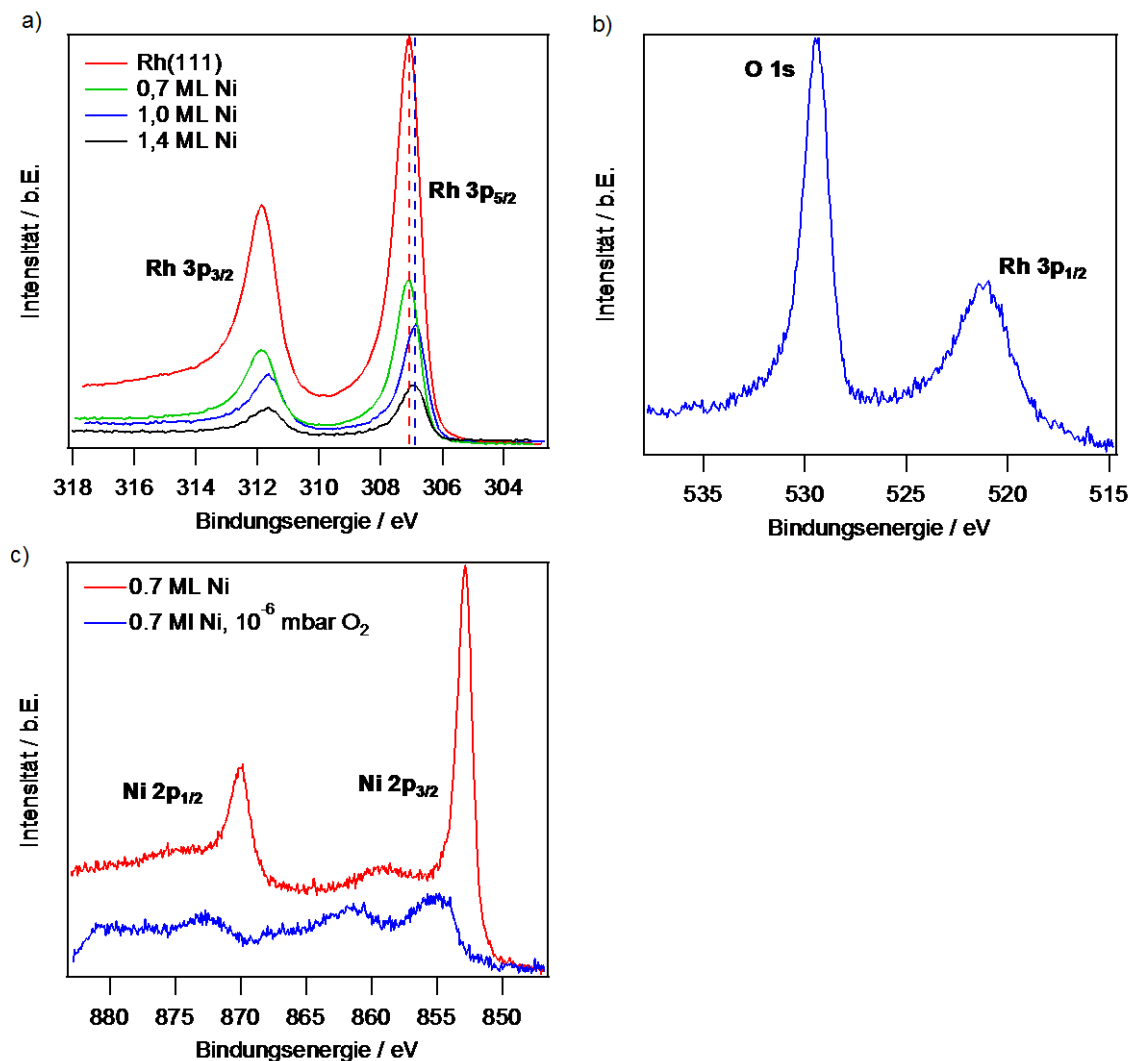


**Abb. 10** Gesamtspektrum, das mittels XPS nach dem Aufdampfen von 0,7 ML Nickel bei 300 K aufgenommen wurde. Indiziert sind die XPS sowie die Auger-Peaks. Neben Sauerstoff sind keine weiteren Verunreinigungen auf der Oberfläche zu sehen. Die Intensität ist gegen die kinetische Energie aufgetragen. Die Fermi-Kante liegt bei 989 eV.

Das Spektrum wurde direkt nach dem Aufdampfen und dem Transfer vor das SPEM aufgenommen. Es lassen sich alle Peaks bzgl. der XPS bzw. Auger-Peaks zuordnen. Um die charakteristischen XPS-Energien zu erhalten, muss die kinetische Energie in Bindungsenergie umgerechnet werden. Die Auger-Peaks erscheinen bei der kinetischen Energie der emittierten Auger-Elektronen.



**Abb. 11a** zeigt den Einfluss des aufgedampften Nickels auf das Rh 3d-Spektrum.



**Abb. 11** Typische Spektren für a) Rh 3d, b) O 1s und c) Ni 2p. Zu sehen sind die jeweils komplett aufgenommenen Spektren. Im Folgenden werden beim O 1s der Anteil des Rh 3p<sub>1/2</sub> und bei Ni 2p der Anteil des Ni 2p<sub>1/2</sub> nicht gezeigt. a) Rh 3d-Spektren direkt nach dem Aufdampfen von Nickel und dem Transfer in die XPS-Kammer mit verschiedenen Nickelbedeckungen. Die Spektren wurden bei  $T = 300$  K und in etwa  $10^{-9}$  mbar Restgasatmosphäre aufgenommen. b) O 1s-Spektrum unter Sauerstoffatmosphäre. Experimentelle Bedingungen:  $\Theta_{\text{Ni}} = 0,7$  ML,  $T = 773$  K,  $p(\text{O}_2) = 1,0 \times 10^{-6}$  mbar. c) Die rote Kurve zeigt das Ni 2p direkt nach dem Aufdampfen von 0,7 ML Nickel bei 300 K und einer Restgasatmosphäre von etwa  $10^{-9}$  mbar, während das blaue Spektrum das anschließende Spektrum der oxidierten Oberfläche in  $1,0 \times 10^{-6}$  mbar O<sub>2</sub> und bei  $T = 773$  K zeigt.

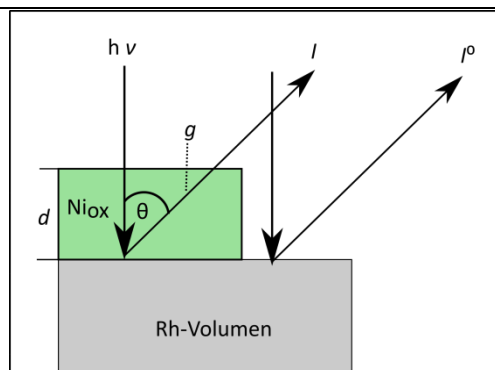
Aufgrund des oberflächensensitiven Charakters von XPS wird mit aufgedampftem Nickel das Rhodiumsignal abgeschwächt. Ein Vergleich der reinen Rhodiumoberfläche mit der Oberfläche mit  $\Theta_{\text{Ni}} = 1,0$  ML zeigt eine Abschwächung des Rh 3d<sub>5/2</sub> um den Faktor 3,75. Des Weiteren ist zu erkennen, dass sich die Bindungsenergie des Rh 3d<sub>5/2</sub> ab einer Bedeckung von  $\Theta_{\text{Ni}} = 1,0$  ML um etwa 0,1 eV zu kleineren Bindungsenergien verschiebt. Zu sehen sind beide Anteile des Rh 3d: Rh 3d<sub>5/2</sub> und Rh 3d<sub>3/2</sub>. Für die weitere Berechnung wird, wenn nicht anders angegeben, der Flächeninhalt des Rh 3d<sub>5/2</sub>-Signals verwendet. **Abb. 11b** zeigt ein typisches O 1s-Spektrum mit dem angrenzenden Rh 3p<sub>1/2</sub>. **Abb. 11c** zeigt typische Nickelspektren des Ni 2p für metallisches und oxidisches Nickel. Wie bei Rhodium sind die zwei Anteile

Ni 2p<sub>3/2</sub> und Ni 2p<sub>1/2</sub> zu sehen. Im Folgenden wird, wenn nicht anders vermerkt, ausschließlich das Ni 2p<sub>3/2</sub> betrachtet.

## 5.4 Auswertung: XPS

### 5.4.1 Berechnung der Nickeloxiddicke

Zur Berechnung der Schichtdicke der Nickeloxidpartikel wurde ein einfacher exponentieller Abfall der Intensität von Rh 3d<sub>5/2</sub> durch die Nickeloxid-Partikel im Vergleich zu einer Position neben den Partikeln angenommen. Der Vorgang ist schematisch in **Abb. 12** dargestellt.



**Abb. 12** Schematische Darstellung der exponentiellen Abschwächung der Rh 3d<sub>3/2</sub>-Intensität bei Durchtritt durch die Nickeloxidpartikel mit der Dicke  $d$ , welche auf dem Rh(111)-Einkristall aufliegen. Unter dem Partikel wird die Intensität  $I$  gemessen. Neben dem Partikel wird die Intensität  $I^0$  gemessen. Der Winkel  $\theta$  beträgt in diesem Fall  $60^\circ$ . Die einfallende Synchrotronstrahlung wird mit  $h\nu$  bezeichnet.

Hierfür wird die Strecke  $g$  mit der mittleren freien Weglänge  $\lambda$  ins Verhältnis gesetzt. Die Strecke  $g$  berechnet sich über  $d / \cos(\theta)$ . Hierbei beschreibt  $d$  die Dicke des Nickeloxidpartikels und  $\theta$  den Winkel zwischen der Oberflächennormalen und den emittierten Elektronen, welcher in diesem Fall  $60^\circ$  betrug. Es ergibt sich somit folgender Zusammenhang<sup>70</sup>:

$$d = -\ln \frac{I_{Rh}}{I_{Rh}^0} \cdot \lambda_{Me} \cdot \cos\theta \quad (14)$$

Hierbei beschreibt  $I_{Rh}$  die XPS Intensität von Rh 3d<sub>5/2</sub> unter den Partikeln und  $I_{Rh}^0$  die Intensität von Rh 3d<sub>5/2</sub> neben den Partikeln. Die Intensität des Rhodium-Substrats wird beim Durchgang durch die darüberliegenden Nickeloxid-Teilchen abgeschwächt.  $\lambda_{Me}$  gibt die mittlere freie Weglänge der emittierten Photoelektronen aus dem betrachteten Metall bei einer bestimmten Energie an.

Nach Seah und Dench<sup>71</sup> kann die mittlere freie Weglänge  $\lambda$  über die empirisch bestimmte Formel

$$\lambda_{Me} = 0,41 \cdot a_{Me}^{1,5} \cdot E_{Me}^{0,5} \quad (15)$$

berechnet werden. Hierbei gibt  $a_{\text{Me}}$  den Atomdurchmesser in nm und  $E_{\text{Me}}$  die betrachtete Energie in eV an, also in diesem Fall die kinetische Energie der Elektronen des betrachteten Orbitals. Zur Vereinfachung wird mit den Werten für metallisches Nickel gerechnet. Nickel kristallisiert in der kubisch dichtesten Kugelpackung. So kann der Atomradius  $r_{\text{Me}}$  aus dem Gitterparameter  $a^0$  von Nickel ( $0,352 \text{ nm}^{[72]}$ ) über

$$r_{\text{Me}} = \frac{1}{4} \cdot a_{\text{Me}}^0 \cdot \sqrt{2} \quad (16)$$

berechnet werden. Es ergibt sich ein Nickelradius von  $0,125 \text{ nm}$ . Wird dieser Wert in den Atomdurchmesser umgerechnet und zusammen mit der kinetischen Energie der Rh  $3d_{5/2}$ -Elektronen von  $683 \text{ eV}$  in (15) eingesetzt, wird ein Wert von  $13,3 \text{ \AA}$  für  $\lambda$  erhalten. Wird dieser Wert zusammen mit den Rh  $3d_{5/2}$ -Intensitäten unter dem Partikel  $I_{\text{Rh}} = 14998$  und neben dem Partikel  $I_{\text{Rh}}^0 = 25439$  in (14) eingesetzt, wird eine Partikeldicke von  $3,5 \text{ \AA}$  erhalten, was leicht unterhalb der Gitterkonstanten von Nickeloxid mit  $4,2 \text{ \AA}^{[73]}$  liegt.

Als Vergleich kann die mittlere freie Weglänge mit Hilfe des Programms QUASES<sup>74</sup> für NiO berechnet werden. Für eine Elektronenenergie von  $683 \text{ eV}$  liefert das Programm einen Wert von  $13,2 \text{ \AA}$ . Auf das Ergebnis der Schichtdicke des Nickeloxids hat diese Änderung bei der angegebenen Genauigkeit jedoch keinen Einfluss.

#### 5.4.2 Berechnung der Nickelbedeckungen

Um eine quantitative Abschätzung der Nickelmengen angeben zu können, muss der Nickelbedeckungsgrad berechnet werden. Für metallisches Nickel auf Rhodium gilt folgender Zusammenhang<sup>70</sup>:

$$\frac{I_{\text{Ni}}/I_{\text{Ni}}^{\infty}}{I_{\text{Rh}}/I_{\text{Rh}}^{\infty}} = \frac{\Theta_{\text{Ni}} \left( 1 - e^{-\frac{a_{\text{Ni}}}{\lambda_{\text{Ni}}(E_{\text{Ni}}) \cdot \cos \theta}} \right)}{1 - \Theta_{\text{Ni}} \left( 1 - e^{-\frac{a_{\text{Ni}}}{\lambda_{\text{Ni}}(E_{\text{Rh}}) \cdot \cos \theta}} \right)} \quad (17)$$

Der Zähler in (17) gibt den Beitrag von Nickel an, während der Nenner den Beitrag von Rh liefert. Dabei ist  $\Theta_{\text{Ni}}$  der Nickelbedeckungsgrad,  $a_{\text{Ni}}$  der Atomdurchmesser von Nickel und  $\theta$  ist wie zuvor beschrieben  $60^\circ$ . Die Werte  $\lambda_{\text{Ni}}(E_{\text{Ni}})$  und  $\lambda_{\text{Ni}}(E_{\text{Rh}})$  werden nach (15) berechnet. Dabei wird der über den Gitterparameter mit Hilfe von (16) berechnete Atomdurchmesser von Nickel von  $2,49 \text{ \AA}$  verwandt. Die Energien sind die kinetischen Energien der Ni  $2p$ -Elektronen mit  $135,5 \text{ eV}$  bzw. der Rh  $3d$ -Elektronen mit  $683 \text{ eV}$ . Das Verhältnis  $I_{\text{Ni}} / I_{\text{Rh}}$  beschreibt dabei das zu dem betrachteten Zeitpunkt gemessene XPS-Intensitätsverhältnis.  $I_{\text{Rh}}^{\infty}$  beschreibt die Intensität auf einer reinen Rh(111) Oberfläche ohne koadsorbiertes Nickel. Der Anteil an Sauerstoff, welcher im XPS zusätzlich zu sehen war, wird bei dieser Betrachtungsweise vernachlässigt. Da keine Messung von einer reinen Nickeloberfläche vorliegt, muss  $I_{\text{Ni}}^{\infty}$  berechnet werden. Wird (17) nach  $I_{\text{Ni}}^{\infty}$  umgestellt, kann dieser Wert anhand der Messungen einer Oberfläche mit  $\Theta_{\text{Ni}} = 1,0 \text{ ML}$  ermittelt werden. Mit Hilfe dieses Ergebnisses

kann (17) nach  $\theta_{Ni}$  umgestellt werden und der Nickelbedeckungsgrad während der einzelnen Experimente über die folgende Formel berechnet werden:

$$\theta_{Ni} = \frac{I_{Ni}/I_{Ni}^{\infty}}{I_{Rh}/I_{Rh}^{\infty}} \cdot \left[ 1 - e^{-\frac{a_{Ni}}{\lambda_{Ni}(E_{Ni}) \cdot \cos \theta}} + \frac{I_{Ni}/I_{Ni}^{\infty}}{I_{Rh}/I_{Rh}^{\infty}} \cdot \left( 1 - e^{-\left(\frac{a_{Ni}}{\lambda_{Ni}(E_{Rh}) \cdot \cos \theta}\right)} \right) \right]^{-1} \quad (18)$$

### 5.4.3 Berechnung des Sauerstoffbedeckungsgrades

Es liegen direkt nach dem Aufdampfen Sauerstoff, Nickel und Rhodium nebeneinander auf der Oberfläche vor. Aus diesem Grund wird für die Abschätzung der Sauerstoffmenge von einer homogenen Verteilung von Rhodium, Sauerstoff und Nickel ausgegangen. Um jedoch die Menge an Sauerstoff abschätzen zu können, müssen zuerst die winkelabhängigen Ionisationsquerschnitte  $\chi_i$  der verschiedenen Orbitale  $i$  bekannt sein. Diese lassen sich über

$$\chi_i = \frac{\sigma_i(h\nu)}{4\pi} \left[ 1 + \beta_i(h\nu) \frac{1}{2} (3\cos^2(\gamma) - 1) \right] \quad (19)$$

berechnen<sup>75</sup>. Dabei sind  $\sigma_i$  der energieabhängige Ionisationsquerschnitt des betrachteten Orbitals,  $\beta_i$  der energieabhängige Asymmetriefaktor des betrachteten Orbitals, und  $\gamma$  beschreibt den Winkel zwischen der Oberflächennormalen und den einfallenden Elektronen. Da in diesem Fall die Elektronen aus einem Winkel von 90 ° einfallen, ist  $\gamma = 0$ . Für  $\sigma_i$  und  $\beta_i$  werden die Werte aus **Tab. 1** verwandt.

**Tab. 1** Tabellierte Werte für die energieabhängigen Ionisationsquerschnitte und Asymmetriefaktoren für die betrachteten Orbitale Rh 3d, O 1s und Ni 2p für eine Photonenenergie von 1000 eV<sup>75,76</sup>.

Orbital	$\sigma_i(1000 \text{ eV})$	$\beta_i(1000 \text{ eV})$
Rh 3d	0,6053	1,183
O 1s	0,1157	2
Ni 2p	0,8306	1,139

Die Werte sind für eine Photonenenergie von 1000 eV, anstatt der verwandten 989 eV angegeben. Der Fehler, der aus der verwandten Photonenenergie resultiert, ist dabei zu vernachlässigen. Apparative Einflüsse, wie z. B. das Aufnehmen der einzelnen Spektren mit unterschiedlichen Linseneinstellungen, deren Auswirkungen nicht bekannt sind, werden einen größeren Effekt haben. Mit den winkelabhängigen Ionisationsquerschnitten kann der relative Anteil  $c_{A/B}$  eines Stoffes A, z. B. Sauerstoff in einer binären Mischung AB, z. B. Sauerstoff - Rhodium, gemäß

$$c_{A/B} = \frac{I_A}{I_B} \cdot \frac{\chi_A}{\chi_B} \cdot \frac{E_{kin,B}}{E_{kin,A}} \quad (20)$$

berechnet werden.  $I_A$  und  $I_B$  beschreiben die gemessenen Intensitäten der Orbitale A und B. Da nur jeweils die Orbitale Rh 3d<sub>5/2</sub> und Ni 2p<sub>3/2</sub> betrachtet wurden, muss, aufgrund der Spin-Bahn-Aufspaltung, die Intensität von Rh 3d<sub>5/2</sub> mit einem Faktor von 5/3 multipliziert werden, während die Intensität von Ni 2p<sub>3/2</sub> mit einem Faktor von 3/2 multipliziert werden muss. Der

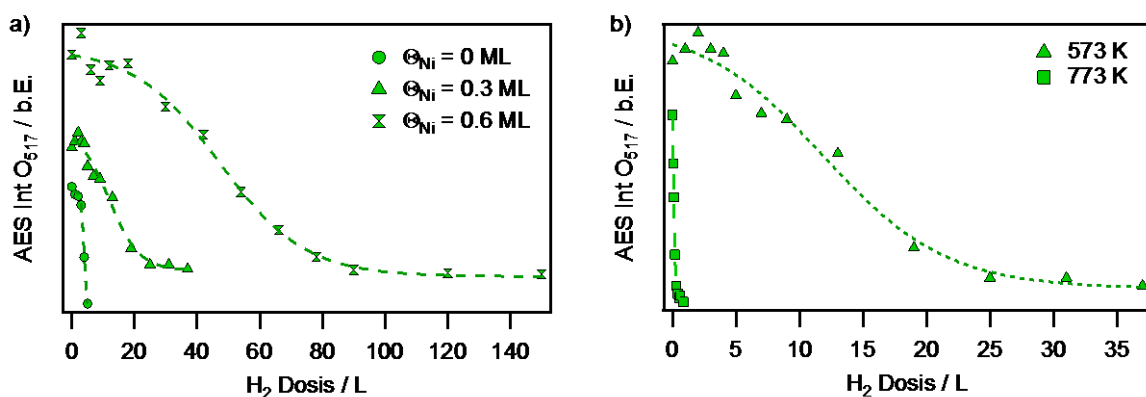
letzte Term in (20) beschreibt die Energieabhängigkeit des Analysators, die gleich Eins gesetzt wird. Somit lassen sich die relativen Anteile  $c_{\text{Ni/Rh}} = 0,65$  und  $c_{\text{O/Rh}} = 0,06$  berechnen. Da hier jedoch keine binäre sondern eine ternäre Mischung vorliegt, muss der Sauerstoffanteil mit dem bekannten Nickelbedeckungsgrad in Bezug gesetzt werden. Der Nickelbedeckungsgrad ist über **Abb. 7** bekannt. Bei der untersuchten Bedeckung betrug er nach dem Aufdampfen des Nickels 0,7 ML. Diesem Wert lässt sich das berechnete Verhältnis von  $c_{\text{Ni/Rh}}$  zuordnen, welches über (20) bestimmt wurde. Mittels Dreisatz lässt sich nun die Bedeckung von Sauerstoff über

$$\theta_{\text{O}} = \frac{c_{\text{O/Rh}} \cdot 0,7 \text{ ML}}{c_{\text{Ni/Rh}}} \quad (21)$$

abschätzen. Damit berechnet sich für die Oberfläche in den XPS-Experimenten mit der Nickelbedeckung von  $\theta_{\text{Ni}} = 0,7 \text{ ML}$  ein Sauerstoffbedeckungsgrad von  $\theta_{\text{O}} = 0,05 \text{ ML}$ .

## 5.5 Titrationsexperimente

Zu Beginn soll der Fragestellung nachgegangen werden, wie sich die katalytischen Eigenschaften und vor allem die Reaktivität von Sauerstoff durch das Hinzufügen von Nickel ändern. Zu diesem Zweck wurden mehrere Titrationsexperimente durchgeführt, bei denen auf einer frisch, mit variierendem Nickelgehalt, präparierten Oberfläche Sauerstoff adsorbiert wurde, welcher anschließend mit Wasserstoff titriert wurde. Diese Experimente wurden zum einen mit AES durchgeführt, zum anderen mittels XPS. **Abb. 13** zeigt die AES-Titrationskurven für 573 K und 773 K.



**Abb. 13 a)** Titration von 100 L Sauerstoff auf Rh(111) mit variierendem Nickelgehalt bei  $T = 573 \text{ K}$  mit einem Wasserstoffdruck von  $p(\text{H}_2) = 5,0 \times 10^{-8} \text{ mbar}$ . Die Sauerstoffadsorption und die Titration fanden ebenfalls bei 573 K statt. Zu sehen sind die Auger-Signale von Sauerstoff bei 518 eV, aufgetragen gegen die Wasserstoffdosis. **b)** Vergleich der Titrationskurven für eine Bedeckung von  $\theta_{\text{Ni}} = 0,3 \text{ ML}$  für 573 K mit 773 K. Die Durchführung ist unter **a)** beschrieben.

Dies bedeutet, dass 100 L Sauerstoff bei dieser Temperatur auf eine frisch mit Nickel präparierte Oberfläche adsorbiert wurden und anschließend mit einem Wasserstoffpartialdruck von  $p(\text{H}_2) = 5,0 \times 10^{-8} \text{ mbar}$  abreagiert wurden. **Abb. 13a** zeigt drei verschiedene Bedeckun-

gen bei 573 K. Wie deutlich zu erkennen ist, führt die Zugabe von Nickel zu einer starken Abnahme der Reaktivität von Sauerstoff gegenüber Wasserstoff. Auf der reinen Rh(111) Oberfläche sind lediglich 5 L Wasserstoff nötig, um den adsorbierten Sauerstoff komplett abzureagieren. Bei einer Bedeckung von 0,3 ML Nickel sind schon etwa 20 L nötig, um den Großteil (etwa 80 %) des Sauerstoffs abzureagieren. Im Vergleich zu der nickelfreien Oberfläche bleibt hier jedoch ein Restanteil Sauerstoff zurück, welcher, während der Dauer des Experiments, nicht mit Wasserstoff abreagiert werden konnte. Hierbei scheint es sich um einen Sauerstoffspezies zu handeln, die nur sehr langsam mit Wasserstoff reagiert. Bei einer Nickelbedeckung von 0,6 ML wächst die benötigte Dosis auf etwa 75 L an. Auch bei dieser Bedeckung bleibt ein ähnlicher Restanteil an Sauerstoff zurück, welcher nicht mit Wasserstoff abreagiert. Im Vergleich der Bedeckung mit  $\Theta_{\text{Ni}} = 0,6$  ML mit der reinen Rhodiumoberfläche hat die Sauerstoffreaktivität demnach um mehr als eine Größenordnung abgenommen. Dies ist im Einklang mit der chemischen Erwartung. Sauerstoff sollte stärker an das, im Vergleich zu Rhodium, unedlere Nickel gebunden sein und deshalb unreaktiver gegenüber Wasserstoff sein. Was auf diese Weise gemessen wird, ist der reaktive Haftkoeffizient von Wasserstoff  $s_{\text{reak}}(\text{H}_2)$ . Dieser beinhaltet sowohl die Abnahme der Wasserstoffadsorption sowie die Abnahme der Reaktivität von Sauerstoff. Neben der sinkenden Sauerstoffreaktivität lässt sich ebenfalls erkennen, dass mit wachsendem Nickelgehalt die Sauerstoffsättigung auf der Oberfläche stark zunimmt. Auf der Oberfläche mit  $\Theta_{\text{Ni}} = 0,6$  ML ist die Sauerstoffintensität nach Adsorption der 100 L Sauerstoff etwa doppelt so groß wie auf der reinen Rhodiumoberfläche.

Beim Betrachten der Titrationskurve für  $\Theta_{\text{Ni}} = 0,6$  ML fällt auf, dass zu Beginn der Titration die Kurve mit einer flachen Steigung verläuft, welche anschließend steiler wird, sobald anfänglich etwas Sauerstoff abreagiert. Dies deutet auf einen Inhibierungseffekt von Sauerstoff gegenüber Wasserstoff hin<sup>77</sup>. Ist die komplette Oberfläche sauerstoffbedeckt, kann nur sehr wenig Wasserstoff adsorbieren. Dies ändert sich erst, wenn durch das Abreagieren von Sauerstoff Adsorptionsplätze frei werden. Dies kann z. B. durch Wasserstoffadsorption an Defekten und anschließende Reaktion stattfinden. Die im Anschluss autokatalytisch ablaufende Reaktion liefert dann immer mehr freie Adsorptionsplätze, auf denen Wasserstoff adsorbieren kann. **Abb. 13b** zeigt den Vergleich der Titrationskurven für  $\Theta_{\text{Ni}} = 0,3$  ML bei 573 K und 773 K. Wie erwartet, fällt auf, dass der Sauerstoff bei der höheren Temperatur deutlich schneller, mit einem Faktor von etwa 20, abreagiert.

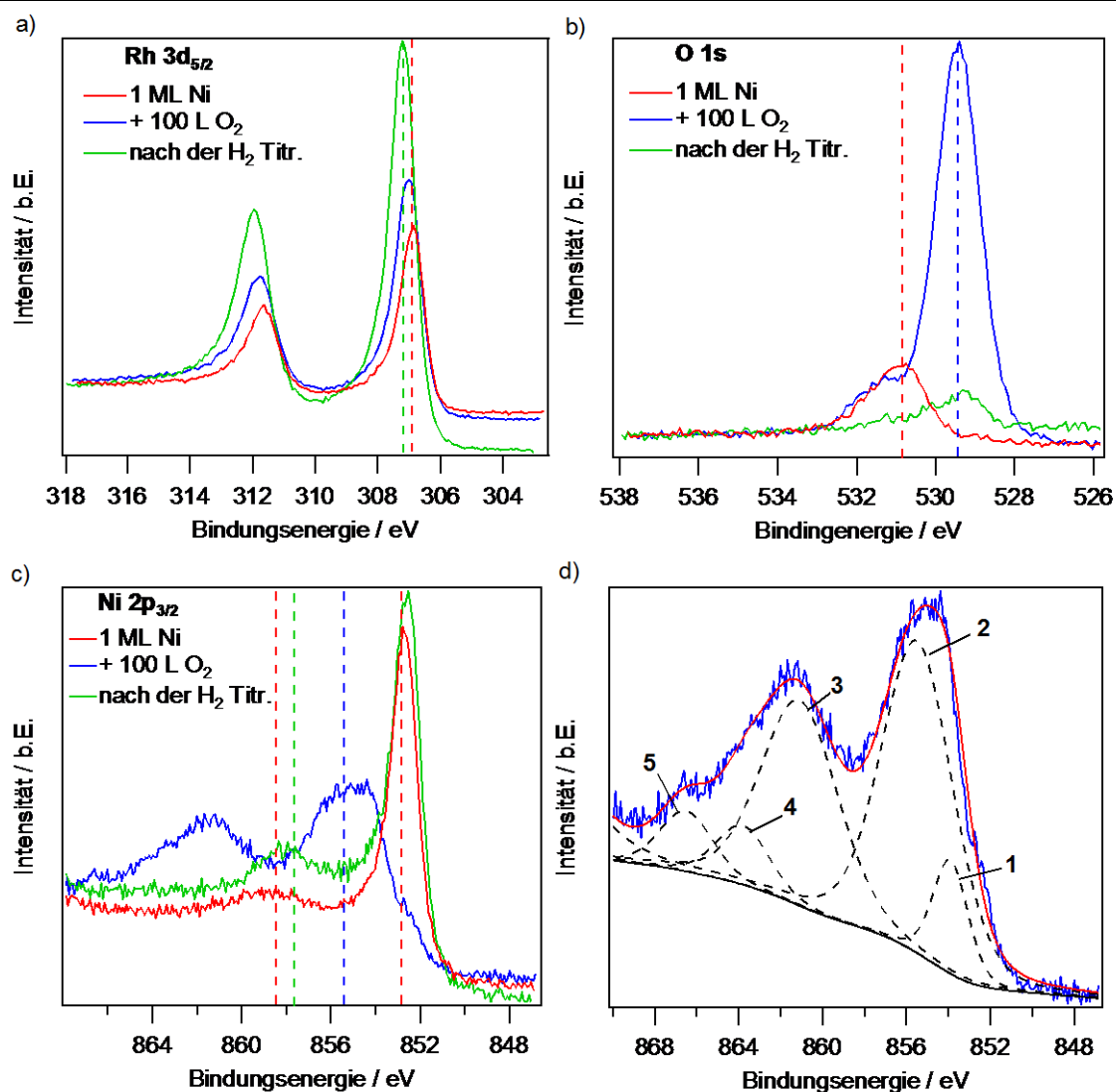
Ein entscheidender Punkt, welcher aus den Daten in **Abb. 13** nicht ersichtlich ist, ist das Fehlen einer Stufe mit einer großen Steigung zu Beginn des Titrationsexperimentes. Dies würde zu erwarten sein, wenn es bei der Bedeckung im Submonolagenbereich zu einer Phasentrennung kommt. Würde sich die Oberfläche in nickelbedeckte und nickelfreie Bereiche unterteilen, müsste der Sauerstoff, wie in der Kurve für die reine Rhodiumoberfläche beobachtet, im Vergleich zum Sauerstoff auf der nickelbedeckten Oberfläche sehr schnell abreagieren. Dies würde sich in einem starken Abfall der Sauerstoffintensität zu Beginn des Experimentes äußern, was von einem deutlich flacheren Abfall gefolgt würde, sobald der

Sauerstoff auf der chemisch unreaktiveren nickelbedeckten Oberfläche abreagiert. Das Fehlen einer solchen Stufe lässt den Rückschluss zu, dass kein auf reinem Rhodium adsorbierter Sauerstoff vorliegt, welcher mit Wasserstoff abreagieren kann. Wie im Folgenden gezeigt wird, tritt jedoch eine Phasentrennung in eine nickelarme Phase und eine nickelreiche Nickeloxidphase auf. Der Verlauf der Titrationskurve legt nahe, dass auf der nickelarmen Phase chemisorbierter Sauerstoff und Sauerstoff in Nickeloxid in etwa dieselbe Reaktivität aufweisen sollten.

Um mehr Einsicht in die Zustände der beteiligten Elemente zu erhalten, wurde die Titration vor dem XPS wiederholt. Diese wurde ebenfalls bei 573 K durchgeführt, diesmal jedoch bei einer festen Nickelbedeckung von  $\Theta_{\text{Ni}} = 1,0$  ML. Die Spektren der relevanten Signale Rh 3d, Ni 2p<sub>3/2</sub> und O 1s sind in **Abb. 14** für die entscheidenden Bedingungen aufgeführt. Dabei zeigen die roten Kurven in **Abb. 14a-c** die Situation direkt nach dem Aufdampfen von 1 ML Nickel. Die blauen Kurven zeigen die Spektren direkt vor der Titration nach der Adsorption von 100 L Sauerstoff und die grünen Kurven die Spektren direkt nach der Titration mit insgesamt 115 L Wasserstoff.

Das Ni 2p<sub>3/2</sub>-Signal in **Abb. 14c** bei 852,8 eV ist charakteristisch für metallisches Nickel. Es ist kein Signal bei 854,6 eV zu erkennen, was charakteristisch für oxidisches Nickel wäre<sup>78</sup>. Da nicht in Sauerstoff aufgedampft wurde, ist dies auch zu erwarten. Beim Betrachten des O 1s-Spektrums in **Abb. 14b** direkt nach dem Aufdampfen fällt auf, dass sich jedoch schon Sauerstoff auf der Oberfläche befindet, obwohl kein Sauerstoff beim Aufdampfen zugegen gewesen sein sollte. Nach (21) berechnet sich der Sauerstoffbedeckungsgrad zu  $\Theta_{\text{O}} = 0,05$  ML. Dieser Sauerstoff könnte zum einen aus dem Restgas stammen, zum anderen könnte das Verdampfen vorher auf dem Nickelstab adsorbierten Sauerstoff freigesetzt haben. Der Sauerstoffpeak bei 530,9 eV lässt sich mit Hilfe einer Arbeit von Gragnaniello et al. zuordnen, die eine O 1s-Bindungsenergie von 531,2 eV einer Nickeloxidspezies an der Grenze zum Rhodiumvolumen zugeordnet haben<sup>62</sup>. Da die Sauerstoffverunreinigung vom Verdampfer eher in dem Anfangsstadium des Verdampfungsprozesses stattfinden würde, ergibt es Sinn, dass der Sauerstoff an der Grenze Rh/Ni liegen würde. Mit Hilfe dieser Erklärung lässt sich der zuvor getroffene Widerspruch klären, nach dem Nickel in dieser Arbeit erst bei Temperaturen oberhalb von 900 K deutlich in das Rhodium diffundiert, obwohl es nach Wander et al. schon bei 600 K merklich weniger werden sollte<sup>57</sup>. Wenn im vorliegenden Fall voradsorbierter Sauerstoff vorgelegen hat, würde dieser als Diffusionsbarriere fungieren und so zu einer erhöhten Temperatur für die Volumen-Diffusion von Nickel führen. Wenn der Sauerstoff jedoch an der Grenze von Rhodium zu Nickel vorliegt, würde die tatsächliche Sauerstoffbedeckung höher liegen als bei chemisorbiertem Sauerstoff, da das Sauerstoffsignal von der darüberliegenden Nickelschicht abgeschwächt würde.

Nach der Adsorption von 100 L Sauerstoff bei 573 K ist im O 1s-Spektrum ein dominanter Peak bei 529,4 eV zu erkennen. Der Peak, der nach dem Aufdampfen bei 530,9 eV lag, ist zu höherer Bindungsenergie (531,3 eV) verschoben, jedoch weiterhin vorhanden.



**Abb. 14** Charakterisierung der Rh(111)/Ni Oberfläche der einzelnen Zustände während der Titration mittels XPS (OSA): nach dem Aufdampfen von 1 ML Nickel bei 300 K (rot); vor der Titration, nach der Adsorption von 100 L Sauerstoff (blau); nach der Titration mit insgesamt 115 L Wasserstoff und abschließendem Abpumpen der Gasatmosphäre (grün). Für die Titration wurde Wasserstoff in Dosen von 2 min bei einem Druck von  $p(\text{H}_2) = 5,0 \times 10^{-8}$  mbar bei  $T = 573$  K eingebracht. Es sind die XP-Spektren für **a)** Rh 3d (gestrichelte Linien: 307,15 eV, 307,06 eV), **b)** O 1s (gestrichelte Linien: 530,90 eV, 529,42 eV) und **c)** Ni 2p<sub>3/2</sub> (gestrichelte Linien: 852,65 eV, 858,52 eV, 853,91 eV, 855,49 eV, 857,75 eV) zu sehen. **d)** Zerlegung des oxidischen Nickelsignals in insgesamt 5 Anteile: 1: 853,91 eV, 2: 855,49 eV, 3: 861,12, 4: 863,81 eV, 5: 866,50 eV.

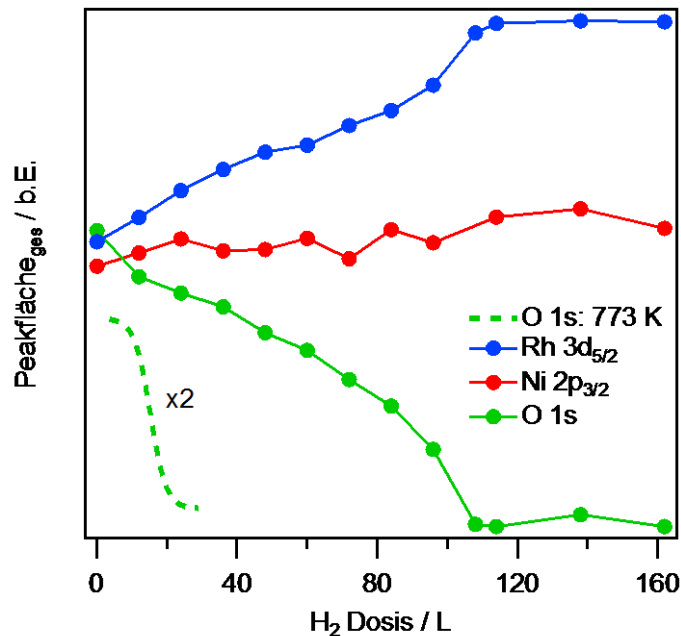
Im Ni 2p<sub>3/2</sub>-Spektrum wird deutlich, dass durch die Adsorption von 100 L Sauerstoff der metallische Peak bei 852,8 eV so gut wie verschwunden ist, dafür jedoch ein breiter Peak mit Anteilen bei etwa 853,9 eV und 855,5 eV erschienen ist. Diese Energien sind charakteristisch für oxidisches Nickel<sup>79</sup>. Die Zerlegung des oxidischen Nickelsignals ist in **Abb. 14d** gezeigt. Allein vom O 1s-Signal ausgehend ist die Charakterisierung des Oxids schwierig. Die verschiedenen Bindungsenergien liegen für chemisorbierten Sauerstoff auf Nickel bei 529,4 eV, für dreidimensionales Nickeloxid bei 529,7 eV und für zweidimensionales Nickeloxid bei 529,5 eV sehr dicht beieinander<sup>61,62,78,80</sup>. Was hier ebenfalls nicht unterschieden werden kann, ist, ob Sauerstoff auf Nickel oder auf Rhodium chemisorbiert oder mit beiden Metallen koordiniert ist.



Nach der Titration mit 115 L Wasserstoff ist der Sauerstoff fast komplett entfernt. Es bleibt jedoch, wie schon in den AES-Experimenten (**Abb. 13**) beobachtet, ein kleiner Anteil zurück, der durch den Peak bei 529,3 eV zu erkennen ist. Ein Blick auf das Ni  $2p_{3/2}$ -Spektrum zeigt, dass nach der Titration das Nickel wieder reduziert wurde. Die Bindungsenergie liegt mit 852,5 eV in dem Bereich, der charakteristisch für metallisches Nickel ist. Jedoch ist ein signifikanter Unterschied im Bereich um 854 eV zu beobachten, in dem die Satelliten des metallischen und des oxidischen Nickels lokalisiert sind. Nach der Titration ist ein Peak bei 857,8 eV zu sehen, welcher weder nach dem Aufdampfen noch vor der Titration zu beobachten war. Eine mögliche Erklärung beruht auf der Legierungsbildung zwischen Nickel und Rhodium, die zu der Verschiebung des Satelliten des metallischen Nickels zu kleineren Bindungsenergien geführt haben könnte. Einen Anhaltspunkt für diese These liefert das Rh  $3d_{5/2}$ -Spektrum. Im Vergleich zur Situation direkt nach dem Aufdampfen ist die Rhodium-Intensität fast verdoppelt. Wenn sich eine Rhodium/Nickel-Legierung bildet, bedeutet das, dass Nickelatome Rhodiumatome in den obersten oder auch den etwas tiefer liegenden Lagen ersetzen. Dies führt zu einem höheren Anteil an Rhodium und dementsprechend einer höheren Rhodiumintensität. Damit einhergehend ist eine Verschiebung des Rhodiumpeaks um 0,2 eV zu höherer Bindungsenergie nach Titration zu sehen. Ebenso verschiebt sich der Nickelhauptpeak um 0,3 eV zu niedrigerer Bindungsenergie.

Die aufgenommenen Signale für die Orbitale Rh  $3d_{5/2}$ , Ni  $2p_{3/2}$  und O 1s sind in **Abb. 15** aufgeführt. Die Messpunkte entsprechen der Gesamtfläche der jeweiligen Signale. Es wird deutlich, dass über die Dauer des Experimentes der Nickelanteil nahezu konstant bleibt, während das Sauerstoffsignal erwartungsgemäß abnimmt und das Rhodiumsignal spiegelbildlich zunimmt. Das nahezu konstante Nickelsignal, trotz wachsendem Rhodiumsignal, legt nahe, dass sich zwei entgegengesetzte Effekte nahezu ausgleichen. Zum einen sollte sich das Nickelsignal durch Legierungsbildung verkleinern, da Nickelatome Rhodiumatome in tieferen Lagen ersetzen, die so einen kleineren Einfluss auf das XPS-Signal haben. Zum anderen wird im Folgenden gezeigt, dass sich unter Sauerstoffatmosphäre dreidimensionale Nickeloxidpartikel bilden, die, wie vorher erwähnt, das XPS-Signal abschwächen. Werden diese nun im Verlauf der Titration reduziert, sollte sich das Nickel auf der Oberfläche verteilen und zu einem wachsenden Nickelsignal führen. Diese entgegengesetzten Effekte scheinen sich in dem Maße auszugleichen, sodass ein nahezu konstantes Nickelsignal entsteht. Diese Argumentation funktioniert nicht für Rhodium, da unter den betrachteten Bedingungen die Bildung von Rhodiumoxid nicht stattfindet<sup>81</sup>.

Beim Vergleich der mit XPS gemessenen Titration mit den Titrationen, die mittels AES verfolgt werden, fällt auf, dass eine etwa 30 % höhere Wasserstoffdosis nötig ist, um den Großteil des Sauerstoffs zu entfernen. Dies kann zum einen an der höheren Bedeckung liegen, was zu dem Trend der sinkenden Sauerstoffreaktivität mit der Nickelbedeckung passen würde.



**Abb. 15** Schrittweise Änderungen in der XPS-Intensität (OSA) von Rh 3d<sub>5/2</sub>, Ni 2p<sub>3/2</sub> und O 1s während der Titration von 100 L Sauerstoff mit Wasserstoff ( $p(\text{H}_2) = 5,0 \times 10^{-8}$  mbar) auf einer Oberfläche mit  $\Theta_{\text{Ni}} = 1,0$  ML bei  $T = 573$  K. Der Sauerstoff wurde ebenfalls bei 573 K adsorbiert und danach mit Wasserstoff ( $p(\text{H}_2) = 5 \times 10^{-8}$  mbar) bei dieser Temperatur titriert. Die zugehörigen XP-Spektren sind in **Abb. 14** zu sehen. Die grüne gestrichelte Linie zeigt die Titration für 100 L Sauerstoff, welcher auf einer Oberfläche mit  $\Theta_{\text{Ni}} = 1,1$  ML bei 773 K titriert wurde. Das O 1s-Signal wurde in einer konstanten Wasserstoffatmosphäre ( $p(\text{H}_2) = 5 \times 10^{-8}$  mbar) aufgenommen.

Zum anderen wurden die Experimente an unterschiedlichen UHV-Kammern durchgeführt. Dies kann unter Verwendung unterschiedlich empfindlicher Ionisationsmanometer ebenfalls zu einer solchen Abweichung führen.

Bei 773 K in **Abb. 15** (gestrichelte grüne Linie) sieht die Titrationskurve quantitativ der Kurve bei 573 K ähnlich. Es wird jedoch mit einem Fünftel der Wasserstoffdosis deutlich weniger Wasserstoff benötigt, um den Großteil des Sauerstoffs zu entfernen. Die absoluten Intensitäten können aufgrund der unterschiedlichen Experimentführung nicht verglichen werden. Bei 773 K wurde die Kurve in einer konstanten Wasserstoffatmosphäre von  $5 \times 10^{-8}$  mbar aufgenommen, während die Kurven für 573 K nach schrittweisen Wasserstoffdosierungen von 12 L aufgenommen wurden.

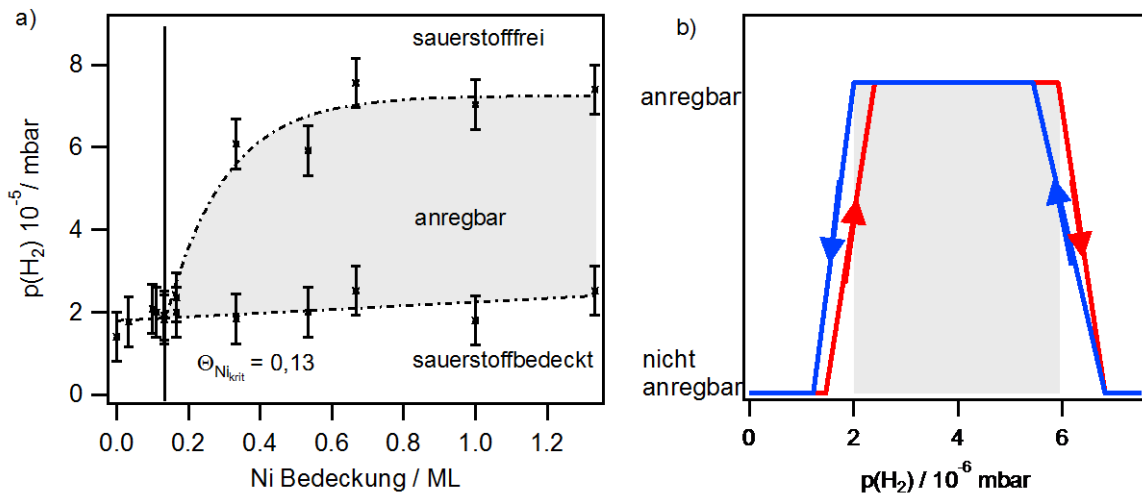
Das nahezu konstante Nickelsignal und der langsame Abfall der Sauerstoffintensität geben Aufschluss über die Reaktivität von chemisorbiertem Sauerstoff und Sauerstoff in Nickeloxid. Sollte chemisorbierter Sauerstoff zuerst abreagieren, ohne dass das Nickeloxid merklich reduziert wird, würde, wie zuvor erwähnt, zuerst ein steiler Abfall, gefolgt von einem weniger steilen Abfall beobachtet werden können. Da dies nicht der Fall ist, ist zu vermuten, dass die beiden Sauerstoffspezies in etwa gleich reaktiv sind. Es besteht sogar die Möglichkeit, dass der Sauerstoff im Nickeloxid die reaktivere Spezies darstellt.

Nach dem d-Band-Modell von Nørskov kann die Änderung der Sauerstoffbindungsenergie für Legierungen im Vergleich zur reinen Metalloberfläche gut vorausgesagt werden<sup>82</sup>. Für das System Rh/Ni/O erhöht sich die Bindungsenergie von Sauerstoff im Vergleich zum System Rh/O. Der Sauerstoff sollte demnach stärker gebunden und damit unreaktiver sein. Dies könnte ein Grund sein, warum die Sauerstoffreaktivität, wie in den Titrationskurven beobachtet, mit wachsendem Nickelgehalt abnimmt. Dazu kommt, dass Nickeloxid, welches sich unter Reaktionsbedingungen bildet, sehr defektreich ist und sich aufgrund der unterschiedlichen Gitterparameter Spannungen zum Rhodiumsubstrat aufbauen. So kann sich die Reaktivität des Oxids erhöhen. Dies könnte zur Folge haben, dass Sauerstoff in Nickeloxid tatsächlich reaktiver wäre als Sauerstoff auf der Rh/Ni Oberfläche. Damit lässt sich nun auch die Frage beantworten, warum in den Titrationskurven nicht zwei Abschnitte mit unterschiedlicher Steigung zu beobachten sind. Zum einen ist es möglich, dass der chemisorbierte Sauerstoff und der Sauerstoff im Nickeloxid in etwa dieselbe Reaktivität aufweisen, zum anderen könnte auch ein schneller Übergang von einer Spezies in die andere stattfinden, der in den Experimenten nicht aufgelöst werden konnte.

## 5.6 Musterbildung im $10^{-5}$ mbar-Bereich

### 5.6.1 Bifurkationsdiagramm

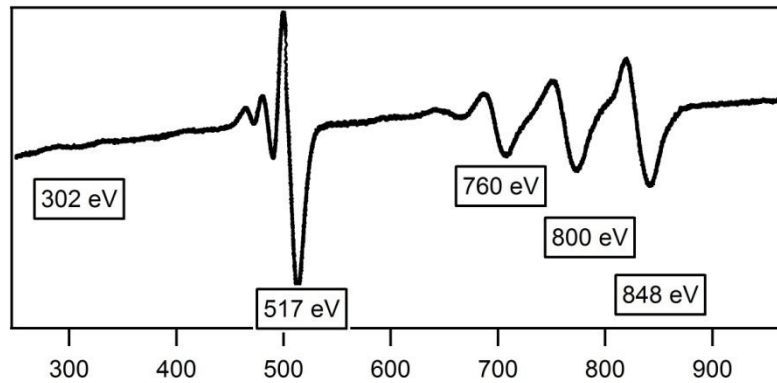
Die Grenzen des anregbaren Bereichs können für eine konstante Temperatur  $T = 773$  K und einen konstanten Partialdruck von Sauerstoff in Abhängigkeit vom Nickelbedeckungsgrad bestimmt werden. Der zu ändernde Parameter ist in diesem Fall der Partialdruck von Wasserstoff, während alle anderen Parameter konstant gehalten werden. So kann, mittels PEEM, ein Bifurkationsdiagramm konstruiert werden, in dem die Grenzen des anregbaren Bereichs angegeben sind. Ein solches Bifurkationsdiagramm ist in **Abb. 16a** zu sehen. Wird bei einer bestimmten Nickelbedeckung nun der Partialdruck des Wasserstoffs variiert, werden zwei begrenzende Situationen erhalten. Zum einen, bei kleinen Wasserstoffpartialdrücken, ist die Oberfläche fast ausschließlich mit Sauerstoff bedeckt, wohingegen bei hohen Wasserstoffpartialdrücken die Oberfläche so gut wie sauerstofffrei ist. Zwischen diesen beiden Situationen befindet sich der anregbare Bereich. Bei den Hysteresen, die beim Durchfahren des Wasserstoffpartialdruckes erhalten werden, wurden diejenigen Werte gewählt, die den größeren anregbaren Bereich liefern. Dies ist in **Abb. 16b** verdeutlicht. Wird jedoch bei kleinen Nickelbedeckungen unterhalb von  $\Theta_{\text{Ni}} = 0,13$  ML begonnen, wird zuerst bistabiles Verhalten beobachtet, wie es von der Wasserbildungsreaktion auf reinem Rh(111) bekannt ist<sup>48</sup>. Da auch hier eine Hysterese zu beobachten war, wurde für die Grenze ausschließlich der Wert genommen, welcher den Übergang von der sauerstoffbedeckten Oberfläche zu der sauerstofffreien Oberfläche kennzeichnet. In diesem Bereich zeigt die Grenze nur eine geringe Abhängigkeit von der Nickelbedeckung. Steigt nun die Nickelbedeckung über einen kritischen Bedeckungsgrad von  $\Theta_{\text{Ni,krit}} = 0,13$  ML, so wird das System anregbar.



**Abb. 16 a)** Bifurkationsdiagramm für die Reaktion  $\text{H}_2 + \text{O}_2$  auf  $\text{Rh}(111)/\text{Ni}$ . Der anregbare Bereich wird dabei abhängig vom Wasserstoffpartialdruck für verschiedene Nickelbedeckungen bestimmt. Die Temperatur von  $T = 773 \text{ K}$  wurde dabei genau wie der Sauerstoffpartialdruck  $p(\text{O}_2) = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mbar}$  konstant gehalten. Als Nickelgehalt wurde der jeweilige Wert direkt nach dem Aufdampfen verwendet. Die vertikale schwarze Linie verdeutlicht den kritischen Nickelbedeckungsgrad, der notwendig ist, um Anregbarkeit im System zu beobachten. Im bistabilen Bereich auf der linken Seite dieser Linie wurde als Wert nur der Übergang von „sauerstoffbedeckt“ zu „sauerstofffrei“ verwendet. Die Fehlerbalken wurden mit  $\pm 0,6 \times 10^{-5} \text{ mbar}$  groß gewählt, da es große Probleme gab, die genaue Position der Übergänge zu ermitteln. **b)** Hystereseverhalten auf einer Oberfläche mit  $\Theta_{\text{Ni}} = 0,5 \text{ ML}$  bei  $T = 773 \text{ K}$  und  $p(\text{O}_2) = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mbar}$ . Zu sehen ist das Umschalten des Systems zwischen anregbaren und nicht-anregbaren Bedingungen durch Variation des Wasserstoffpartialdruckes. Der anregbare Bereich, der für die Markierungen in **a)** verwendet wurde, ist durch den grau hinterlegten Bereich markiert.

Zwischen  $0,13 \text{ ML}$  und  $0,4 \text{ ML}$  zeigt die Grenze zwischen dem anregbaren Bereich und dem sauerstofffreien Gebiet eine sehr starke Abhängigkeit von der Nickelbedeckung. So verschiebt sie sich etwa um den Faktor 3 zu höheren Wasserstoffdrücken. Dies kann mit dem erhöhten Nickelgehalt an der Oberfläche erklärt werden. Durch die größere Menge an Nickel, welches, wie erwähnt, im Vergleich zu Rhodium eine höhere Affinität zu Sauerstoff aufweist, ist es schwieriger, die Oberfläche zu reduzieren. Es müssen demnach größere Mengen Wasserstoff umgesetzt werden, um den Sauerstoff von der Oberfläche zu entfernen. Interessanterweise hat die Nickelbedeckung ab einer Bedeckung über  $0,4 \text{ ML}$  kaum noch einen Einfluss auf die Lage der Grenze. Im Gegensatz dazu zeigt die Grenze des anregbaren Bereichs zur sauerstoffbedeckten Oberfläche über die ganze Breite des Diagramms eine schwache Abhängigkeit von der Nickelbedeckung.

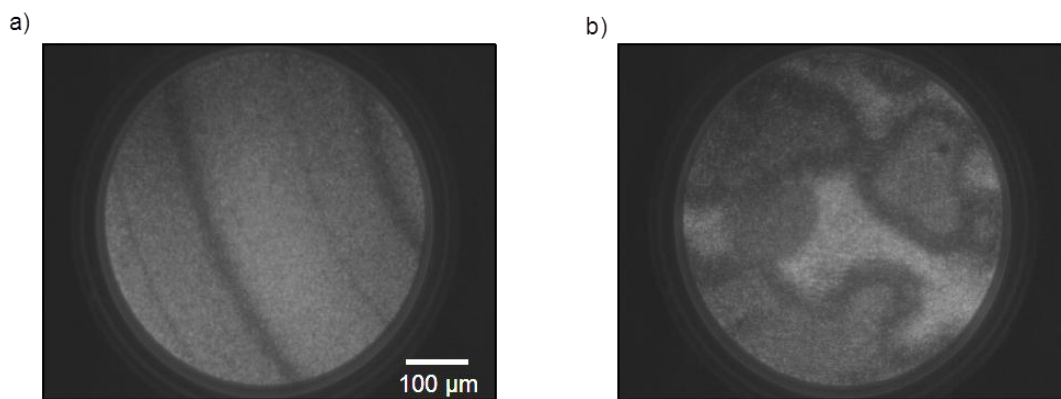
Bei Bedeckungen, die deutlich über eine Monolage hinausgehen, ist keine Anregbarkeit im System zu beobachten. Dies wurde beobachtet, als so viel Nickel aufgedampft wurde, dass im Auger fast kein Rhodiumsignal mehr zu sehen war. Das entsprechende Auger-Spektrum ist in **Abb. 17** zu sehen. Da AES eine oberflächensensitive Methode ist, deren Informationstiefe bei mittleren Energien nicht mehr als die obersten 10 Monolagen umfasst, müssen demnach mehr als  $10 \text{ ML}$  Nickel auf der Oberfläche deponiert gewesen sein.



**Abb. 17** Auger-Spektrum einer Rh(111) Oberfläche mit sehr hoher Nickelbedeckung. Das Nickel wurde bei 673 K in einer Sauerstoffatmosphäre ( $p(\text{O}_2) = 2,0 \times 10^{-6}$  mbar) aufgedampft. Es ist kein deutlicher Rhodiumpeak bei 302 eV zu erkennen.

### 5.6.2 Verschiedene Arten der Musterbildung

Es wurden hauptsächlich zwei Arten der Musterbildung beobachtet. An der Grenze des anregbaren Bereichs zu kleinen Wasserstoffpartialdrücken ist die Musterbildung geordnet und es zeigen sich regelmäßige Muster wie Spiralen, Zielscheibenmuster oder Pulszüge. Ein Beispiel für einen Pulszug ist in **Abb. 18a** zu sehen, während in **Abb. 18b** ein Beispiel für unregelmäßige Musterbildung zu sehen ist.

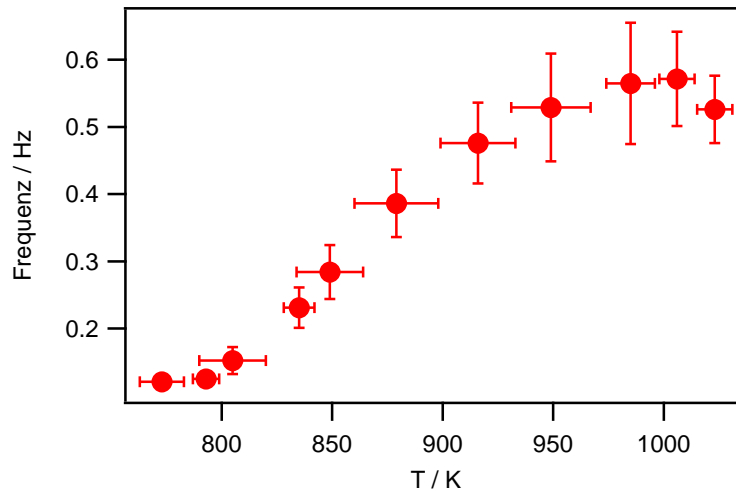


**Abb. 18 a)** Das PEEM-Bild zeigt regelmäßige Musterbildung in Form eines Pulszugs mit  $\Theta_{\text{Ni}} = 0,7$  ML,  $p(\text{H}_2) = 4,0 \times 10^{-5}$  mbar,  $p(\text{O}_2) = 5,0 \times 10^{-5}$  mbar und  $T = 773$  K. **b)** Unregelmäßige Musterbildung in Form von Verwirbelungen bei  $T = 773$  K,  $\Theta_{\text{Ni}} = 0,3$  ML,  $p(\text{O}_2) = 5,0 \times 10^{-5}$  mbar und  $p(\text{H}_2) = 5,0 \times 10^{-5}$  mbar. Der Bildausschnitt beträgt in beiden Fällen etwa 500  $\mu\text{m}$ .

Die unregelmäßige Musterbildung konnte am oberen Rand des anregbaren Bereiches zu höheren Wasserstoffpartialdrücken beobachtet werden. In wenigen Fällen konnte unregelmäßige Musterbildung auch an der Grenze zur Sauerstoffbedeckung beobachtet werden, jedoch hat sich diese nach höchstens 10 min zu regelmäßigen Mustern synchronisiert. Im Gegensatz dazu blieb die Musterbildung im Druckbereich an der Grenze zum sauerstofffreien Gebiet über mehr als vier Stunden unregelmäßig, ohne sich zu synchronisieren.

### 5.6.3 Abhängigkeit der Frequenz von der Temperatur

Das System ist selbst bei etwa 1032 K anregbar. Die Temperatur hat einen deutlichen Einfluss auf die Musterbildung. Der Zusammenhang der lokalen Oszillationsfrequenz der Musterbildung mit der Temperatur ist in **Abb. 19** dargestellt.

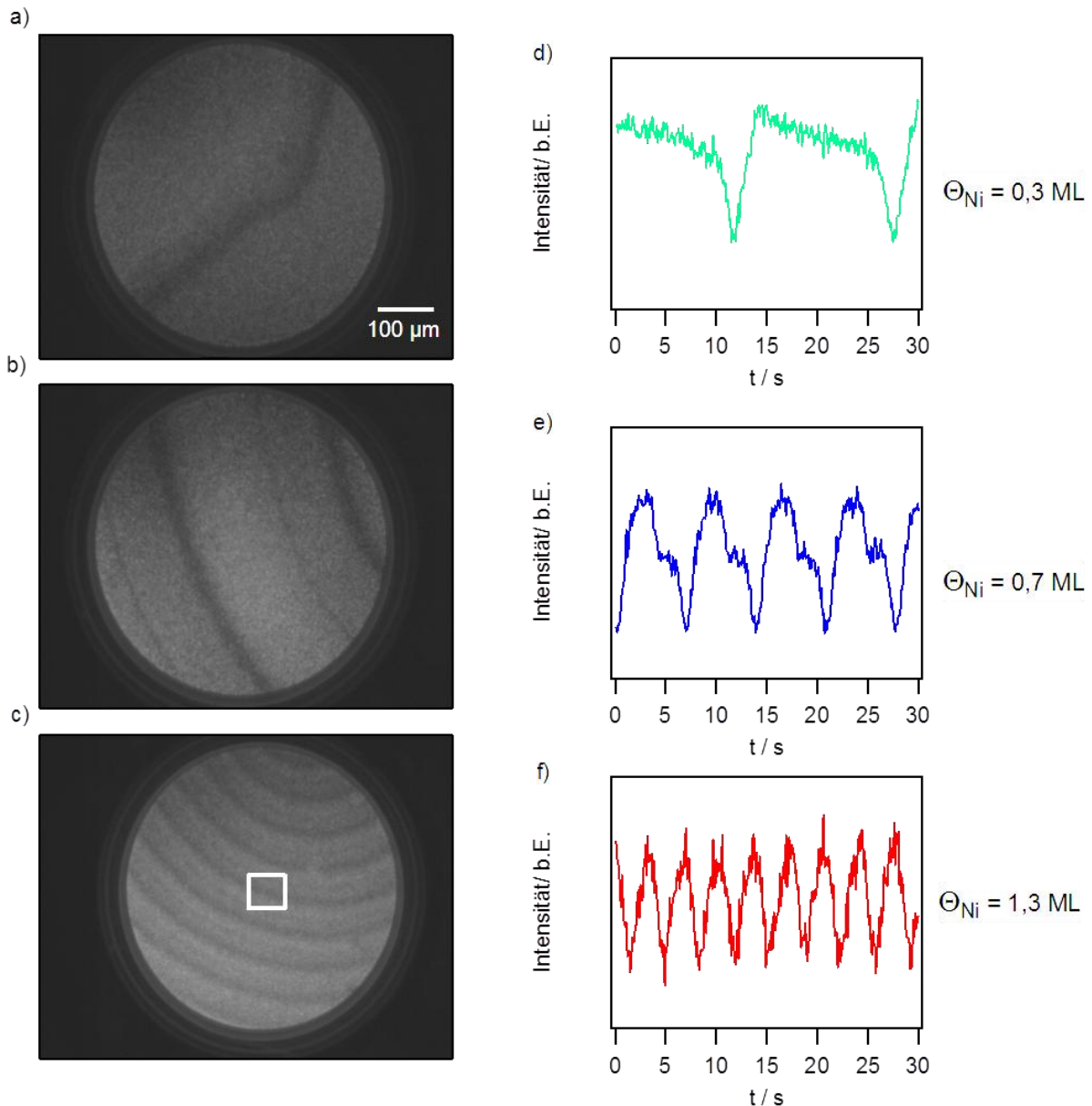


**Abb. 19** Frequenzabhängigkeit der Musterbildung von der Temperatur unter anregbaren Bedingungen ( $\Theta_{\text{Ni}} = 0,6 \text{ ML}$ ,  $p(\text{O}_2) = 5,00 \times 10^{-5} \text{ mbar}$ ,  $p(\text{H}_2) = 4,0 \times 10^{-5} \text{ mbar}$ ).

Wie zu sehen ist, ist das System über einen breiten Temperaturbereich bis mindestens 1050 K anregbar. Mit steigender Temperatur nimmt die Frequenz der Musterbildung zu und das System wird dynamischer. Oberhalb von 950 K fällt die Frequenz jedoch wieder leicht ab. Die Grenze zu niedrigen Temperaturen wurde nicht genau bestimmt. Es war jedoch bei einer Temperatur von 473 K keine Anregbarkeit zu beobachten. Dies stimmt mit den Beobachtungen von Wander et al.<sup>57</sup> überein, die sagen, dass Nickel unterhalb von 600 K nicht mehr mobil ist und keine Oberflächenlegierung bilden kann. Demnach scheint die Mobilität des Nickels der limitierende Faktor für die Anregbarkeit des Systems zu sein.

### 5.6.4 Abhängigkeit der Frequenz von der Nickelbedeckung

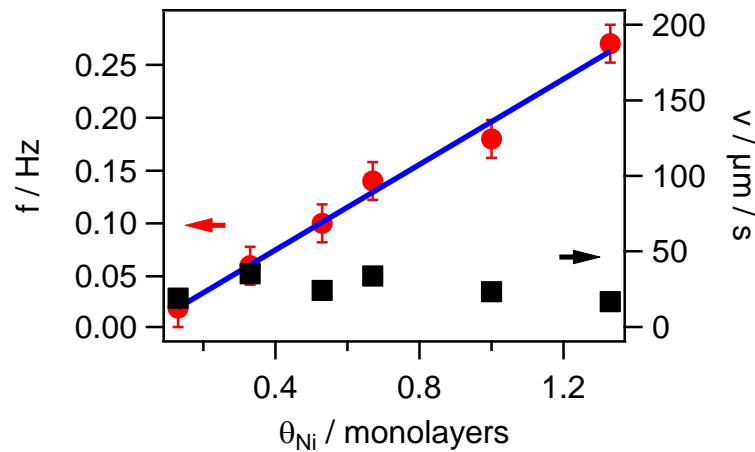
Obwohl die Nickelbedeckung bei Bedeckungen  $\Theta_{\text{Ni}} > 0,4 \text{ ML}$  kaum eine Auswirkung auf die Lage der Grenzen des anregbaren Bereiches hat, hat sie in diesem Bereich einen erheblichen Einfluss auf die Musterbildung, wie die Frequenzabhängigkeit demonstriert. **Abb. 20** zeigt, dass sich mit wachsendem Nickelgehalt die Oszillationsfrequenz der Musterbildung stark erhöht.



**Abb. 20** Abhängigkeit der Frequenz der Musterbildung von der Nickelbedeckung. **(a-c)** zeigen PEEM-Bilder, während **(d-f)** die dazugehörigen integrierten Helligkeitsprofile zeigen. Diese wurden über ein etwa  $1000 \mu\text{m}^2$  großes Fenster, welches in **c)** durch das weiße Rechteck verdeutlicht ist, integriert. Zu sehen ist die lokale Oszillationsfrequenz der Musterbildung. Die Temperatur (773 K) und der Sauerstoffpartialdruck ( $5,0 \times 10^{-5}$  mbar) wurden konstant gehalten. Der variierende Wasserstoffpartialdruck und der variierende Nickelgehalt sahen für die einzelnen Experimente wie folgt aus: **(a+d)**:  $\Theta_{Ni} = 0,33 \text{ ML}$ ,  $p(\text{H}_2) = 3,0 \times 10^{-5}$  mbar **(b+e)**:  $\Theta_{Ni} = 0,67 \text{ ML}$ ,  $p(\text{H}_2) = 4,0 \times 10^{-5}$  mbar **(c+f)**:  $\Theta_{Ni} = 1,33 \text{ ML}$ ,  $p(\text{H}_2) = 3,4 \times 10^{-5}$  mbar.

Dabei zeigen **Abb. 20a-c** PEEM-Aufnahmen der chemischen Musterbildung bei den gleichen Bedingungen, abgesehen vom wachsenden Nickelgehalt. **Abb. 20d-f** zeigen die jeweiligen zeitlichen Intensitätsänderungen. Damit genug Zeit zur Verfügung stand, dass sich im System ein stationärer Zustand einstellen konnte, wurde die Messung der Frequenzen erst nach etwa einer Stunde unter konstanten musterbildenden Bedingungen durchgeführt. Die lokale Helligkeit aus den PEEM-Aufnahmen wurde über ein etwa  $1000 \mu\text{m}^2$  großes Fenster, welches in **Abb. 20c** zu sehen ist, integriert. Aus diesen lokalen Helligkeitsprofilen lässt sich die Oszil-

lationsfrequenz der Musterbildung bestimmen. Es ist erkennbar, dass die Oszillationsfrequenz mit steigendem Nickelgehalt stark anwächst. Eine Auftragung der lokalen Oszillationsfrequenz gegen die Nickelbedeckung ist in **Abb. 21** zu sehen.

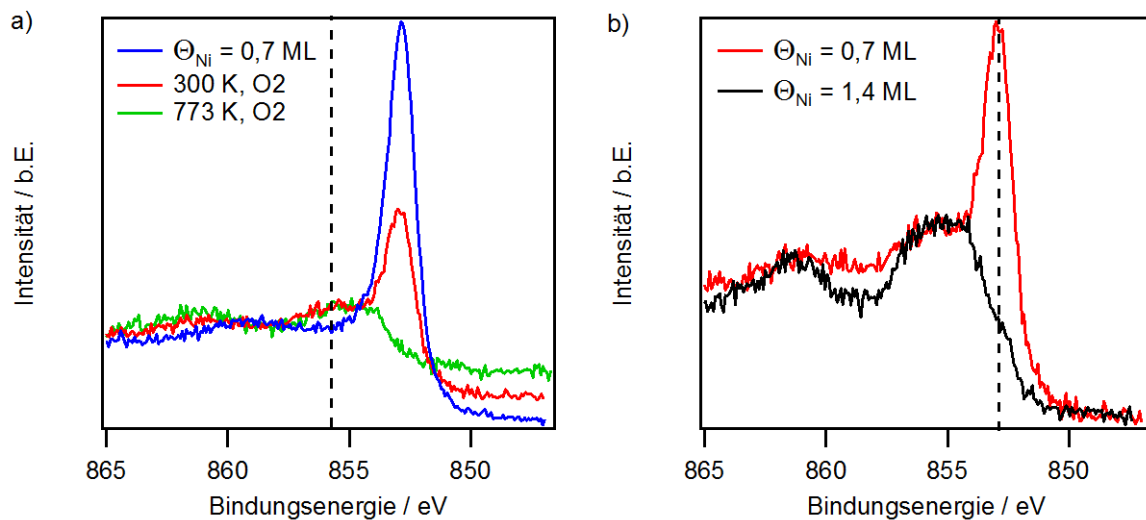


**Abb. 21** Abhängigkeit der lokalen Oszillationsfrequenz  $f$  und der Ausbreitungsgeschwindigkeit der Pulse  $v$  von der Nickelbedeckung. Die Temperatur und die Partialdrücke von Sauerstoff und Wasserstoff wurden konstant gehalten ( $T = 773 \text{ K}$ ,  $p(\text{O}_2) = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mbar}$ ,  $p(\text{H}_2) \sim 3 \times 10^{-5} \text{ mbar}$ ). Es wurde darauf geachtet, dass die Musterbildung regelmäßige Muster zeigte. Die Fehlerbalken wurden mit Hilfe der Fehlerfortpflanzung aus dem Fehler der Periodendauer bestimmt.

Es wird deutlich, dass ein linearer Zusammenhang mit  $f = 0,2 \text{ s}^{-1} \text{ ML}^{-1} \theta_{\text{Ni}}$  zwischen der lokalen Oszillationsfrequenz und der Nickelbedeckung besteht. Dieser Befund lässt sich nicht mit simplem chemischen Verständnis erklären, da durch mehr Nickel auf der Oberfläche das Entfernen des Sauerstoffs schwieriger werden und sich daher die Musterbildung verlangsamen sollte. Die experimentellen Befunde müssen demnach eine andere Erklärung haben. So könnte es z. B. sein, dass Nickel die Bildung von Nickeloxid begünstigt. In dem Fall würde mehr Nickel eine schnellere Reaktion bedeuten.

Es lässt sich tatsächlich belegen, dass mit einem erhöhten Nickelanteil die Bildung von Nickeloxid bevorzugt verläuft. In **Abb. 22a** sind die  $\text{Ni } 2p_{3/2}$ -Spektren für eine Oberfläche mit  $\theta_{\text{Ni}} = 0,7 \text{ ML}$  gezeigt. Diese wurde nach dem Aufdampfen von Nickel (blaue Kurve) erst bei Raumtemperatur in Sauerstoffatmosphäre gehalten (rote Kurve) und anschließend in der Sauerstoffatmosphäre auf  $773 \text{ K}$  erhitzt (grüne Kurve). Der Vergleich zeigt nicht nur, dass das anfänglich vollständig metallische Nickel nach dem Heizen komplett als Nickeloxid vorlag; es zeigt ebenfalls, dass schon bei  $300 \text{ K}$  ein Teil als Nickeloxid vorlag. Die Position des oxidischen Peaks ist mittels der schwarzen gestrichelten Linie in **Abb. 22a** verdeutlicht. In **Abb. 22b** werden zwei Oberflächen mit unterschiedlicher Nickelbedeckung verglichen. Zu sehen sind die  $\text{Ni } 2p_{3/2}$ -Spektren der Oberflächen mit  $\theta_{\text{Ni}} = 0,7 \text{ ML}$  (rote Kurve) und  $\theta_{\text{Ni}} = 1,4 \text{ ML}$  (schwarze Kurve) unter Sauerstoffatmosphäre ( $p(\text{O}_2) = 1,0 \times 10^{-6} \text{ mbar}$ ) bei  $300 \text{ K}$ . Es wird deutlich, dass die Oberfläche mit dem höheren Nickelgehalt schon bei Raumtemperatur nahezu komplett oxidiert ist. Es verbleibt nur eine kleine Schulter an der Position, an der der metallische Peak zu finden ist (gestrichelte Linie).





**Abb. 22 a)** Vergleich der Ni  $2p_{3/2}$ -Spektren, einer Oberfläche mit  $\Theta_{\text{Ni}} = 0,7$  ML direkt nach dem Aufdampfen von Nickel, bei 300 K in  $p(\text{O}_2) = 1,0 \times 10^{-6}$  mbar und bei 773 K in  $p(\text{O}_2) = 1,0 \times 10^{-6}$  mbar. **b)** Vergleich der Ni  $2p_{3/2}$ -Spektren von zwei Oberflächen mit  $\Theta_{\text{Ni}} = 0,7$  ML und  $\Theta_{\text{Ni}} = 1,4$  ML bei 300 K und in  $p(\text{O}_2) = 1,0 \times 10^{-6}$  mbar.

Dies zeigt deutlich, dass die Bildung von Nickeloxid durch mehr Nickel auf der Oberfläche begünstigt ist, und spricht so für die zuvor getätigte Erklärung.

Im Gegensatz zu dem deutlichen Einfluss, den die Nickelbedeckung auf die lokale Oszillationsfrequenz hat, ist dieser Einfluss auf die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Pulse nicht zu beobachten. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit bleibt im untersuchten Bereich nahezu konstant. Die Werte variieren von etwa 15 bis 35  $\mu\text{m/s}$ , zeigen aber keine klare Abhängigkeit vom Nickelgehalt. Dies ist jedoch im Einklang mit **Abb. 20**, da in den PEEM-Bildern zu sehen ist, dass neben der wachsenden Frequenz die Wellenlänge der Musterbildung kleiner wird. Mit zunehmendem Nickelgehalt verringert sich die Wellenlänge der Pulse von anfangs 600  $\mu\text{m}$  bei  $\Theta_{\text{Ni}} = 0,33$  ML auf 60  $\mu\text{m}$  bei  $\Theta_{\text{Ni}} = 1,33$  ML. Die konstante Ausbreitungsgeschwindigkeit kann anhand des einfachen Zusammenhanges,

$$f = v \cdot \lambda \quad (22)$$

wobei  $f$  für die Frequenz,  $\lambda$  für die Wellenlänge und  $v$  für die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Pulse auf der Oberfläche stehen, erklärt werden. Es wird deutlich, dass eine wachsende Frequenz bei gleichzeitig sinkender Wellenlänge eine konstante Ausbreitungsgeschwindigkeit zur Folge haben muss.

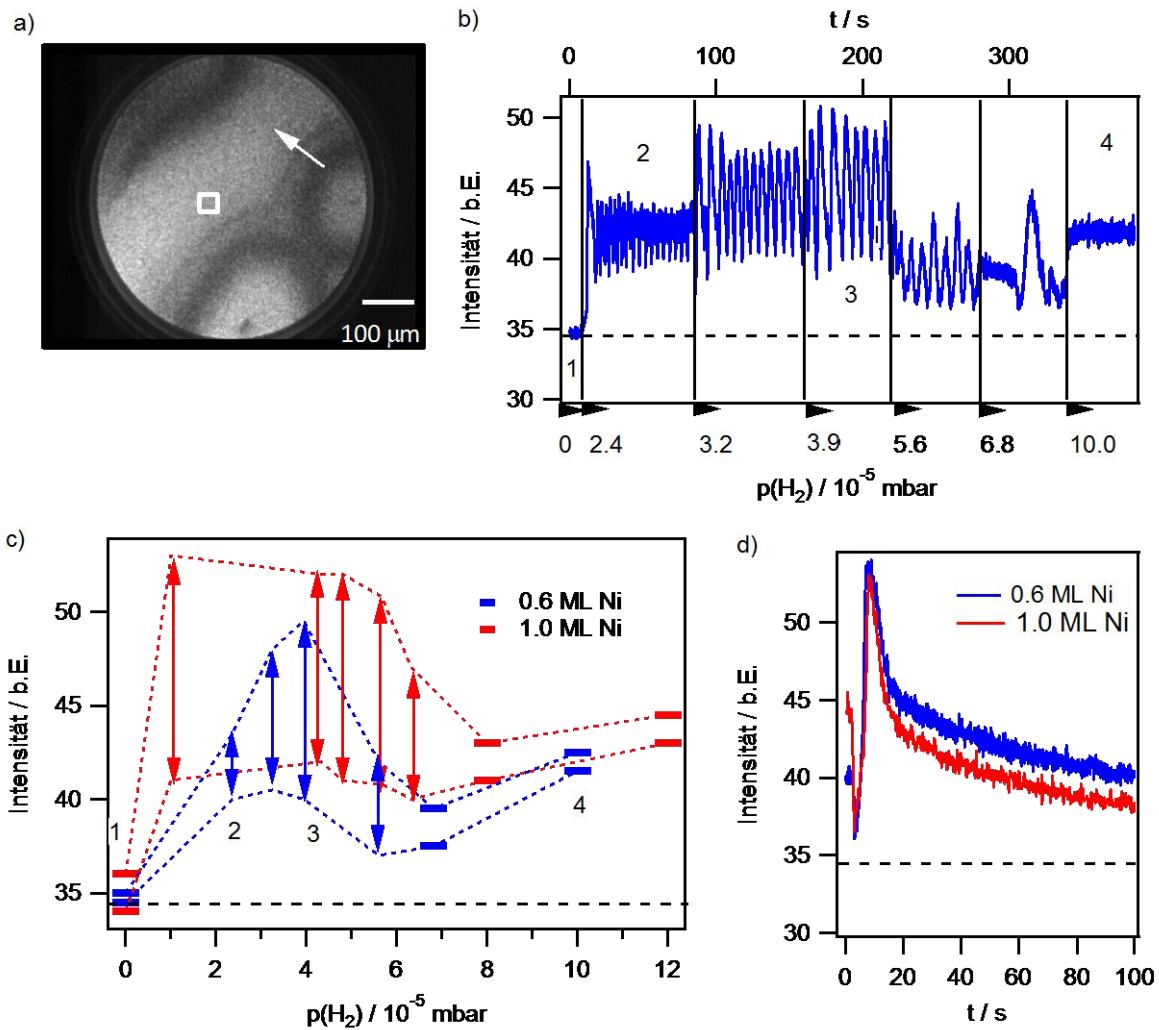
### 5.6.5 Zuordnung der PEEM-Helligkeitslevel

Nun sollen die Beobachtungen während der Musterbildung im Detail betrachtet werden. Ohne Nickel ist die Zuordnung der Helligkeitsstufen im PEEM auf der reinen Rh(111)-Oberfläche einfach. Da der stark elektronegative Sauerstoff die Austrittsarbeit von Rhodium erhöht, erscheint chemisorbierter Sauerstoff auf Rhodium im PEEM dunkel. Dies beruht auf der starken Elektronegativität des Sauerstoffs und der damit verbundenen Bildung eines

Adsorbatkomplexes mit hohem Dipolmoment. Daher lässt sich üblicherweise eine dunkle Fläche im PEEM chemisorbiertem Sauerstoff zuordnen. Nahezu adsorbatfreies Rh(111) erscheint im PEEM hell. Diese Zuordnung funktioniert gut, solange ein Einkomponentensubstrat vorliegt. Bei Mehrkomponentensystemen, wie z. B. die hier untersuchte Rh(111)/Ni-Legierung, die zusätzlich durch Oxidbildung verkompliziert wird, wird die Zuordnung deutlich schwerer. So erscheint Nickeloxid im PEEM hell, was dazu führt, dass demnach eine oxidierte Oberfläche im PEEM nicht dunkel erscheint, sondern hell. Es kann jedoch weiter davon ausgegangen werden, dass chemisorbierter Sauerstoff auf Rh(111) besonders dunkel erscheint. Da in dieser Arbeit zum großen Teil von Submonolagen ausgegangen wird, ist immer ein gewisser Teil des Rhodiums nickelfrei. Die Zuordnung erfolgt im Folgenden versuchsweise, indem von einem „oxidierten“ bzw. einem „reduzierten“ Zustand gesprochen wird.

Es wird zuerst die Musterbildung in einem Experiment mit einer konstanten Nickelbedeckung betrachtet. **Abb. 23a** zeigt ein Zielscheibenmuster auf einer Oberfläche mit  $\Theta_{\text{Ni}} = 0,6$  ML bei 773 K. Es können deutlich drei Graustufen unterschieden werden. Ein helles Grau repräsentiert den Ruhezustand; die Oberfläche, bevor der Puls über diese läuft. Der Puls besteht aus einem dunkelgrauen Anteil, gefolgt von einem dunklen Band. Nach dem Puls kehrt das System in den Ruhezustand zurück. Bei genauerer Betrachtung des Pulses fällt ein dunkles Band auf, welches dem dunkelgrauen Anteil vorausläuft.

Das PEEM-Bild in **Abb. 23a** ist ein Ausschnitt aus einem typischen Experiment, zur Aufnahme chemischer Wellen. Die Oberfläche wurde dabei ununterbrochen mittels PEEM überwacht. **Abb. 23b** zeigt die integrierte PEEM-Helligkeit während des Experiments. Als Ausgangspunkt liegt eine oxidierte Oberfläche in reinem Sauerstoff vor, die im PEEM einheitlich dunkel erscheint. Dieses Helligkeitslevel ist als Referenz in **Abb. 23b-d** als gestrichelte schwarze Linie zu sehen. Beim Erhöhen des Wasserstoffpartialdruckes wird der anregbare Bereich, in dem chemische Wellen beobachtet werden können, durchschritten, bis in deutlichem Wasserstoffüberschuss die „reduzierte“ Oberfläche einheitlich grau erscheint. **Abb. 23c** zeigt die oberen und unteren Umkehrpunkte der Intensitätsoszillationen während der chemischen Wellen. Dabei zeigen die Doppelpfeile die Drücke an, an denen deutlich Musterbildung zu erkennen war. Die restlichen Druckschwankungen, die durch jeweils zwei Balken gezeigt werden, deuten das Intensitätsrauschen an. Es fällt auf, dass die Umkehrpunkte keinen konstanten Wert über den gesamten anregbaren Bereich zeigen, sondern vom Wasserstoffpartialdruck abhängen. Des Weiteren wird deutlich, dass die Helligkeitslevel während der Musterbildung klar oberhalb der stationären Zustände liegen. So liegt nicht nur das Helligkeitslevel der oxidierten Oberfläche in reinem Sauerstoff deutlich unter dem anregbaren Bereich, sondern ebenso das Helligkeitslevel der reduzierten Oberfläche in Wasserstoffüberschuss. Dies erschwert die Zuordnung der Grauphasen in **Abb. 23a**. Das Maximum der Intensität entspricht offensichtlich der hellgrauen Phase, während die dunkle Phase dem Minimum entspricht. Die dunkelgraue Phase muss zwischen diesen beiden Umkehrpunkten liegen. Aus diesem Ergebnis lässt sich jedoch ohne Vergleichspunkte keine chemische Information ziehen.



**Abb. 23** Chemische Wellen und Zuordnung der auftretenden Grau-Stufen im PEEM bei  $\Theta_{\text{Ni}} = 0,6$  ML (blau),  $1,0$  ML (rot),  $T = 773$  K,  $p(\text{O}_2) = 1,0 \times 10^{-5}$  mbar,  $p(\text{H}_2) = \text{variabel}$ . **a)** PEEM-Bild chemischer Wellen unter musterbildenden Bedingungen:  $\Theta_{\text{Ni}} = 0,6$  ML,  $p(\text{H}_2) = 3,2 \times 10^{-5}$  mbar. Das weiße Rechteck zeigt den Bereich, über den die PEEM-Intensität im Folgenden gemittelt wurde. Das Gesichtsfeld beträgt  $500 \mu\text{m}$ . Der Pfeil verdeutlicht die Bewegungsrichtung der Pulse **b)** lokale Intensitätsänderung, integriert über das weiße Rechteck in **a)**, während der Wasserstoffpartialdruck schrittweise erhöht wurde. **c)** Änderung der oberen und unteren Umkehrpunkte der lokalen Intensitätsänderungen, bei Änderung des Wasserstoffpartialdrucks bei zwei verschiedenen Bedeckungen. Die Zustände 1-4 entsprechen den Zuständen in **b)**. **d)** Änderung der lokalen PEEM-Intensität beim Abdrehen des Wasserstoffdrucks, ausgehend von  $p(\text{H}_2) = 1,0 \times 10^{-4}$  mbar. Der Wasserstoffdruck wurde innerhalb von  $3$  s auf null reduziert.

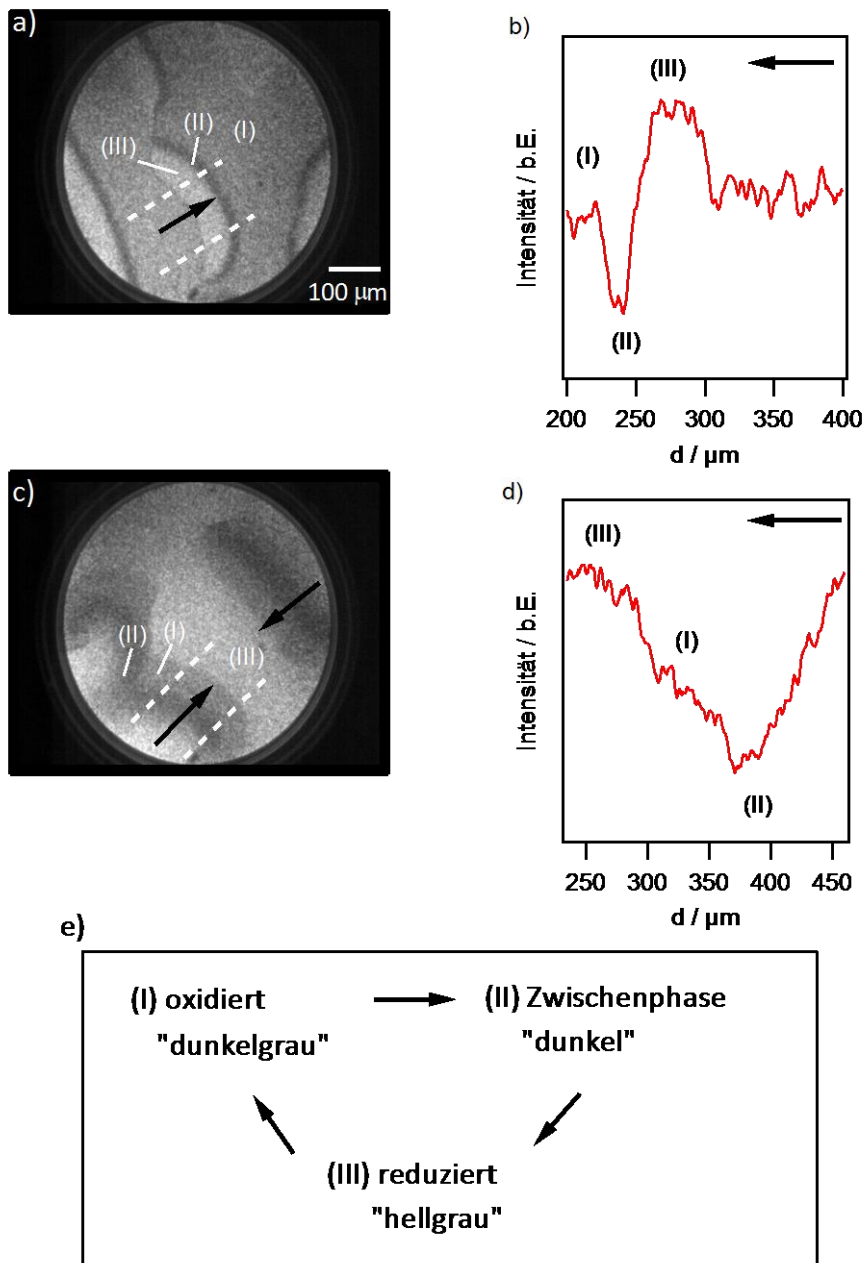
Das gleiche Phänomen eines Helligkeitslevels, das die Helligkeit der reduzierten Oberfläche übersteigt, kann in **Abb. 23d** beobachtet werden. Das Experiment zeigt als Ausgangspunkt eine Oberfläche in großem Wasserstoffüberschuss. Anschließend wird innerhalb von etwa  $5$  s der Wasserstoff abgedreht. Im ersten Moment verhält sich das System so, wie es zu erwarten wäre. Durch das Abdrehen des Wasserstoffs liegt Sauerstoff wieder im Überschuss vor und die Oberfläche wird dunkler, da mehr Sauerstoff auf der Oberfläche adsorbieren kann. In der Folge steigt die Helligkeit jedoch stark an und überschreitet so auch deutlich das Helligkeitslevel der reduzierten Oberfläche. Im Anschluss fällt die Helligkeit sehr langsam ab, bis sie sich der Helligkeit der oxidierten Oberfläche annähert. Eine Erklärung für das Erscheinen des relativen Maximums in der Intensität ist in der Bildung von Nickeloxid zu finden,

welches im PEEM hell erscheint. Die Größe dieser Partikel könnte unterhalb des Auflösungsvermögens des PEEM liegen. Dementsprechend könnte die dunkelgraue Phase eine inhomogene Oberfläche mit zum Teil hellem Nickeloxid und zum Teil chemisorbiertem Sauerstoff auf nickelverarmtem Rh(111) sein.

Beim Vergleich der Oberflächen mit  $\Theta_{\text{Ni}} = 0,6$  ML und  $\Theta_{\text{Ni}} = 1,0$  ML fällt auf, dass im zweiten Fall die oberen Umkehrpunkte deutlich höher liegen. Qualitativ ist das Verhalten jedoch das gleiche. Es lässt sich sagen, dass mit mehr Nickel die PEEM-Helligkeit der Oberfläche höher ist. Dies unterstützt die Annahme, dass Nickeloxid für die erhöhte Helligkeit verantwortlich ist. Zusätzlich fällt beim Vergleich der beiden Bedeckungen auf, dass mit mehr Nickel der Bereich, in dem eine breite Musterbildung zu beobachten ist, breiter wird. Bei  $\Theta_{\text{Ni}} = 1,0$  ML ist die Lage der Umkehrpunkte der Musterbildung über einen breiten Bereich nahezu konstant. Die Oberfläche mit  $\Theta_{\text{Ni}} = 0,6$  ML zeigt hingegen eine sehr viel größere Abhängigkeit der Lage der Umkehrpunkte vom Wasserstoffpartialdruck. Im Folgenden werden diese drei Helligkeitslevel weiter untersucht.

**Abb. 24** zeigt neben den PEEM-Bildern und den dazugehörigen Intensitätsprofilen eines Oxidationspulses und eines Reduktionspulses ein Schema der auftretenden Graustufen. Beide wurden auf einer Oberfläche mit  $\Theta_{\text{Ni}} = 0,6$  ML bei  $T = 773$  K aufgenommen. Die Ausgangssituation für den Reduktionspuls in **Abb. 24a** war die oxidierte Oberfläche. Er wurde ausgelöst, indem von laufender Musterbildung ausgehend der Sauerstoffpartialdruck leicht erhöht wurde. Diese Störung führte zu einer kurzen Unterbrechung der Musterbildung, die jedoch innerhalb einiger Sekunden wieder einsetzte. Der Ausgangspunkt für den Oxidationspuls in **Abb. 24c** ist die reduzierte Oberfläche. Er wurde in der gleichen Weise erzeugt wie der Reduktionspuls mit dem Unterschied, dass der Wasserstoffpartialdruck leicht verringert wurde. Die Abfolge der verschiedenen Graulevel ist im Schaubild **Abb. 24e** zu sehen. Diese Abfolge gilt universell für beide Arten von Pulsen. Es werden die zuvor erwähnten drei Graulevel verwandt. Die Zuordnung I-III entspricht den Stufen in den zugehörigen Pulsprofilen **Abb. 24b** und **Abb. 24d**.

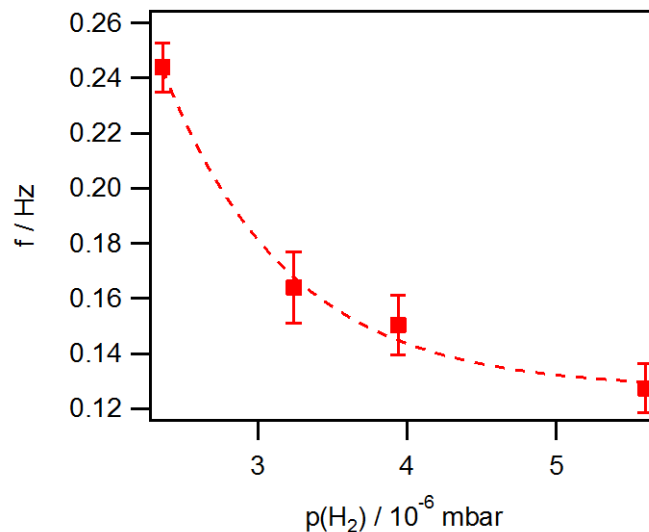
Ohne eine Kalibrierung kann die PEEM-Helligkeit nicht in echte Austrittsarbeit umgesetzt werden. Es lässt sich demnach ausschließlich mit PEEM keine chemische Information gewinnen. Wie zuvor erwähnt, wird die hellgraue Phase als „reduzierte“ Oberfläche bezeichnet, während die dunkelgraue Phase als „oxidierte“ Oberfläche bezeichnet wird. Aufgrund der Beobachtungen im PEEM wird eine dritte Phase benötigt. Diese dunkle Phase repräsentiert eine Zwischenphase, die partiell reduziert und oxidiert vorliegt. Das Erscheinen dieser drei Graustufen ist charakteristisch für die Musterbildung im  $10^{-5}$  mbar-Bereich. Wie in **Abschnitt 5.7** gezeigt wird, liegen im  $10^{-6}$  mbar-Bereich nur noch zwei Graustufen vor.



**Abb. 24** Reduktionspuls und Oxidationspuls im PEEM bei  $\vartheta_{\text{Ni}} = 0,6 \text{ ML}$ ,  $T = 773 \text{ K}$  und  $p(\text{O}_2) = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mbar}$ . Das Gesichtsfeld beträgt  $500 \mu\text{m}$ . **a)** Reduktionspuls, ausgelöst durch das Erhöhen des Wasserstoffpartialdruckes von  $3,6 \times 10^{-5} \text{ mbar}$  auf  $4,0 \times 10^{-5} \text{ mbar}$ . **b)** Intensitätsprofil für **a)**. Um das Rauschen zu reduzieren, wurde die Intensität über eine  $100 \mu\text{m}$  breite Linie in Ausbreitungsrichtung des Pulses gemittelt. Die weißen, gestrichelten Linien zeigen diesen Bereich. Die römischen Zahlen zeigen verschiedene Graustufen, die in **e)** zugeordnet sind. Der Pfeil zeigt die Ausbreitungsrichtung des Pulses. **c)** Oxidationspuls, ausgelöst durch das Verringern des Wasserstoffpartialdruckes von  $5,2 \times 10^{-5} \text{ mbar}$  auf  $4,5 \times 10^{-5} \text{ mbar}$ . **d)** Intensitätsprofil für **c)**, welches auf die gleiche Art wie für **b)** erhalten wurde. **e)** Übersicht, die die Abfolge der Graustufen während des Reduktionspulses und des Oxidationspulses im PEEM zeigt.

## 5.6.6 Frequenzabhängigkeit vom Wasserstoffpartialdruck

Aus **Abb. 23b** lässt sich die Oszillationsfrequenz der Musterbildung in Abhängigkeit vom Wasserstoffpartialdruck bestimmen. Dies ist in **Abb. 25** dargestellt. Wie deutlich zu sehen ist, fällt die Frequenz exponentiell mit dem Wasserstoffpartialdruck.

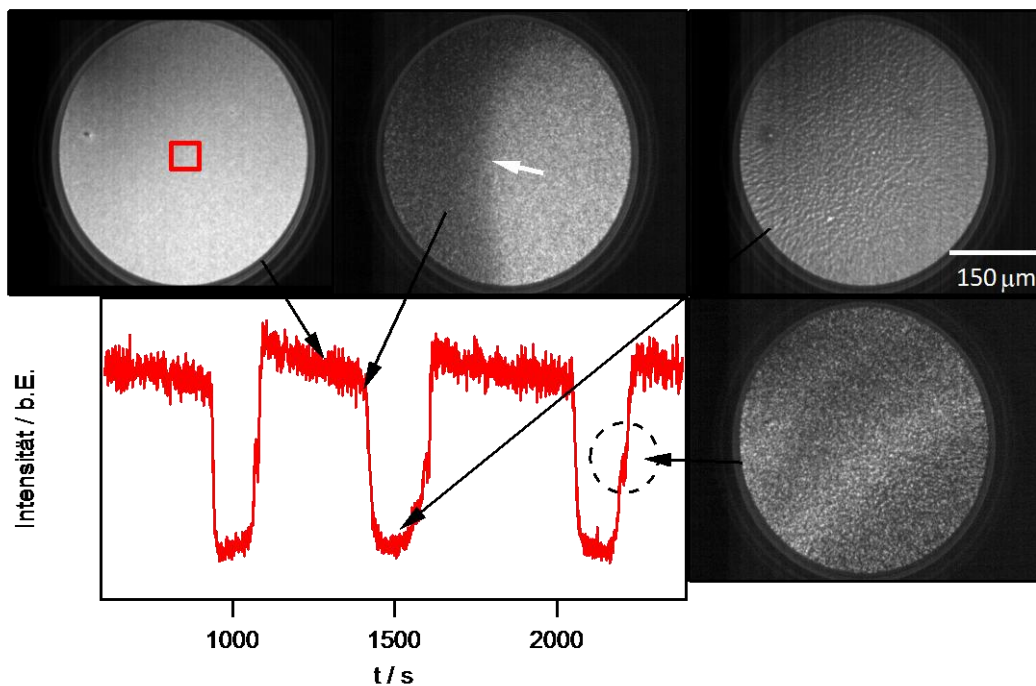


**Abb. 25** Exponentielle Frequenzabhängigkeit der Musterbildung vom Wasserstoffpartialdruck. Die Frequenzen wurden den Periodendauern aus **Abb. 23b** entnommen. Zu sehen ist das schrittweise Steigern des Wasserstoffpartialdruckes von Null auf  $p(\text{H}_2) = 5,6 \times 10^{-5}$  mbar bei  $T = 773$  K,  $\Theta_{\text{Ni}} = 0,7$  ML und  $p(\text{O}_2) = 5,0 \times 10^{-5}$  mbar.

## 5.7 Chemische Wellen im $10^{-6}$ mbar-Bereich

### 5.7.1 *In situ* PEEM-, AES- und LEED-Messungen

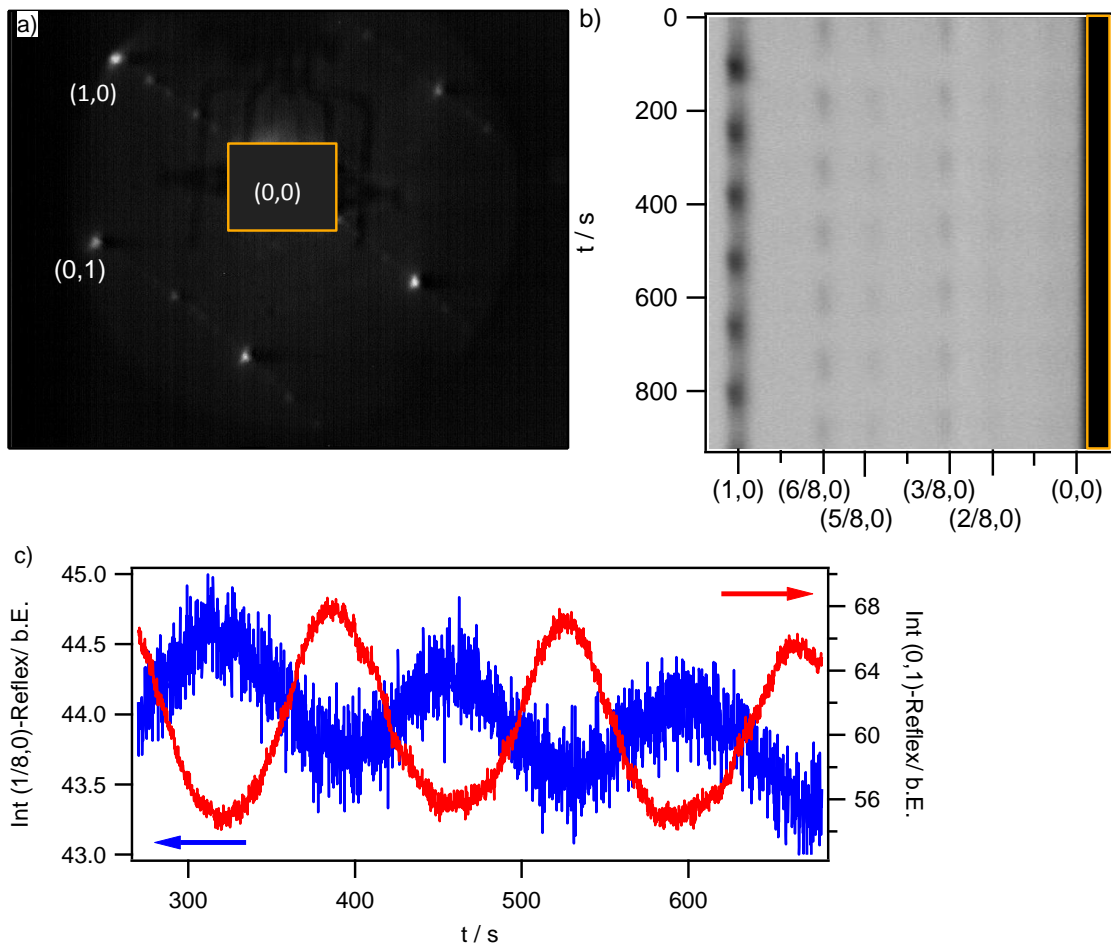
Die Musterbildung im  $10^{-6}$  mbar-Bereich hat den Vorteil, dass *in situ* Messungen wie XPS, AES oder LEED möglich sind. Allgemein ist die Wellenlänge der Musterbildung und die Periodendauer im  $10^{-6}$  mbar-Bereich im Vergleich zum  $10^{-5}$  mbar-Bereich sehr viel größer. Statt drei unterscheidbarer Graulevel liegen hier nur noch zwei vor. Ein Beispiel dafür ist in **Abb. 26** zu sehen. Die lokale PEEM-Intensität zeigt dabei breite Niveaus bei nahezu konstanten Helligkeiten und scharfe Fronten. Die PEEM-Bilder zeigen die Oberfläche an den mit schwarzen Pfeilen markierten Stellen im Helligkeitsprofil. Der gestrichelte Kreis zeigt eine wiederkehrende Besonderheit. Beim Übergang von dunkel zu hell ist wiederholt eine Schulter zu sehen, die sich durch eine helle Zwischenphase äußert. Eine weitere Auffälligkeit ist im dritten PEEM-Bild zu sehen. Ausschließlich am Minimum des Intensitätsprofils sind helle Partikel auf der Oberfläche zu erkennen. Ob diese nur unter diesen Bedingungen vorliegen oder sonst im PEEM nicht zu sehen sind, lässt sich an dieser Stelle nicht mit Bestimmtheit klären. Sie wären im PEEM unsichtbar, wenn sie die gleiche Helligkeit, d. h. Austrittsarbeit, hätten, wie die Umgebung. Dies könnte z. B. der Fall sein, wenn sie anreduziert wären.



**Abb. 26** Chemische Wellen im  $10^{-6}$  mbar-Bereich: lokale Intensitätsänderung, integriert über den Bereich, der durch das rote Rechteck markiert ist, und PEEM-Bilder, die an den Positionen aufgenommen wurden, die durch die schwarzen Pfeile gekennzeichnet sind. Experimentelle Bedingungen:  $\Theta_{\text{Ni}} = 0,6$  ML,  $T = 773$  K,  $p(\text{O}_2) = 1,0 \times 10^{-6}$  mbar,  $p(\text{H}_2) = 9,6 \times 10^{-7}$  mbar. Das Gesichtsfeld der PEEM-Bilder beträgt  $500 \mu\text{m}$ . Die Bewegungsrichtung der Pulse ist im zweiten PEEM-Bild durch den weißen Pfeil gekennzeichnet. Der gestrichelte Kreis zeigt eine wiederkehrende Schulter im Intensitätsprofil, welche im Erscheinen einer hellen Zwischenphase begründet ist.

Wie jedoch in der Folge gezeigt wird, existieren ebenfalls Partikel, die zu jedem Zeitpunkt der Musterbildung im PEEM sichtbar sind.

Mittels eines üblichen LEEDs, welches über einen  $1,0$  mm großen Bereich integriert, konnte einmalig eine  $(n \times 1)$ -Struktur während der chemischen Musterbildung beobachtet werden. Diese periodisch wiederkehrende Überstruktur wurde auf einer Oberfläche mit  $\Theta_{\text{Ni}} = 0,3$  ML beobachtet und ist in **Abb. 27** zu sehen. Wird diese Überstruktur als  $(8 \times 1)$ -Struktur festgelegt, fällt auf, dass der Reflex, welcher an der  $(3/8,0)$ -Position liegen sollte, von der idealen Position abweicht. Stattdessen taucht der Reflex an der  $(4/10,0)$ -Position auf. Ebenso ist der  $(5/8,0)$ -Reflex an der  $(6/10,0)$ -Position zu finden. Somit können zwei verschiedene Periodizitäten mit einer 8-fach und einer 10-fach Symmetrie vorliegen. Die Abweichungen können jedoch auch durch Verzerrungen im LEED z. B. aufgrund des Heizstroms im Probenhalter zustande kommen. Im Folgenden wird diese Überstruktur als  $(8 \times 1)$  bezeichnet. Die Überstruktur erscheint und verschwindet periodisch, während chemische Wellen über den Wirkungsbereich des Elektronenstrahls wandern. Wie in **Abb. 27a** zu erkennen ist, ist nur eine der drei Richtungen sichtbar. Da es sich jedoch bei Rh(111) um eine isotrope Oberfläche handelt, müssten die anderen Richtungen ebenfalls sichtbar sein. Dass sie es nicht sind, ist wahrscheinlich auf die verwendete Elektronenenergie von  $55$  eV zurückzuführen.



**Abb. 27** *In situ* LEED während der chemischen Musterbildung im  $10^{-6}$  mbar-Bereich und des periodischen Erscheinens einer  $(8 \times 1)$ -Überstruktur. Experimentelle Bedingungen:  $\Theta_{\text{Ni}} = 0,3$  ML,  $T = 773$  K,  $p(\text{O}_2) = 1,0 \times 10^{-6}$  mbar,  $p(\text{H}_2) = 9,2 \times 10^{-7}$  mbar. **a)** LEED-Muster, das bei 55 eV aufgenommen wurde. Der (0,0)-Reflex wird durch den Probenhalter verdeckt, dessen Ausmaße durch das orange Rechteck angedeutet werden. **b)** Zeitabhängige Änderung der Intensität auf der Verbindungsachse zwischen dem (1,0) und dem (0,0)-Reflex. **c)** Änderung der Intensität des (0,1)-Reflexes (rot) und des (1/8,0)-Reflexes der  $(8 \times 1)$ -Überstruktur (blau) unter musterbildenden Bedingungen.

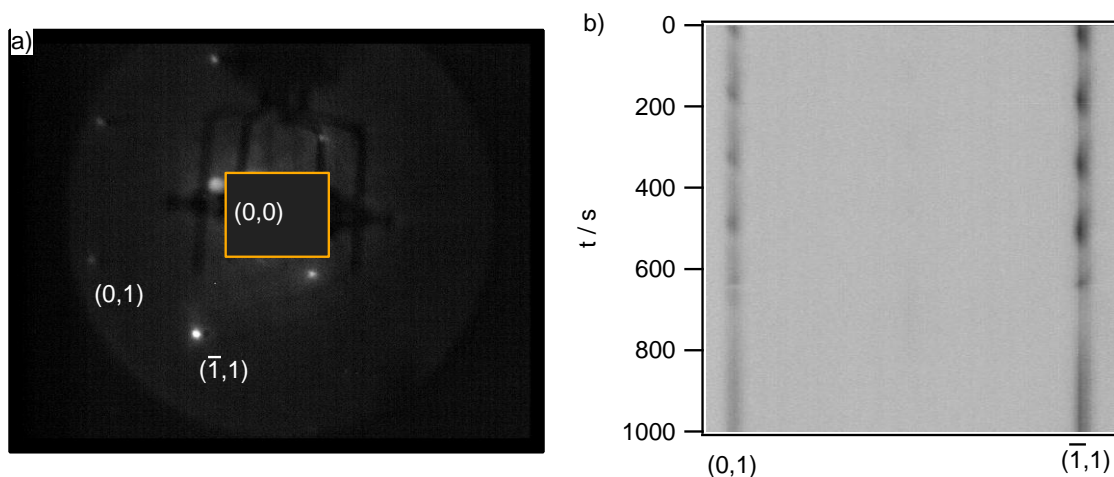
Es ist wahrscheinlich, dass die übrigen Reflexe bei dieser Energie nicht sichtbar waren. Die zeitliche Änderung der Intensität auf der (1,0)-(0,0)-Verbindungsline ist in **Abb. 27b** dargestellt. Der (0,0)-Reflex ist vom Probenhalter verdeckt und seine Position muss daher geschätzt werden. Es sind vermutlich wieder nicht alle Reflexe bei dieser Energie sichtbar. Dabei oszillieren die  $(1 \times 1)$  und die  $(8 \times 1)$  gegenphasig. Dies wird besonders in **Abb. 27c** deutlich. Hier sind die Intensität des (0,1)-Reflexes und die des (1/8,0)-Reflexes zusammen aufgetragen. Da die Änderungen in der Intensität hier harmonisch verlaufen, lassen sich die LEED-Intensitäten den PEEM-Graustufen anhand der Kurvenform nicht zuordnen.

Für das System Rh(111)/Ni/O<sub>2</sub> wurden bereits zwei 2D Nickeloxide in der Literatur identifiziert. Dies sind zum einen eine  $(6 \times 1)$ - und zum anderen eine  $(2\sqrt{3} \times 2)$ -Struktur<sup>61,62</sup>. Es ist naheliegend, dass die hier beobachtete  $(8 \times 1)$  der in der Literatur charakterisierten  $(6 \times 1)$  strukturell ähnelt. Unter Reaktionsbedingungen könnten andere Bedeckungen vorliegen, als



in gut definierten Präparationsexperimenten. Dies könnte zu einer veränderten Periodizität führen. Es muss jedoch erwähnt werden, dass die  $(8 \times 1)$  nur einmal beobachtet wurde. In allen anderen Fällen wurde ausschließlich eine  $(1 \times 1)$  mit periodischen Intensitätsschwankungen, wie in **Abb. 28** zu sehen ist, gefunden.

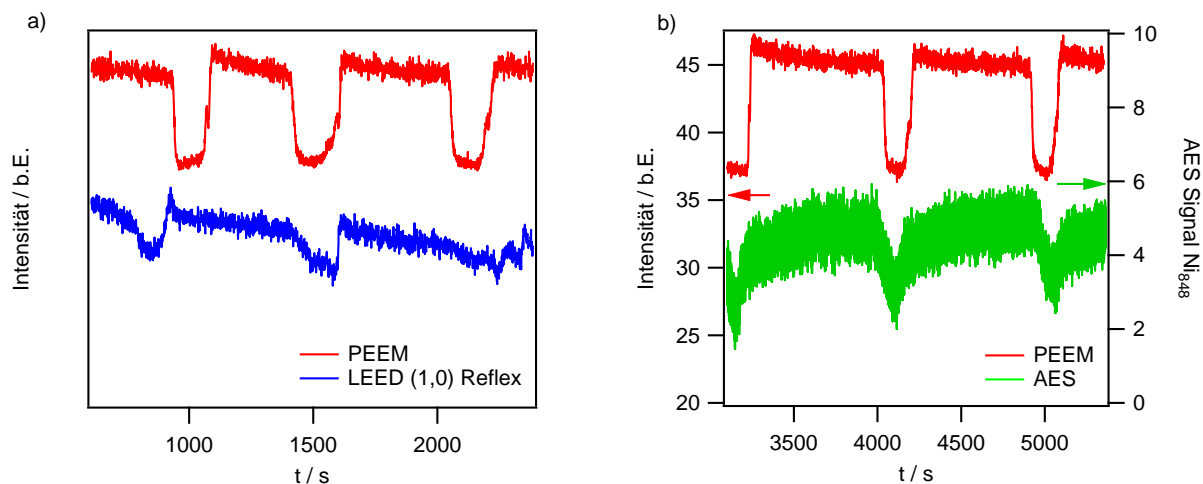
Ein wichtiger Punkt für die Ausarbeitung eines möglichen Oszillationsmechanismus ist die Frage, ob sich mittels LEED eine Änderung der Gitterkonstanten feststellen lässt. Wie in **Abb. 28** zu sehen ist, lässt sich mit einer Genauigkeit von etwa 1 % keine Änderung der Gitterkonstanten während der chemischen Musterbildung feststellen.



**Abb. 28** *In situ* LEED während der chemischen Musterbildung im  $10^{-6}$  mbar-Bereich und der periodischen Abschwächung der  $(1 \times 1)$ -Struktur. Experimentelle Bedingungen:  $\Theta_{\text{Ni}} = 0,6$  ML,  $T = 773$  K,  $p(\text{O}_2) = 1,0 \times 10^{-6}$  mbar,  $p(\text{H}_2) = 9,6 \times 10^{-7}$  mbar. **a)** LEED-Muster, das bei 99 eV aufgenommen wurde. Der  $(0,0)$ -Reflex wird durch den Probenhalter verdeckt, dessen Ausmaße durch das orange Rechteck angedeutet werden. **b)** Zeitabhängige Änderung der Intensität auf der Verbindungsachse zwischen dem  $(0,1)$ - und dem  $(\bar{1},1)$ -Reflex. Nach etwa 600 s wurde der Wasserstoffpartialdruck abgedreht und so die chemische Musterbildung abgebrochen.

Dies bedeutet, dass sich während der chemischen Musterbildung die Zusammensetzung der Oberflächenlegierung nicht so stark ändert, dass dies zu einer mit LEED messbaren Änderung der Gitterkonstanten führt. Es lässt sich jedoch feststellen, dass die Intensität der Reflexe periodisch oszilliert und sich die Reflexe leicht verschieben. Diese Bewegung findet jedoch von beiden Reflexen parallel und im gleichen Maße statt. Wie in **Abb. 28b** zu sehen ist, sind die Intensitätsschwankungen eindeutig auf die Musterbildung zurückzuführen, da sie aufhören, sobald die Musterbildung bei etwa 600 s beendet wurde.

Indem die Probe unter konstanten, musterbildenden Bedingungen zuerst mittels PEEM und im Anschluss bei denselben Reaktionsbedingungen mittels AES bzw. LEED untersucht wurde, kann eine Beziehung zwischen den PEEM-Intensitäten und der Nickelmenge auf der Oberfläche bzw. der Oberflächenstruktur hergestellt werden. Die Ergebnisse der *in situ* AES/LEED-Messungen im Zusammenhang mit den PEEM-Intensitäten sind in **Abb. 29** dargestellt.

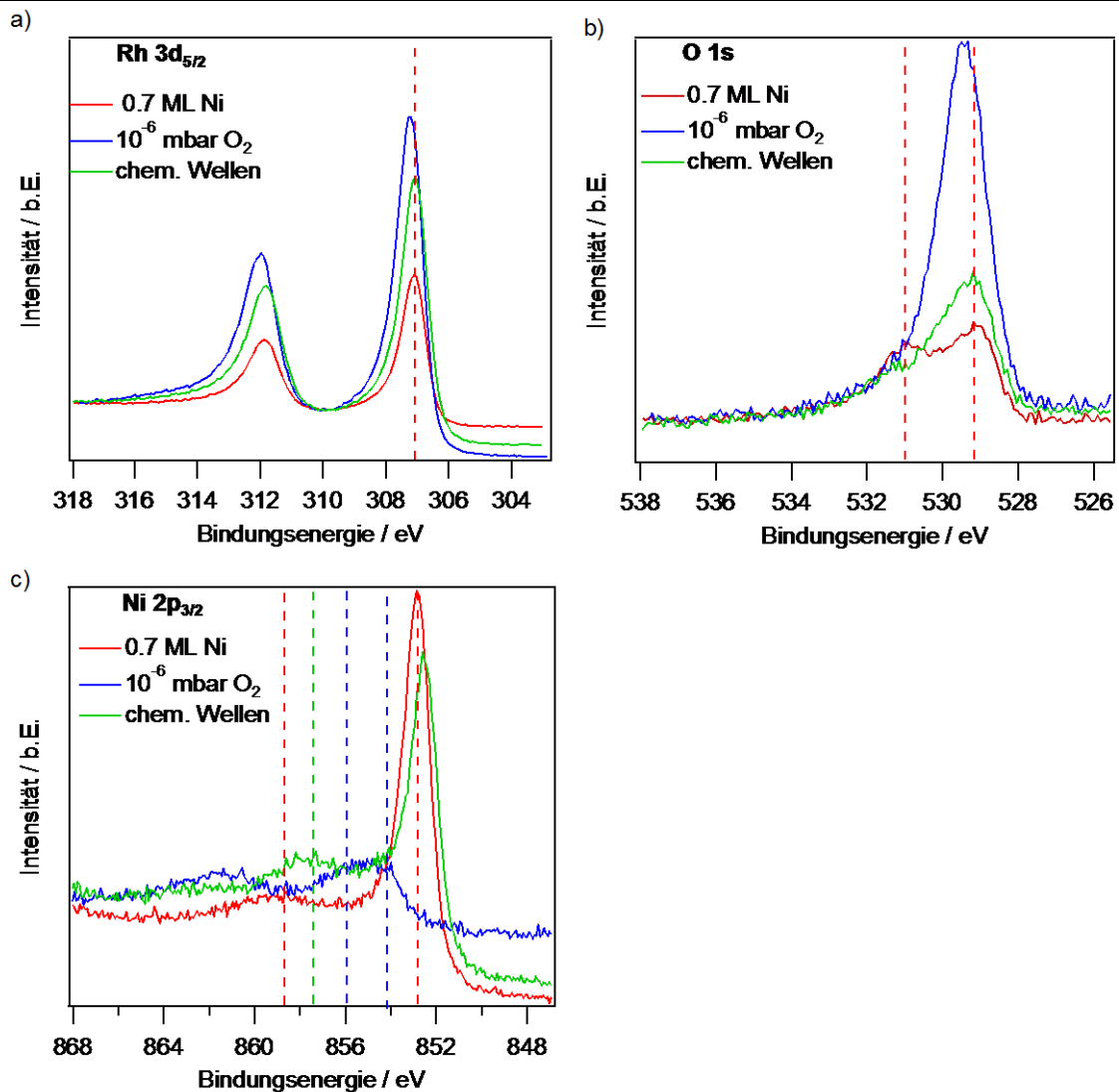


**Abb. 29** *in situ* LEED- und *in situ* AES-Messungen während der chemischen Musterbildung. Dabei wurden **a)** die Intensitätsänderung des (0,1)-LEED-Reflexes (blau) und **b)** die Intensitätsänderung des AES Ni<sub>48</sub> Signals mit der lokalen PEEM-Intensitätsänderung in Beziehung gesetzt. Experimentelle Bedingungen:  $\Theta_{\text{Ni}} = 0,3 \text{ ML}$ ,  $T = 773 \text{ K}$ ,  $p(\text{O}_2) = 1,0 \times 10^{-6} \text{ mbar}$ ,  $p(\text{H}_2) = 1,2 \times 10^{-6} \text{ mbar}$ .

Dabei werden in **Abb. 29a** die schon zuvor diskutierten LEED-Intensitätsschwankungen mit der Helligkeitssoszillation im PEEM in Verbindung gesetzt. Die gleiche Messung wurde in **Abb. 29b** vor dem AES durchgeführt. Die beiden Messungen wurden nacheinander bei denselben musterbildenden Bedingungen aufgenommen und es wurde auch am Ende nochmals im PEEM überprüft, ob die Musterbildung noch immer vorlag. Da in diesem Fall sowohl im PEEM als auch im LEED und im AES sehr charakteristische Kurvenverläufe zu finden sind, deren Frequenzen gut zusammenpassen, lassen sich in diesem Fall die Helligkeitsstufen mit LEED und AES in Verbindung setzen. Die Kurven wurden so gelegt, dass die Minima übereinander liegen. Aus **Abb. 29** wird deutlich, dass die dunkle Phase im PEEM mit wenig Nickel und einer blassen (1x1) im LEED übereinstimmt. Mittels **Abb. 27c** lässt sich dies aufgrund des gegenphasigen Verhaltens auch mit einer intensiven (8x1) in Verbindung setzen, sollte diese bei der Messung vorgelegen haben. Sollte dies der Fall sein, zeigt dies deutlich, dass sich das (8x1)-Nickeloxid im PEEM deutlich anders verhält als die makroskopischen Nickeloxidpartikel. Nach den eben getroffenen Überlegungen wäre die (8x1) dunkel im PEEM, während die Nickeloxidpartikel hell erscheinen. Im Umkehrschluss bedeutet eine helle Phase im PEEM eine nickelreiche Oberfläche und eine intensive (1x1) im LEED.

### 5.7.2 *In situ* XPS-Messungen

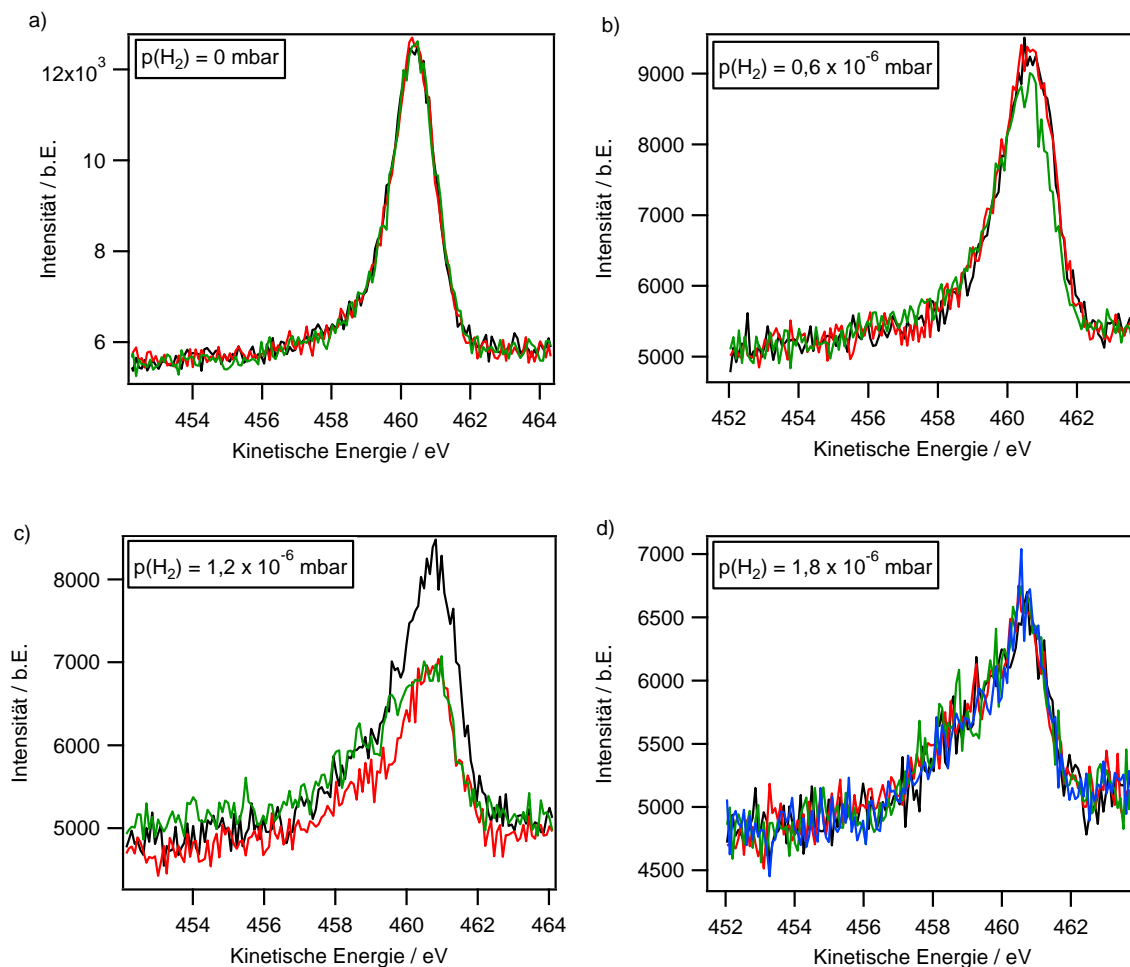
Da die SPEM-Experimente nicht bei höheren Drücken als  $10^{-5} \text{ mbar}$  durchzuführen waren, war die Untersuchung der Musterbildung auf niedrigere Drücke beschränkt. Untersucht wurden der  $10^{-6} \text{ mbar}$ - und der  $10^{-7} \text{ mbar}$ -Bereich jeweils bei 773 K. Es wurden zwei Nickelbedeckungen von  $\Theta_{\text{Ni}} = 0,7 \text{ ML}$  und  $\Theta_{\text{Ni}} = 1,4 \text{ ML}$  untersucht. Das Nickel wurde wie bei den vorher erwähnten Experimenten immer auf eine frisch gereinigte Rh(111)-Oberfläche aufgedampft. Die Monolagenkalibrierung ist in **Abb. 7** (rot) zu sehen. **Abb. 30** zeigt die XP-Spektren der Rh(111)/Ni-Oberfläche für verschiedene Druckverhältnisse in Bezug auf die Musterbildung.



**Abb. 30** XPS (OSA) Charakterisierung der Rh(111)/Ni-Oberfläche, welche für die *in situ* SPEM-Experimente verwendet wurde. Zu sehen sind **a)** die Rh 3d<sub>5/2</sub>-Spektren (gestrichelte Linie: 307,07 eV), **b)** die O 1s-Spektren (gestrichelte Linien: 529,05 eV, 530,75 eV) und **c)** die Ni 2p<sub>3/2</sub>-Spektren (gestrichelte Linien: 852,77 eV, 854,28 eV, 856,15 eV, 857,25 eV, 858,73 eV). Es wurden 0,7 ML Nickel auf die Rh(111)-Oberfläche aufgebracht. Die roten Kurven in **(a-c)** zeigen die Spektren direkt nach dem Aufdampfen bei 300 K. Die blauen Kurven zeigen die Spektren unter Sauerstoff mit  $p(\text{O}_2) = 1,0 \times 10^{-6}$  mbar bei 773 K. Die grünen Kurven zeigen die Spektren bei einem Sauerstoff-Wasserstoffverhältnis, welches im anregbaren Bereich liegt mit  $T = 773$  K,  $p(\text{O}_2) = 1,0 \times 10^{-6}$  mbar und  $p(\text{H}_2) = 8,0 \times 10^{-7}$  mbar.

Dabei zeigen die roten Kurven die Spektren direkt nach dem Aufdampfen von 0,7 ML Nickel bei 300 K. Dabei fällt sofort auf, dass, genau wie bei den Titrationsexperimenten, schon nach dem Aufdampfen Sauerstoff auf der Probe ist. Dies äußert sich in **Abb. 30b** im O 1s-Spektrum bei Energien von 529,1 eV und 530,8 eV. Nach (21) berechnet sich der Sauerstoffbedeckungsgrad zu  $\theta_{\text{O}} = 0,08$  ML. Die blauen Kurven zeigen die Spektren, nachdem die Probe einige Minuten in reinem Sauerstoff ( $p(\text{O}_2) = 1,0 \times 10^{-6}$  mbar) bei 773 K gehalten wurde. Der Hauptunterschied zu den Titrationsexperimenten in **Abb. 14** ist, dass in diesem Fall die Zugabe von Sauerstoff zu einem deutlich größeren Anstieg in der Rh 3d<sub>5/2</sub>-Intensität von 148 % im Vergleich mit 42 % im vorherigen Fall führt. Das Rh 3d-Signal ist in **Abb. 30a** zu sehen. Dem Ni 2p<sub>3/2</sub>-Spektrum in **Abb. 30c** lässt sich entnehmen, dass das Nickel nach Sauer-

stoffzugabe komplett oxidiert ist, was durch einen breiten Peak mit Anteilen bei 854,3 und 856,2 eV zu sehen ist. Dementsprechend erscheint im Sauerstoffspektrum ein Peak bei 529,5 eV. Diese sind charakteristisch für Nickeloxid. Die grünen Kurven zeigen die Spektren unter Reaktionsbedingungen. Das gewählte Druckverhältnis liegt genau im anregbaren Bereich. Während der Aufnahme der Spektren konnten große Schwankungen der Intensität beobachtet werden. Diese zeitlichen Veränderungen sind in **Abb. 31** für das O 1s-Spektrum zu sehen.

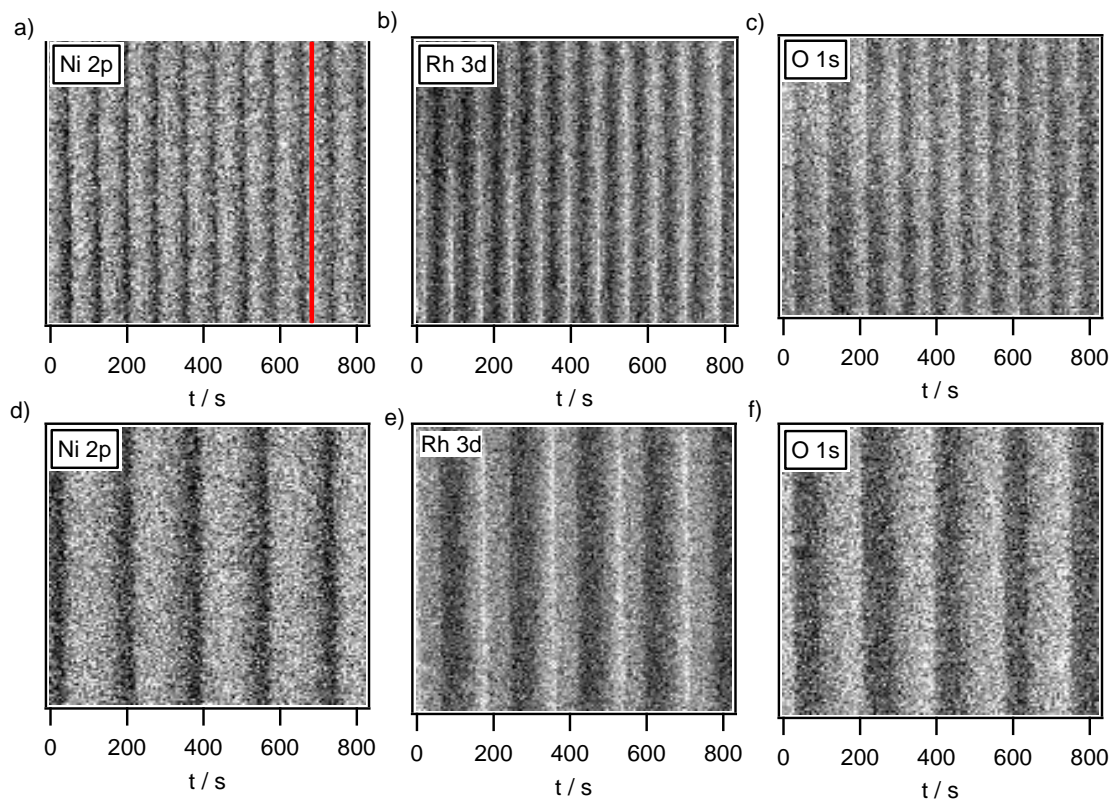


**Abb. 31** Zeitliche Veränderungen in der Intensität. Experimentelle Bedingungen:  $\Theta_{\text{Ni}} = 0,7 \text{ ML}$ ,  $T = 773 \text{ K}$ ,  $p(\text{O}_2) = 1,0 \times 10^{-6} \text{ mbar}$ . **(a-d)** zeigen jeweils drei hintereinander, mittels OSA aufgenommene Einzelspektren, über die anschließend gemittelt wurde, um das tatsächliche Spektrum mit möglichst geringem Rauschen zu erhalten. Die jeweiligen Wasserstoffpartialdrücke betragen **a)**  $p(\text{H}_2) = 0 \text{ mbar}$  **b)**  $p(\text{H}_2) = 0,6 \times 10^{-6} \text{ mbar}$ , **c)**  $p(\text{H}_2) = 1,2 \times 10^{-6} \text{ mbar}$  und **d)**  $p(\text{H}_2) = 1,8 \times 10^{-6} \text{ mbar}$ . Besonders deutlich sind die Intensitätsschwankungen aufgrund der Musterbildung in **c)** zu sehen. Die Intensität ist hier gegen die kinetische Energie der Elektronen aufgetragen.

Zu sehen sind jeweils drei Einzelspektren, die direkt hintereinander aufgenommen wurden. Im Normalfall wurde über diese Einzelspektren gemittelt, um das tatsächliche Spektrum mit möglichst wenig Rauschen zu erhalten. Es ist deutlich zu sehen, dass die Intensität in einem bestimmten Bereich starke Schwankungen aufweist. In **Abb. 31c** ist ein drastischer Ausreißer zu beobachten. Mit einem Wasserstoffpartialdruck von  $p(\text{H}_2) = 1,2 \times 10^{-6} \text{ mbar}$  liegt dieser

Partialdruck genau bei musterbildenden Bedingungen. Kleine Schwankungen sind ebenfalls in **Abb. 31b** bei einem Wasserstoffpartialdruck von  $p(\text{H}_2) = 0,6 \times 10^{-6}$  mbar zu beobachten. Diese haben jedoch einen sehr viel kleineren Ausschlag, als der in **Abb. 31c** beobachtete. Da weder in **Abb. 31a**, ohne anwesenden Wasserstoff, noch in **Abb. 31d**, bei einem Wasserstoffpartialdruck von  $p(\text{H}_2) = 1,8 \times 10^{-6}$  mbar, welcher außerhalb des anregbaren Bereiches liegt, solche Intensitätsschwankungen beobachtet werden konnten, ist dieser Effekt auf die Musterbildung zurückzuführen. Im Umkehrschluss waren diese Intensitätsschwankungen zwischen den Einzelspektren ein deutliches und leicht zu identifizierendes Zeichen, um die Musterbildung ohne direkt abbildende Messtechniken, wie PEEM, zu erkennen. Jedes Einzelspektrum dauert etwa 2 min. Wie im Folgenden gezeigt wird, liegt die Periodendauer der Musterbildung bei diesen Bedingungen bei etwa 72 s. Das bedeutet, dass während der Dauer eines Einzelspektrums mehr als eine Welle durch das Messfenster läuft und deshalb die Einzelspektren keiner bestimmten Phase der Musterbildung zugeordnet werden können. Da für die abgebildeten Spektren in **Abb. 30** jedoch wieder über 3 Einzelspektren gemittelt wurde, zeigen diese Spektren eine gute Mittelung über die Wellen.

Die ursprüngliche Motivation für die SPEM-Experimente war das Aufnehmen von Konzentrationsprofilen während der chemischen Musterbildung. Da jedoch die Wellenlänge unter den Bedingungen sehr viel größer ist als der Rasterbereich des SPEMs, war dies nicht möglich.



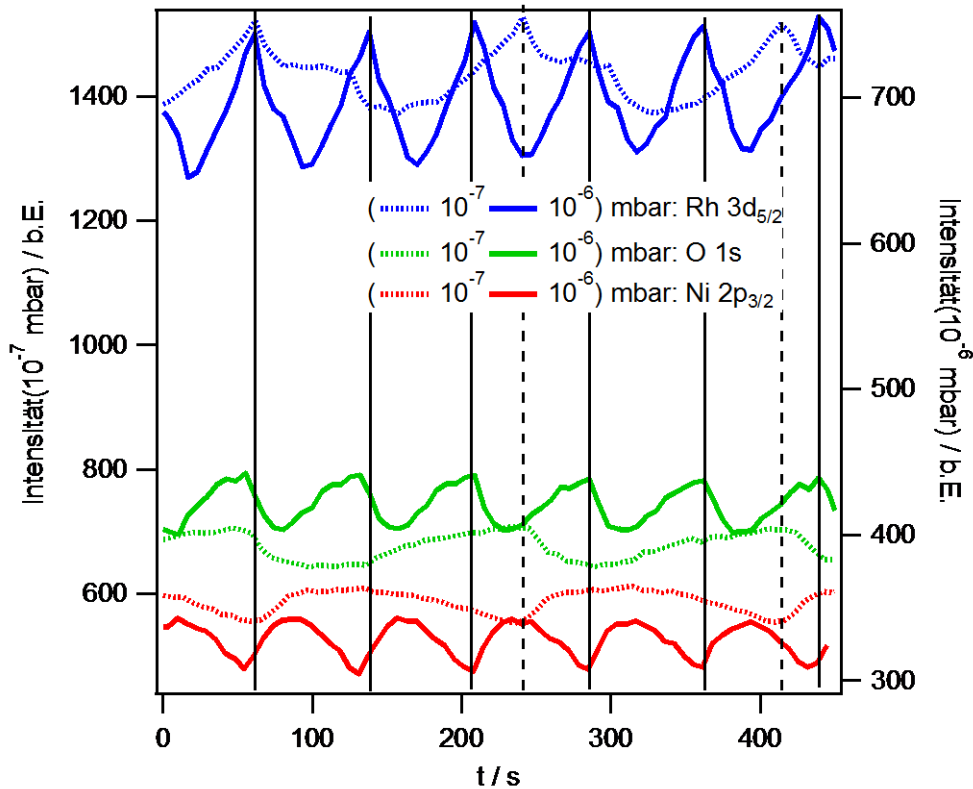
**Abb. 32** Änderung in der XPS (OSA) Intensität unter musterbildenden Bedingungen auf einer Oberfläche mit  $\Theta_{\text{Ni}} = 0,7$  ML bei  $T = 773$  K (**a-c**) SPEM-Bilder bei  $p(\text{O}_2) = 1,0 \times 10^{-6}$  mbar,  $p(\text{H}_2) = 8,0 \times 10^{-7}$  mbar. (**d-f**) SPEM-Bilder bei  $p(\text{O}_2) = 4,0 \times 10^{-7}$  mbar,  $p(\text{H}_2) = 3,2 \times 10^{-7}$  mbar. Zu sehen ist die zeitliche Entwicklung auf einer Fläche von etwa 80  $\mu\text{m}$ . Dabei zeigen (**a+d**) das Ni 2p<sub>3/2</sub>-Signal, (**b+e**) das Rh 3d-Signal und (**c+f**) das O 1s-Signal. Die senkrechte rote Linie in **a** zeigt, über welchen Bereich die Spektren in **Abb. 34** gemittelt wurden.

Es konnten jedoch mit dem SPEM Bilder aufgenommen werden, die den zeitlichen Verlauf der Musterbildung an praktisch demselben Punkt zeigen. Dies ist der Fall, da ein Bild mit einem Gesichtsfeld von  $1,28 \mu\text{m}$  im OSA-Modus abgerastert wurde, in dem der Elektronenstrahl eine Größe von etwa  $80 \mu\text{m}$  aufweist. Daher wurde der zeitliche Verlauf auf immer derselben Stelle aufgenommen. Da die Musterbildung, sobald sie einmal angefangen hat, über einen langen Zeitraum bestehen bleibt, konnte unter den musterbildenden Bedingungen zwischen den einzelnen Signalen Rh 3d, Ni 2p und O 1s gewechselt werden. Die erhaltenen Bilder, die keine Bilder im eigentlichen Sinne sind, sondern den Verlauf des XPS-Signals darstellen, sind für eine Oberfläche mit  $\Theta_{\text{Ni}} = 0,7 \text{ ML}$  im  $10^{-6} \text{ mbar}$ - und im  $10^{-7} \text{ mbar}$ -Bereich in **Abb. 32** zu sehen. Sie zeigen die zeitliche Entwicklung auf einer Fläche von etwa  $80 \mu\text{m}$ . Dies entspricht dem Durchmesser des Elektronenstrahls im OSA-Modus. Jedes Bild besteht aus  $128 \times 128$  Punkten, zu jedem Punkt gehört ein Einzelspektrum, wie in **Abb. 34b** zu sehen ist. Durch die Aufnahme mit mehreren Kanälen kann ein etwa  $10 \text{ eV}$  breites Spektrum um eine vorher festgelegte Peakenergie aufgenommen werden. Die Helligkeit in den Bildern in **Abb. 32** ergibt sich aus integrierten Peakflächen des Spektrums.

Da die Musterbildung über den untersuchten Zeitraum periodisch ablief, konnte eine Phasenbeziehung zwischen den einzelnen Signalen konstruiert werden. Diese Phasenbeziehung ist in **Abb. 33** zu sehen, wobei die durchgezogenen Linien die Intensitätsprofile des  $10^{-6} \text{ mbar}$ -Bereichs zeigen, während die gepunkteten Linien die für den  $10^{-7} \text{ mbar}$ -Bereich zeigen. Da die Bilder hintereinander mit einer bekannten Wartezeit aufgenommen wurden, ist diese Phasenbeziehung vertrauenswürdig. Es fällt auf, dass die Maxima im Rhodiumsignal mit den Maxima im Sauerstoffsignal und mit den Minima im Nickelsignal übereinstimmen. Dies bedeutet, dass sich bei viel Sauerstoff viel Rhodium und wenig Nickel auf der Oberfläche befinden. Wie schon in vorigen Kapiteln erwähnt, widerspricht dies der chemischen Intuition, da Nickel, aufgrund des unedleren Charakters im Vergleich zu Rhodium, affiner zu Sauerstoff sein sollte. Des Weiteren wird deutlich, dass, während das Rhodiumsignal sehr symmetrisch aussieht, das Nickelsignal durch einen schnellen Anstieg und einen langsamen Abfall gekennzeichnet ist.

Im  $10^{-7} \text{ mbar}$ -Bereich (gepunktete Linie) ist der Hauptunterschied zum  $10^{-6} \text{ mbar}$ -Bereich (durchgezogene Linie), dass die Periodendauer mit  $175 \text{ s}$  deutlich langsamer ist, im Vergleich zu  $72 \text{ s}$  bei  $10^{-6} \text{ mbar}$ . Des Weiteren ist zu sehen, dass sich eine deutliche Stufe im Abfall des Signals ausgebildet hat, die im  $10^{-6} \text{ mbar}$ -Bereich nur leicht angedeutet war. Dies bedeutet, dass es sich hier um einen Schritt handelt, dessen Geschwindigkeit vom Gesamtdruck abhängig ist. Da sich die Wellen mit einer konstanten Geschwindigkeit bewegen, entsprechen diese zeitlichen Profile ebenfalls den örtlichen Profilen der Wellen.

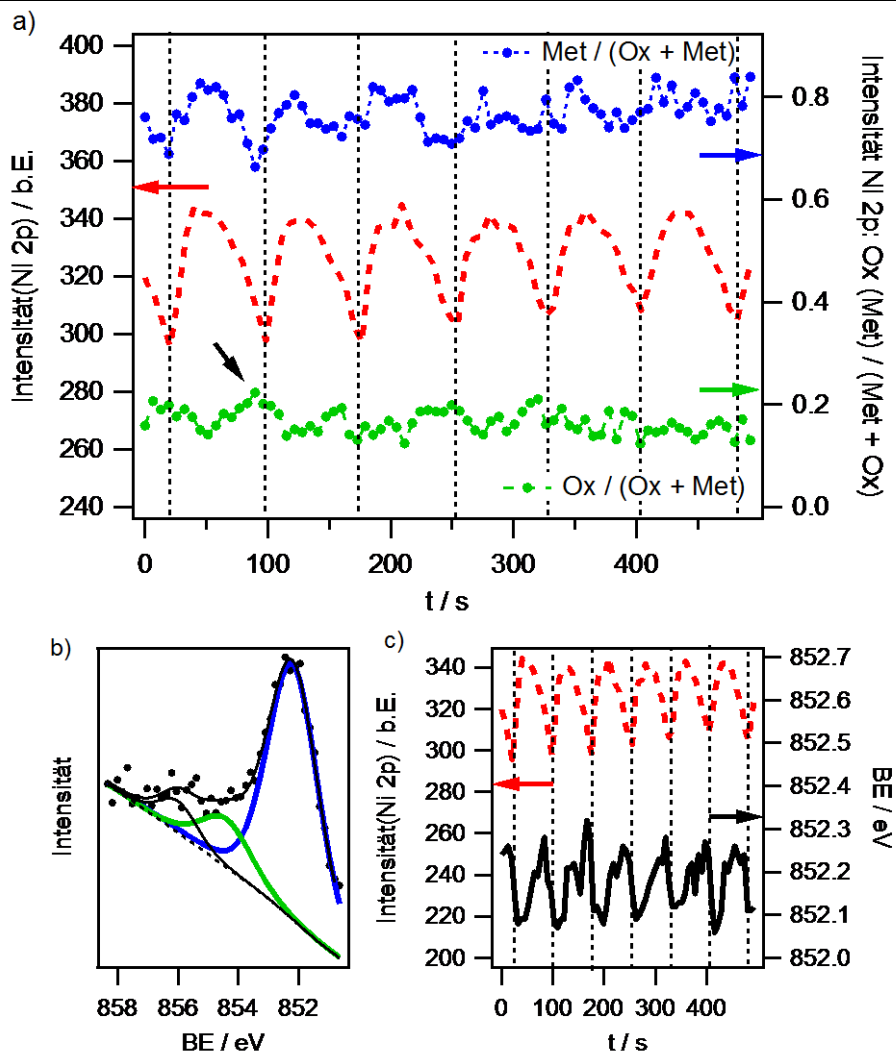
Um den scheinbaren Widerspruch zu lösen, dass mit mehr Sauerstoff eigentlich mehr Nickel auf der Oberfläche zu finden sein sollte, die Ergebnisse in **Abb. 33** aber genau das Gegenteil aufzeigen, muss die Bildung von dreidimensionalem Nickeloxid mit in Betracht gezogen werden.



**Abb. 33** Phasenbeziehung zwischen der integrierten XPS (OSA) Peakintensität von Rh 2d<sub>5/2</sub>, Ni 2p<sub>3/2</sub> und O 1s unter musterbildenden Bedingungen auf einer Oberfläche mit  $\Theta_{\text{Ni}} = 0,7$  ML. Die durchgezogenen Linien zeigen die Intensitätsprofile der Bilder in **Abb. 32** für den 10<sup>-6</sup> mbar-Druckbereich. Die gepunkteten Linien zeigen die Intensitätsprofile für den 10<sup>-7</sup> mbar-Druckbereich. Dabei wurde jeweils über das gesamte Bild mit einer Fläche von jeweils 1,6  $\mu\text{m}^2$  integriert. Experimentelle Bedingungen:  $T = 773$  K, 10<sup>-6</sup> mbar-Bereich:  $p(\text{O}_2) = 1,0 \times 10^{-6}$  mbar,  $p(\text{H}_2) = 8,0 \times 10^{-7}$  mbar, 10<sup>-7</sup> mbar-Bereich:  $p(\text{O}_2) = 4,0 \times 10^{-7}$  mbar,  $p(\text{H}_2) = 3,2 \times 10^{-7}$  mbar. Die senkrechten schwarzen Linien dienen der Verdeutlichung der Lage der einzelnen Pulse zueinander.

Laut Thermodynamik ist die Bildung von Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gegenüber Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> deutlich begünstigt. Der Absolutwert der Standardbildungsenthalpie von Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist mit -489,5 kJ/mol um etwa 150 kJ/mol größer als bei Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit -343,0 kJ/mol<sup>83</sup>. Nickeloxid, welches auf der Oberfläche verteilt ist, kann zu dreidimensionalen Partikeln kondensieren. Da XPS eine oberflächensensitive Methode ist, werden in einem solchen dreidimensionalen Partikel die Photoelektronen aus tieferen Lagen stärker abgeschwächt. Dies führt zu einem kleineren Signal, obwohl die Menge an Nickel an der Oberfläche sich nicht verringert hat. Die Umordnung eines zweidimensionalen in ein dreidimensionales Oxid ist demnach mit einer Abnahme des Nickelsignals verbunden.

Die aus den Bildern in **Abb. 32** extrahierten Nickelspektren können nun wie in **Abb. 34b** angepasst werden, sodass ein oxidischer Anteil (blau) bei 854,4 eV und ein metallischer Anteil (grün) bei 852,2 eV gesondert voneinander betrachtet werden können.



**Abb. 34 a)** Dargestellt ist die periodische Umwandlung von oxidischem (grün) in metallisches (blau) Nickel und umgekehrt während der chemischen Musterbildung. Die Daten wurden, wie schon beschrieben, aus dem Bild in **Abb. 32a** extrahiert. Die Änderung der chemischen Zusammensetzung kann so über diese etwa 10 eV breiten Spektren während der Bilder *in situ* verfolgt werden. Um ein Rauschen zu minimieren, wurde über den Bereich gemittelt, der in **Abb. 32a** durch den senkrechten roten Streifen dargestellt ist. Die rote, gestrichelte Kurve zeigt die Gesamtintensität des Ni  $2p_{3/2}$ -Signals aus **Abb. 33**, um die Lage der Pulse zu verdeutlichen. **b)** zeigt exemplarisch ein in einen metallischen Anteil (blau), einen oxidischen Anteil (grün) und einen Satellitenanteil zerlegtes, extrahiertes Spektrum. **c)** Änderung der Lage der Bindungsenergie des metallischen Ni  $2p_{3/2}$ -Peaks unter musterbildenden Bedingungen. Die rot gestrichelte Linie zeigt erneut die Gesamtintensität des Ni  $2p_{3/2}$ -Signals.

Es muss zusätzlich eine dritte Komponente bei höherer Bindungsenergie hinzugefügt werden, um die vorkommenden Satelliten zu berücksichtigen<sup>78</sup>. Wird nun ein Verhältnis der Intensität des metallischen bzw. oxidischen Anteils geteilt durch die Gesamtmenge an Nickel gegen die Zeit aufgetragen, kann eine periodische Umwandlung von oxidischem Nickel in metallisches und wieder zurück beobachtet werden. Dies ist zusammen mit der schon vorher gezeigten Nickelintensität aus **Abb. 33** für den  $10^{-6}$  mbar-Bereich in **Abb. 34a** aufgetragen.

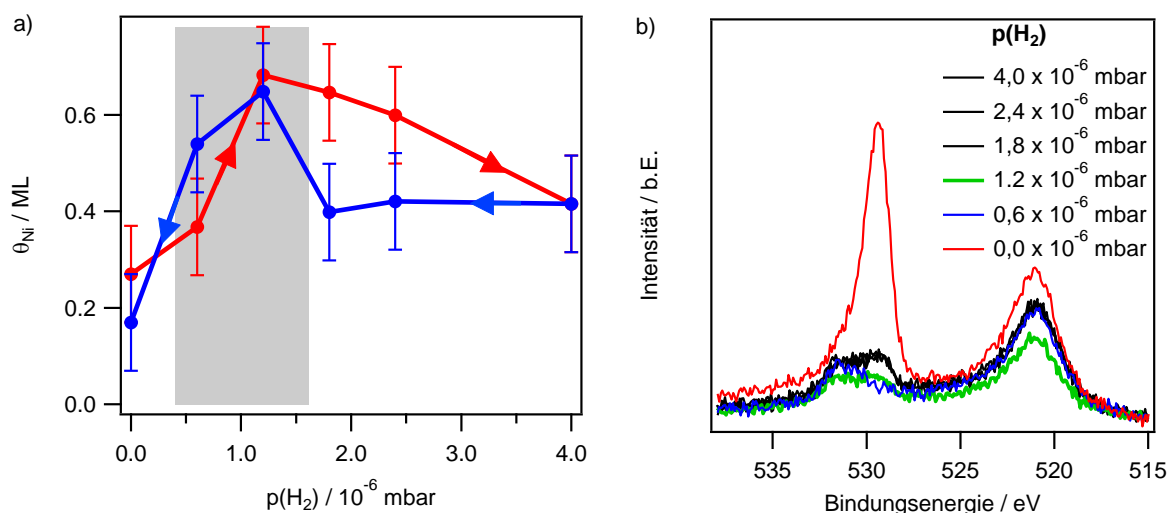
Die Zerlegung der extrahierten Spektren in einen metallischen Anteil (blau) und einen oxidischen Anteil (grün) ist exemplarisch in **Abb. 34b** gezeigt. Trotz des starken Rauschens kann deutlich erkannt werden, dass die Minima im metallischen Anteil und zu einem weniger



deutlichen Anteil ebenso die Maxima im oxidischen Anteil mit den Minima in der Gesamt-nickelintensität übereinstimmen. Ein solcher Punkt ist in **Abb. 34a** durch den schwarzen Pfeil markiert. Wie in **Abb. 33** gezeigt, bedeutet wenig Nickel viel Sauerstoff. Dies spricht dafür, dass das Minimum in der Nickelintensität seine Ursache in der Bildung von Nickeloxid hat.

**Abb. 34c** zeigt die Änderung der Lage des metallischen Nickelanteils bei 852,20 eV unter Musterbildung. Zur Verdeutlichung der Lage der Pulse ist wieder die Gesamtintensität von Nickel gezeigt. Da Maximum und Minimum sehr nahe beieinanderliegen, ist es schwer, eine klare Beziehung zur Musterbildung zu finden. Es lässt sich nicht deutlich sagen, ob ein Minimum in der Gesamtintensität nun mit einem Maximum oder einem Minimum der Bindungsenergie zusammenfällt. Was sich aber deutlich sagen lässt, ist die Tatsache, dass die Lage des Peaks periodisch mit einer Amplitude von etwa 0,2 eV schwankt. Dies kann mehrere Ursachen haben. Zum einen sollte eine Bindung zu Sauerstoff den oxidischen Charakter und damit die Bindungsenergie erhöhen. Zum anderen wird jedoch die Legierungsbildung ebenfalls einen Einfluss auf die Lage des Peaks haben. Eine definitive Zuordnung ist hier schwierig.

Wird der Nickelbedeckungsgrad in einem Experiment, ähnlich dem in **Abb. 23**, überwacht, lassen sich Rückschlüsse auf das Segregationsverhalten von Nickel ziehen. **Abb. 35a** zeigt die Änderung des Nickelbedeckungsgrades auf einer Oberfläche mit  $\Theta_{\text{Ni}} = 0,6$  ML mit variablem Wasserstoffpartialdruck.



**Abb. 35 a)** Änderung der Nickelbedeckung, während der Wasserstoffdruck in einer Schleife variiert wird, welche mittels XPS (OSA) verfolgt wurde. Dabei werden die Temperatur mit 773 K und der Partialdruck von Sauerstoff mit  $1,0 \times 10^{-6}$  mbar konstant gehalten. Direkt nach dem Aufdampfen waren 0,6 ML Nickel auf der Oberfläche. Die Fehlerbalken repräsentieren den Fehler der Monolagenkalibrierung mit  $\pm 0,1$  ML. Der Bedeckungsgrad wurde mittels Formel 5 unter der Annahme, dass eine Schicht Nickeloxid auf Rh(111) vorliegt, berechnet. **b)** Änderung im O 1s- und im Rh  $3p_{1/2}$ -Spektrum bei schrittweisem Abdrehen des Wasserstoffs von  $p(\text{H}_2) = 4,0 \times 10^{-6}$  mbar. Die Schritte sind mit der blauen Kurve in **a)** äquivalent.

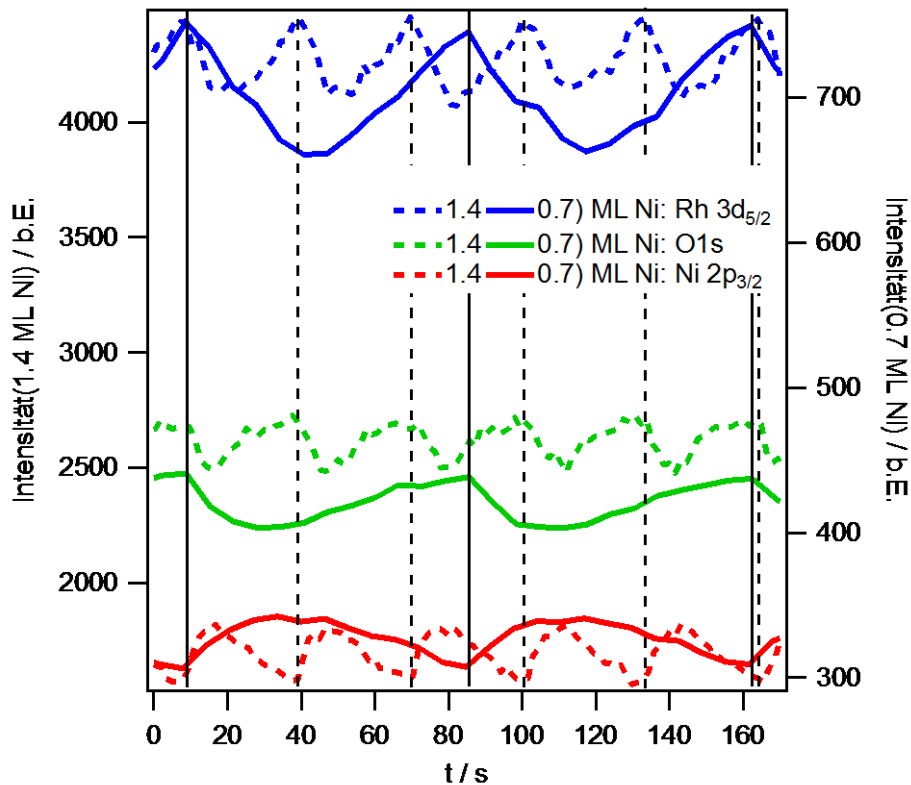
Der Partialdruck von Wasserstoff wurde in einer Schleife variiert, während die Temperatur mit 773 K und der Partialdruck von Sauerstoff mit  $1,0 \times 10^{-6}$  mbar konstant gehalten wurden. Zu Beginn liegt eine sauerstoffbedeckte Oberfläche vor. Es ist deutlich zu erkennen, dass von

den anfangs 0,6 ML nur etwa die Hälfte zu sehen ist. In der Folge wird der anregbare Bereich bei etwa  $1,1 \times 10^{-6}$  mbar durchschritten. Dabei steigt die Nickelbedeckung stetig an. Es ist klar zu sehen, dass der anregbare Bereich mit einem Maximum des Nickelbedeckungsgrades zusammenfällt. Mit weiter steigendem Wasserstoffpartialdruck fällt die Nickelbedeckung erneut. Ab einem Wasserstoffpartialdruck, bei dem die Oberfläche in reduzierter Form vorliegen sollte, wurde  $p(\text{H}_2)$  reduziert, bis erneut eine oxidierte Oberfläche vorlag. Dabei wurde erneut im anregbaren Bereich ein Maximum des Nickelbedeckungsgrades durchlaufen. Der Abfall der Nickelintensität neben dem Maximum zu höheren und zu niedrigeren Wasserstoffpartialdrücken kann mit Hilfe vorheriger Überlegungen erklärt werden. Bei kleinen Wasserstoffpartialdrücken und dementsprechend viel Sauerstoff liegen dreidimensionale Nickeloxidpartikel vor, die die Nickelintensität, wie schon erklärt, abschwächen. Bei hohen Wasserstoffpartialdrücken kann Nickel in das Rhodiumvolumen diffundieren und eine Oberflächenlegierung bilden, was ebenfalls zu einer Abschwächung des Nickelsignals führt. Diese Nickelatome können jedoch offensichtlich wieder an die Oberfläche zurückkehren, wenn die Adsorbatbedingungen günstig sind und sind nicht im Rhodiumvolumen „verloren“. Es ist zu beachten, dass das Maximum im anregbaren Bereich mit etwa 0,7 ML über dem Anfangsgehalt an Nickel nach dem Aufdampfen liegt. Dieser Wert kann jedoch an der Ungenauigkeit der Monolagenkalibration liegen. Es ist offensichtlich, dass die Kurven für das Aufdrehen des Wasserstoffpartialdrucks (rot) und für das Abdrehen (blau) nicht übereinanderliegen. Die Oberfläche scheint sich demnach nach den ersten Experimenten verändert zu haben. Dies kann z. B. mit dem Wegdiffundieren von Nickel in das tiefere Rhodiumvolumen zu tun haben, welches nicht wieder an die Oberfläche zurückdiffundiert.

Das Maximum im Nickelbedeckungsgrad bei Anregbarkeit konnte ebenfalls anhand der Rh  $3p_{1/2}$ -Spektren beobachtet werden. Diese sind zusammen mit den O  $1s$ -Spektren in **Abb. 35b** zu sehen. Die Rh  $3p_{1/2}$ -Spektren zeigen während der Experimente bei unterschiedlichen Wasserstoffpartialdrücken vermehrt dieselbe Form (schwarze Kurven). Es gibt nur zwei Ausnahmen: Zum einen in reinem Sauerstoff (rote Kurve), in dem ein Maximum im Rh  $3p_{1/2}$  vorliegt, und zum anderen ein Minimum bei einem Wasserstoffdruck von  $p(\text{H}_2) = 1,2 \times 10^{-6}$  mbar (grüne Kurve). Dieser Druck beschreibt, wie zuvor erläutert, den anregbaren Bereich. Somit liegt neben dem Maximum in der Nickelbedeckung ein Minimum im Rhodiumsignal vor. Dies zeigt erneut die Phasenbeziehung, dass mit viel Nickel wenig Rhodium verbunden ist.

### 5.7.3 Einfluss des Nickelbedeckungsgrades auf die Musterbildung

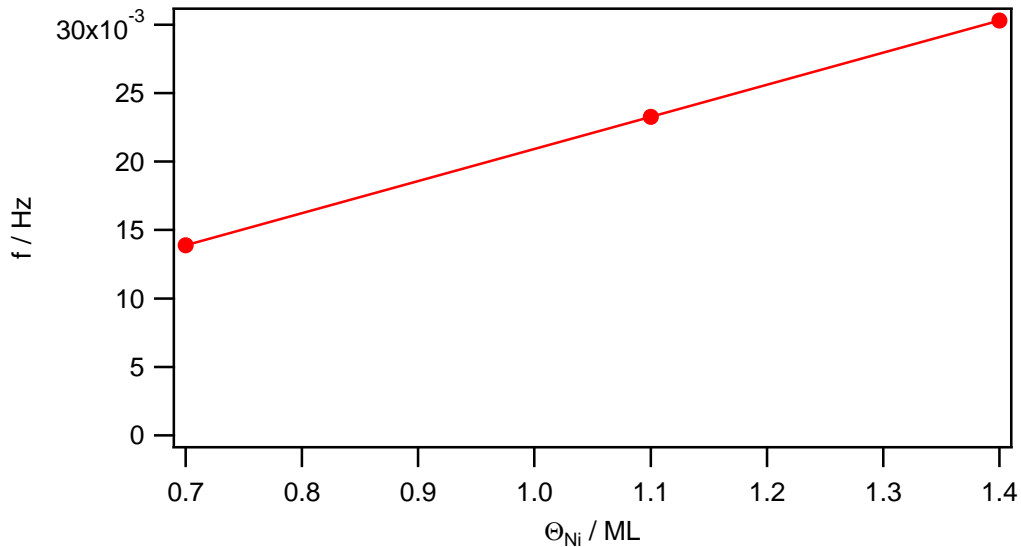
Um den Einfluss der Nickelbedeckung mittels SPEM zu vergleichen, sind die Bedeckungen mit  $\Theta_{\text{Ni}} = 0,7$  ML und  $\Theta_{\text{Ni}} = 1,4$  ML in **Abb. 36** aufgetragen. Die durchgezogenen Linien zeigen die Intensitätsprofile für die Oberfläche mit  $\Theta_{\text{Ni}} = 0,7$  ML, die schon in **Abb. 33** für den  $10^{-6}$  mbar-Bereich abgebildet wurden. Die gestrichelten Linien zeigen die Intensitätsprofile für eine Oberfläche mit  $\Theta_{\text{Ni}} = 1,4$  ML. Dabei wurden ebenfalls eine konstante Temperatur mit  $T = 773$  K, ein konstanter Sauerstoffpartialdruck mit  $p(\text{O}_2) = 1,0 \times 10^{-6}$  mbar und ein konstanter Partialdruck von Wasserstoff mit  $p(\text{H}_2) = 8,0 \times 10^{-7}$  mbar betrachtet.



**Abb. 36** Effekt, den eine variierende Nickelbedeckung auf die XPS (OSA) Intensitätsprofile der chemischen Musterbildung hat. Es werden Oberflächen mit Nickelbedeckungen von  $\Theta_{\text{Ni}} = 0,7$  ML (durchgezogene Linien) und  $\Theta_{\text{Ni}} = 1,4$  ML (gestrichelte Linien) miteinander bei konstanter Temperatur ( $T = 773$  K) und konstanten Partialdrücken von Sauerstoff ( $p(\text{O}_2) = 1,0 \times 10^{-6}$  mbar) und Wasserstoff ( $p(\text{H}_2) = 8,0 \times 10^{-7}$  mbar) verglichen. Die vertikalen Linien dienen der Verdeutlichung der Lage der Minima und Maxima.

Es ist ersichtlich, dass mit einer Verdoppelung des Nickelgehalts mehr als eine Verdoppelung der Oszillationsfrequenz um einen Faktor um 2,4 einhergeht. Des Weiteren lässt sich sagen, dass sich auch bei der höheren Nickelbedeckung dieselbe Phasenbeziehung der Signale wie bei  $\Theta_{\text{Ni}} = 0,7$  ML erkennen lässt. Viel Sauerstoff korreliert mit viel Rhodium und wenig Nickel. Die unterschiedliche Profilform, die schon für **Abb. 33** diskutiert wurde, ist auch bei der höheren Bedeckung zu erkennen. Rhodium zeigt ein symmetrisches Profil, welches sich stark von den zueinander spiegelbildlichen Profilen von Nickel und Sauerstoff unterscheidet, die eine starke Asymmetrie zeigen. Dies hat zur Folge, dass das Minimum im Rhodiumsignal nicht exakt mit dem Minimum im Sauerstoffsignal bzw. dem Maximum im Nickelsignal übereinstimmt. Die Verdoppelung der Nickelbedeckung führt zu einem um den Faktor 2,4 deutlich schnelleren Anstieg der Sauerstoffintensität und zu einem um den Faktor 2,1 ebenso beschleunigten Abfall in der Sauerstoffintensität.

Wie in **Abb. 21** gezeigt, liegt im Bereich der Nickelbedeckung  $0,13 \text{ ML} < \Theta_{\text{Ni}} < 1,3 \text{ ML}$  ein linearer Zusammenhang zwischen der lokalen Oszillationsfrequenz und der Nickelbedeckung vor. Dieser lineare Zusammenhang konnte bei den XPS-Experimenten auch für den  $10^{-6}$  mbar-Bereich bestätigt werden. **Abb. 37** zeigt einige ausgewählte Messpunkte bei konstanter Temperatur und konstantem Sauerstoffdruck während der XPS-Experimente.



**Abb. 37** Abhängigkeit der Frequenz  $f$  der chemischen Wellen von der Nickelbedeckung während der XPS-Experimente. Die Temperatur und die Partialdrücke von Sauerstoff und Wasserstoff wurden konstant gehalten;  $p(O_2) = 1,0 \times 10^{-6}$  mbar,  $p(H_2) \sim 8 \times 10^{-7}$  mbar,  $T = 773$  K.

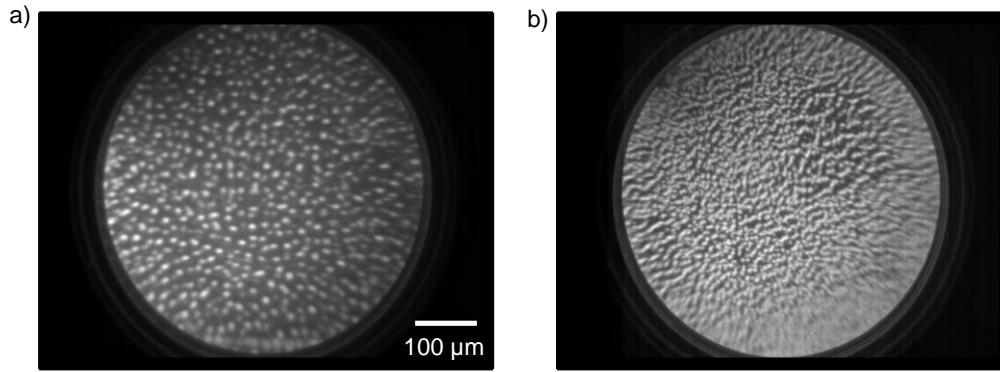
Die Temperatur, der Partialdruck von Sauerstoff und der Partialdruck von Wasserstoff wurden dabei mit jeweils  $T = 773$  K,  $p(O_2) = 1,0 \times 10^{-6}$  mbar,  $p(H_2) \sim 8 \times 10^{-7}$  mbar konstant gewählt. Auch hier ist ein linearer Zusammenhang der lokalen Oszillationsfrequenz  $f$  vom Nickelbedeckungsgrad zu sehen. Dieser folgt der Formel  $f = 0,02 \text{ s}^{-1} \text{ ML}^{-1} \Theta_{Ni}$ .

## 5.8 Nickeloxidpartikel

### 5.8.1 Makroskopische Nickeloxidpartikel im PEEM

In vielen Experimenten, in denen chemische Musterbildung auftrat, wurden makroskopische Nickeloxidpartikel beobachtet, die im PEEM als helle Inseln auftraten. Es gab jedoch ebenfalls eine Vielzahl an Experimenten, in denen chemische Wellen beobachtet wurden, ohne dass Nickeloxidpartikel im PEEM zu sehen waren. Offensichtlich sind die makroskopischen Partikel nicht essentiell, um chemische Wellenmuster zu erhalten. Im  $10^{-4}$  mbar-Bereich war es möglich, die Partikel bis auf eine Größe von  $50 \mu\text{m}$  wachsen zu lassen<sup>1</sup>. Im  $10^{-5}$  mbar-Bereich gab es keine definierte Prozedur, um die Partikel zu erzeugen. Überraschenderweise konnten im  $10^{-6}$  mbar-Bereich wiederum Bedingungen gefunden werden, unter denen zuverlässig Nickeloxidpartikel entstanden. **Abb. 38a** zeigt Partikel, die im  $10^{-5}$  mbar-Bereich entstanden sind, während **Abb. 38b** im  $10^{-6}$  mbar-Bereich entstandene Partikel demonstriert. Auf beiden Oberflächen lag nach dem Aufdampfen dieselbe Nickelmenge mit  $\Theta_{Ni} = 0,7$  ML vor.

Im  $10^{-6}$  mbar-Bereich konnten die Partikel zuverlässig und reproduzierbar innerhalb weniger Stunden unter Reaktionsbedingungen erzeugt werden. Im  $10^{-5}$  mbar-Bereich wurden die Partikel nach mehreren Tagen unter Reaktionsbedingungen nur manchmal erhalten.



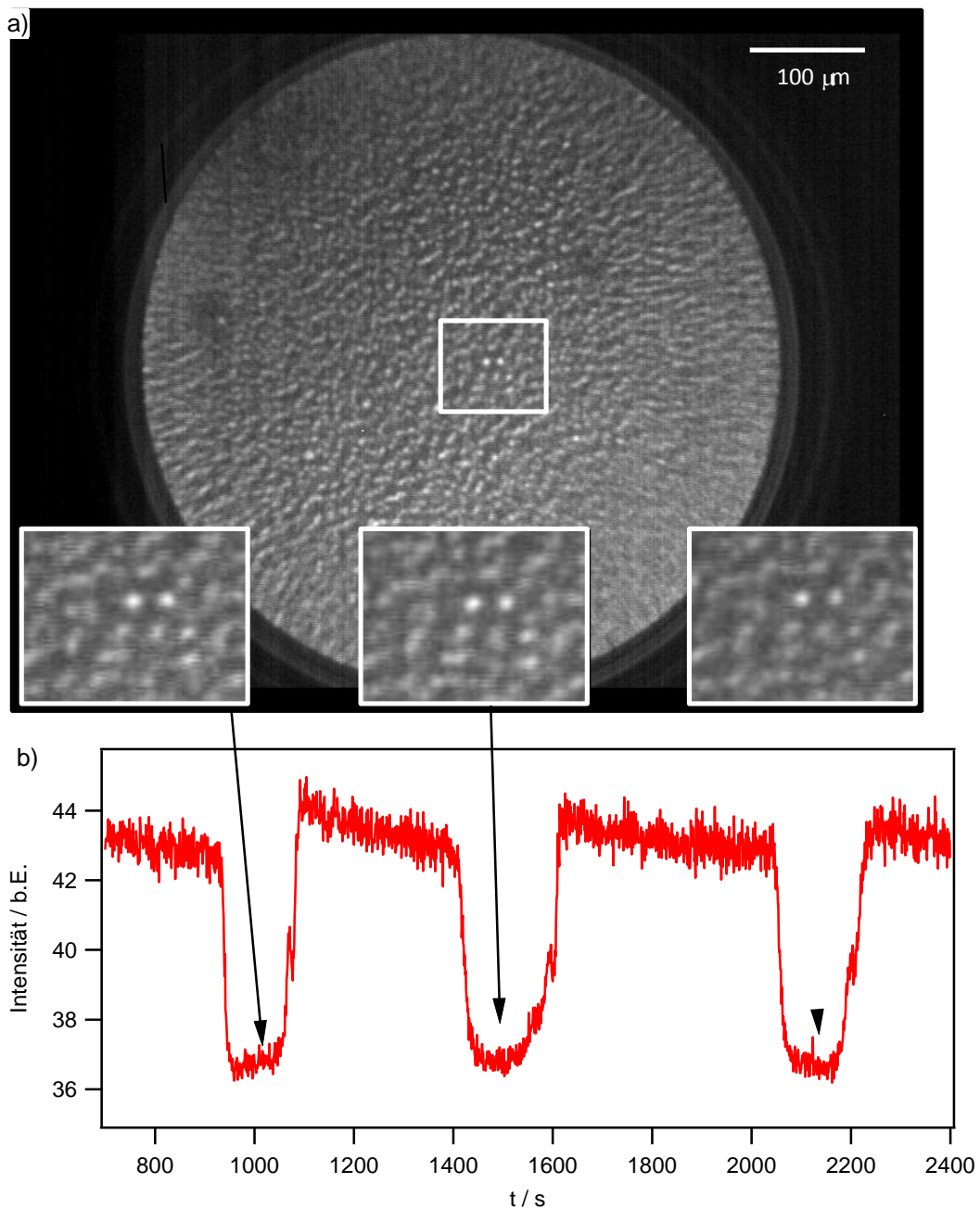
**Abb. 38** Die PEEM-Bilder zeigen Nickeloxidpartikel, die permanent in der Musterbildung zu sehen waren. **a)** Partikel auf einer Oberfläche mit  $\Theta_{\text{Ni}} = 0,7$  ML, aufgenommen bei  $T = 350$  K in  $p(\text{O}_2) = 5,0 \times 10^{-5}$  mbar. **b)** Partikel auf einer Oberfläche mit  $\Theta_{\text{Ni}} = 0,7$  ML, aufgenommen bei  $T = 773$  K in  $p(\text{O}_2) = 5,0 \times 10^{-5}$  mbar. Das Gesichtsfeld beträgt in beiden Fällen  $500 \mu\text{m}$ .

Es konnte kein experimenteller Ablauf gefunden werden, nach dem zuverlässig Partikel zu sehen waren.

Es ist deutlich zu sehen, dass die Partikel in **Abb. 38a**, die im  $10^{-5}$  mbar-Bereich erhalten wurden, deutlich weniger dicht gestreut sind als in **Abb. 38b** bei  $10^{-6}$  mbar. Dies scheint im ersten Moment merkwürdig, da auf beiden Oberflächen dieselbe Nickelmenge vorlag. Dieser vermeintliche Widerspruch lässt sich klären, wenn die Partikel, die im  $10^{-5}$  mbar-Bereich erhalten wurden, eine größere Dicke aufweisen. Zu den im PEEM beobachteten Partikeln liegen jedoch keine Messungen bezüglich ihrer Höhe vor. So ist diese Aussage rein spekulativ. Es kann jedoch ebenfalls sein, dass durch die lang andauernden Experimente mehr Nickel im Rhodiumvolumen verloren ging, als bei dem im  $10^{-6}$  mbar-Bereich aufgenommenen Bild. Die Partikel in **Abb. 38b** wurden direkt im Anschluss an das Experiment in **Abb. 26** erhalten. Diese Partikel sowie die in **Abb. 38a** abgebildeten Teilchen waren sowohl im Sauerstoff als auch zu jedem Zeitpunkt der Musterbildung sichtbar.

**Abb. 39** zeigt Daten, aus dem gleichen Experiment wie in **Abb. 26**. Die Nickeloxid-Partikel wurden im  $10^{-6}$  mbar-Bereich erhalten. Diesmal werden jedoch die Position und Art der Partikel, die ausschließlich im Intensitätsminimum im PEEM zu sehen sind, betrachtet. **Abb. 39a** zeigt PEEM-Bilder chemischer Wellen, die über eine Oberfläche laufen, auf der sehr viele makroskopische Partikel zu sehen sind, die eine Durchschnittsgröße von etwa  $9 \mu\text{m}$  haben.

Obwohl ein Großteil der Oberfläche von Nickeloxidinseln bedeckt ist, lassen sich die chemischen Wellen ohne Probleme einstellen. Die Wellen wurden im  $10^{-6}$  mbar-Bereich bei  $T = 773$  K auf einer Oberfläche mit  $\Theta_{\text{Ni}} = 0,6$  ML erhalten. Die Wellenlänge der Musterbildung ist mit  $4 \text{ mm}$  im Vergleich zum Gesichtsfeld des PEEM-Bildes mit  $500 \mu\text{m}$  sehr groß. Da die Partikel nur in der dunklen Phase sichtbar sind, ist es sehr schwierig, Änderungen der Größe oder der Form an verschiedenen Punkten während der chemischen Wellen festzustellen.



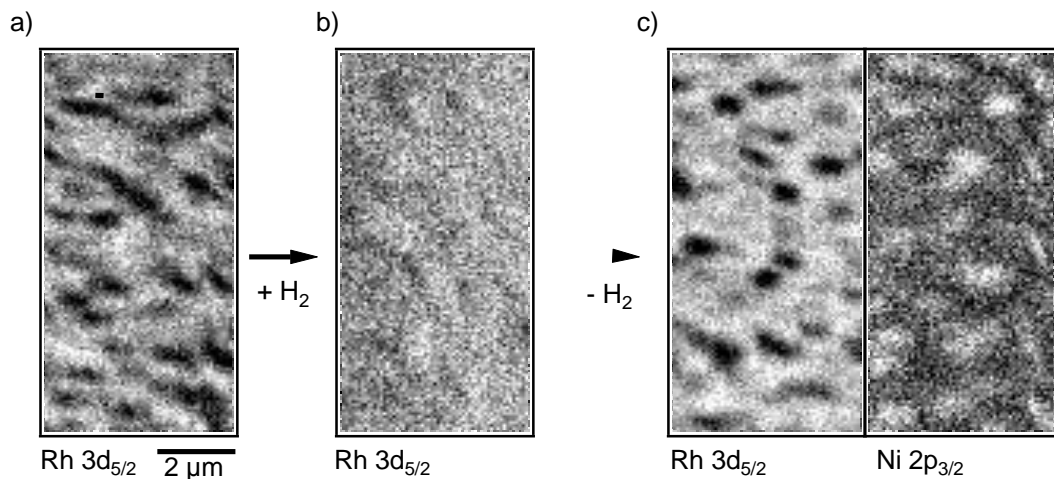
**Abb. 39** Veränderung der Nickeloxidpartikel während der chemischen Musterbildung. Experimentelle Bedingungen:  $\mathcal{O}_{\text{Ni}} = 0,6 \text{ ML}$ ,  $T = 773 \text{ K}$ ,  $p(\text{O}_2) = 1,0 \times 10^{-6} \text{ mbar}$ ,  $p(\text{H}_2) = 9,6 \times 10^{-7} \text{ mbar}$ . **a)** PEEM-Bild, dessen drei vergrößerte Bilder den Bereich, der durch das weiße Rechteck markiert ist, zeigen. Die Zeitpunkte der Bilder sind in **b)** durch die schwarzen Pfeile angezeigt. **b)** Lokale PEEM-Intensitätsänderung, die über den Bereich, der durch das weiße Rechteck markiert ist, integriert wurde.

**Abb. 39a** zeigt drei Standbilder, die jeweils am Minimum der Intensität aufgenommen wurden. Zur Verdeutlichung der Musterbildung zeigt **Abb. 39b** die Änderung der Intensität und die Positionen, an denen die Bilder in **Abb. 39a** aufgenommen wurden. Diese zeigen einen vergrößerten Ausschnitt des Zentrums. Aufgrund der periodischen Natur der Wellen ist es nicht allzu überraschend, dass die Partikel an vergleichbaren Zeitpunkten während des Pulses nahezu dieselbe Konfiguration zeigen. Beim genaueren Betrachten fällt jedoch auf, dass,

obwohl sich die Größe und Form kaum ändern, kleine Änderungen an den Partikeln stattfinden. Diese Änderungen sprechen dafür, dass die Partikel unter musterbildenden Bedingungen reagieren. Es besteht sogar die Möglichkeit, dass sich einige Partikel komplett aufgelöst haben und innerhalb einer Periode an derselben Stelle wieder nukleiert sind. Dies würde dazu führen, solange die Bilder ausschließlich an einem Punkt im Oszillationszyklus aufgenommen werden können, dass es nur so wirkt, als hätte keine Änderung stattgefunden. Da die Partikel bevorzugt an Inhomogenitäten, wie Defekten oder Verunreinigungen, nukleieren, ist es sehr wahrscheinlich, dass sie an derselben Stelle nukleieren würden.

### 5.8.2 Mikroskopische Nickeloxidpartikel im SPEM

In der ersten PEEM-Studie zu diesem System haben Lovis et al. vermutet, dass die dort ebenfalls beobachteten Nickeloxidpartikel inert auf der Oberfläche liegen und keinen Einfluss auf die Musterbildung haben<sup>1</sup>. Für einen möglichen Oszillationsmechanismus muss demnach die Frage geklärt werden, ob die Nickeloxidpartikel an der Musterbildung mitwirken. In der erwähnten Arbeit von Lovis et al. wuchsen die Nickeloxidpartikel über mehrere Tage und erreichten eine Dicke von etwa 100 nm. Dies konnte mittels XPEEM belegt werden<sup>1</sup>. Unter der Annahme, dass die vorbeilaufenden chemischen Wellen lediglich einzelne Monolagen reduzieren, ist es bei einer Dicke, die etwa 200 Monolagen entspricht, nicht überraschend, dass die Partikel im PEEM gegenüber den chemischen Wellen inert erscheinen. Wie in **Abb. 40** jedoch anhand der spektroskopischen Ergebnisse gezeigt wird, werden die Nickeloxidpartikel periodisch reduziert und oxidiert. Hierbei wurde eine Oberfläche mit  $\Theta_{\text{Ni}} = 1,1$  ML verwandt und die Reaktivität der Partikel gegenüber Wasserstoff untersucht.



**Abb. 40** SPEM-Bilder, die die Reaktivität der Nickeloxidpartikel gegenüber Wasserstoff bei 773 K zeigen. Die Partikel wurden auf einer Oberfläche mit  $\Theta_{\text{Ni}} = 1,1$  ML, die musterbildenden Bedingungen im  $10^{-6}$  mbar-Bereich ausgesetzt wurde, erzeugt. **a)** Rh  $3d_{5/2}$ -Bild der Partikel bei  $p(\text{O}_2) = 1,0 \times 10^{-6}$  mbar. **b)** zeigt die Oberfläche nach Zugabe von Wasserstoff ( $p(\text{H}_2) = 4,0 \times 10^{-6}$  mbar). **c)** zeigt die Oberfläche nach dem erneuten Abdrehen des Wasserstoffdrucks in reinem Sauerstoff. Zu sehen sind auf der linken Seite ein Rh  $3d_{5/2}$ -Bild und auf der rechten ein Ni  $2p_{3/2}$ -Bild.

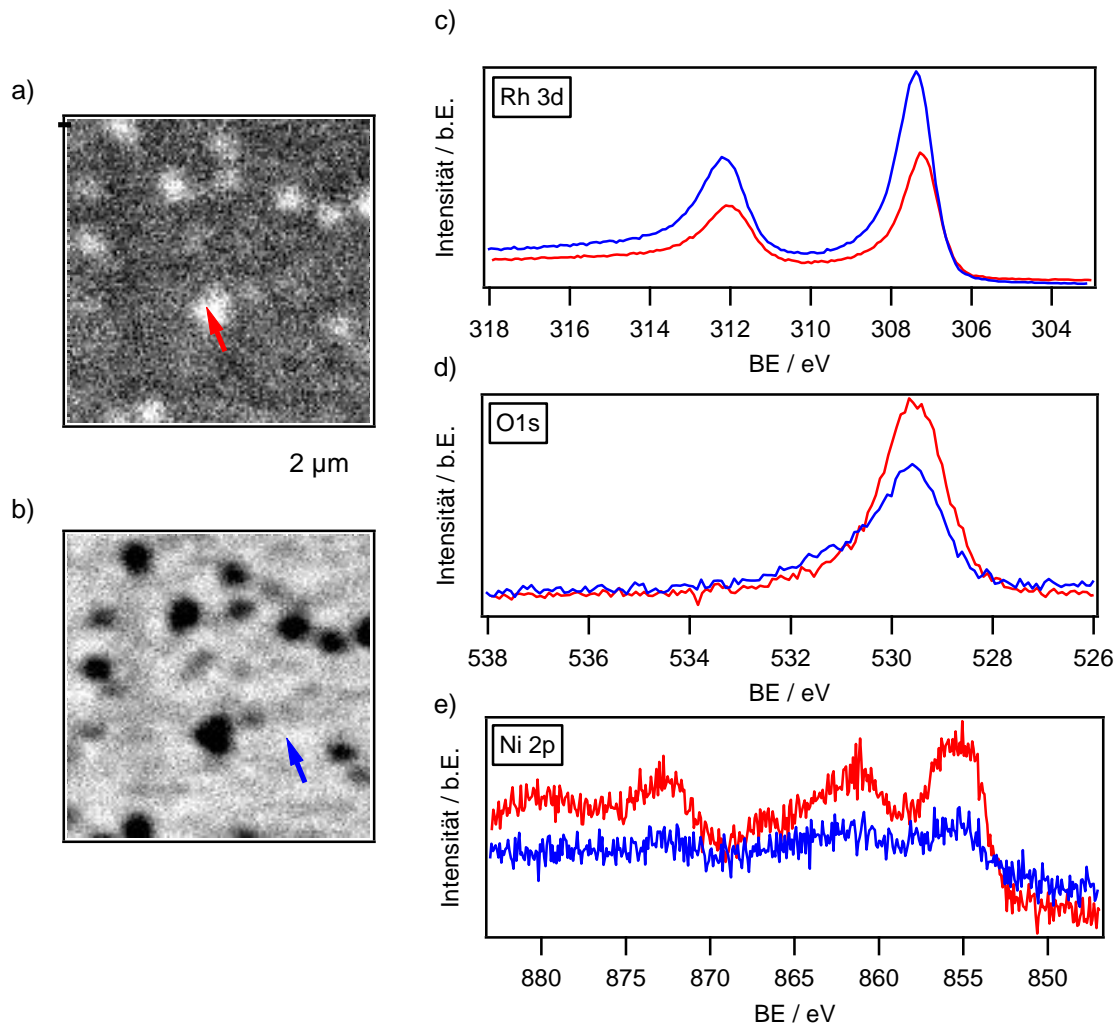
**Abb. 40a** zeigt ein Rh  $3d_{5/2}$ -Bild, das bei 773 K und  $p(\text{O}_2) = 1,0 \times 10^{-6}$  mbar aufgenommen wurde. Die Nickeloxidpartikel, die im Rhodiumbild als dunkle Bereiche erscheinen, wurden zuerst in Sauerstoff stabilisiert. Anschließend wurde der Wasserstoffpartialdruck auf  $4 \times 10^{-6}$  mbar erhöht. Dies hat zur Folge, dass Wasserstoff im Überschuss vorliegt und die Reaktionsbedingungen damit deutlich außerhalb des anregbaren Bereichs liegen. Die Nickeloxidpartikel in **Abb. 40b**, die in **Abb. 40a** deutlich zu sehen waren, verschwinden zum Großteil. Es sind jedoch einige Inhomogenitäten an den Stellen zu beobachten, an denen sich die größeren Partikel befanden. Wird anschließend der Wasserstoff wieder abgedreht, befindet sich die Probe wieder in einer Sauerstoffatmosphäre. Die Partikel sind wieder zu sehen. **Abb. 40c** zeigt diese Situation im Rh  $3d_{5/2}$ - und im Ni  $2p_{3/2}$ -Bild. Es ist zu erkennen, dass die im Rh  $3d_{5/2}$ -Bild dunklen Partikel im Ni  $2p_{3/2}$ -Bild hell erscheinen. Es ist aufgrund der langen Messdauer und der thermischen Drift nicht zu sagen, ob die Partikel an anderen Stellen wieder nukleieren oder ob im Ni  $2p_{3/2}$  ein anderer Ausschnitt als im Rh  $3d_{5/2}$  zu sehen ist. Es lässt sich jedoch erkennen, dass sich die Partikel in einer ähnlichen Größenordnung wie zuvor bilden. Dieses Experiment beweist deutlich, dass die Nickeloxidpartikel hoch reaktiv unter musterbildenden Bedingungen sind und auch im  $10^{-6}$  mbar-Bereich bei 773 K komplett reduziert werden können.

Obwohl sich diese Ergebnisse auf die mikroskopischen Partikel ( $< 1 \mu\text{m}$ ) beziehen, sollten sich die makroskopischen Partikel, da es sich um chemisch identische Teilchen handelt, in Bezug auf ihre Reaktivität kaum von den kleinen Partikeln unterscheiden. Demnach sollten auch die makroskopischen Partikel unter Reaktionsbedingungen reagieren und wären keinesfalls inert.

Im Folgenden werden diese mikroskopischen Partikel mittels XPS untersucht. **Abb. 41** zeigt SPEM-Bilder der Partikel sowie XPS-Spektren einer Position auf dem Partikel und einer Position neben dem Partikel auf einer Oberfläche mit  $\Theta_{\text{Ni}} = 0,7 \text{ ML}$  bei  $T = 773 \text{ K}$ . Dabei zeigt **Abb. 41a** das Ni  $2p_{3/2}$ -Bild und **Abb. 41b** das Rh  $3d_{5/2}$ -Bild derselben Position. Die Probe wurde bei 773 K bei einer Sauerstoffatmosphäre mit  $p(\text{O}_2) = 1,0 \times 10^{-6}$  mbar gehalten. Es ist zu erkennen, dass die Partikel, die hell im Ni  $2p_{3/2}$ -Bild erscheinen, im Rh  $3d_{5/2}$ -Bild dunkel sind. Dies zeigt eine hohe Konzentration an Nickel und eine niedrige Konzentration an Rhodium. Der Nickeloxidpartikel, der mit dem roten Pfeil markiert ist, hat einen Durchmesser von etwa  $0,9 \mu\text{m}$ . Es gibt demnach zwei Arten von Nickeloxidpartikeln, welche in Betracht gezogen werden müssen. Zum einen sind dies makroskopische ( $> 1 \mu\text{m}$ ) und zum anderen mikroskopische ( $< 1 \mu\text{m}$ ) Partikel.

Eine genauere Charakterisierung der Partikel (roter Pfeil) und der Umgebung (blauer Pfeil) liefert **Abb. 41c-e**. Zu sehen sind die XP-Spektren von Rh  $3d$ , O  $1s$  und Ni  $2p_{3/2}$  auf und neben den Partikeln. Die Spektren wurden von einem etwa  $150 \text{ nm}$  großen Bereich innerhalb und außerhalb des Partikels mittels Zonenplatte aufgenommen. Es ist zu sehen, dass innerhalb der Partikel Nickeloxid als Hauptbestandteil vorliegt. Neben den Partikeln ist ebenfalls ein Anteil an Nickeloxid zu sehen.





**Abb. 41** Charakterisierung der Nickeloxidpartikel und deren Umgebung mittels XPS (ZP). Die Partikel wurden auf einer Oberfläche mit  $\Theta_{\text{Ni}} = 0,7 \text{ ML}$  bei 773 K hergestellt, indem die Probe musterbildenden Bedingungen ausgesetzt wurde. **a)** SP-EM-Bild des Ni  $2p_{3/2}$ -Orbitals bei 773 K und  $1,0 \times 10^{-6} \text{ mbar}$  Sauerstoffpartialdruck. **b)** zeigt für dieselbe Position das Rh  $3d_{5/2}$ -Bild. Das Gesichtsfeld beträgt für beide Bilder etwa  $10 \mu\text{m}$ . Der rote bzw. blaue Pfeil zeigen die Position auf bzw. neben dem Partikel, in dem die XP-Spektren (**c-e**) aufgenommen wurden. Die Spektren wurden über einen Bereich von etwa  $0,02 \mu\text{m}^2$  integriert, welcher der Strahlgröße im Zonenplattenbetrieb (ZP) entspricht. (**c-e**) zeigen die XP-Spektren für Rh  $3d_{5/2}$ , O  $1s$  und Ni  $2p_{3/2}$  der in **a)** und **b)** markierten Positionen. Dabei zeigen die roten Linien die Spektren auf dem Partikel, während die blauen Linien die Spektren neben den Partikeln zeigen.

Aus dem Vergleich der Peakflächen des Ni  $2p_{3/2}$ -Signals innerhalb und außerhalb des Partikels ist ersichtlich, dass innerhalb des Partikels mindestens die doppelte Menge an Nickel vorliegt. Des Weiteren ist ersichtlich, dass weder innerhalb noch außerhalb des Partikels metallisches Nickel vorliegt. Dies ist jedoch nicht weiter verwunderlich, da die Probe während der Aufnahme der Spektren in Sauerstoff gehalten wurde. Von der Abschwächung der Rh  $3d_{5/2}$ -Intensität lässt sich über (14) eine Partikeldicke von 0,4 nm abschätzen, die etwa einer Monolage Nickeloxid entspricht. Dies entspricht ebenfalls in etwa der Dicke des 2D Nickeloxid ( $2\sqrt{3} \times 2$ ), das eine dreilagige O-Ni-O-Struktur aufweist<sup>61</sup>. Da zu genau diesem Experiment keine LEED-Aufnahmen existieren, kann nur spekuliert werden, um welche Struktur es sich handelt. Als 2D Nickeloxid kommen die in der Literatur beschriebene ( $2\sqrt{3} \times 2$ )<sup>61,62</sup>, die

(6x1)<sup>61,62</sup> oder die im LEED beobachtete, vermutlich der (6x1) strukturell ähnliche (8x1)-Struktur in Frage.

Zu den im SPEM beobachteten Nickeloxidpartikeln existieren keine PEEM-Aufnahmen. DFT-Rechnungen prognostizieren nur eine kleine Erhöhung der Austrittsarbeit um 0,04 eV auf der (6x1) im Vergleich zur reinen Rh(111) Oberfläche<sup>61</sup>. Wenn jedoch Inseln im PEEM beobachtet wurden, erschienen diese hell im PEEM. Die sauerstoffbedeckte Rhodiumoberfläche wird jedoch im Gegensatz zur reinen Rh(111) Oberfläche sehr viel dunkler im PEEM abgebildet. Demnach können die Partikel, die im PEEM zu sehen sind und die nahezu die gleiche Austrittsarbeit aufweisen wie die reine Rhodiumoberfläche, mit den Partikeln, die im SPEM beobachtet wurden, identisch sein.

### 5.9 Vorgeschlagener Anregungsmechanismus

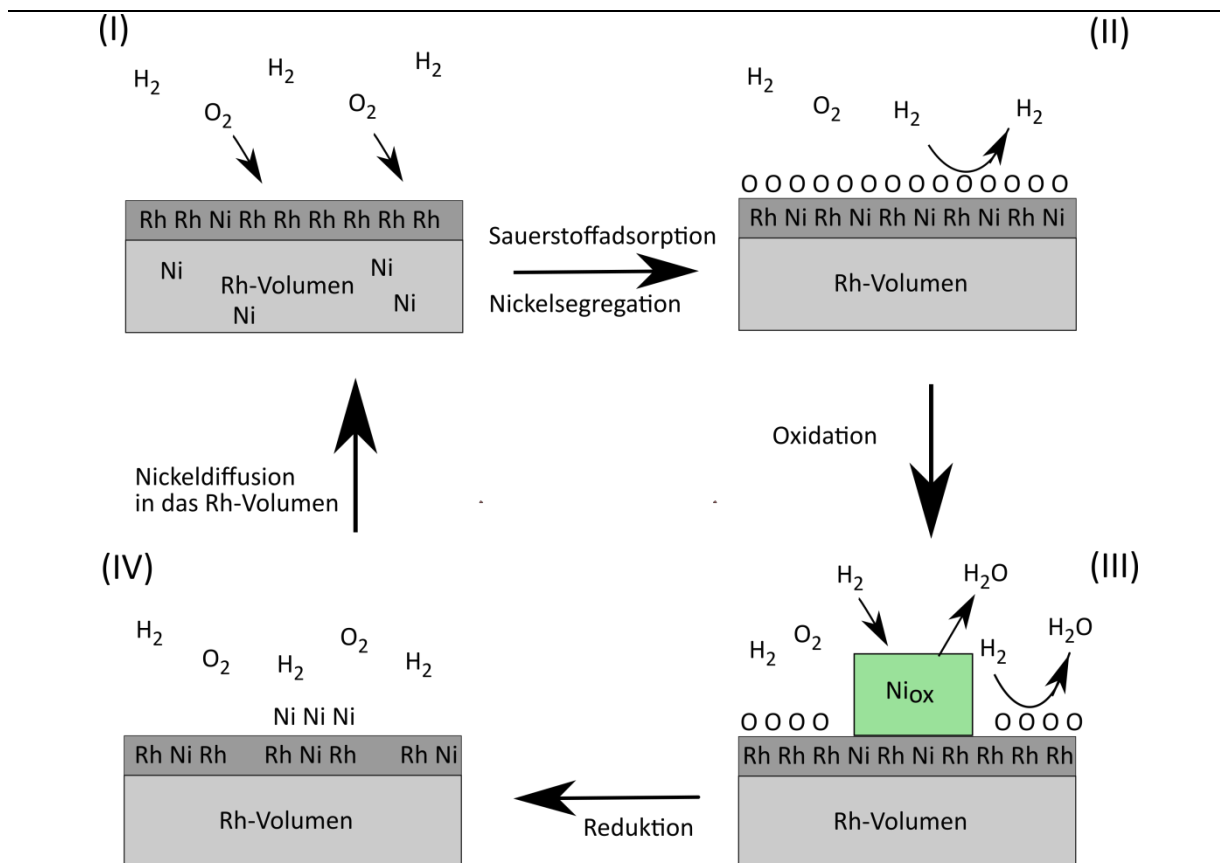
Laut dem von Lovis et al. postulierten Anregungsmechanismus (**Abb. 2**) führt Sauerstoff zu Nickelsegregation an die Oberfläche und folglich zu einem erhöhten XPS-Nickel-Signal, da Nickel, welches sich in Oberflächennähe befindet, einen größeren Anteil zu den XPS-Signalen liefert. Der offensichtliche Widerspruch zu dem zuvor von Lovis et al. postulierten Anregungsmechanismus ist in **Abb. 33** zu sehen. Es ist genau das entgegengesetzte Verhalten zu beobachten. Mit mehr Sauerstoff wird das Nickelsignal kleiner. Der von Lovis et al. postulierte Anregungsmechanismus ist demnach falsch und muss angepasst werden. Da die Musterbildung ohne Schwierigkeiten über Stunden aufrechterhalten und wiederholt werden konnte, scheint dem in der Theorie überaus komplexen System ein robuster Anregungsmechanismus zu Grunde zu liegen. Änderungen in Druck, Temperatur oder Nickelbedeckung zeigen nur geringen Einfluss auf die Musterbildung. Die beobachtete Musterbildung findet unter isothermen Bedingungen statt und ist mit der Bildung und Reduktion der auftretenden Nickeloxidpartikel verbunden, was spektroskopisch belegt werden konnte. Mit den gefundenen Ergebnissen lässt sich nun ein Vorschlag erstellen, der den Anregungsmechanismus in dem untersuchten System erklärt. Dieser ist in **Abb. 42** zu sehen.

Der vorgestellte Mechanismus kann in vier Schritten erklärt werden.

- (I) Sauerstoff adsorbiert auf der Rh(111)/Ni-Oberfläche. Der Wasserstoffhaftkoeffizient ist auf dieser Oberfläche niedrig. Aufgrund der hohen Affinität von Nickel zu Sauerstoff segregiert Nickel aus oberflächennahen Schichten an die Oberfläche.
- (II) Oberhalb eines kritischen Nickelbedeckungsgrades und eines kritischen Sauerstoffbedeckungsgrades erfolgt eine Phasentrennung in eine nickelreiche 3D-Nickeloxid-Phase ( $\text{Ni}_{\text{O}_x}$ ) und die nickelarme Rhodiumoberfläche.
- (III) Auf der nickelarmen Rhodiumoberfläche erhöht sich der Haftkoeffizient von Wasserstoff, während der Haftkoeffizient von Sauerstoff sinkt. Dies führt zur Abreak-

tion von chemisorbiertem Sauerstoff mit Wasserstoff und anschließender Reduktion der Nickeloxidpartikel.

- (IV) Durch das freie Nickel, welches nicht mehr als Nickeloxid gebunden ist, erhöht sich die Nickelkonzentration auf der umliegenden Rhodiumoberfläche. Ein Teil des Nickels, das nicht mehr durch koadsorbierten Sauerstoff stabilisiert wird, diffundiert wieder in tiefere Lagen des Rhodiumvolumens. Damit sinkt der Wasserstoffhaftkoeffizient erneut und Sauerstoff kann wieder adsorbieren. Die Ausgangslage in (I) ist erneut hergestellt und der Kreis geschlossen.



**Abb. 42** Schema welches den vorgeschlagenen Anregungsmechanismus der chemischen Musterbildung im System Rh(111)/Ni verdeutlicht.

Ein entscheidender Punkt in dem vorgestellten Mechanismus ist die Änderung der Haftkoeffizienten der Reaktanden mit variierendem Nickelgehalt. So konnte in den Titrationskurven in **Abb. 13** und **Abb. 15** gezeigt werden, dass mit steigendem Nickelgehalt der Haftkoeffizient von Wasserstoff fällt. Die Erhöhung der Nickelbedeckung von Null auf  $\Theta_{Ni} = 0,6$  ML geht mit einer Verringerung des reaktiven Haftkoeffizienten von Wasserstoff  $s_{reak}(H_2)$  um den Faktor 15 einher. Ein Verarmen der Oberfläche an Nickel, durch die Bildung von Nickeloxid, kann demnach in dem Umschalten von einer Titrationskurve mit hohem Nickelanteil zu einer Titrationskurve mit geringem Nickelgehalt veranschaulicht werden. Unter der Annahme, dass Nickeloxid eine kleinere Reaktivität als die umliegende Rh/Ni-Oberfläche aufweist, blockiert das Nickeloxid demnach reaktive Positionen auf der Oberfläche. Anhand von *in situ*

XPS-Experimenten, in denen die Oxidation von Propan auf einer Nickelfolie untersucht wurde, konnte abgeschätzt werden, dass die katalytische Aktivität von Nickeloxid etwa um den Faktor 40 geringer ist als die von metallischem Nickel<sup>80</sup>. Da Wasserstoff in der Lage ist, das Nickeloxid zu reduzieren, kann dieses die reaktiven Plätze offenbar nicht komplett blockieren, sondern nur die Adsorption erschweren. Bei den Titrationsexperimenten ist dieser Blockiereffekt von Nickeloxid jedoch in  $s_{\text{reak}}(\text{H}_2)$  enthalten, indem über oxidisches und metallisches Nickel gemittelt wurde.

Mittels XPS konnte die periodische Bildung und Reduktion von Nickeloxidpartikeln unter musterbildenden Bedingungen gezeigt werden. Spektroskopisch ist es schwer, zwischen 2D- und 3D-Nickeloxid zu unterscheiden<sup>78,62</sup>. Es konnte jedoch in einem *in situ* LEED-Experiment die periodische Bildung einer (8x1) Struktur beobachtet werden (**Abb. 27**), welche einem 2D-Nickeloxid zuzuordnen ist. Mit diesem 2D-Nickeloxid allein lässt sich jedoch nicht die Abnahme des Nickelsignals im XPS unter Sauerstoffatmosphäre erklären. Um diesen Effekt veranschaulichen zu können, ist die Bildung eines 3D-Nickeloxids notwendig. Das 2D-Nickeloxid könnte demnach ein Zwischenprodukt oder ein Vorläufer für die Bildung von 3D-Nickeloxid sein. In welchem Maße und unter welchen Bedingungen dies genau passiert, muss in weiteren Experimenten geklärt werden. DFT-Rechnungen konnten zeigen, dass es eine Vielzahl an 2D-Nickeloxiden gibt, die zum einen energetisch nahe beieinanderliegen und zum anderen ausschließlich bei niedrigen Drücken und Nickelbedeckungen unterhalb einer Monolage stabil sind<sup>61</sup>. Dies unterstreicht die Rolle, die ein mögliches 2D-Nickeloxid als Zwischenprodukt spielen kann. Ein 2D-Nickeloxid ist jedoch nach dem jetzigen Stand nicht zwangsläufig für einen Anregungsmechanismus nötig.

Interessanterweise führt die Zugabe von Wasserstoff zur Bildung von makroskopischen Nickeloxidpartikeln, welche im PEEM deutlich zu sehen sind (**Abb. 38**). Die Bildung der Nickeloxid-Partikel könnte durch die Reaktion begünstigt zu sein, indem sie z. B. interne Spannungen an der Grenze Metall/Oxid verringert oder indem sie die Mobilität von Nickel und Sauerstoff auf der Oberfläche erhöht. Das Wachstum von Nickeloxid auf Metalloberflächen ist jedoch ein langsamer Prozess. Dies konnte am System Ni(111)/O<sub>2</sub> gezeigt werden, wobei ein sich selbst beschleunigendes Wachstum nach einer anfänglichen Induktionsperiode beobachtet werden konnte<sup>84</sup>. Um den positiven Effekt des Wasserstoffs auf die Bildung des Nickeloxids mechanistisch zu untermauern, wären Messungen auf atomarer Ebene, z. B. mit einem Raster-Tunnel-Mikroskop, hilfreich.

Eine interessante Eigenschaft dieses Systems ist das Anwachsen der Frequenz der Musterbildung mit wachsendem Nickelanteil, sobald dieser einen kritischen Betrag von  $\Theta_{\text{Ni}} = 0,13$  ML überschreitet. Nach den Titrationskurven und dem chemischen Verständnis wäre zu erwarten, dass die Dynamik im System aufgrund der hohen Sauerstoffaffinität von Nickel mit wachsender Nickelbedeckung abnimmt. Eine Begründung ist in **Abb. 22b** zu finden. Dort konnte gezeigt werden, dass mit mehr Nickel auf der Oberfläche die Bildung von Nickeloxid schneller abläuft. So könnte die wachsende Frequenz bei wachsendem Nickelgehalt in der schneller ablaufenden Bildung von Nickeloxid begründet sein.

Mit Blick auf den vorgeschlagenen Mechanismus in **Abb. 42** ist die Existenz des kritischen Nickelbedeckungsgrades auf folgende zwei Arten zu erklären:

- (i) Damit der Mechanismus funktioniert, muss durch die Zugabe von Nickel eine Änderung der katalytischen Eigenschaften erreicht werden, welche groß genug ist, damit die Oberfläche zwischen einer oxidierten Oberfläche zu einer Oberfläche mit niedrigem Sauerstoffanteil wechseln kann. Ein steigender Nickelanteil könnte das „Umschalten“ der Oberfläche zwischen zwei Zuständen erleichtern.
- (ii) Es ist zudem notwendig, dass eine Phasentrennung von Rhodium, Sauerstoff und Nickel in eine nickelarme Phase und in eine nickelreiche Nickeloxidphase stattfindet. Der kritische Nickelbedeckungsgrad könnte dabei die untere Grenze anzeigen, bei der diese Phasentrennung stattfindet.

Der kritische Nickelbedeckungsgrad lässt sich mittels (i) und (ii) erklären. Wenn (i) zutrifft, sollte sich beim Erreichen des kritischen Nickelbedeckungsgrades eine starke Änderung in den Adsorptionseigenschaften feststellen lassen. Damit lässt sich jedoch nicht die Frequenzabhängigkeit vom Nickelbedeckungsgrad erklären. Dafür bietet (ii) eine einfachere Erklärung. Wenn mit größerer Nickelbedeckung die Phasentrennung schneller stattfindet, führt eine erhöhte Nickelbedeckung zu einer höheren Frequenz der chemischen Wellen. Dass die Bildung von Nickeloxid mit steigendem Nickelgehalt begünstigt ist, konnte in **Abb. 22b** gezeigt werden.

Der entscheidende Punkt des Mechanismus ist die Phasentrennung in eine nickelarme, metallische Phase und in eine nickelreiche Nickeloxidphase. Dies ist jedoch im Prinzip Volumenchemie. In diesem Fall beeinflusst die Volumenchemie die Oberflächenchemie. Die Adsorptionseigenschaften ändern sich, da die Phasentrennung zu einer Änderung des Nickelgehalts auf der metallischen Oberfläche führt. Eine weitere Verbindung der Volumenchemie zur Oberflächenchemie ist die sauerstoffinduzierte Segregation von Nickel. Es konnte z. B. in **Abb. 35a** gezeigt werden, dass unter die Oberfläche diffundiertes Nickel nahezu komplett in Oberflächennähe verbleibt. Dies erklärt die Tatsache, dass die chemische Musterbildung zum einen leicht reproduziert und zum anderen über Stunden aufrechterhalten werden konnte.

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Im System Rh(111)/Ni/O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> wurde die Musterbildung bei variierendem Nickelgehalt untersucht. So konnte im 10<sup>-5</sup> mbar-Bereich ein Bifurkationsdiagramm erstellt werden, aus dem ein kritischer Bedeckungsgrad von 0,13 ML hervorging. Oberhalb diesem war anregbares Verhalten zu beobachten. Im 10<sup>-5</sup> mbar-Bereich zeigen die Pulse drei unterscheidbare Graustufen im PEEM. Diese Anzahl reduziert sich im 10<sup>-6</sup> mbar-Bereich auf zwei.

Das aufgrund der vielen Freiheitsgrade hoch komplexe System zeigte über einen breiten Druck- und Temperaturbereich chemische Musterbildung, die teilweise über Stunden aufrechterhalten werden konnte. Es konnte eine lineare Abhängigkeit der Oszillationsfrequenz von der Nickelbedeckung gezeigt werden.

Im 10<sup>-6</sup> mbar-Bereich konnten SPEM-Messungen durchgeführt werden, die das Aufstellen einer Phasenbeziehung der Signale von Rh 3d<sub>5/2</sub>, Ni 2p<sub>3/2</sub> und O 1s ermöglichte. Daraus ging hervor, dass mehr Sauerstoff auf der Oberfläche mit mehr Rhodium und mit weniger Nickel korreliert. Diese Beobachtung erlaubt eine Erklärung, bei der die Bildung von dreidimensionalen Nickeloxidpartikeln für die Abschwächung des Nickelsignals verantwortlich ist.

Anhand von Titrationsexperimenten von auf der Oberfläche chemisorbiertem Sauerstoff mit Wasserstoff war zu erkennen, dass sich mit wachsendem Nickelgehalt die Reaktivität von Sauerstoff stark verringert. Dies spiegelt sich in der Abnahme des reaktiven Haftkoeffizienten von Wasserstoff wider.

Im 10<sup>-6</sup> mbar-Bereich konnte mittels LEED *in situ* eine (8x1)-Struktur beobachtet werden, die sich periodisch bildete und verschwand. Diese Struktur repräsentiert wahrscheinlich ein zweidimensionales Nickeloxid. Zudem konnten in verschiedenen Druckbereichen makroskopische (>1 µm) Nickeloxidpartikel beobachtet werden. Neben diesen makroskopischen Nickeloxidpartikeln konnten mikroskopische (<1 µm) Nickeloxidpartikel im 10<sup>-6</sup> mbar-Bereich mittels XPS erfasst und charakterisiert werden. Bei diesen Messungen konnte gezeigt werden, dass sich diese Partikel unter musterbildenden Bedingungen reduzieren lassen und sich anschließend in reinem Sauerstoff erneut bilden.

Der zuvor von Lovis et al.<sup>1</sup> postulierte Anregungsmechanismus konnte anhand der neuen Erkenntnisse modifiziert werden. So wurde ein Mechanismus vorgeschlagen, der auf einer Phasentrennung in eine nickelarme Phase und in eine nickelreiche Nickeloxidphase beruht. Dies sollte bei Erreichen des kritischen Nickelbedeckungsgrades mit einer starken Änderung der katalytischen Eigenschaften verbunden sein und so die katalytische Reaktivität der Oberfläche steuern. Für eine genaue Einschätzung wären detailliertere Kenntnisse der Wasserstoff- und Sauerstoff-Haftkoeffizienten notwendig als sie zu diesem Zeitpunkt verfügbar sind. Neben der vertikalen Diffusion von Nickel im Rhodiumvolumen, die bei Anwesenheit von koadsorbiertem Sauerstoff erst ab Temperaturen oberhalb von 900 K merklich zu beobachten ist, ist auch die periodische Bildung und Reduktion von Nickeloxidpartikeln für den vor-

geschlagenen Anregungsmechanismus entscheidend. Zweidimensionale Nickeloxidpartikel könnten dabei die Rolle von Zwischenprodukten oder Vorstufen spielen.

Mittels Untersuchungen auf atomarer Ebene, z. B. mit einem Raster-Tunnel-Mikroskop, könnte der Einfluss von Wasserstoff auf die Bildung der Nickeloxidpartikel genauer untersucht werden. Zudem könnte auf diese Weise geklärt werden, in welchem Maße die zweidimensionalen Nickeloxidpartikel als Vorstufe oder als Zwischenprodukt für die Bildung der dreidimensionalen Nickeloxidpartikel dienen.

## 7 Literaturverzeichnis

- 1 F. Lovis, T. Smolinsky, A. Locatelli, M. Á. Niño and R. Imbihl, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 4083–4090.
- 2 H. H. Rotermund, *Surf. Sci. Rep.*, 1997, **29**, 265–364.
- 3 H. H. Rotermund, G. Haas, R. U. Franz, R. M. Tromp and G. Ertl, *Science (New York, N.Y.)*, 1995, **270**, 608–610.
- 4 G. Ertl and J. Küppers, *Low energy electrons and surface chemistry*, VCH, Weinheim, 2nd edn., 1985.
- 5 G. Ertl, *Science (New York, N.Y.)*, 1991, **254**, 1750–1755.
- 6 R. Imbihl and G. Ertl, *Chem. Rev.*, 1995, **95**, 697–733.
- 7 R. Imbihl, in *Nonlinear dynamics on catalytic surfaces*, ed. R. Imbihl, Elsevier, 2008, vol. 3, pp. 341–428.
- 8 F. Tao, M. E. Grass, Y. Zhang, D. R. Butcher, J. R. Renzas, Z. Liu, J. Y. Chung, B. S. Mun, M. Salmeron and G. A. Somorjai, *Science (New York, N.Y.)*, 2008, **322**, 932–934.
- 9 J. Barcicki and A. Wojnowski, *React Kinet Catal Lett*, 1978, **9**, 59–64.
- 10 X. Zhang, D. M. P. Mingos and D. O. Hayward, *Catal Lett*, 2001, **72**, 147–152.
- 11 T. Smolinsky, M. Homann and R. Imbihl, *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, 2015, **18**, 970–973.
- 12 T. Smolinsky, B. von Boehn and R. Imbihl, *J. Chem. Phys.*, **eingereicht**.
- 13 T. Smolinsky, M. Homann, B. von Boehn, L. Gregoratti, M. Amati, H. Sezen, M. Al-Hada and R. Imbihl, *J. Chem. Phys.*, **eingereicht**.
- 14 R. Imbihl, *Catalysis Today*, 2005, **105**, 206–222.
- 15 A. S. Mikhailov, *Foundations of synergetics I. Distributed active systems*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, 2nd edn., 1994, vol. 51.
- 16 A. S. Mikhailov and A. Y. Loskutov, *Foundations of Synergetics II. Chaos and Noise*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1996, vol. 52.
- 17 R. Kapral and K. Showalter, *Chemical Waves and Patterns*, Springer Netherlands; Imprint; Springer, Dordrecht, 1995, vol. 10.
- 18 B. C. Sales, J. E. Turner and M. B. Maple, *Surface Science*, 1982, **114**, 381–394.
- 19 N. Hartmann, R. Imbihl and W. Vogel, *Catal Lett*, 1994, **28**, 373–381.
- 20 B. L. M. Hendriksen and J. W. M. Frenken, *Phys. Rev. Lett.*, 2002, **89**, 46101.
- 21 B. L. M. Hendriksen, S. C. Bobaru and J. W. M. Frenken, *Top Catal*, 2005, **36**, 43–54.
- 22 J. Rodriguez, *Surf. Sci. Rep.*, 1996, **24**, 223–287.
- 23 C. Campbell, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 1990, **41**, 775–837.
- 24 T. Fauster, L. Hammer, K. Heinz and M. A. Schneider, *Oberflächenphysik. Grundlagen und Methoden*, Oldenbourg Verlag, München, 2013.
- 25 J. K. Nørskov, F. Studt, F. Abild-Pedersen and T. Bligaard, *Fundamental concepts in heterogeneous catalysis*, Wiley, Hoboken, New Jersey, 2014.
- 26 J. K. Nørskov, F. Abild-Pedersen, F. Studt and T. Bligaard, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2011, **108**, 937–943.
- 27 U. Bardi, *Rep. Prog. Phys.*, 1994, **57**, 939–987.
- 28 J. H. Sinfelt, *Bimetallic catalysts. Discoveries, concepts, and applications*, Wiley, New York, 1983.
- 29 A. Groß, *Top Catal*, 2006, **37**, 29–39.
- 30 M. Kolodziejczyk, R. E. Colen, M. Berdau, B. Delmon and J. H. Block, *Surface Science*, 1997, **375**, 235–249.
- 31 K. Asakura, J. Lauterbach, H. H. Rotermund and G. Ertl, *J. Chem. Phys.*, 1995, **102**, 8175–8184.
- 32 K. Asakura, J. Lauterbach, H. H. Rotermund and G. Ertl, *Surface Science*, 1997, **374**, 125–141.
- 33 M. D. Graham, I. G. Kevrekidis, K. Asakura, J. Lauterbach, K. Krischer, H. H. Rotermund and G. Ertl, *Science (New York, N.Y.)*, 1994, **264**, 80–82.
- 34 E. Schütz, N. Hartmann, Y. Kevrekidis and R. Imbihl, *Catal Lett*, 1998, **54**, 181–186.
- 35 R. Imbihl, *Chaos (Woodbury, N.Y.)*, 2002, **12**, 182–189.
- 36 H. Marbach, S. Günther, B. Luerßen, L. Gregoratti, M. Kiskinova and R. Imbihl, *Catal Lett*, 2002, **83**, 161–164.
- 37 Y. de Decker, H. Marbach, M. Hinz, S. Günther, M. Kiskinova, A. S. Mikhailov and R. Imbihl, *Phys. Rev. Lett.*, 2004, **92**, 198305.



- 38 A. Locatelli, C. Sbraccia, S. Heun, S. Baroni and M. Kiskinova, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 2351–2357.
- 39 A. Locatelli, T. O. Mendes, L. Aballe, A. Mikhailov and M. Kiskinova, *The Journal of physical chemistry. B*, 2006, **110**, 19108–19111.
- 40 D. Castner, B. Sexton and G. Somorjai, *Surface Science*, 1978, **71**, 519–540.
- 41 S. Schwegmann, H. Over, V. de Renzi and G. Ertl, *Surface Science*, 1997, **375**, 91–106.
- 42 S. Blomberg, E. Lundgren, R. Westerström, E. Erdogan, N. M. Martin, A. Mikkelsen, J. N. Andersen, F. Mittendorfer and J. Gustafson, *Surface Science*, 2012, **606**, 1416–1421.
- 43 D. G. Castner and G. A. Somorjai, *Applications of Surface Science*, 1980, **6**, 29–38.
- 44 P. A. Thiel, J. T. Yates and W. H. Weinberg, *Surface Science*, 1979, **82**, 22–44.
- 45 J. T. Yates, P. A. Thiel and W. H. Weinberg, *Surface Science*, 1979, **84**, 427–439.
- 46 J. T. Yates, P. A. Thiel and W. H. Weinberg, *Surface Science*, 1979, **82**, 45–68.
- 47 M. Beutl, J. Lesnik and K. D. Rendulic, *Surface Science*, 1999, **429**, 71–83.
- 48 A. Schaak and R. Imbihl, *The Journal of Chemical Physics*, 2000, **113**, 9822–9829.
- 49 T. Kamada, M. Sogo, M. Aoki and S. Masuda, *Surface Science*, 2008, **602**, 724–732.
- 50 P. H. Holloway and J. B. Hudson, *Surface Science*, 1974, **43**, 141–149.
- 51 J. T. Stuckless, C. E. Wartnaby, N. Al-Sarraf, J. B. St. Dixon-Warren, M. Kovar and D. A. King, *The Journal of Chemical Physics*, 1997, **106**, 2012–2030.
- 52 A. Winkler and K. D. Rendulic, *Surface Science*, 1982, **118**, 19–31.
- 53 K. Christmann, O. Schober, G. Ertl and M. Neumann, *J. Chem. Phys.*, 1974, **60**, 4528–4540.
- 54 X. Zhang, D. O. Hayward and D. M. P. Mingos, *Catal Lett*, 2002, **83**, 149–155.
- 55 V. V. Kaichev, A. A. Saraev, A. Y. Gladky, I. P. Prosvirin, R. Blume, D. Teschner, M. Hävecker, A. Knop-Gericke, R. Schlögl and V. I. Bukhtiyarov, *Physical review letters*, 2017, **119**, 26001.
- 56 M. Hanson, *Constitution of binary alloys*, New York, 1958.
- 57 A. Wander, C. J. Barnes, L. D. Mapledoram and D. A. King, *Surf. Sci.*, 1993, **281**, 42–50.
- 58 J. Schoiswohl, F. Mittendorfer, S. Surnev, M. G. Ramsey, J. N. Andersen and F. P. Netzer, *Phys. Rev. Lett.*, 2006, **97**, 126102.
- 59 J. Schoiswohl, F. Mittendorfer, S. Surnev, M. G. Ramsey, J. N. Andersen and F. P. Netzer, *Surface Science*, 2006, **600**, L274-L280.
- 60 G. Parteder, F. Allegretti, M. Wagner, M. G. Ramsey, S. Surnev and F. P. Netzer, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 19272–19278.
- 61 T. Franz, J. Zabloudil, F. Mittendorfer, L. Gragnaniello, G. Parteder, F. Allegretti, S. Surnev and F. P. Netzer, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2012, **3**, 186–190.
- 62 L. Gragnaniello, F. Allegretti, R. R. Zhan, E. Vesselli, A. Baraldi, G. Comelli, S. Surnev and F. P. Netzer, *Surface Science*, 2013, **611**, 86–93.
- 63 M. Amati, M. K. Abyaneh and L. Gregoratti, *J. Inst.*, 2013, **8**, T05001-T05001.
- 64 A. Lee, *VirtualDub 1.9.11*, 2010.
- 65 Dittelssoft, *Giotto 2.21*, 2010.
- 66 J. Schindelin, I. Arganda-Carreras, E. Frise, V. Kaynig, M. Longair, T. Pietzsch, S. Preibisch, C. Rueden, S. Saalfeld, B. Schmid, J.-Y. Tinevez, D. J. White, V. Hartenstein, K. Eliceiri, P. Tomancak and A. Cardona, *Nature methods*, 2012, **9**, 676–682.
- 67 M. Schmid, H.-P. Steinrück and J. M. Gottfried, *Surf. Interface Anal.*, 2014, **46**, 505–511.
- 68 W. Engel, M. E. Kordesch, H. H. Rotermund, S. Kubala and A. von Oertzen, *Ultramicroscopy*, 1991, **36**, 148–153.
- 69 P. W. Atkins and A. Höpfner, *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim [u.a.], 3rd edn., 2004.
- 70 D. Briggs and M. P. Seah, *Practical surface analysis. Vol.1, Auger and X-ray photoelectron spectroscopy*, Wiley, Chichester, 2nd edn., 1990 (1996 [printing]).
- 71 M. P. Seah and W. A. Dench, *Surf. Interface Anal.*, 1979, **1**, 2–11.
- 72 A. Taylor, *J. Inst. Metals*, 1950, **77**, 585.
- 73 R. W. Cairns and E. Ott, *J. Am. Chem. Soc.*, 1933, **55**, 527–533.

- 74 Sven Tougaard, *QUASES-IMFP-TPP2M Ver.3.0* (<http://www.quases.com/products/quases-imfp-tpp2m/>), abgerufen am 26.02.2018.
- 75 J. J. Yeh and I. Lindau, *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 1985, **32**, 1–155.
- 76 J.-J. Yeh, *Atomic calculation of photoionization cross-sections and asymmetry parameters*, Gordon & Breach Science Publishers, Langhorne PA, 1993.
- 77 F. Mertens and R. Imbihl, *Chemical Physics Letters*, 1995, **242**, 221–227.
- 78 A. P. Grosvenor, M. C. Biesinger, R. S. Smart and N. S. McIntyre, *Surface Science*, 2006, **600**, 1771–1779.
- 79 M. C. Biesinger, B. P. Payne, L. W. M. Lau, A. Gerson and R. C. St. Smart, *Surf. Interface Anal.*, 2009, **41**, 324–332.
- 80 V. V. Kaichev, A. Gladky, I. P. Prosvirin, A. A. Saraev, M. Hävecker, A. Knop-Gericke, R. Schlögl and V. I. Bukhtiyarov, *Surface Science*, 2013, **609**, 113–118.
- 81 J. Gustafson, A. Mikkelsen, M. Borg, E. Lundgren, L. Kohler, G. Kresse, M. Schmid, P. Varga, J. Yuhara, X. Torrelles, C. Quiros and J. N. Andersen, *Physical review letters*, 2004, **92**, 126102.
- 82 J. Greeley and J. K. Nørskov, *Surface Science*, 2005, **592**, 104–111.
- 83 D. R. Lide, *CRC handbook of chemistry and physics. A ready-reference book of chemical and physical data*, CRC, Boca Raton, Fla., London, 84th edn., 2003.
- 84 D. F. Mitchell and M. J. Graham, *Surface Science*, 1982, **114**, 546–562.

## **Danksagung**

Ich danke Herrn Prof. Dr. Ronald Imbihl für die Möglichkeit, nach meiner Diplomarbeit auch meine Doktorarbeit in seiner Arbeitsgruppe anfertigen zu können. Ich danke ihm und meinen Kollegen aus dem Arbeitskreis Martin Hesse, Mathias Homann und Bernhard von Boehn, sowie der Forschungspraktikantin Mandy Jahns für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die vielen interessanten und hilfreichen Gespräche.

Ebenso danke ich allen Kollegen und Kolleginnen am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie für das stressfreie Arbeitsklima. Hervorheben möchte ich die Mitarbeiter der feinmechanischen und der elektronischen Werkstatt, sowie der Sekretariate, ohne die ein erfolgreicher Abschluss dieser Arbeit weitaus schwieriger gewesen wäre.

Des Weiteren danke ich der Gruppe um Luca Gregoratti für die produktive und lehrreiche Zeit während der Messzeit in Triest.

Besonderer Dank gilt meiner Mutter Irene Smolinsky und meiner Lebensgefährtin Vanessa Werth, sowie meinen Großeltern Konrad und Ursula Schulz, die mir in manch schwieriger Zeit den nötigen Rückhalt gegeben haben.

## Lebenslauf

### Persönliche Daten

Name: Tim Smolinsky  
Staatsangehörigkeit: Deutsch  
Geburtstag: 17.05.1983  
Geburtsort: Langenhagen

### Ausbildung

03/2011 – 05/2018 Promotionsstudium: Chemie  
Leibniz Universität Hannover / Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie; Doktorvater: Prof. Dr. R. Imbihl

06/2010 – 02/2011 Promotionsstudium: Chemie  
Leibniz Universität Hannover / Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie; Doktorvater: Prof. Dr. P. Heitjans

10/2002 – 03/2010 Diplomstudium: Chemie  
Leibniz Universität Hannover

08/1993 – 06/2002 Integrierte Gesamtschule Garbsen

08/1989 – 07/1993 Grundschule Georgstraße  
Garbsen-Berenbostel