

**Der Einfluss von Alkalimetallen auf  
musterbildende Reaktionen auf einer Rh(110)  
Oberfläche**

Vom Fachbereich Chemie der Universität Hannover  
zur Erlangung des Grades  
Doktor der Naturwissenschaften  
Dr. rer. nat.  
genehmigte Dissertation

von  
Dipl. Phys. Hubertus Marbach  
geboren am 13.10.1968, in Bad Godesberg

2002

Referent: Prof. Dr. R. Imbihl  
Korreferent: Prof. Dr. H. Weiss  
Tag der Promotion: 08.11.2002

## Kurzzusammenfassung

In den heterogen katalysierten Reaktionen  $O_2 + H_2$  und  $NO + H_2$  auf Rh(110) werden chemische Wellen in Form von Reduktionsfronten und periodischen Pulsen beobachtet. In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluss der koadsorbierten Alkalimetalle (AM) Kalium und Cäsium auf diese Reaktionen mit PEEM, LEEM, XPS und SPEM untersucht.

Auf einer anfänglich homogenen AM-Bedeckung auf der Rh(110)-Oberfläche führt die Ausbildung von Reduktionsfronten zu einer massiven Umverteilung der Alkalimetalle. In situ-Experimente zeigen eine starke zeitliche und räumliche Korrelation der Umverteilungsprozesse der AM mit den auftretenden Reaktionsfronten, d.h. es findet ein Transport der AM mit einer chemischen Welle statt. Diese Transportprozesse führten im System Rh(110)/K/ $O_2 + H_2$  zur Ausbildung eines stationären K-O-Konzentrationsmusters.

Ein mathematisches Modell des Reaktions-Diffusions-Systems Rh(110)/K/ $O_2 + H_2$  reproduziert die wesentlichen Merkmale der experimentellen Beobachtungen.

Die Ausbildung von dynamischen Wellenmustern wurde im System Rh(110)/K/ $NO + H_2$  beobachtet. Diese Muster können qualitativ ähnlich wie bei der  $O_2 + H_2$ -Reaktion erklärt werden.

**Schlüsselwörter:** Musterbildung, heterogene Katalyse, Pt, Rh, chemische Wellen, Oberflächendiffusion, XPS, PEEM, SPEM, LEEM



## Abstract

Reactions in heterogenous catalysis, such as  $O_2 + H_2$  and  $NO + H_2$  on Rh(110) are known for their ability to form spatiotemporal concentration patterns. Typical for such systems is the observation of chemical waves like reduction fronts and periodic pulses. The influence of coadsorbed alkali metals (AM), namely Potassium and Caesium, on these reactions were studied by PEEM, LEEM, XPS and SPEM.

Under certain reaction conditions a large scale redistribution of the AM in the system Rh(110)/K/ $O_2 + H_2$  occurs. Starting with an initial homogenous distribution of Potassium in the system Rh(110)/K/ $O_2 + H_2$  the ignition of reduction fronts leads to the formation of a stationary K-O-patterns up to a mesoscopic lengthscale.

A mathematical model for the reaction-diffusion-system Rh(110)/K/ $O_2 + H_2$  reproduces main features of the experimental data. Dynamic ripple-patterns were observed in the system Rh(110)/K/ $NO + H_2$ .

**Keywords:** pattern formation, heterogenous catalysis, Pt, Rh, chemical waves, surface diffusion, XPS, PEEM, SPEM, LEEM



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>I</b>	<b>THEORETISCHE UND EXPERIMENTELLE GRUNDLAGEN</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>Alkalimetalle auf katalytischen Oberflächen</b>	<b>7</b>
2.1	Adsorption von Alkalimetallen an Übergangsmetalle . . . . .	7
2.2	Alkalipromotoren in der Katalyse . . . . .	9
<b>3</b>	<b>Die Rh(110)-Oberfläche</b>	<b>11</b>
3.1	Rh(110)/O . . . . .	13
3.2	Rh(110)/K . . . . .	15
<b>4</b>	<b>Selbstorganisation und Musterbildung</b>	<b>17</b>
4.1	Grundlagen der Musterbildungsprozesse . . . . .	17
4.1.1	Monostabile, bistabile, anregbare und oszillatorische Medien	19
4.1.2	Turingmuster . . . . .	22
4.2	Musterbildende Reaktionen auf Rh(110) . . . . .	25
4.2.1	$O_2 + H_2$ . . . . .	25
4.2.2	$NO + H_2$ . . . . .	29
<b>5</b>	<b>Experimentelle Methoden</b>	<b>33</b>
5.1	PEEM: Photo-Electron-Emission-Microscopy . . . . .	33
5.2	Chemisch auflösende Methoden . . . . .	36
5.2.1	XPS: X-Ray-Photoelectron-Spectroscopy . . . . .	37
5.2.2	SPEM: Scanning PhotoElectron Microscopy . . . . .	41
5.2.3	AES: Auger Electron Spectroscopy . . . . .	43
5.2.4	TDS: Thermal Desorption Spectroscopy . . . . .	43
5.3	Methoden zur Bestimmung der Oberflächenstruktur . . . . .	44
5.3.1	LEED: Low-Energy-Electron-Diffraction . . . . .	44
5.3.2	LEEM: Low-Energy-Electron-Microscopy . . . . .	45
<b>6</b>	<b>Experimentelles</b>	<b>49</b>
6.1	Prinzipieller Aufbau der Versuche . . . . .	49
6.1.1	Probenpräparation von Rh(110) . . . . .	52
6.1.2	Präparation und Eichung der Alkalimetallbedeckung auf Rh(110) . . . . .	54
6.1.3	Präparation der Platin-Mikrostrukturen auf Rh(110) . . . . .	56

<b>II</b>	<b>MUSTERBILDUNG IN Rh(110)/K/O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub></b>	<b>59</b>
<b>7</b>	<b>Bildung von chemischen Wellen und stationären Mustern</b>	<b>61</b>
7.1	PEEM-Messungen . . . . .	61
7.2	SPEM-Messungen . . . . .	68
<b>III</b>	<b>DAS KOADSORBATSYSTEM Rh(110)/K/O</b>	<b>75</b>
7.3	Einleitung . . . . .	77
<b>8</b>	<b>Erste LEED-, TDS- und STM-Ergebnisse</b>	<b>78</b>
8.0.1	Sauerstoffinduzierte Rekonstruktionen auf Rh(110) mit $\Theta_K \approx 0.035$ ML . . . . .	83
8.0.2	Die metastabile sauerstoffinduzierte (10x2)-Rekonstruktion auf Rh(110) . . . . .	84
8.0.3	Sauerstoffinduzierte Rekonstruktionen auf Rh(110) mit $\Theta_K \approx 0.13$ ML . . . . .	86
8.0.4	Sauerstoffinduzierte Rekonstruktionen auf Rh(110) mit $\Theta_K \approx 0.19$ ML . . . . .	88
<b>9</b>	<b>Weiterführende XPS- und LEED-Messungen</b>	<b>91</b>
9.1	K 2p-Spektren . . . . .	93
9.1.1	Kaliumspektren des Systems Rh(110)/K . . . . .	93
9.1.2	Kaliumspektren des Systems Rh(110)/K/O bei 303 K . . . . .	97
9.1.3	Kaliumspektren des Systems Rh(110)/K/O bei 573 K . . . . .	105
9.2	O 1s-Spektren . . . . .	109
9.2.1	Sauerstoffspektren des Systems Rh(110)/K/O bei 303 K . . . . .	109
9.2.2	Sauerstoffspektren des Systems Rh(110)/K/O bei 573 K . . . . .	117
9.3	Rh 3d-Spektren . . . . .	127
9.3.1	Rhodiumspektren des Systems Rh(110)/K . . . . .	127
9.3.2	Rhodiumspektren des Systems Rh(110)/K/O . . . . .	129
9.4	Resultate und Schlussfolgerungen . . . . .	136
<b>IV</b>	<b><i>In situ</i> CHARAKTERISIERUNG DES SYSTEMS Rh(110)/AM/O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub></b>	<b>139</b>
<b>10</b>	<b>SPEM-Messungen</b>	<b>142</b>
10.1	Kalibrierung und Auswertung der SPEM- und $\mu$ -XPS-Daten . . . . .	142
10.2	Entwicklung der Konzentrationsprofile und XPS-Spektren bei 623 K . . . . .	149
10.2.1	Experiment A . . . . .	149
10.2.2	Experiment B . . . . .	153
10.2.3	Experiment C . . . . .	157

10.3	Entwicklung der Konzentrationsprofile und XPS-Spektren bei 533 K . . . . .	161
10.3.1	Experiment D . . . . .	161
10.4	Entwicklung der Konzentrationsprofile und XPS-Spektren bei 583 K . . . . .	165
10.4.1	Experiment E . . . . .	165
10.5	Entwicklung der Konzentrationsprofile und XPS-Spektren bei 563 K . . . . .	179
10.5.1	Experiment F . . . . .	179
10.6	Korrelation der Kalium- und Sauerstoffprofile . . . . .	181
10.7	Resultate und Schlussfolgerungen . . . . .	183
<b>11</b>	<b>LEEM-Messungen</b>	<b>189</b>
11.1	Das System Rh(110)/O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> ohne Kalium . . . . .	189
11.1.1	Experiment G . . . . .	189
11.2	Das System Rh(110)/O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> mit koadsorbiertem Kalium . . . . .	195
11.2.1	Experiment H . . . . .	195
11.2.2	Experiment I . . . . .	195
11.2.3	Experiment J . . . . .	199
11.2.4	Experiment K . . . . .	203
11.2.5	Experiment L . . . . .	205
11.3	Resultate und Schlussfolgerungen . . . . .	206
<b>12</b>	<b>Mathematische Simulation des Reaktionssystems Rh(110)/K/O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub></b>	<b>207</b>
12.1	Modell des Kaliumtransportes mit einer Reduktionsfront . . . . .	207
12.2	Mathematische Simulation des Kaliumtransportes mit einer Re- duktionsfront . . . . .	210
<b>13</b>	<b>Turingartige Muster im System Rh(110)/K/O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub></b>	<b>217</b>
<b>14</b>	<b>Musterbildung auf Platin-Mikrostrukturen im System Rh(110)/K/O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub></b>	<b>225</b>
<b>15</b>	<b><i>In situ</i> Charakterisierung des Reaktionssystems Rh(110)/Cs/O<sub>2</sub>+ H<sub>2</sub></b>	<b>231</b>
15.1	PEEM . . . . .	231
15.2	SPEM . . . . .	232
<b>16</b>	<b>Musterbildung im Reaktionssystem Rh(110)/K/Cs/O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub></b>	<b>236</b>

<b>V</b>	<b>MUSTERBILDUNG IN Rh(110)/K/NO + H<sub>2</sub></b>	<b>239</b>
	17 Wellenmuster im System Rh(110)/K/NO + H <sub>2</sub>	241
<b>VI</b>		<b>251</b>
	18 Zusammenfassung und Ausblick	253
<b>A</b>	<b>Liste der verwendeten Abkürzungen</b>	<b>256</b>
<b>B</b>	<b>Nomenklatur der XPS Komponenten</b>	<b>257</b>
<b>C</b>	<b>Danksagung</b>	<b>258</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>261</b>





# 1 Einleitung

*”Die spontane Bildung geordneter Strukturen aus Keimen oder sogar aus dem Chaos ist eines der faszinierendsten Phänomene und eines der herausforderndsten Probleme, mit denen Wissenschaftler konfrontiert werden. Derartige Erscheinungen sind eine alltägliche Erfahrung, wenn wir das Wachstum von Pflanzen und Tieren beobachten. Denken wir in sehr viel größeren Zeiträumen, dann werden Wissenschaftler auf Probleme der Evolution und schließlich auf das Problem des Ursprungs des Lebens geführt. Versuchen wir, diese außerordentlich komplexen biologischen Erscheinungen in einem gewissen Sinne zu erklären oder zu verstehen, dann kommen wir zu der natürlichen Frage, ob nicht auch Prozesse der Selbstorganisation in sehr viel einfacheren Systemen der unbelebten Natur gefunden werden können.”*

Dieses Zitat von Herman Haken [1] zeigt eine wichtige Motivation zu dieser Arbeit auf, nämlich die allgemeine Bedeutung der Erforschung von Selbstorganisationsphänomenen bzw. Musterbildungsprozessen. Solche Selbstorganisationsprozesse wurden in vielen Systemen der Physik, Chemie und Biologie gefunden und mathematisch modelliert.

Vom physikalischen Standpunkt aus bemerkenswert ist dabei, dass solche Systeme einen Zustand niedriger Entropie anstreben. Bemerkenswert, weil diese Tatsache, oberflächlich betrachtet, dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik, nach dem die Entropie in einem abgeschlossenen System niemals abnimmt, zu widersprechen scheint. Tatsächlich handelt es sich bei den betrachteten Systemen um offene Systeme, in denen ein ständiger Materie- und Teilchenfluss die entsprechenden Musterbildungsprozesse aufrecht erhält. Man bezeichnet solche Systeme auch als dissipativ.

Neben solchen formal wichtigen Erkenntnissen wird die Bedeutung von Selbstorganisationsphänomenen anschaulich, wenn man sich überlegt, dass solche Prozesse auch in der menschlichen Biologie eine Rolle spielen. So kann das menschliche Herz als anregbares Medium angesehen werden. Der Herzschlag ist dann das Resultat einer Pulsausbreitung in diesem Medium.

Bei dem angeführten Beispiel handelt es sich um einen Teilaspekt eines sehr komplexen biologischen Systems. Tatsächlich ist es bisher nicht möglich, die Selbstorganisationsphänomene bei komplexen Lebewesen vollständig zu verstehen. Für ein Verständnis der grundlegenden Strukturbildungsmechanismen scheint es daher angebracht zu sein, die Komplexität der untersuchten Systeme möglichst niedrig zu halten. In der unbelebten Natur gibt es eine Reihe von niedrig komplexen Systemen, an denen man die Gesetzmäßigkeiten von Selbstorganisationsprozessen exzellent studieren kann. Das Paradebeispiel aus der Chemie ist die Belousov-Zhabotinsky-Reaktion [2, 3], die bereits 1950 entdeckt wurde und bis heute intensiv erforscht wird. Theoretisch ist die BZ-Reaktion in die Klasse der Reaktions-Diffusions-Systeme eingebettet. Typisch für solche Systeme ist das Auftreten von chemischen Wellen (Reaktionfronten, Pulse...).

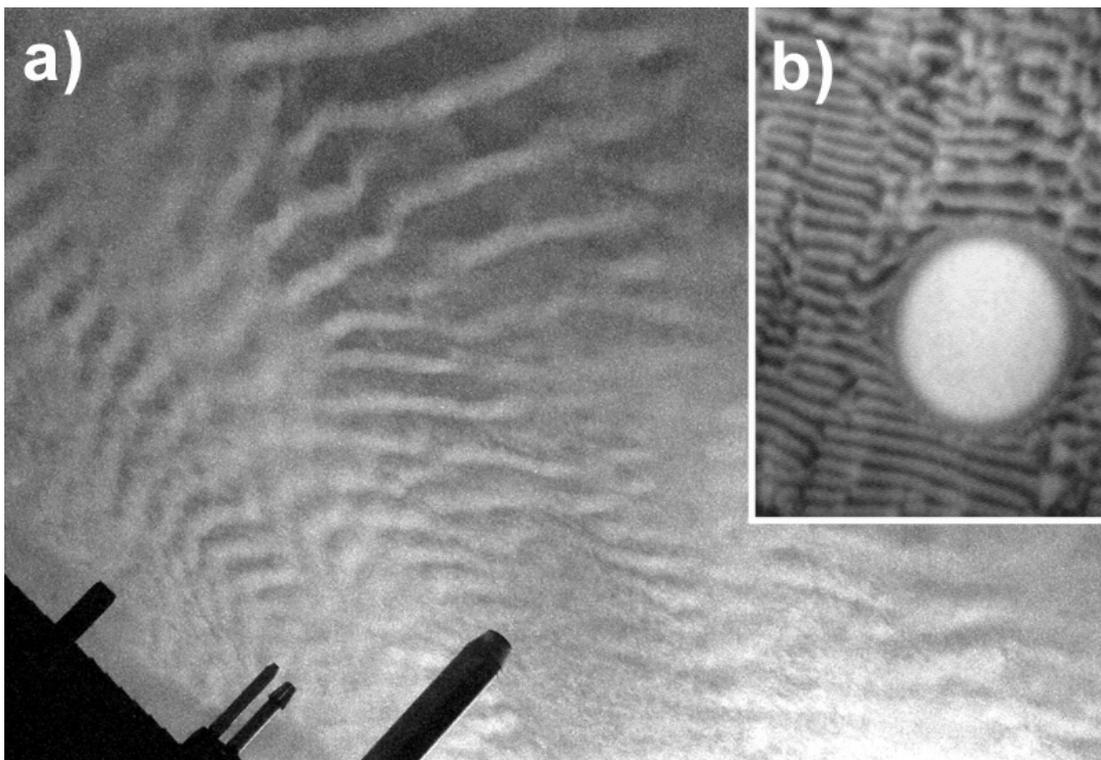


Abbildung 1.1: Universalität in der Musterbildung: Ähnlichkeiten von Wolkenformationen am Himmel (a) und dem PEEM-Bild eines Musters im System  $\text{NO} + \text{H}_2$  auf  $\text{Rh}(110)$  mit koadsorbiertem Kalium (b, vgl. Kap. 17).

Auch die in dieser Arbeit unter Ultrahochvakuum-Bedingungen (UHV) untersuchten Reaktionen auf einer katalytisch aktiven Oberfläche sind Reaktions-Diffusions-Systeme. Die Fortschritte in der Untersuchung von Selbstorganisationsphänomenen in solchen Systemen war dabei stark an die Weiterentwicklung der experimentellen Methoden gekoppelt. So wurde das oszillatorische Verhalten der mit Platin katalysierten CO-Oxidation zunächst durch Ratenmessungen entdeckt [4, 5, 6]. Die Anwendung neuer, räumlich auflösender Verfahren war der Schlüssel zum Verständnis der zu Grunde liegenden Mechanismen.

Mit der Entwicklung des Photoelektronen-Emissions-Mikroskops (PEEM) begann die intensive Erforschung von raumzeitlichen Mustern auf katalytisch aktiven Einkristalloberflächen. Mit diesem Instrument werden, die durch Adsorbate hervorgerufenen lokalen Änderung der Austrittsarbeit einer Oberfläche abgebildet. Bei einfachen Systemen lässt sich mit dieser Methode indirekt auf die chemische Zusammensetzung der Katalysatoroberfläche schließen.

Heute lassen Instrumente, wie das Raster-Photoelektronen-Mikroskop (SPEM) den direkten Zugriff auf die chemische Information einer räumlichen Strukturbildung auf einer Oberfläche zu. Dies war eine Voraussetzung für das Studium des Einflusses verschiedener Koadsorbate auf das raumzeitliche Verhalten von heterogen katalysierten Reaktionen an einer Einkristalloberfläche, wie es im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurde.

Inzwischen ist eine große Menge dynamischer Konzentrationsmuster auf Einkristalloberflächen bekannt [7, 8, 9, 10]. Die Musterbildungsphänomene beschränken sich dabei auf die direkt in der entsprechenden Reaktion umgesetzten Spezies. Für mobile, mit einer musterbildenden Oberflächenreaktion energetisch rückgekoppelten Koadsorbate, die die Reaktion wohl beeinflussen, aber nicht zu Produkten umgesetzt werden, ist die Musterbildung bislang nicht untersucht worden. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, diesen möglichen Einfluss mit Methoden der Oberflächenanalytik an einfachen Systemen zu untersuchen.

In dieser Arbeit wurde der Einfluss von koadsorbierten Alkalimetallen auf die Reaktionssysteme  $\text{Rh}(110)/\text{O}_2 + \text{H}_2$  und  $\text{Rh}(110)/\text{NO} + \text{H}_2$  untersucht. Die katalytischen Schritte und dynamischen Prozesse bei den musterbildenden Reaktionen  $\text{O}_2 + \text{H}_2$  sowie  $\text{NO} + \text{H}_2$  auf  $\text{Rh}(110)$  sind bereits ausgiebig experimentell unter-

sucht und theoretisch verstanden. Der Untersuchungsgegenstand dieser Arbeit ist daher im Einfluss der koadsorbierten Alkalimetalle (Kalium und Cäsium) auf die Musterbildung zu sehen.

Alkalimetalle sind bekannt als Promotoren in der heterogenen Katalyse. Eine Reihe von Arbeiten beschäftigen sich mit den elektronischen Eigenschaften von adsorbierten Alkalimetallen und dem Mechanismus des Promotionseffektes [11, 12, 13]. Bisher wurde davon ausgegangen, dass es sich um einen lokalen Effekt handelt mit der impliziten Annahme, dass das entsprechende Alkalimetall homogen auf dem Katalysator verteilt vorliegt. In dieser Arbeit wird gezeigt, dass die Verteilung von den untersuchten Alkalimetallen in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen räumlich und zeitlich variiert.

# TEIL I

THEORETISCHE UND EXPERIMENTELLE GRUNDLAGEN



## 2 Alkalimetalle auf katalytischen Oberflächen

Als Elemente der ersten Hauptgruppe des Periodensystems sind Alkalimetalle (AM) primär durch die Existenz eines einzigen Aussenelektrons gekennzeichnet. Aus diesem Charakteristikum folgt die Tendenz, in chemischen Bindungen ein Elektron abzugeben, was sich in dem niedrigen Reduktionspotential (z.B. für das erste Elektron von Kalium:  $-2.39$  V), der niedrigen Elektronegativität (für Kalium: 0.9 nach Allred und Rochow) sowie der niedrigen ersten Ionisierungsenergie (für Kalium: 4.341 eV) widerspiegelt (alle Werte nach [14]). Aus den angeführten Eigenschaften folgt die hohe Reaktivität der Alkalimetalle.

Eine weitere Eigenschaft von AM ist ihre niedrige Aktivierungsenergie für die Diffusion auf Metalloberflächen [15, 16]. Die Rolle von Alkalimetallen als Promotoren in der heterogenen Katalyse (s.u.) hat die Untersuchung der Eigenschaften adsorbierter Alkalimetalle, speziell auf Übergangsmetallen (ÜM), in den Fokus der wissenschaftlichen Forschung rücken lassen.

### 2.1 Adsorption von Alkalimetallen an Übergangsmetalle

Vergleicht man die Größe der Elektronegativitäten von AM (0.9-1[14]) mit denen von ÜM (z.B. 1.4 für Rh [14]), so kann man bei der Adsorption eines AM an ein ÜM von einer partiellen "Abgabe" des AM-Aussenelektrons an das ÜM ausgehen. Experimentell wiesen Langmuir und Taylor bereits 1933 nach [17], dass die Substrat-Adsorbat-Bindung für niedrige Cäsium-Bedeckungen auf Wolfram-Oberflächen im Wesentlichen ionischer Natur ist. Ausserdem fanden sie eine starke Austrittsarbeiterniedrigung des Wolframs durch die Cs-Bedeckung. Charakteristisch für die Austrittsarbetsänderung von ÜM mit zunehmender AM-Bedeckung ist ein anfänglich linearer Abfall der Austrittsarbeit (AA), anschliessend das Durchlaufen eines Minimums gefolgt von einem Anstieg der AA bis zu einem Wert, der ungefähr dem Wert der AA (bei ca. 1 ML AM) des reinen Alkalimetalls entspricht [13, 18] (siehe Abb. 2.1).

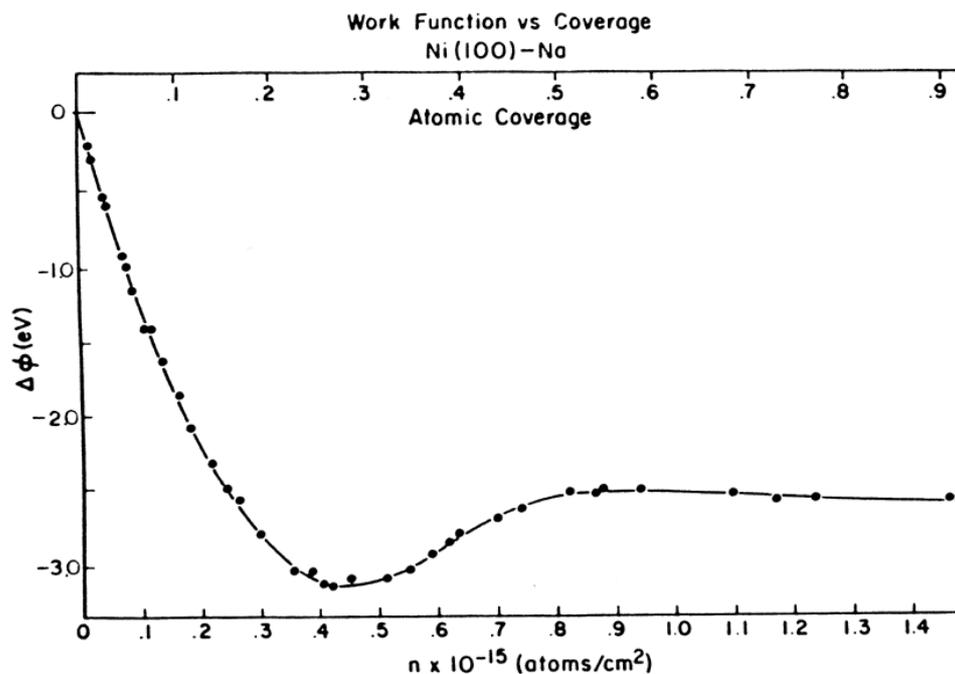


Abbildung 2.1: Austrittsarbeitänderung von Ni(100) mit zunehmender Cäsium-Bedeckung (nach [19]).

Nach Langmuir wird die Austrittsarbeitänderung durch die starke Polarisierung der ionischen Substrat-Adsorbat-Bindung und einem damit einhergehenden Dipolmoment hervorgerufen. Bei zunehmender AM-Bedeckung werden die Abstände der auf Grund des Ladungstransfers partiell positiv geladenen AM-Atome immer geringer und es kommt damit zu einer Depolarisierung der Substrat-Adsorbat-Bindung. Tatsächlich handelt es sich bei den AM-ÜM-Bindungen nicht um reine ionische Bindungen [12], vielmehr zeigten quantenmechanische Rechnungen [20, 21], dass immer ein kovalenter Bindungsanteil mit vorliegt. Folgt man der quantenmechanischen Deutung, basierend auf den Rechnungen von Gurney [22], so wird bei niedrigen AM-Bedeckungen das Energieniveau des AM-s-Valenzelektrons durch WW mit dem ÜM-Substrat aufgeweitet und somit in der Energie erniedrigt, dies führt zu einem partiellen Ladungstransfer zum Substrat.

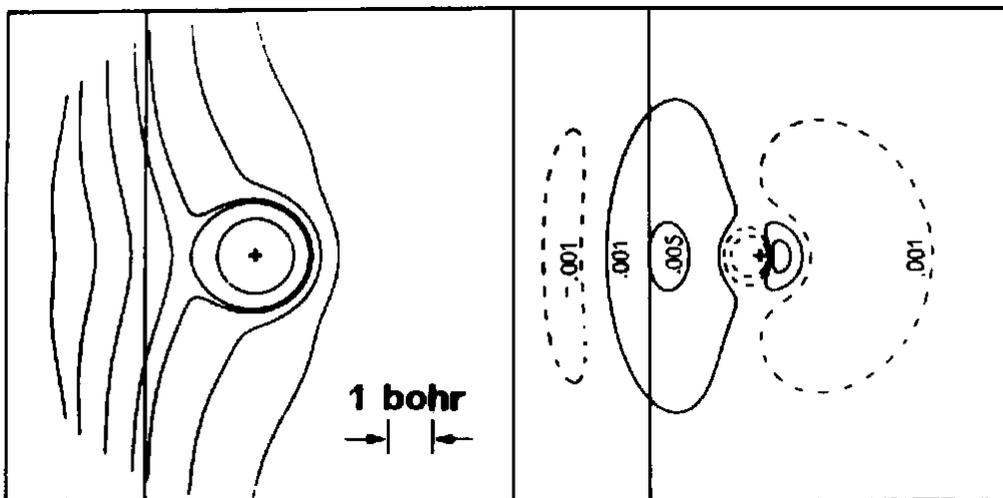


Abbildung 2.2: Berechnete Elektronendichten für die Chemisorption von Lithium auf einer Metalloberfläche aus [21]. Man erkennt deutlich den dipolartigen Charakter.

Mit zunehmender AM-Bedeckung nähern sich die Adsorbatatome immer weiter an, bis es zu einer Orbitalüberlappung der AM-Atome kommt, die Bindung nimmt zunehmend kovalenten Charakter an. Dementsprechend ist es sinnvoll, die AM-ÜM-Bindungen als Mischung von ionischer und kovalenter Bindung anzusehen. Mit dieser Deutung wandelt sich die AM-ÜM-Bindung vom anfänglich primär ionischen Charakter mit steigender AM-Bedeckung zu einer zunehmend metallischen Bindung. Neben den oben ausgeführten Prozessen kommt es in vielen System zu AM-induzierten Substratrekonstruktionen, auf diesen Aspekt wird in Kapitel 3.2 eingegangen. Die beschriebenen Änderungen der elektronischen Eigenschaften der AM-bedeckten ÜM-Oberfläche haben Einfluss auf die Adsorptions- und Dissoziationseigenschaften von Koadsorbat und können so zu einer Promotion der katalytischen Eigenschaften der Fläche führen.

## 2.2 Alkalipromotoren in der Katalyse

Alkalimetalle sind bekannt als Promotoren in der heterogenen Katalyse. Sie finden Anwendung in industriell-chemischen Prozessen, wie der Ammoniak-Synthese mittels des Haber-Bosch-Verfahrens oder bei der Benzin-Produktion

mittels Fischer-Tropsch-Synthese. Ohne selber deutliche katalytische Aktivität zu entwickeln, verstärken sie den katalytischen Effekt des Substratmetalls. So ist bekannt, dass kleine Mengen Kalium auf einem Eisen-Katalysator die Ammoniakproduktion enorm steigern können [13].

Prinzipiell werden durch die Alkalipromotoren die Anhaft-, Dissoziationseigenschaften und die Selektivität des katalytisch aktiven Materials beeinflusst. Eine umfassende Abhandlung der einzelnen Prozesse findet man in [13].

In der Literatur wird der Promotionseffekt als lokaler Effekt beschrieben mit der impliziten Annahme, dass der Promotor homogen auf dem Katalysator verteilt ist [12, 20].

Betrachtet man die katalytische NO-Reduktion an  $\ddot{U}$ M-Oberflächen, so ist z.B. für Pt(110), Rh(100) und Rh(111) eine AM-induzierte Promotion der NO Dissoziation auf diesen Flächen bekannt und weitgehend verstanden [13]:

- AM-induzierte Reduzierung der Aktivierungsenergie der NO-Dissoziation durch Schwächung der NO-Bindung auf Grund einer erhöhten Elektronendichte in dem antibindenden  $2\pi^*$ -Molekülorbital.
- Stabilisierung eines Molekülzustandes, der als Prekursor für die Dissoziation bekannt ist.

Analoge Eigenschaften sind auch für die CO-Dissoziation bekannt [13].

### 3 Die Rh(110)-Oberfläche

Das kristalline Rhodium hat ein kubisch flächenzentriertes (face centered cubic fcc) Bravaisgitter. Durch einen Schnitt parallel zur (110)-Ebene (Nomenklatur nach Millerschen Indizes) erhält man die Rh(110)-Fläche (siehe Abbildung 3.1).

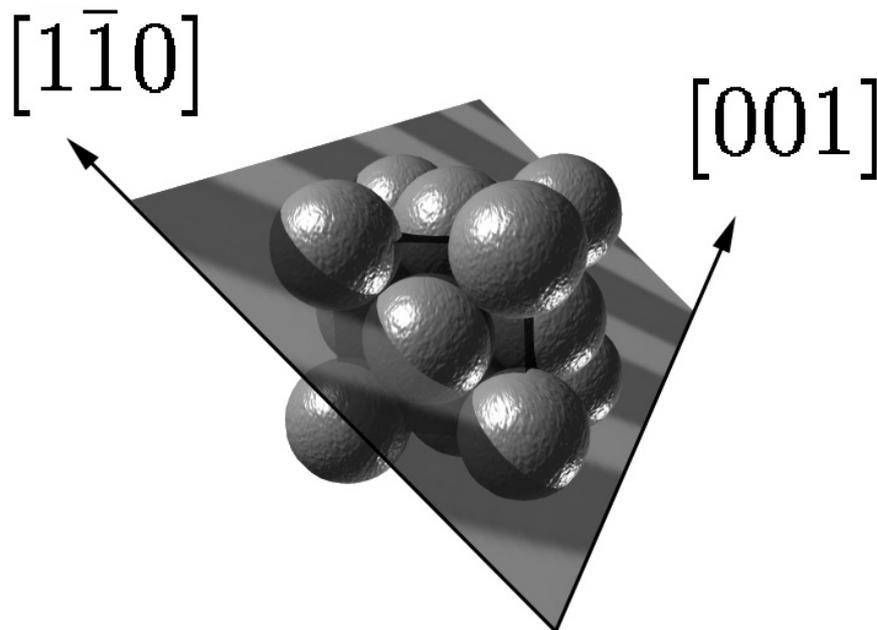


Abbildung 3.1: fcc-Bravaisgitter mit der (110)-Schnittebene.

Charakteristisch für die (110)-Oberfläche eines fcc-Einkristalls ist die Existenz von grabenartigen Strukturen in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung (siehe Abb 3.2). Diese Anisotropie drückt sich in einer relativ hohen Gibbs-Energie der Oberfläche aus. Damit ist sie empfindlich gegenüber Rekonstruktionen. Praktisch bedeutet dies, dass sich Adsorbat- und Rhodiumatome bei entsprechender Temperatur der einkristallinen Probe unter Minimierung der Oberflächenenergie räumlich neu anordnen können. Allgemein beobachtet man auf Rh(110), abhängig von der Adsorbatbedeckung, eine Abfolge von *missing row*-Rekonstruktionen [23]. Wie die Bezeichnung ausdrückt, werden bei der *missing row*-Rekonstruktion Reihen von Rhodiumatomen in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung entfernt.

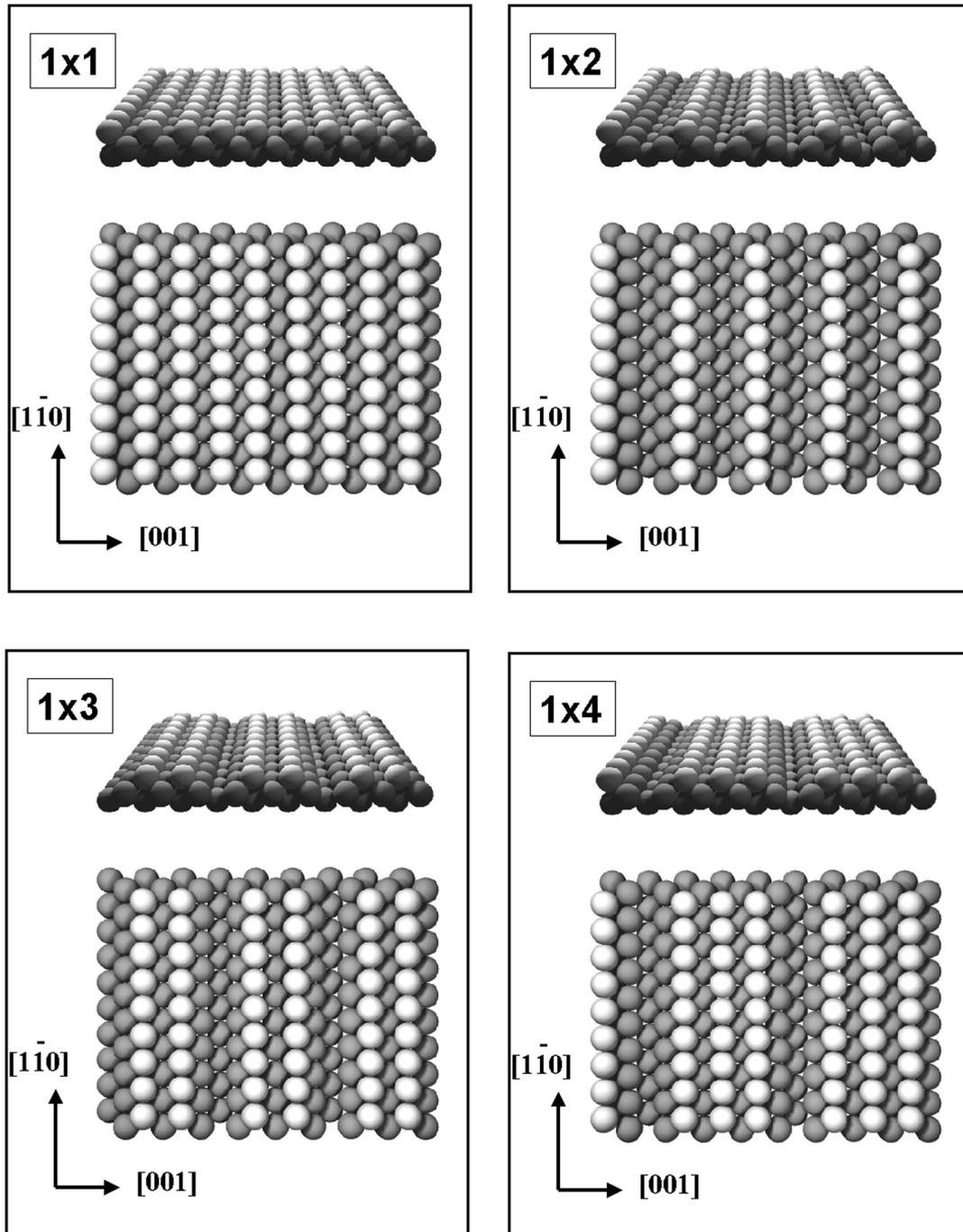


Abbildung 3.2: *Missing row*-Rekonstruktionen einer  $(110)$ -Oberfläche.

In den so gebildeten "Gräben" entstehen Adsorptionsplätze, die für das entsprechende Adsorbat energetisch günstiger sind als solche auf der unrekonstruierten Fläche. Die Ursache der beschriebenen Rekonstruktion liegt somit in einer Absenkung der Energie des Gesamtsystems.

Mit dieser Tatsache kann man die Abfolge der Substratrekonstruktionen verstehen. Bei niedrigen Adsorbatbedeckungen werden durch Entfernung einzelner Reihen von Rhodiumatomen energetisch günstigere Adsorptionsplätze geschaffen. Typischerweise wird bei niedrigen Adsorbatbedeckungen jede dritte bis vierte Rhodiumreihe in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung entfernt. Es kommt also zur Ausbildung einer  $(1 \times 3)$ - bzw.  $(1 \times 4)$ -*missing row*-Rekonstruktion. Bei zunehmender Adsorbatbedeckung setzt sich dieser Prozess fort, bis jede zweite Reihe fehlt. Hierbei handelt es sich um eine  $(1 \times 2)$ -*missing row*-Substratrekonstruktion (siehe Abb 3.2). Sind alle energetisch günstigen Adsorptionsplätze in den Gräben der  $(1 \times 2)$ -Struktur besetzt, bleiben weiteren Adsorbatatomen nur energetisch schlechte Plätze. Für die Gesamtenergie des Adsorptionssystems ist es daher günstiger, die Reihen sukzessive aufzufüllen, dadurch entstehen wieder Bereiche der unrekonstruierten Oberfläche mit den entsprechenden Adsorptionsplätzen. Eine typische Abfolge der Substratrekonstruktionen mit zunehmender Adsorbatbedeckung wäre damit z.B.:  $(1 \times 4)$ ,  $(1 \times 3)$ ,  $(1 \times 2)$ ,  $(1 \times 3)$ ,  $(1 \times 4)$ .

### 3.1 Rh(110)/O

Die Wechselwirkungen von Sauerstoff mit einer Rh(110)-Fläche wurden ausführlich von H. Wohlgemuth [24] und anderen Autoren [25, 26, 27] untersucht. Bei der Adsorption von Sauerstoff auf Rh(110) kommt es zu einem partiellen Ladungstransfer vom Substrat zum Adsorbat und dadurch zu einer Erhöhung der Austrittsarbeit von bis zu maximal 1100 mV [24].

Für das Adsorptionssystem Rh(110)/O ist eine komplexe Abfolge von periodischen Oberflächentopographien bekannt. Die Substratrekonstruktionen folgen dabei dem oben beschriebenen Mechanismus der *missing row*-Rekonstruktion. Zu den Strukturen der Substratrekonstruktion kommen periodische Anordnungen der adsorbierten Sauerstoffatome (siehe Abb. 3.3, b und c).

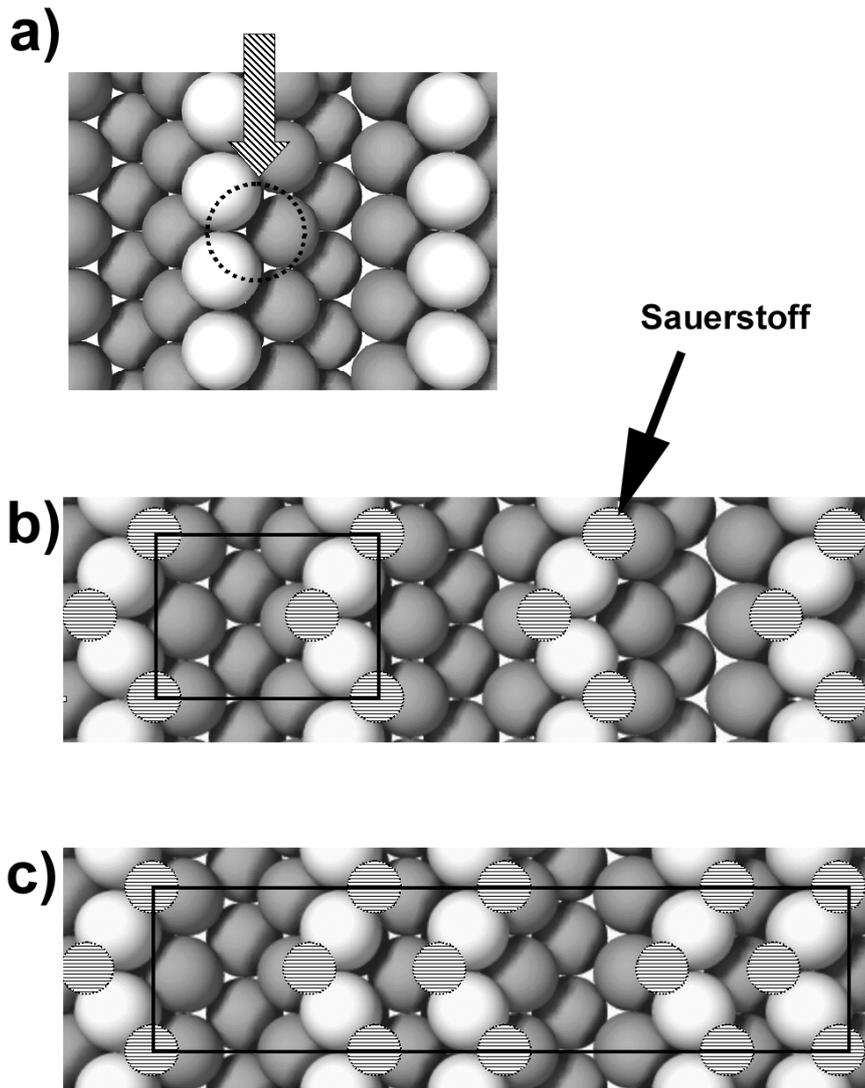


Abbildung 3.3:

- a) Energetisch günstiger dreifach koordinierter Adsorptionsplatz für Sauerstoff an der (111)-Facette in der Grabenwand einer (1x2)-Substratrekonstruktion.
- b) Rh(110)-(2x2)p2mg-2O,  $\Theta_O = 0,5\text{ML}$  nach [28]
- c) Rh(110)-c(2x6)-8O,  $\Theta_O = 0,67\text{ML}$  nach [28]

In den "Grabenwänden" der *missing row*-Strukturen bilden sich gegenüber der unrekonstruierten Oberfläche vergrößerte (111)-Mikrofacetten (siehe Abb. 3.3 a). Diese vergrößerten Mikrofacetten bieten energetisch besonders günstige dreifach koordinierte Adsorptionsplätze für adsorbierten Sauerstoff. Aufgrund repulsiver Wechselwirkungen zwischen den dissoziativ adsorbierten Sauerstoffatomen bilden sich Sauerstoff-"Zick-Zack"-Reihen in  $[\bar{1}10]$ -Richtung aus. Aus der Überlagerung dieser Sauerstoff-"Zick-Zack"-Reihen und den entsprechenden Substratrekonstruktionen resultiert eine komplexe Abfolge von periodischen Oberflächentopographien [24, 28, 29].

In Übereinstimmung mit den o.g. Literaturangaben und eigenen Messungen [30] werden im Folgenden die dominanten Überstrukturen im System Rh(110)/O bei Temperaturen um 570 K angegeben:

- **(2x2)p2mg**,  $\Theta_O \simeq 0.5$ , Substratrekonstruktion: (1x2) , siehe Abb 3.3 b
- **c(2x6)**,  $\Theta_O \simeq 0.65$ , Substratrekonstruktion: (1x3) , siehe Abb 3.3 c
- **c(2x8)**,  $\Theta_O \simeq 0.75$ , Substratrekonstruktion: (1x4)

Bei Sauerstoffbedeckungen grösser 0.75 wird von c(2x10)- [29] oder np(10x16)-Strukturen [24] berichtet. Weiterhin ist es möglich, eine metastabile (10x2)-Struktur [31] im System Rh(110)/O zu präparieren. Auf die Einzel- und Besonderheiten dieser Struktur wird in Kapitel 8 näher eingegangen.

### 3.2 Rh(110)/K

Wie bereits in Kapitel 2.1 beschrieben, kommt es zu einer starken Austrittsarbeiterniedrigung (im Bereich von einigen eV) von Rh(110) bei der Adsorption von Kalium.

AM-induzierte Rekonstruktionen von (110)-ÜM-Oberflächen sind schon seit 1968 [32, 33] bekannt. Inzwischen ist dieses Phänomen gut untersucht und verstanden (allg.: [34, 35], Cu: [36, 37], Ag: [38]). Allgemein beobachtet man  $(1 \times n)$ -*missing row*-Rekonstruktionen ( $n = 2, 3, 4$ ), wobei die  $(1 \times 2)$ -Rekonstruktion dominant ist.

Die AM nehmen Adsorptionsplätze in den Gräben der *missing row*-Struktur ein [34, 39].

Kaliuminduzierte Rekonstruktionen auf Rh(110) wurden erstmals von F. Esch et al. 2000 [40] bestimmt. Eine leichte Modifizierung sowie eine Kalibrierung der gefundenen Strukturen auf die Kaliumbedeckung wurde von R. Hoyer im Rahmen einer Diplomarbeit [41] durchgeführt.

Der Mechanismus der kaliuminduzierten Rekonstruktion von Rh(110) entspricht der Darstellung in Kapitel 6. Man beobachtet mit steigender Kaliumbedeckung folgende Rekonstruktionen (siehe Abb: 6.2): (1x4), (1x3), (1x2), (1x3), (1x4). Der Existenzbereich der Strukturen wird im Zusammenhang mit der Kalibrierung der Kaliumbedeckung in Kap. 6.1.1 dargestellt.

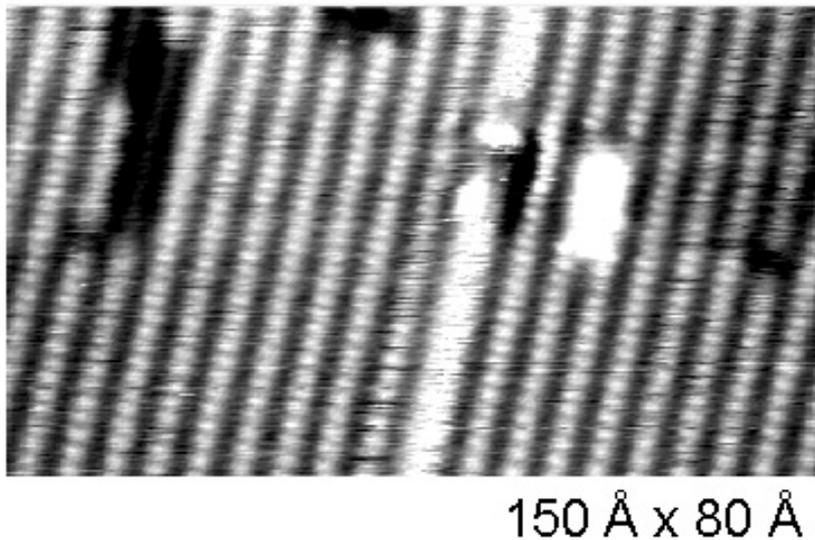


Abbildung 3.4:

STM-Bild einer kaliuminduzierten *missing row*-(1x2)-Struktur aus [40]

## 4 Selbstorganisation und Musterbildung

### 4.1 Grundlagen der Musterbildungsprozesse

Bei den hier untersuchten Systemen handelt es sich um heterogen katalysierte Reaktionen. Diese Reaktionssysteme sind per Definition Systeme fernab des thermodynamischen Gleichgewichts, also dissipative Systeme. Solche Systeme neigen dazu, raumzeitliche Muster (dissipative Strukturen) auszubilden. Mit der Ausbildung von Mustern ist anschaulich eine Zunahme der Ordnung verbunden. Als thermodynamische Größe erfasst die Entropie ( $S$ ) den quantitativen Aspekt der Ordnung, wobei eine Zunahme der Entropie einem höheren Maß an Unordnung entspricht. Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik besagt, dass die Entropie in einem abgeschlossenen System niemals abnehmen kann. Es ist daher leicht einzusehen, dass die lokale Entropieabnahme (Musterbildung) durch eine Zunahme der Entropie des gesamten Systems "erkauft" werden muss. Dies geschieht durch einen beständigen Fluss von Teilchen und Energie durch das lokale System (siehe Abb 4.1).

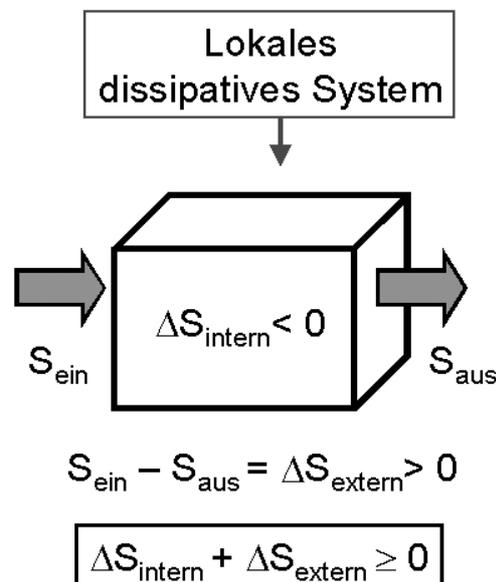


Abbildung 4.1: Entropiebilanz eines dissipativen Systems und seiner "Umgebung".

Die in dieser Arbeit untersuchten musterbildenden Oberflächenreaktionen können in die Klasse der Reaktions- Diffusions-Systeme eingeordnet werden. Die räumliche und zeitliche Dynamik solcher Systeme kann in einem Satz partieller Differentialgleichungen beschrieben werden:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = F_i(\lambda, \mathbf{c}) + D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \quad (4.1)$$

$\mathbf{c}$  : Vektor, zusammengesetzt aus den Konzentrationen  $c_i$  der beteiligten Spezies  $i$ .

$\lambda$  : Experimentelle Parameter wie Temperatur und Druck

$F_i$  : Reaktionskinetik der beteiligten Spezies

$D_i$  : Diffusionskonstanten der beteiligten Spezies

Anschaulich wird in der Gleichung die zeitliche Änderung der Konzentration der Spezies  $c_i$ , in Abhängigkeit von der Reaktionskinetik und einem Term, der eine Ficksche Diffusion beschreibt, dargestellt. Die Reaktionskinetik  $F_i$  enthält in den betrachteten Systemen meist Terme höherer Reaktionsordnung, die zu nicht-linearen Gleichungssystemen führen, welche dem Forschungsgebiet den Namen *Nichtlineare Dynamik* gegeben haben.

#### 4.1.1 Monostabile, bistabile, anregbare und oszillatorische Medien

Je nach konkreter Ausformulierung der Reaktionskinetiken (u.a. Anzahl der beteiligten Spezies, Art der Reaktionsschritte...etc.) sowie Einstellung der Reaktionsparameter werden in solchen Systemen unterschiedlichste raumzeitliche Phänomene beobachtet.

Betrachtet wird das folgende Aktivator( $u$ )-Inhibitor( $v$ )-System:

$$\frac{d u}{d t} = f(u, v, \lambda) \quad \frac{d v}{d t} = g(u, v, \lambda) \quad (4.2)$$

In Abb. 4.2 ist die Nullklinen-Darstellung qualitativ unterschiedlicher Lösungen des obigen Gleichungssystems 4.2 skizziert. Nullklinen (NK) sind Linien im Phasenraum (hier aufgespannt durch die Variablen  $u$  und  $v$ ), auf denen die Zeitableitung jeweils einer Variablen verschwindet, d.h.  $f(u, v) = 0$  oder  $g(u, v) = 0$ . Der nichtlineare Charakter des Systems wird durch die S-förmige Gestalt der  $f$ -NK dargestellt. In Abb. 4.2 b ist das prinzipielle Verhalten der Funktionen  $f$  bzw.  $g$  und damit das zeitliche Verhalten der Variablen  $u$  und  $v$  skizziert (links der entsprechenden NK Anwachsen der Werte, rechts der NK Abfallen der Werte). Die Stabilität der NK kann wie folgt charakterisiert werden:

- **$g$ -NK**: stabil gegenüber Veränderungen von  $v$
- **$f$ -NK**: stabil gegenüber Veränderungen von  $u$  auf dem unteren und oberen "Ast" (in Abb. 4.2 durchgezogen), instabil im "Mittelteil" (in Abb. 4.2 gestrichelt), d.h. kleine Störungen von  $u$  werden in diesem Bereich verstärkt.

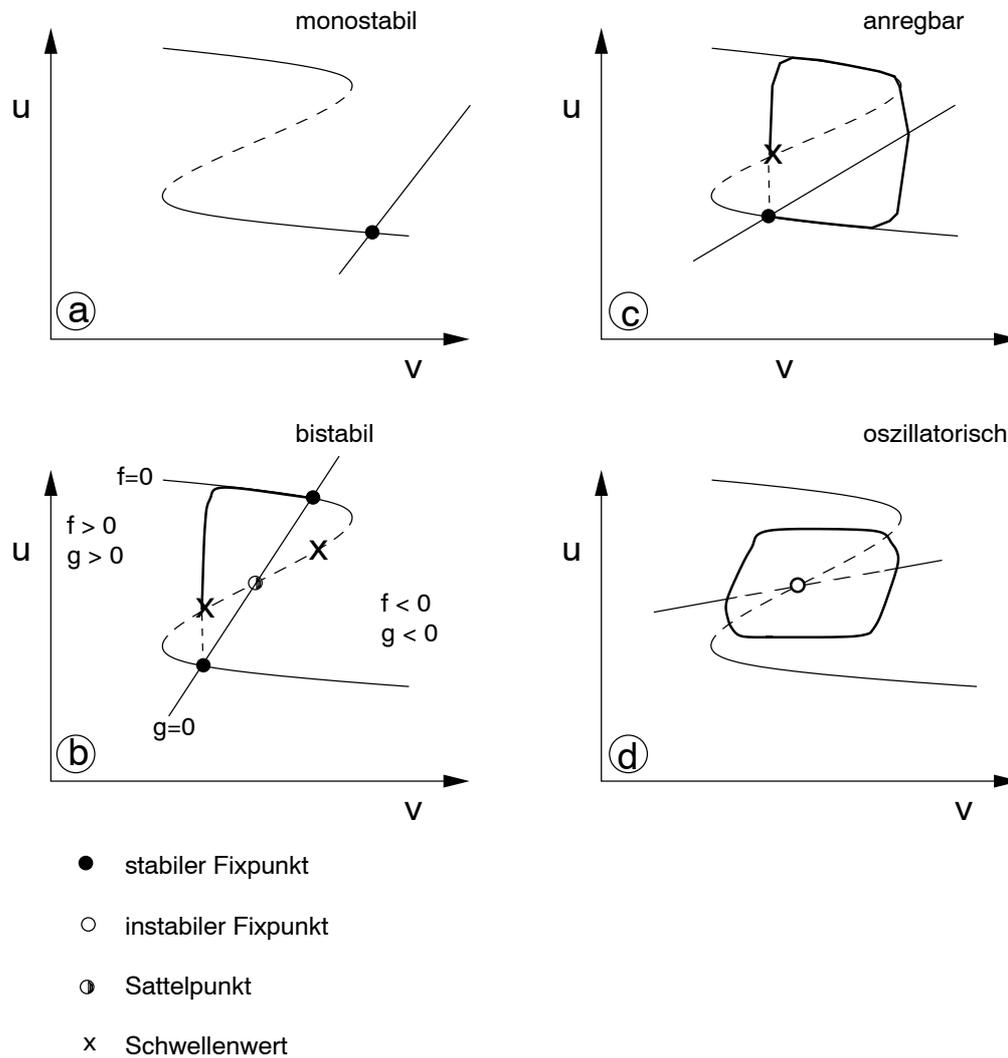


Abbildung 4.2:

Nulllinien-Bild eines Aktivator-Inhibitor-Systems (Zwei-Variablen-System) mit mono-, bistabilem, anregbarem und oszillatorischem Verhalten, aus [42].

Die Lage der Nullklinen zueinander bestimmt das raum-zeitliche Verhalten der entsprechenden Systeme [43]:

- **Monostabilität:** Es ist nur ein Zustand stabil (ein stabiler Fixpunkt). Bei Störungen läuft das System wieder in diesen Zustand zurück (siehe Abb. 4.2 a).
- **Bistabilität:** Das bistabile System ist durch die Existenz von zwei stabilen Zuständen (zwei stabile Fixpunkte) charakterisiert. Wird ein bistabiles System, ausgehend von einem Fixpunkt, über einen bestimmten Schwellenwert (siehe Abb. 4.2 b) ausgelenkt, so läuft das System in den anderen Fixpunkt. Dieser Weg ist in Abbildung 4.2 b dargestellt. Betrachtet man ein lateral ausgedehntes bistabiles System mit einem diffusiven Aktivator  $u$ , so kann sich eine ausreichend grosse lokale Störung in dem System ausbreiten. Ein sich auf diese Art ausbreitender "Zustandsübergang" wird auch als Triggerwelle bezeichnet.
- **Anregbarkeit:** In anregbaren Systemen existiert ein Fixpunkt. Anders als im monostabilen System führt eine Auslenkung über einen bestimmten Schwellenwert zu einer Bewegung im Phasenraum, die zunächst von dem Fixpunkt wegführt. Nach Durchlaufen einer Trajektorie im Phasenraum läuft das System wieder in den Fixpunkt zurück. Die Zeit, die das System zum Durchlaufen der Trajektorie benötigt, wird als Refraktärzeit bezeichnet. In diesem Zeitraum kann es nicht erneut angeregt werden. Typisch für anregbare, diffusiv gekoppelte Systeme auf Oberflächen ist die Ausbildung von Spiral- und Zielscheibenmustern (siehe Abb. 4.7).
- **Oszillationen:** System mit einem instabilen Fixpunkt. Das System kann sich ohne äussere Störung auf einem stabilen Orbit um den Fixpunkt (siehe Abb. 4.2 d) durch den Phasenraum bewegen.

### 4.1.2 Turingmuster

Es gibt eine Reihe weiterer Phänomene im Aktivator-Inhibitor-Modell wie die Ausbildung von stationären Mustern, sogenannten "Turing-Strukturen" (TS), deren Mechanismus Turing 1952 [44] als Modell für die Morphogenese vorgeschlagen hat. Charakteristisch für Turingmuster ist die spontane Entwicklung aus dem räumlich homogenen Zustand nach Veränderung eines Kontrollparameters. Die Triebkraft bei der Entstehung von TS ist die Konkurrenz zwischen Reaktions- und Diffusionskräften.

Im Folgenden wird die Entstehung einer TS anhand einer Modellreaktion dargestellt. Betrachtet wird die Reaktion:



$u$  beschleunigt die Reaktion durch Autokatalyse, ist also ein Aktivator in dieser Reaktion.  $v$  dagegen ist ein Inhibitor, also ein Stoff, der die Reaktionsrate herabsetzt. Voraussetzung für die Entstehung von TS ist, dass der Diffusionskoeffizient des Aktivators  $u$  viel kleiner ist als der des Inhibitors  $v$ .

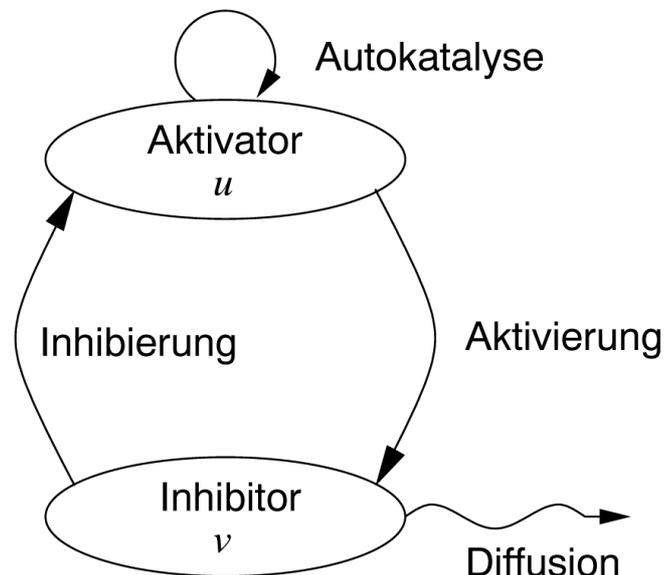


Abbildung 4.3: Schematische Wiedergabe des Aktivator-Inhibitor-Systems aus [42].

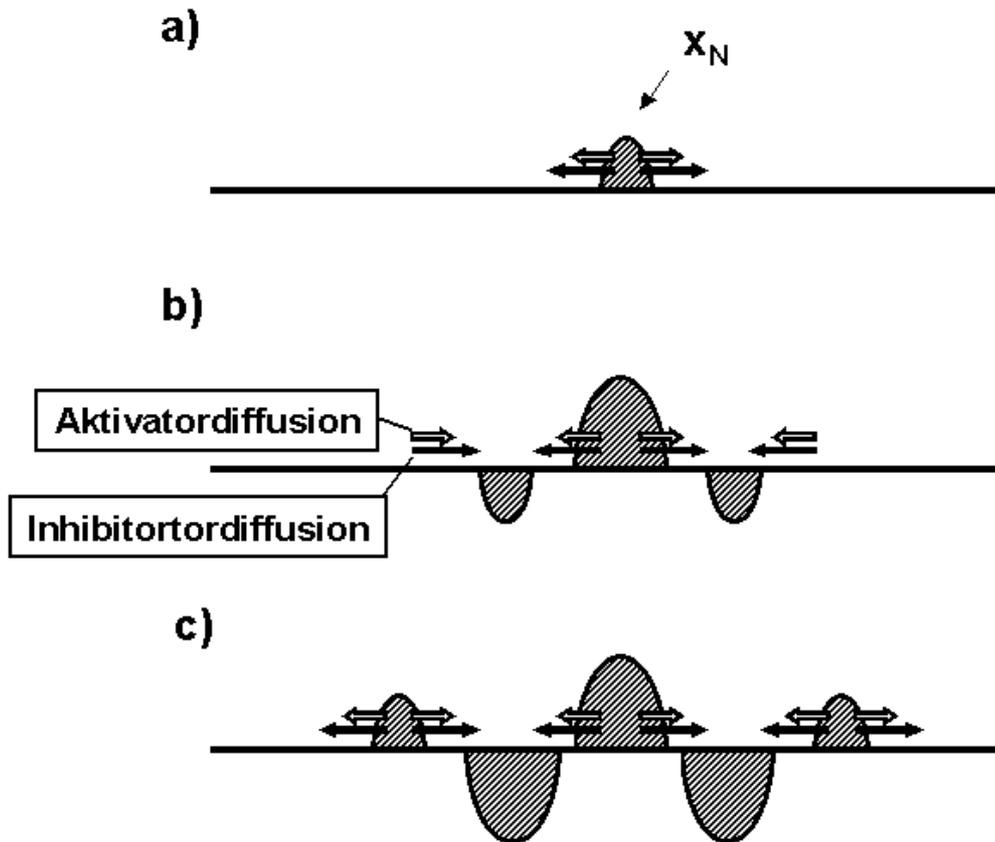


Abbildung 4.4: Schematische Entwicklung einer Turing-Struktur.

Als Startbedingung sind die Konzentrationen von  $u$  und  $v$  zeitlich und räumlich konstant, d.h.  $u(x, t) = u_0$  und  $v(x, t) = v_0$ . Führt man eine Störung zum Zeitpunkt  $t = 0$  ein, die an einer Stelle  $x_N$  die Reaktion beschleunigt (siehe Abb. 4.4 a), so führt dies zunächst räumlich begrenzt zu einer Steigerung der Produktion von  $u$  und  $v$ . Auf der vormals homogenen Fläche kommt es lokal zu einer höheren Konzentration der Produkte  $u(x_N, 0 + \Delta) > u_0$  und  $v(x_N, 0 + \Delta) > v_0$ . Aufgrund des entstandenen Konzentrationsgefälles beginnen Aktivator und Inhibitor in die Umgebung zu diffundieren. Durch die schnellere Diffusion des Inhibitors verbleibt eine höhere Konzentration des Aktivators an der Stelle der Störung. Auf Grund der autokatalytischen Kinetik des Aktivators vergrößert sich diese Störung weiter. Durch die schnellere Diffusion des Inhibitors bilden sich in der Umgebung "Reaktionssenken" (siehe Abb. 4.4 b), also Bereiche, in denen die Re-

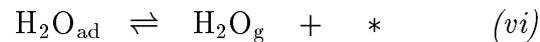
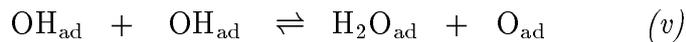
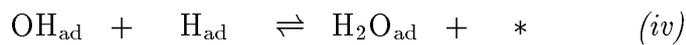
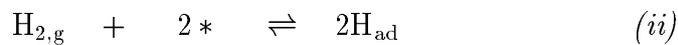
aktionsrate vermindert wird. Es entsteht hier ein Konzentrationsgefälle, nicht nur zur ursprünglichen Störung, sondern auch zu der restlichen Umgebung mit den noch initialen Stoffkonzentrationen  $u_0$  und  $v_0$ . Aus diesen Bereichen diffundiert verstärkt (höhere Diffusionskonstante) der Inhibitor  $v$  in die Reaktionssenke und verstärkt wiederum die Inhibierung der Reaktion. Durch die gerade beschriebene verstärkte Diffusion des Inhibitors entstehen durch die langsamere Aktivator-diffusion neue Bereiche mit erhöhter Reaktionsrate (siehe Abb. 4.4 c). Auf die beschriebene Art setzt sich dieser in Abb. 4.4 skizzierte Prozess fort, bis das gesamte System mit räumlichen Oszillationen aufgefüllt ist.

Nach den theoretischen Arbeiten von Turing [44] von 1952 dauerte es bis 1992, um TS zweifelsfrei im Experiment zu reproduzieren [45, 46], es handelt sich um die CIMA-Reaktion, die Reaktion von Chlorit, Iodid und Malonsäure in einem Gel. Das Gel ist in dieser Reaktion nötig, um die notwendigen Unterschiede in den Diffusionskonstanten der Aktivator- und Inhibitor-Spezies zu induzieren. Die Tatsache, dass sich bei Reaktionen auf Oberflächen die Diffusionskonstanten der beteiligten Adsorbatspezies enorm unterscheiden können, weckt die Erwartung, in solchen Systemen TS beobachten zu können. Tatsächlich wurde bis heute nur ein Musterbildungsphänomen in einem solchen System eindeutig als TS identifiziert, es handelt sich hierbei um die Facettierung der Pt(110)-Oberfläche während der  $\text{CO} + \text{O}_2$ -Reaktion [47, 48, 49].

## 4.2 Musterbildende Reaktionen auf Rh(110)

### 4.2.1 $O_2 + H_2$

Formuliert man die durch Rhodium heterogen katalysierte Wasserbildungsreaktion aus den Elementen Sauerstoff und Wasserstoff als *Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus*, so erhält man:



In den Schritten (i) und (ii) wird die dissoziative Adsorption von Sauerstoff und Wasserstoff beschrieben. In den Schritten (iii) bis (v) wird die Wasserproduktion formuliert. In dem letzten Term (vi) erkennt man die Desorption des gebildeten Wassers. Die Temperatur des Rhodiumkristalls lag bei den durchgeführten Experimenten zwischen 500 K und 650 K. Unter diesen Bedingungen laufen die Schritte (i), (iii), (iv) und (vi) nur von links nach rechts ab. Ebenso kann die in Schritt (v) beschriebene Disproportionierung der Hydroxylgruppe vernachlässigt werden. Als ratenlimitierender Schritt für die Wasserproduktion wird die Bildung der OH-Spezies angenommen.

Stellt man nun Differentialgleichungen für die Bedeckungen der beteiligten Spezies ohne Berücksichtigung der Anisotropie der Oberflächendiffusion auf, erhält man:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \theta_H}{\partial t} = & k_1 p_{H_2} (1 - \theta_H - \beta \theta_O)^2 + \gamma k_1 p_{H_2} (1 - \theta_H)^2 \\ & - k_2 \theta_H^2 - 2k_3 \theta_O \theta_H + D_H \frac{\partial^2 \theta_H}{\partial x^2} \end{aligned} \quad (4.4)$$

$$\frac{\partial \theta_O}{\partial t} = k_4 p_{O_2} (1 - \theta_H - \theta_O)^2 - k_5 \theta_O^2 - k_3 \theta_O \theta_H + D_O \frac{\partial^2 \theta_O}{\partial x^2} \quad (4.5)$$

- $\theta_H; \theta_O$  : Wasser- bzw. Sauerstoffbedeckung der Oberfläche.
- $\gamma$  : Defektparameter
- $\beta$  : Inhibierungskonstante der Wasserstoffadsorption durch  $\theta_O$
- $k_1; k_4$  : Geschwindigkeitskonstanten der Wasser- bzw. Sauerstoffadsorption.
- $k_2; k_5$  : Geschwindigkeitskonstanten der Wasser- bzw. Sauerstoffdesorption.
- $k_3$  := Bildung von Wasser, Reaktion zu  $OH$  als geschwindigkeitsbest. Schritt.
- $D_O; D_H$  : Diffusionskonstanten

Die Konstanten  $k_1$  bis  $k_5$  sowie  $D_O$  und  $D_H$  sind temperaturabhängig. Will man das prinzipielle Verhalten des Systems mit den Gleichungen 4.4 und 4.5 simulieren, so sind analog zu den durchgeführten Experimenten die Partialdrücke  $p_{O_2}$  und  $p_{H_2}$  sowie die Proben temperatur  $T$  die veränderlichen Parameter. Bei konstantem  $p_{O_2}$  wird nach einiger Zeit die gesamte Katalysatoroberfläche mit Sauerstoff bedeckt sein (Abb. 4.5 a).

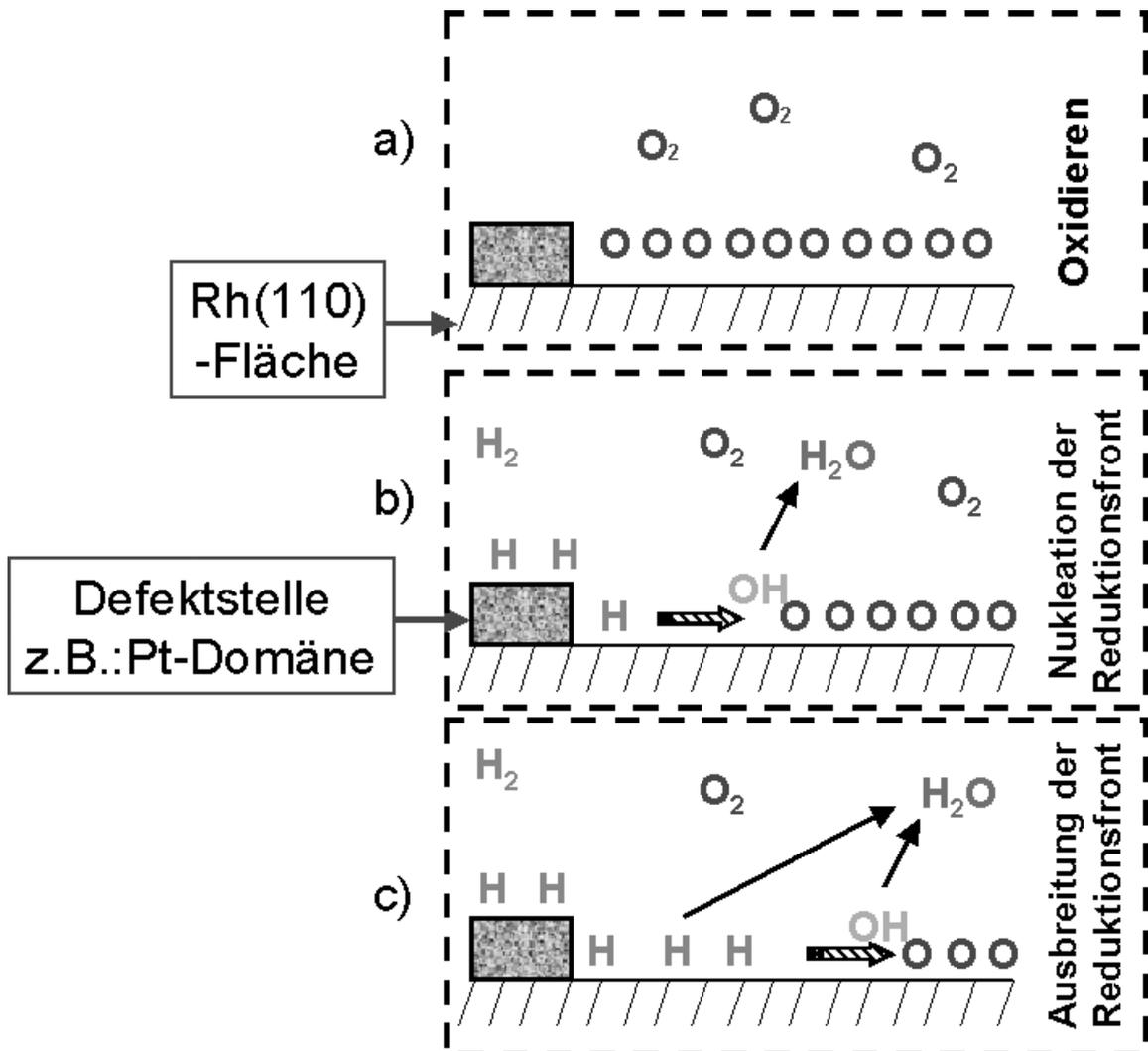


Abbildung 4.5: Skizze der Nukleation und Ausbreitung einer Reaktionsfront im System  $Rh(110)/O_2 + H_2$ .

Ausgehend von dieser Situation, wird nun Wasserstoff dosiert. In diesem Zustand blockiert der adsorbierte Sauerstoff die Adsorption von Wasserstoff. Ab einem bestimmten Wasserstoffdruck kann an einer Defektstelle (Adsorptionseigenschaften der Oberfläche sind stark geändert) die dissoziative Adsorption von Wasserstoff einsetzen (Abb. 4.5 b). Der adsorbierte Wasserstoff kann nun in den sauerstoffbedeckten Bereich diffundieren, über das Zwischenprodukt OH setzt die Wasserproduktion ein. Auf diese Weise entsteht eine Reduktionsfront, die über die Oberfläche propagieren kann (Abb. 4.5 c), bis die komplette Oberfläche quasi "sauerstofffrei" ist. Auf der "sauerstofffreien" Fläche findet die Wasserproduktion statt, es handelt sich somit um den reaktiven Bereich. Schematisch ist dieses Verhalten in Abb. 4.5 dargestellt. Durch Reduktion des Wasserstoffdruckes kann man eine solche Front anhalten oder ihre Richtung umkehren. Bistabilität besteht hier in den beiden Zuständen sauerstoffbedeckte und nichtsauerstoffbedeckte bzw. nichtreaktive und reaktive Oberfläche.

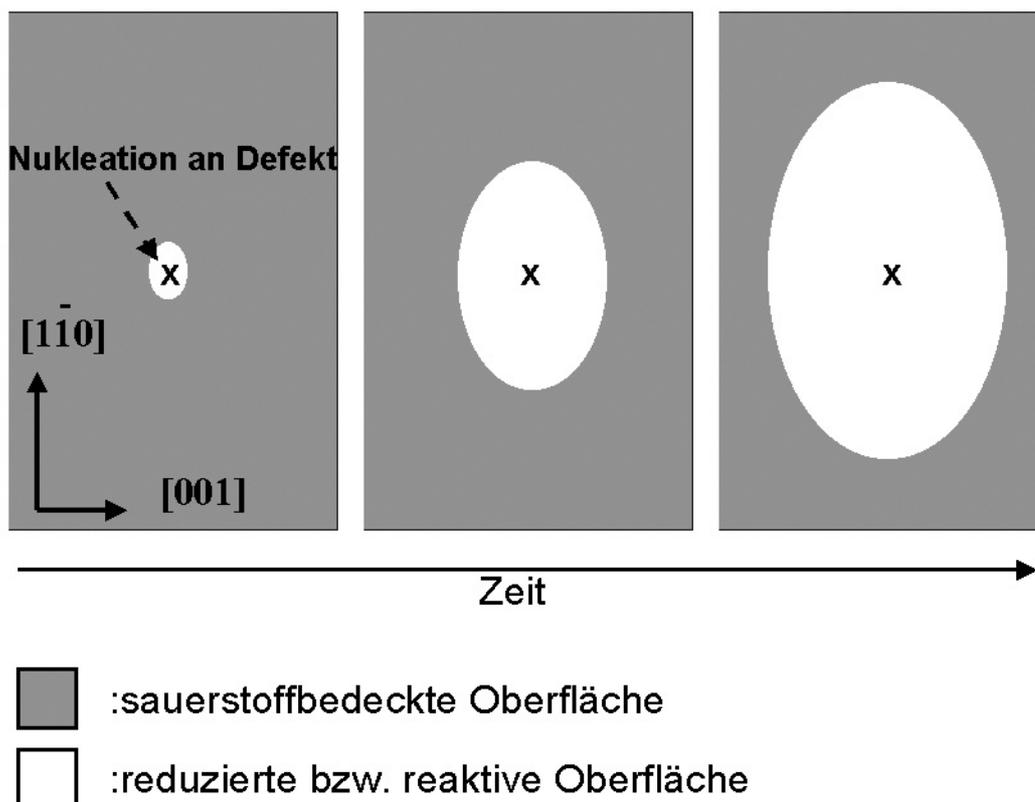


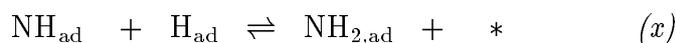
Abbildung 4.6: Typische anisotrope Frontausbreitung im System Rh(110) O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>.

Zur realistischen Simulation des Reaktions-Diffusions-Systems  $\text{Rh}(110)/\text{O}_2 + \text{H}_2$  ist die durch die Grabenstruktur der  $\text{Rh}(110)$ -Fläche bedingte Anisotropie der Oberflächendiffusion der beteiligten Spezies zu berücksichtigen. Explizit wurde dies in [50] umgesetzt. Im Einklang mit vorhergegangenen experimentellen Ergebnissen [51, 52], findet man über einen weiten Parameterbereich eine schnellere Ausbreitung der Reaktionsfront in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung (siehe Abb. 4.6), dies führt zu elliptisch ausgeprägten Reduktionsfronten (vergleiche Abb. 5.1). Auch eine schnellere Ausbreitung in  $[001]$ -Richtung konnte unter speziellen Reaktionsbedingungen beobachtet werden. Mit dem in [50] entwickelten realistischen Modell kann man das dynamische Verhalten der Sauerstoff- bzw. Wasserstoffbedeckungen in Übereinstimmung mit dem Experiment simulieren.

Ein Verständnis des Systems  $\text{O}_2 + \text{H}_2$  auf  $\text{Rh}(110)$  ist im Rahmen dieser Arbeit auch wichtig, da es sich um ein Teilsystem des untersuchten komplexeren Systems  $\text{NO} + \text{H}_2$  auf  $\text{Rh}(110)$  handelt.

#### 4.2.2 $\text{NO} + \text{H}_2$

Erweitert man die Reaktionsgleichungen (i)-(vi) aus Kapitel 4.2.1 um:



so erhält man das vollständige Gleichungssystem für  $\text{NO} + \text{H}_2$  auf  $\text{Rh}(110)$ . Die entsprechenden Ratengleichungen sind von A. Schaak und M. Hinz in [53] formuliert worden. Bei den untersuchten Reaktionsbedingungen (Temp.: von  $\sim 500$  K bis  $\sim 650$  K, Druckbereich:  $10^{-8}$  mbar bis  $10^{-5}$  mbar) ist die Ammoniakproduktion und somit die Reaktionsgleichungen (ix) bis (xi), zu vernachlässigen.

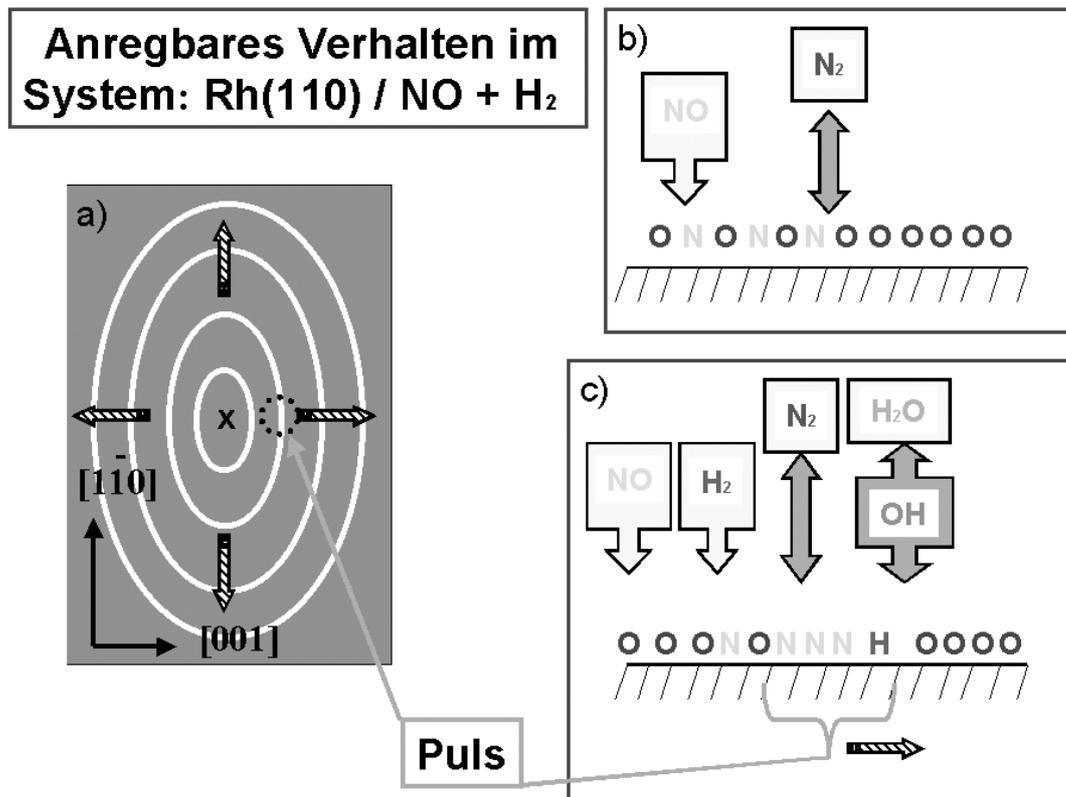


Abbildung 4.7: Typische anisotrope Pulsausbreitung im System Rh(110)/NO + H<sub>2</sub>.

Im Wesentlichen sind die desorbierenden Reaktionsprodukte  $H_2O$  und  $N_2$ . Neben mono- und bistabilem Verhalten hat man in der NO + H<sub>2</sub> Reaktion auf Rh(110) über einen bestimmten Parameterbereich anregbares Verhalten. Grundlegend zum Verständnis des anregbaren Verhaltens sind die Vorgänge bei der dissoziativen Adsorption von NO auf Rh(110). Dosierte man NO, so erhält man zunächst (gemäß Gl. *vii*) eine mit  $N_{ad}$  und  $O_{ad}$  bedeckte Fläche. Mit zunehmender NO-Dosis beginnt der stabiler gebundene Sauerstoff den Stickstoff von der Oberfläche zu "verdrängen" (abstoßende Wechselwirkung zwischen Stickstoff und Sauerstoff), dieser desorbiert als molekularer Stickstoff in die Gasphase (Gl. *viii* und siehe Abb. 4.7 b). Dieser Vorgang dauert an, bis die gesamte Oberfläche nur noch mit Sauerstoff bedeckt ist. Wenn man nun Wasserstoff dosiert, ist die Ausgangslage die gleiche wie in Kapitel 4.2.1 ( $O_2 + H_2$ ), dementsprechend ist das bistabile Verhalten (Tendenz: hohe Wasserstoffdrücke und/oder hohe Temperatur) in der NO + H<sub>2</sub>-Reaktion im wesentlichen identisch mit dem im  $O_2 + H_2$ -System,

so dass auf eine weitergehende Schilderung verzichtet werden kann. Beim anregbaren Verhalten kommt es zunächst analog zur  $O_2 + H_2$ -Reaktion zur Ausbildung einer Reaktionsfront, ausgehend von einer Nukleation an einer Defektstelle. Hinter der Reaktionsfront können NO und  $H_2$  adsorbieren, wobei der adsorbierte Sauerstoff wieder durch Wasserstoff abregiert wird. Es bleibt eine stickstoffbedeckter Bereich. In diesem Bereich wird die Adsorption von Wasserstoff inhibiert, wohingegen NO weiter dissoziativ adsorbiert (siehe Abb. 4.7 c). Adsorbierter Sauerstoff wird aufgrund der starken Abstoßung den Stickstoff verdrängen bis der Ausgangszustand, also eine sauerstoffbedeckte Fläche, wieder erreicht ist und der Anregungszyklus von neuem beginnen kann. Der vollständige Anregungszyklus ist in Abb. 4.8 dargestellt.

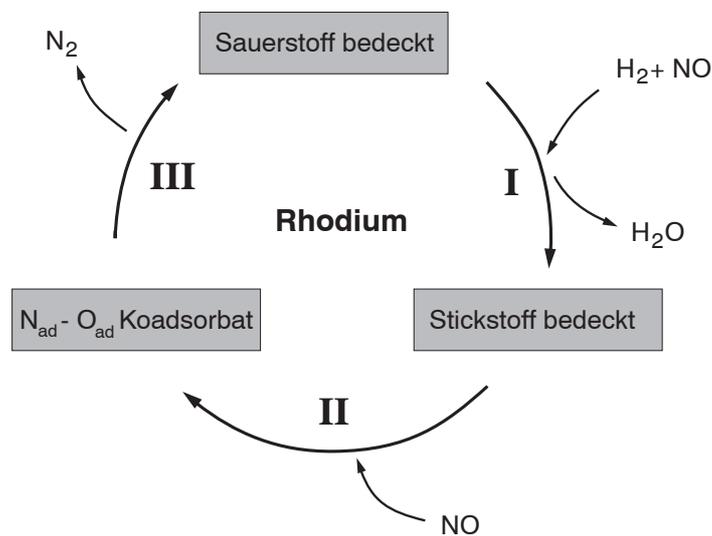


Abbildung 4.8: Skizze des Anregungszyklus im System Rh(110)/NO + H<sub>2</sub>, aus [53].

Auf diese Weise entstehen immer neue über die Fläche propagierende Reduktionspulse (siehe Abb. 4.7 a)). Das experimentelle Studium solcher Prozesse wurde erst durch die Entwicklung geeigneter mikroskopischer Verfahren (z.B. PEEM siehe Kapitel 5.1) möglich. Bei der bisherigen Betrachtung der Reaktionssysteme auf Rh(110) wurde davon ausgegangen, dass das Substrat während der Reaktionen unverändert bleibt. Tatsächlich verändert sich die Oberfläche und kann, speziell durch die auftretenden strukturellen Veränderungen (Oberflächenrekonstruktionen) im Zusammenspiel mit den Adsorbaten, einen Einfluss auf die Musterbildungsphänomene ausüben.



## 5 Experimentelle Methoden

Für die experimentelle Analyse von Oberflächen steht heute ein ganzes Arsenal von Methoden zur Verfügung. Die Untersuchungsmethoden basieren darauf, dass die Oberfläche mit verschiedensten Teilchen, Wellen oder Feldern in Wechselwirkung gebracht wird. Wichtig bei der Untersuchung von Reaktionen an Einkristalloberflächen (wie in Kap. 4.2.1 und 4.2.2 beschrieben) ist, dass die Methode selber keinen störenden Einfluss auf die zu untersuchenden Prozesse hat.

### 5.1 PEEM: Photo-Electron-Emission-Microscopy

Mit dem PEEM können räumlich und zeitlich aufgelöst Unterschiede in der lokalen Austrittsarbeit *in situ* abgebildet werden. Bereiche hoher Austrittsarbeit werden dabei dunkel, Bereiche niedriger Austrittsarbeit hell dargestellt. Adsorbate können die lokale Austrittsarbeit von Oberflächen stark verändern. Adsorbierter Sauerstoff z.B. erhöht die Austrittsarbeit von Rhodium(110) um ca. 0.8 eV (eigene Messungen und [24]). Damit kann man bei einfachen Systemen wie  $O_2 + H_2$  auf Rh(110) indirekt von den Grauwerten der PEEM-Abbildung auf die Bedeckung der Spezies schließen (Abb. 5.1).

Die Funktionsweise des PEEM basiert auf dem lichtelektrischen Effekt. Dieser besteht darin, dass Licht einer ausreichenden Energie in der Lage ist, Elektronen aus einer Metalloberfläche auszulösen. Die Energie  $h\nu$  des auf die Metalloberfläche auftreffenden Lichts muss größer sein als die Austrittsarbeit  $\Phi_e$  eines Metallelektrons. Betrachtet man nun eine adsorbatinduzierte Austrittsarbeitsänderung  $\Delta\Phi$ , so ergibt sich mit der Näherung eines nahezu freien Elektronengases [54] nach Fowler ein emittierter Photostrom  $I$  von [55]:

$$I \propto (h\nu - (\Phi_e + \Delta\Phi))^2. \quad (5.1)$$

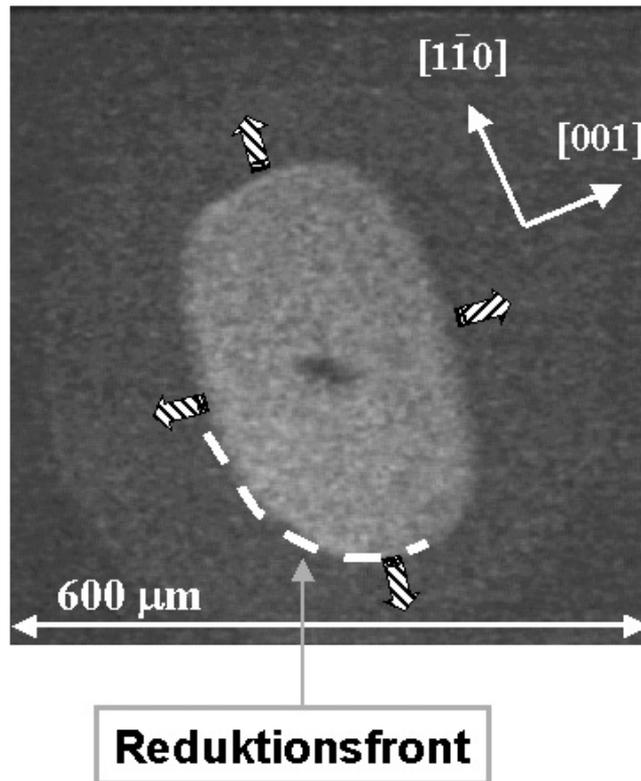


Abbildung 5.1: PEEM-Bild der  $O_2 + H_2$ -Reaktion auf Rh(110). Der dunkle Bereich des PEEM-Bildes entspricht dem sauerstoffbedeckten Teil der Oberfläche, der helle Bereich ist mit der reduzierten bzw. dem reaktiven Teil der Oberfläche assoziiert. Vergleiche auch mit Abb. 4.6.

Der Kontrastmechanismus des Mikroskops basiert auf den starken lokalen Variationen des emittierten Photostroms, abhängig von einer lokalen Änderung der Austrittsarbeit. Zur Abbildung der Oberfläche der geerdeten Probe mit diesem Kontrastmechanismus werden die emittierten Photoelektronen durch eine an das Mikroskopgehäuse angelegte Spannung (14 keV) beschleunigt und dann mit einer Elektronenoptik auf eine bildgebende Einheit (Channelplate, Phosphorschirm) vergrößert projiziert (siehe Abb. 5.2). Nähere Ausführungen zu der Optik und der Bildeinheit findet man in [56].

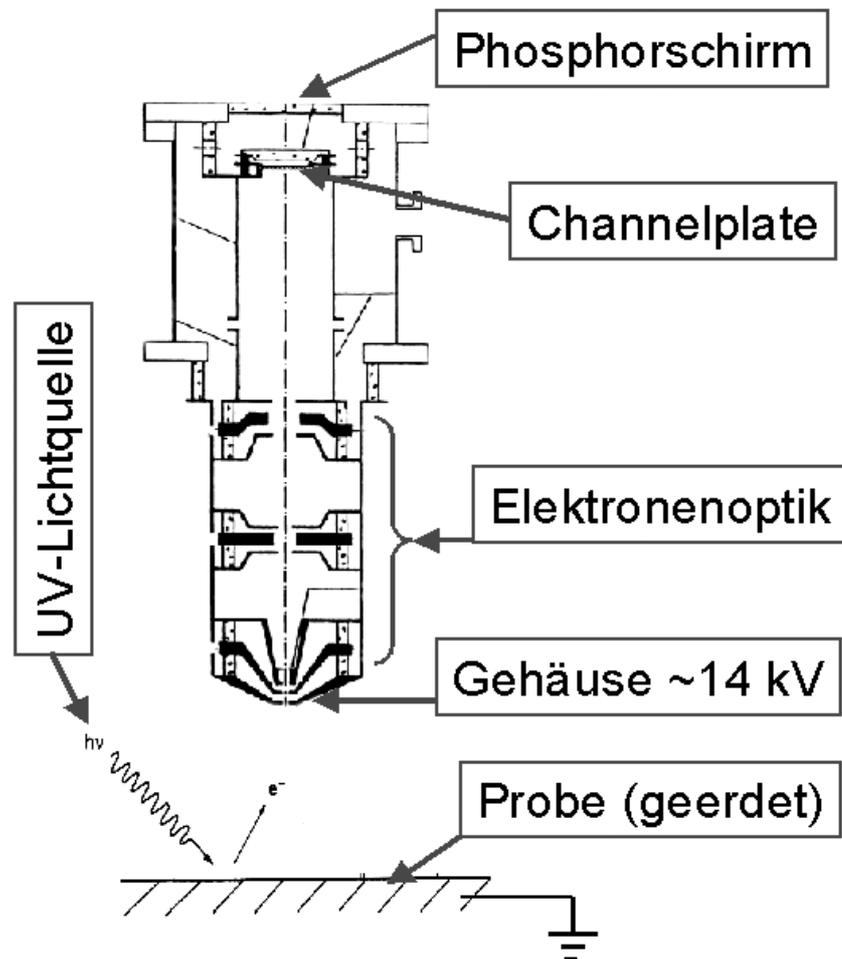


Abbildung 5.2: Prinzipieller Aufbau des PEEM.

An die Grenzen der Methode stößt man schnell bei komplexeren Systemen in denen keine eindeutige Zuordnung der Spezies aufgrund der adsorbatinduzierten Austrittsarbeitsänderungen möglich ist (siehe Kapitel 5.2). Das PEEM liefert keine direkte chemische Information. Für den direkten Zugang zur chemischen Zusammensetzung der Oberfläche kamen im Rahmen dieser Arbeit andere experimentelle Verfahren zum Einsatz.

## 5.2 Chemisch auflösende Methoden

Jedes Atom im Grundzustand hat eine bestimmte Anzahl von Rumpfelektronen, die unterschiedlich stark an das Atom gebunden sind. Das Energieschema dieser Elektronen ist eine charakteristische Größe für jedes Element. Als Identifikationsmerkmal einer bestimmten chemischen Spezies ist dieses Schema anschaulich mit dem Fingerabdruck eines Menschen vergleichbar.

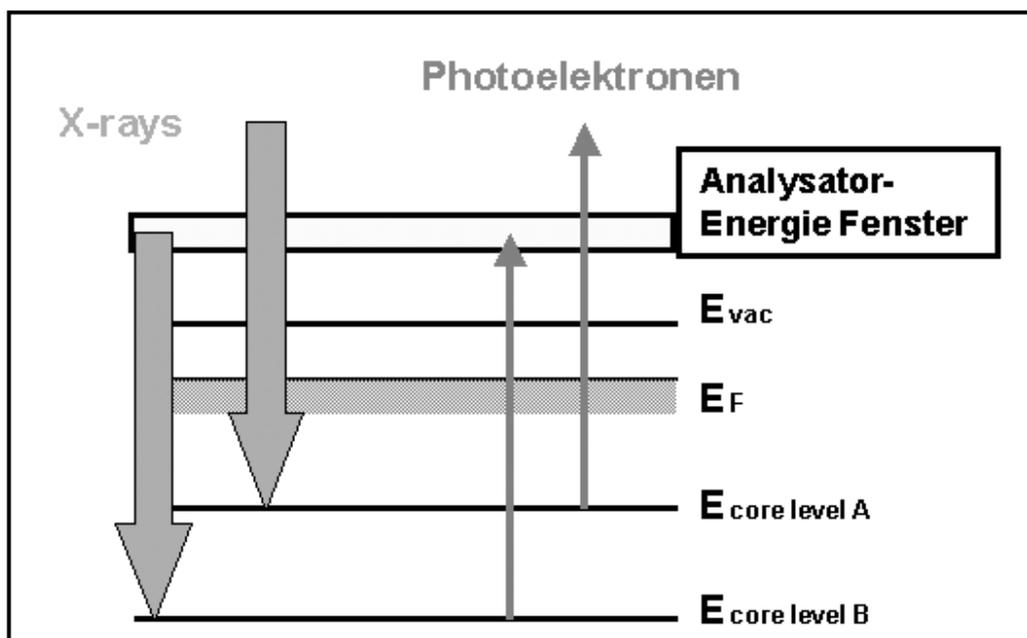


Abbildung 5.3: Prinzip der energetischen Analyse sowie der Identifikation eines Photoelektrons bei XPS (x-ray-photoelectron-spectroscopy).

Löst man Rumpfelektronen mit der Bindungsenergie  $E_{Bdg.}$  durch Beschuss mit Photonen der wohldefinierten Energie  $h\nu = E_{\text{Photon}}$  ( $E_{\text{Photon}} > E_{Bdg.}$ ) aus der Elektronenhülle ins Vakuum aus (äußerer Photoeffekt), so wird sich das ausgelöste Elektron mit der kinetischen Energie  $E_{kin}$  weiterbewegen. Durch Analyse der kinetischen Energie des Elektrons (in Abb. 5.3 dargestellt als Analysator-Energie-Fenster) kann man nun die Bindungsenergie bestimmen:

$$E_{Bdg.} = E_{\text{Photon}} - E_{kin}. \quad (5.2)$$

Diese Idee ist die Grundlage der Elektronenspektroskopie für die chemische Analyse (ESCA) bzw. der Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (XPS).

### 5.2.1 XPS: X-Ray-Photoelectron-Spectroscopy

Mit der XPS-Methode erhält man Photoelektronen-Spektren (Anzahl der detektierten Elektronen aufgetragen gegen ihre kinetische bzw. Bindungsenergie s.o.). Durch Vergleich mit katalogisierten Spektren kann man die chemischen Spezies bestimmen.

#### Die XPS-Spektren

Intuitiv würde man aufgrund der diskreten Energieniveaus der gebundenen Elektronen ein Linienspektrum erwarten. Dies trifft für freie Atome (gasförmig) auch weitestgehend zu. Für die Atome in einem Festkörper erhält man kontinuierliche Spektren mit mehr oder weniger ausgeprägten Peaks. Dies liegt im Wesentlichen daran, dass im Festkörper die unterschiedlichsten Prozesse, wie Energieverluste und Streuung der Photoelektronen zum Tragen kommen. In Abb. 5.4 ist ein komplettes Photoelektronen-Spektrum für eine mit Kalium und Sauerstoff bedeckte Rh(110)-Fläche dargestellt.

Neben den charakteristischen XPS-Peaks für die entsprechenden Spezies (O 1s, K 2p, Rh 3d und C 1s) kann man eine Reihe weiterer mehr oder weniger ausgeprägter Peaks erkennen. Im Wesentlichen handelt es sich um Oberflächenplasmonen und Augerelektronen-Peaks. Der von niedrigen zu hohen Energien stark abfallende Hintergrund hat seine Ursache in Sekundärelektronen und Photoelektronen, die auf Grund der unterschiedlichsten Prozesse Energieverluste auf dem Weg durch den Festkörper erfahren haben. Die Bestimmung der Bindungsenergien erfolgt im Rahmen dieser Arbeit, wie bei Festkörpern allgemein üblich [57], über die Lage der Fermikante.

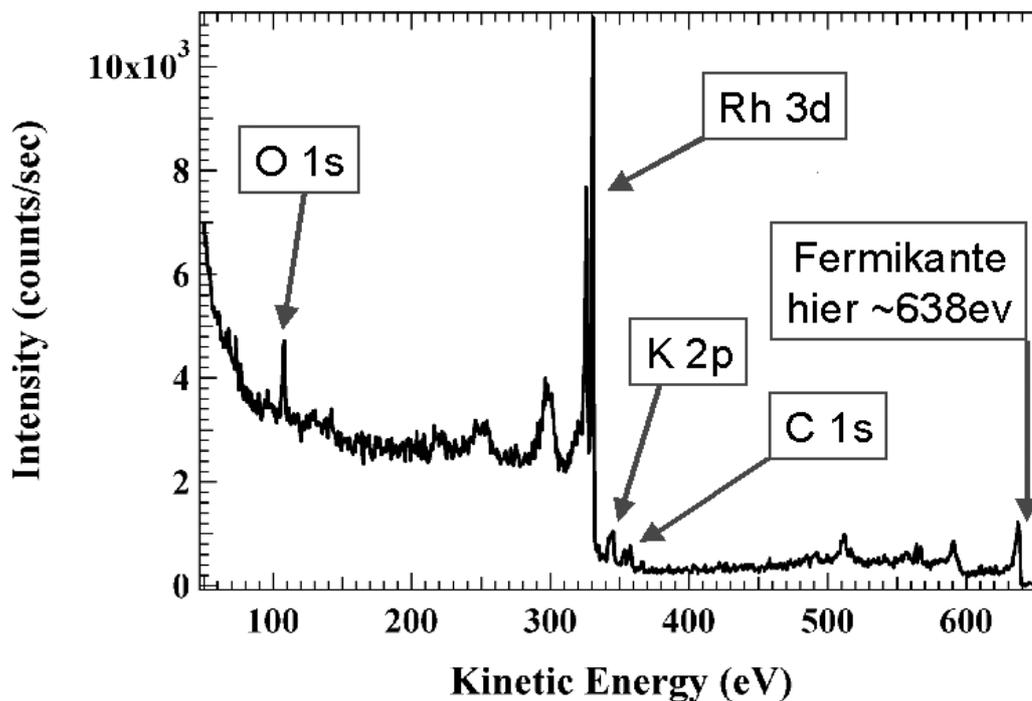


Abbildung 5.4: Photoelektronenspektrum einer mit Kalium vorbelegten, oxidierten Rh(110)-Oberfläche. Die Anzahl der detektierten Elektronen pro Sekunde ist gegen die kinetische Energie derselben abgetragen. Man sieht in diesem Spektrum, dass die Probe noch nicht optimal präpariert ist, da sie Kohlenstoffverunreinigungen (C 1s) aufweist. Das Spektrum wurde an der ESCA-Microscopy-Beamline aufgenommen.

### Lage und Form der XPS-Peaks

Aus der Lage und Form von XPS-Peaks können weitere Informationen extrahiert werden. Mathematisch wird die Form der XPS-Peaks durch eine asymmetrische Überlagerung einer Gauss- und einer Lorenzfunktion vorgegeben. Der physikalische Hintergrund wird ausführlich in [58] diskutiert, im Wesentlichen ist der Gauss-Anteil durch apparative Größen, der Lorenz-Anteil durch die Lebensdauer des Elektronen-Loch-Paares und die Asymmetrie durch Energieverluste bestimmt. Der Fit eines solchermaßen vorgegebenen experimentell bestimmten Peaks erfolgt mit der Donjach Šunjić-Funktion [59, 60] nach Hintergrundabzug [61, 62].

Die Lage eines XPS-Peaks ist primär durch die Bindungsenergie (gemäß Gleichung 5.2) des detektierten Photoelektrons im Atom vorgegeben. Aufgrund der verschiedensten Prozesse kann es zu einer Verschiebung der kinetischen Energie des ausgelösten Elektrons kommen [57, 63, 64]. Zur Klassifizierung dieser Phänomene wird eine Unterteilung in Anfangszustands- (*initial state*) und Endzustands-Effekte (*final state*) vorgenommen:

- *initial state*-Effekte: Peakverschiebungen, deren Ursache in Verschiebungen des Energieschemas der Elektronen vor Auslösung derselben aus dem Atomverband liegen.
  - Als wesentlicher Effekt ist hier die **chemische Verschiebung** (*chemical shift*) zu nennen. Tendenziell werden in chemischen Verbindungen Elektronen partiell an den Bindungspartner abgegeben oder entsprechend von diesem aufgenommen. Nimmt ein Bindungsatom z.B. partiell ein Elektron auf (elektronegativerer Bindungspartner) so kommt es zu einer zusätzlichen Abschirmung des elektrostatischen Kernpotentials, also zu einer Minderung der effektiven Kernladung. Daraus folgt, dass die kinetische Energie der photoelektrisch ausgelösten Elektronen zunimmt, d.h. eine Verminderung der daraus berechneten Bindungsenergie. Zu einer Verschiebung zu höheren Bindungsenergien durch den *chemical shift* kommt es analog bei Elementen, die Elektronen partiell abgeben.
  - Aus Ionenkristallen ausgelöste Photoelektronen haben eine höhere kinetische Energie (Verschiebung zu niedrigerer Bindungsenergie) aufgrund der Madelungenergie des Kristalls.
- *final state*-Effekte: Phänomene, die durch Zustände nach der Auslösung des Photoelektrons determiniert sind. Hier gibt es eine grosse Anzahl von Effekten .
  - Verschiebung zu niedriger Bindungsenergie (5-10 eV) durch Abschirmung von "Elektronenloch", z.B. durch Metallelektronen.
  - Wechselwirkung der austretenden Elektronen in Metallen mit Kollektiv der Metallelektronen nahe der Bandlücke. Dieser Effekt verursacht eine Asymmetrie des Paares und eine Verschiebung in Richtung niedrigerer kinetischer Energie.

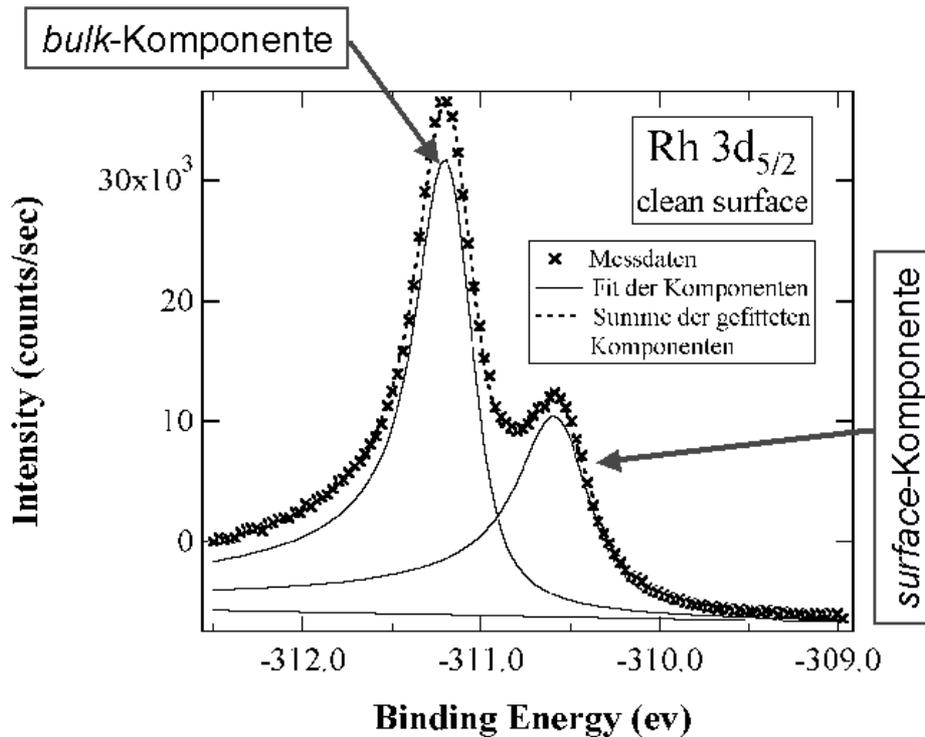


Abbildung 5.5: Photoelektronenspektrum des Rh<sub>5/2</sub>-Peaks, aufgetragen ist die Zählrate gegen Bindungsenergie. Man erkennt deutlich eine ausgeprägte "Schulter" auf der niederenergetischen Seite des Hauptpeaks. Bei diesem Nebenpeak handelt es sich um die so genannte Oberflächen- oder *surface*-Komponente. Die Photoelektronen, die zu dieser Komponente beitragen, werden aus Oberflächenatomen herausgelöst. Die Energieverschiebung (*initial state*) dieser Photoelektronen gegenüber denen, die aus Volumenatomen (dementsprechend Volumen- oder *bulk*-Komponente) herausgelöst werden, hat ihre Ursache in der geringeren Anzahl von Nachbaratomen der Oberflächenlage (siehe auch Kap. 9.3). Das Spektrum wurde an der Super-ESCA-Beamline in Triest, Italien aufgenommen.

Als Folge der angesprochenen Prozesse kommt es oftmals zur Ausbildung mehrerer Peaks (Komponenten) für ein Element. Je nach Abstand und Halbwertsbreite der Peaks sowie energetischer Auflösung des Instruments, kann man diesen Effekt als Verbreiterung und/oder Verschiebung, als Ausbildung einer Schulter oder als diskrete XPS-Peaks erkennen. In den beiden erstgenannten Fällen wird zur weitergehenden Analyse eine Anpassung (Fit) der verschiedenen Komponenten nötig.

Abschließend kann man sagen, dass die Lage der XPS-Peaks von verschiedenen Faktoren auf unterschiedliche Art beeinflusst wird. Dementsprechend schwierig sind Aussagen bezüglich der Lage eines einzelnen Peaks zu machen. Einfacher wird die Diskussion solcher Effekte durch den Vergleich verschiedener Spektren unter definiert unterschiedlichen Bedingungen. Eine Möglichkeit ist hier z.B. die zeitlich aufgelöste Aufnahme von Spektren während einer Oxidation der Probe oder der Abtitration der oxidierten Probe.

### 5.2.2 SPEM: Scanning PhotoElectron Microscopy

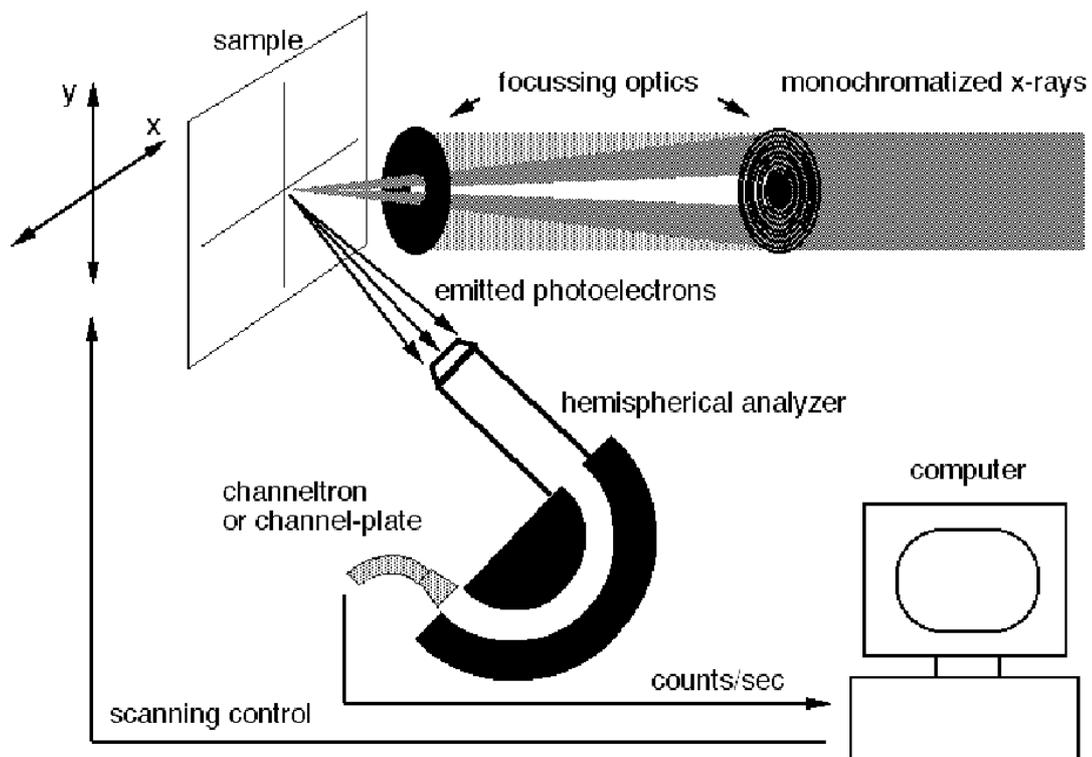


Abbildung 5.6: Prinzip der Datenaufnahme beim Raster-Photoelektronen-Mikroskop (SPEM).

Mit der Raster-Photo-Elektronen-Spektroskopie erhält man Bilder der räumlichen Verteilung eines Elementes auf einer Oberfläche. Hierfür wird der Analytator auf eine elementspezifische Energieposition eingestellt (Abb. 5.3), während man die Probe rastert (Abb. 5.6).

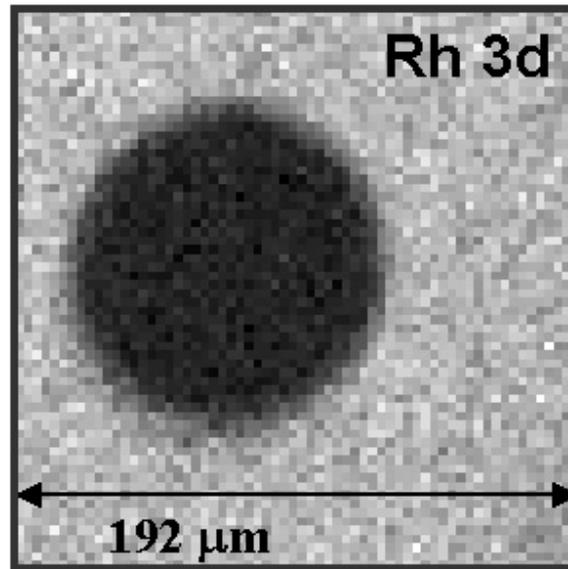


Abbildung 5.7: SPEM-Bild der Rh(110)-Oberfläche mit runder Platin-Domäne ( $\varnothing \approx 100\mu\text{m}$ ). Man erhält für jeden gerasterten Punkt eine Zählrate von Photoelektronen, die proportional zur Stoffmenge des spezifischen Elements ist. Die Auflösungsgrenze des Geräts ist einerseits durch die Größe des Röntgenlichtspots auf der Probe andererseits durch die Rasterung vorgegeben. Der Analysator war bei der Aufnahme dieses Bildes auf die Energie des Rh 3d-Peaks eingestellt. Die hellen Bereiche des Bildes repräsentieren somit die Rh-Oberfläche, der kreisrunde Bereich ist mit Platin bedampft und liefert somit kein mit Rhodium assoziiertes Signal und erscheint deshalb dunkel.

### 5.2.3 AES: Auger Electron Spectroscopy

Wird ein Rumpfelektron durch Photonen- oder auch Elektronenbeschuss aus einer inneren Schale ausgelöst, so können energetisch höher liegende Elektronen in diese Schale "fallen". Durch die bei diesem Prozess freiwerdende Energie können wieder Elektronen aus dem Atomverband gelöst werden. Die so entstandenen Elektronen werden als Auger-Elektronen bezeichnet. Die kinetischen Energien der Auger-Elektronen hängen dabei nicht wie bei der XP-Spektroskopie von der Energie des anregenden Strahls ab, sondern nur von den atominternen Übergängen. Somit sind Auger-Peaks in einem XPS-Spektrum durch Variation der Energie des Röntgenlichts leicht zu identifizieren.

### 5.2.4 TDS: Thermal Desorption Spectroscopy

Zur Charakterisierung der Bindungszustände adsorbierter Atome und Moleküle eignet sich die thermische Desorptionsspektroskopie. Hierbei wird die adsorbatbedeckte Probe vor einem Massenspektrometer linear aufgeheizt. Die Zahl der desorbierten Teilchen wird auf diese Art massenselektiv detektiert. Man erhält so ein Spektrum, in dem die Desorptionsrate gegen die Proben temperatur aufgetragen ist. Die Desorptionsparameter wie Aktivierungsenergie, Frequenzfaktor und Desorptionsordnung werden durch Adsorbat-Substrat- sowie Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen bestimmt [55].

### 5.3 Methoden zur Bestimmung der Oberflächenstruktur

Bei Einkristallobersflächen wird unter einer Oberflächenstruktur die durch die Gitterstruktur des Festkörpers bestimmte periodische Anordnung von Oberflächenatomen verstanden. Wie bereits in Kapitel 6 ausgeführt, kann sich die Oberflächenstruktur adsorbatinduziert ändern (Oberflächenrekonstruktion).

Die im Rahmen dieser Arbeit angewendeten Methoden zur Aufklärung der Oberflächenstruktur der Probe basieren auf der Streuung niederenergetischer Elektronen.

#### 5.3.1 LEED: Low-Energy-Electron-Diffraction

Beim LEED erhält man ein Beugungsbild, das der Transformation eines Ausschnitts der Probenoberfläche in den reziproken Raum entspricht.

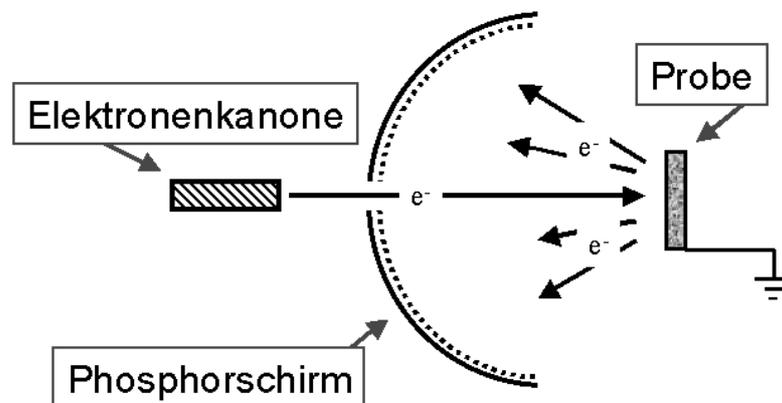


Abbildung 5.8: Prinzipieller LEED-Aufbau.

In Abb. 5.8 ist der prinzipielle Aufbau einer LEED-Anparatur dargestellt. Der von der Probe zurückgestreute niederenergetische Elektronenstrahl wird auf den Phosphorschirm projiziert. Da die Wellenlänge der Elektronen der Größenordnung der Gitterkonstanten der Probe entspricht, kommen bei diesem Prozess die Welleneigenschaften der Elektronen zum Tragen. Gemäß den Bragg'schen Reflexionsbedingungen ergibt sich für die positiven Interferenzen auf dem Leuchtschirm

ein Punktgitter, dessen Abstandsrelationen reziprok zu denen der Probenoberfläche sind.

Beim LEED handelt es sich um eine Standardmethode der Oberflächenanalytik, die bei allen Versuchen im Rahmen dieser Arbeit zur Verfügung stand. Der Lichtfleck des Elektronenstrahls auf der Probe hat bei solchen Apparaturen typischerweise einen Durchmesser von mehreren hundert  $\mu\text{m}$ . Für die räumlich auflösende Untersuchung von Oberflächenreaktionen ist das LEED damit ungeeignet.

### 5.3.2 LEEM: Low-Energy-Electron-Microscopy

Das von Bauer und Telieps konstruierte LEEM kann man salopp, aber treffend, als eierlegende Wollmilchsau der Oberflächenanalytik bezeichnen. Mit dem Mikroskop ist eine faszinierende Anzahl unterschiedlicher Betriebsmodi möglich, die unterschiedliche Informationen (Austrittsarbeit, Struktur...) über die Oberfläche liefern [65, 66].

In Abb. 5.9 ist der prinzipielle Aufbau des Instruments dargestellt. Der entscheidende Kunstgriff bei diesem Instrument ist die Trennung der Beleuchtungs- und der Abbildungsoptik bei senkrechtem Einfall des Elektronenstrahls auf die Probe [65]. Dies wird durch das Sektorfeld (Magnetfeld) erreicht. Durch diese Geometrie des Instruments ist es möglich, mit einem hochenergetischen Elektronenstrahl (18 kV) im Bereich der elektromagnetischen Optiken zu arbeiten (Minimierung des Linsenfehlers).

Da man für eine Oberflächenempfindlichkeit des Instruments niederenergetische Elektronen benötigt, wird der Strahl mittels einer Kathodenlinse vor der Probe wieder bis auf ca. 10 – 100 eV abgebremst. Wie beim LEED trifft der weitestgehend kohärente Elektronenstrahl auch beim LEEM senkrecht auf die Probe. Im Unterschied zum LEED kann der Elektronenstrahl nach der Wechselwirkung mit der Probe durch eine Elektronenoptik manipuliert werden. Je nach Einstellung der Optik kann man das Elektronenbeugungsbild oder ein "Realbild" der Oberfläche auf die bildgebende Einheit projizieren. Zusätzlich können an verschiedenen Positionen (Beugungsbild, Realbild) Blenden im Strahlengang positioniert werden. Auf diese Weise kann man z.B. durch Positionierung einer Blende einen bestimmten Bereich der Probe im Realraum auswählen und das Beugungsbild

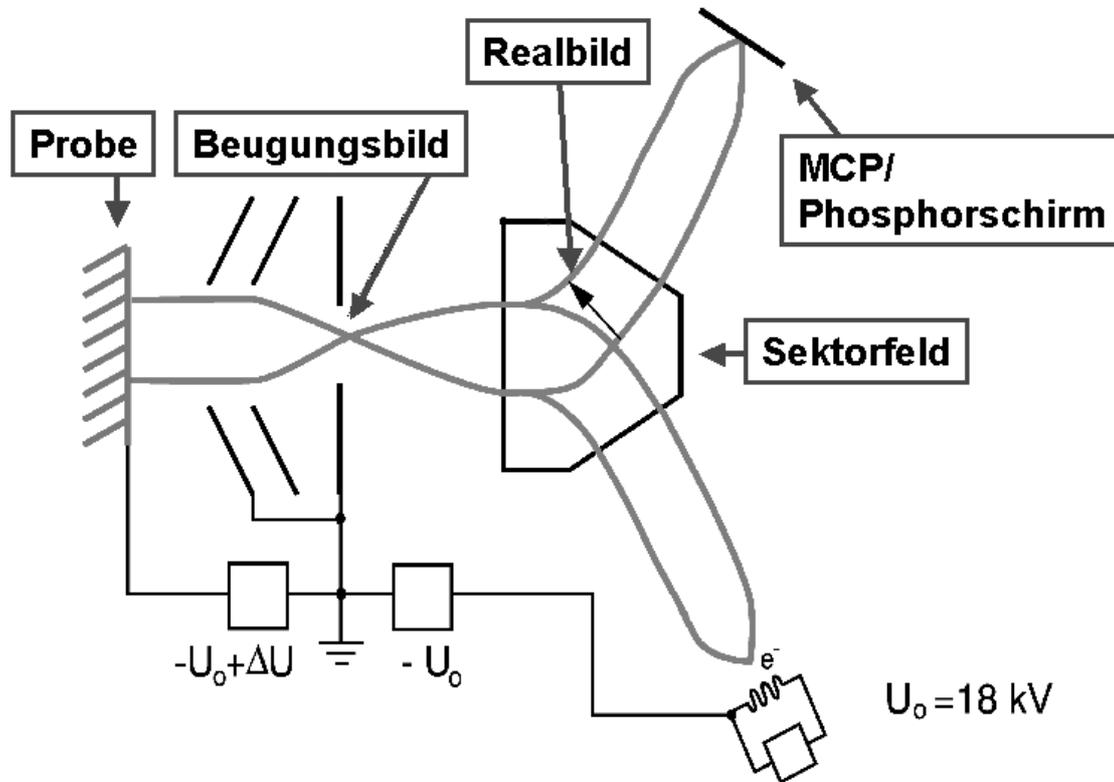


Abbildung 5.9: Prinzipieller Aufbau des LEEM-Mikroskopes.

dieses Bereichs erhalten ( $\mu$ -LEED). Die kleinste zur Verfügung stehende Apertur hat einen Durchmesser von  $1 \mu\text{m}$ , gemäß dieser Vorgabe kann man ein Beugungsbild von einem Bereich der Probe von minimal  $1 \mu\text{m}$  Durchmesser erhalten. Dieser Betriebsmodus wird als  $\mu$ LEED oder *selected area* LEED bezeichnet. Eine andere Möglichkeit besteht darin, einen bestimmten LEED-Reflex durch eine entsprechende Apertur auszuwählen. Bei der entsprechenden Projektion in den Realraum erhält man ein Bild der Oberfläche, in dem Bereiche, die mit diesem Beugungsreflex assoziiert sind, heller dargestellt werden (Dunkelfeldabbildung).

Abhängig von den Einstellungen und der Art der Beleuchtungsquelle kann man das LEEM-Instrument in folgenden Modi betreiben [66]:

- **Hellfeldabbildung mit Reflektivitätskontrast**

Diese Betriebsart wird auch mit **LEEM-Modus** bezeichnet. Zur Abbildung kommen nur Elektronen, die senkrecht von der Probe reflektiert wurden (0/0-Reflex), je nach Struktur oder chemischer Zusammensetzung hat die Oberfläche verschiedene Reflektivitäten.

- **Hellfeldabbildung mit Phasenkontrast**

Wählt man die Wellenlänge der senkrecht einfallenden Elektronen als  $\frac{1}{4}$  der Stufenhöhe, so können von benachbarten Stufenkanten reflektierte Elektronen destruktiv interferieren (Stufenkanten erscheinen dunkel).

- **Mirror Electron Microscopy (MEM)**

Bei diesem Betriebsmodus wird das Probenpotential so gewählt, dass die Elektronen die Probenoberfläche gerade nicht mehr erreichen. Die Reflexion der Elektronen erfolgt daher wie bei einem Spiegel. Diese Abbildungsart ist empfindlich für die Topographie (Spitzen und Kanten) aber auch für das lokale elektrische Feld der Oberfläche.

- **Das Beugungsbild (LEED) und räumlich begrenzt  $\mu$ LEED(s.o.)**

- **Die Dunkelfeldabbildung(s.o.)**

- **PEEM**

Als Beleuchtungsquelle kommt hier eine UV-Lampe zum Einsatz, ansonsten wie in Kapitel 5.1 beschrieben.

- **Metastable Impact Electron Emission Microscopy (MIEEM)**

Bei dieser Methode wird die Probe mit metastabilen Heliumatomen beschossen. Durch verschiedene Wechselwirkungs- und Abregungsprozesse werden Elektronen aus der Probe gelöst und können dann detektiert werden.



## 6 Experimentelles

### 6.1 Prinzipieller Aufbau der Versuche

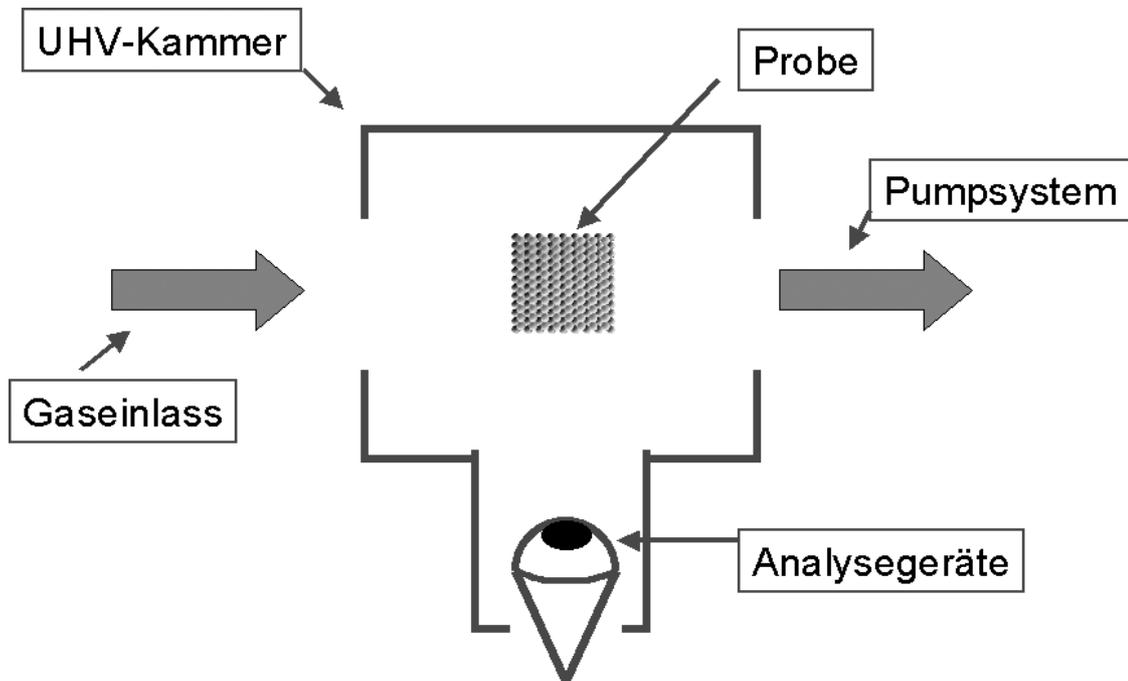


Abbildung 6.1: Aufbau der Experimente.

Alle Experimente wurden unter UHV- bzw. HV-Bedingungen durchgeführt. Dabei wurden die entsprechenden Vakuum-Kammern als Durchflussreaktoren betrieben. Typischerweise lag der Partialdruck der Reaktionsgase zwischen  $10^{-8}$  und  $10^{-6}$  mbar bei einem Basisdruck von  $10^{-10}$  mbar in der Experimentierkammer. Ein ausreichender Durchfluss wird mittels an den Kammern angeschlossenen Pumpsystemen mit adäquaten Pumpraten erreicht (siehe Abb. 6.1). Dieser Aufbau bietet verschiedene Vorteile:

- **Gradientenfreiheit des Durchflussreaktors:** die mittlere freie Weglänge der Gasteilchen ist größer als der Kammerdurchmesser (0,5 m).

- **Reinheit der Katalysatoroberfläche:** bei Verwendung von Gasen hoher Reinheit und den o.a. Druckbedingungen ist die Gefahr der Kontamination der Oberfläche minimiert.
- **Isotherme Reaktionsbedingungen:** bei den o.a. Druckbedingungen ist der Stoffumsatz so gering, dass die Reaktionen als isotherm angesehen werden können.
- Möglichkeit der **Nutzung modernster Oberflächenanalytik:** für viele im Rahmen dieser Arbeit angewendeten Analysemethoden sind mindestens HV-Bedingungen Voraussetzung.

Insgesamt wurden die Messungen zu dieser Arbeit an vier verschiedenen Kammern mit jeweils unterschiedlichen Möglichkeiten der Oberflächenanalyse durchgeführt. Im folgenden wird der experimentelle Aufbau der Kammern stichwortartig beschrieben.

#### **PEEM-Kammer, Uni Hannover (PK):**

-Standort: Hannover

-Ausstattung: PEEM, LEED, AES, QMS.

-Probenmontage: Halterung der Probe mittels an Molybdänsteher punktverschweißter Tantal-Drähte ( $\emptyset = 0.25$  mm).

-Heizung der Probe mittels Widerstands-Durchgangsheizung (DH) und Elektronenbeschuss (EB).

-Temperaturmessung der Probe: angepunktetes Thermoelement (TC, +/- 1 K)

-Beschreibung der Apparatur im Rahmen der Dissertation von E. Schütz [42].

#### **ESCA-Microscopy-Kammer, ELETTRA (EM):**

-Standort: Triest/Italien

-Ausstattung: SPEM, XPS, PEEM, LEED, AES, QMS.

-Probenmontage: Fixierung mit Tantaldraht und -folie am Probenhalter.

-Heizung der Probe durch Wärmestrahlung durch Glühwendel (ER) und EB.

- Temperaturmessung der Probe: Pyrometer (  $\pm 15$  K)
- Beschreibung der Apparatur in [67, 68].

**SuperESCA-Kammer, ELETTRA (SE):**

- Standort: Triest/Italien
- Ausstattung: XPS, LEED, QMS.
- Probenmontage: Halterung an Wolfram-Draht ( $\emptyset 1\text{mm}$ ) durch Punktschweißen.
- Heizung der Probe mittels DH.
- Temperaturmessung der Probe: TC (  $\pm 1$  K)
- Beschreibung der Apparatur in [69].

**LEEM-Kammer, TU Claustal (LM):**

- Standort: Technische Universität Claustal
- Ausstattung: LEEM, QMS.
- Probenmontage: Fixierung an Probenhalter mittels Klemmwirkung.
- Heizen der Probe mittels ER und EB.
- Temperaturmessung der Probe: angeklemmtes TC (  $\pm 10$  K)
- Beschreibung der Apparatur in [66, 65].

Bei den PEEM-Messungen kam als Lichtquelle eine Deuterium-Entladungslampe der Firma Heraeus Noblelight zum Einsatz. Das Intensitätsmaximum dieser Lampe liegt zwischen 5.2-6 eV. Zur Anwendung kamen zwei verschiedene von Dr. W. Engel konstruierte PEEM-Mikroskope [56, 70] (PK, EM). Diese haben eine Auflösung im Bereich von einigen  $\mu\text{m}$  bei einem Bilddurchmesser von typischerweise 500  $\mu\text{m}$ . Weiterhin wurde das LEEM-Mikroskop in Claustal (LM) im PEEM-Modus betrieben (siehe Kapitel 5.3.2). Als Quelle für kohärentes Röntgenlicht bei den SPEM- und XPS-Messungen (EM, SE) diente ein 2 GeV-Synkrotronspeicherring, wobei das Licht über einen Undulator mit 56 mm Periodizität ausgekoppelt wurde. Die Energieanalyse erfolgte mittels Halbkugelanalysatoren. Die laterale Auflösung des SPEM (EM) ist durch die Größe des auf der Probe fokussierten Röntgenlichtspots und der Schrittweite der Rasterung vorgegeben.

Für den Spot wurde der minimale Durchmesser von  $0.15 \mu\text{m}$  angegeben. Für die Rasterung standen zwei Betriebsarten zur Verfügung:

- Piezoelektrische Feinmotoren:  
 maximaler Bildbereich= $64 \mu\text{m} * 64 \mu\text{m}$ ;  
 kleinste mögliche Schrittweite  $< 0.15 \mu\text{m}$
- Mechanische Feinmotoren:  
 maximaler Bildbereich= $1.92\text{mm} * 1.92 \text{mm}$ ;  
 kleinste mögliche Schrittweite  $= 1 \mu\text{m}$

Die Reinheit der verwendeten Gase entsprach mindestens den in Tabelle 6.1 angegebenen Werten. Alle Partialdruckangaben sind mit der Ionisationswahrscheinlichkeit  $SG / SN_2$  aus Tabelle 6.1 korrigiert.

	Reinheit	SG / $SN_2$
H <sub>2</sub>	5.0	0.46
O <sub>2</sub>	4.5	1.0
NO	2.5	1.3
Ar	5.0	1.3

Tabelle 6.1: Tabelle der Reinheiten und der Ionisationswahrscheinlichkeiten (nach [71]) der verwendeten Gase.

### 6.1.1 Probenpräparation von Rh(110)

Die untersuchten Rh(110)-Proben wurden aus einem Rhodium-Einkristall mittels Funkenerosion geschnitten. Zur Charakterisierung des Zustandes der verwendeten Rh(110)-Proben kamen LEED-, AES- und XPS-Untersuchungen zum Einsatz. Mittels dieser Methoden kann man eine Oberfläche als "sauber" charakterisieren, wenn sie keine Verunreinigungen im AES- bzw. XPS-Spektrum aufweist. Das Kriterium der "Sauberkeit" erwies sich jedoch für die Reproduzierbarkeit der durchgeführten Experimente als nicht ausreichend. Als weiteres Merkmal zur Beurteilung der Probenqualität kommt noch die Beobachtung der Abfolge von sauerstoffinduzierten Oberflächenrekonstruktionen mittels LEED hinzu.

Im Rahmen dieser Arbeit erwies es sich als weiteres ausreichendes Qualitätsmerkmal zur Durchführung der Experimente, wenn die folgenden LEED-Muster mit zunehmender Sauerstoffdosis, ausgehend von einer scharfen (1x1) bei einer Proben temperatur von ca. 570 K, zu Beobachten waren: p(2x2)mg, c(2x6), c(2x8). Waren beide der oben angeführten Kriterien erfüllt ("Sauberkeit" und die angegebenen Rekonstruktionen), so konnte im Allgemeinen die Existenz von Reduktionsfronten, wie in Kapitel 4.2.1 beschrieben, beobachtet werden. Für die optimale Präparation der Proben kamen abhängig von dem jeweiligen Zustand der Oberfläche verschiedene Verfahren und Präparationszyklen zum Einsatz. Ein typischer Zyklus zur Grundpräparation der Rh(110)-Fläche sah wie folgt aus:

- **Sputtern** der Oberfläche mit Argon-Ionen ( $p_{Ar} = 8 * 10^{-5}$  mbar,  $E_{Ar} = 1$  keV) bei einer Proben temperatur von ca. 800 K für 30 min.
- Ausheilung möglicher lokaler Defekte durch **Tempern** der Probe bei ca. 1400 K für 2 min.
- **Oxidieren** ( $p_{O_2} = 2 * 10^{-6}$  mbar) bei einer Proben temperatur von 1000 K für 10 min.
- **Tempern** der Probe bei ca. 1400 K für 2 min.

Für die "Feinpräparation" oder bei bereits aufgedampften Pt-Domänen (siehe unten) wurden z.B. Oxidations-Reduktionszyklen bei einer Proben temperatur von ca. 570 K durchgeführt.

### 6.1.2 Präparation und Eichung der Alkalimetallbedeckung auf Rh(110)

Die Präparation der Kalium- bzw. Cäsiumbedeckung wurde durch Aufdampfen mittels handelsüblicher Alkaligettermaterialien (Firma SAES) durchgeführt. Im Rahmen der Diplomarbeit von Rüdiger Hoyer wurde eine Eichung der Kaliumbedeckung auf Rh(110) durchgeführt. In dieser Arbeit [41] werden auch die Details der Durchführung der Aufdampfprozedur beschrieben. Die Eichung erfolgt hier im Wesentlichen durch die Identifizierung des Existenzbereiches einer kaliuminduzierten Substratrekonstruktion im LEED mit einem bestimmtem Bereich der Kaliumbedeckung. Der Mechanismus und die Abfolge der Rekonstruktionen und damit der LEED-Muster wurde bereits in Abschnitt 3.2 dargelegt.

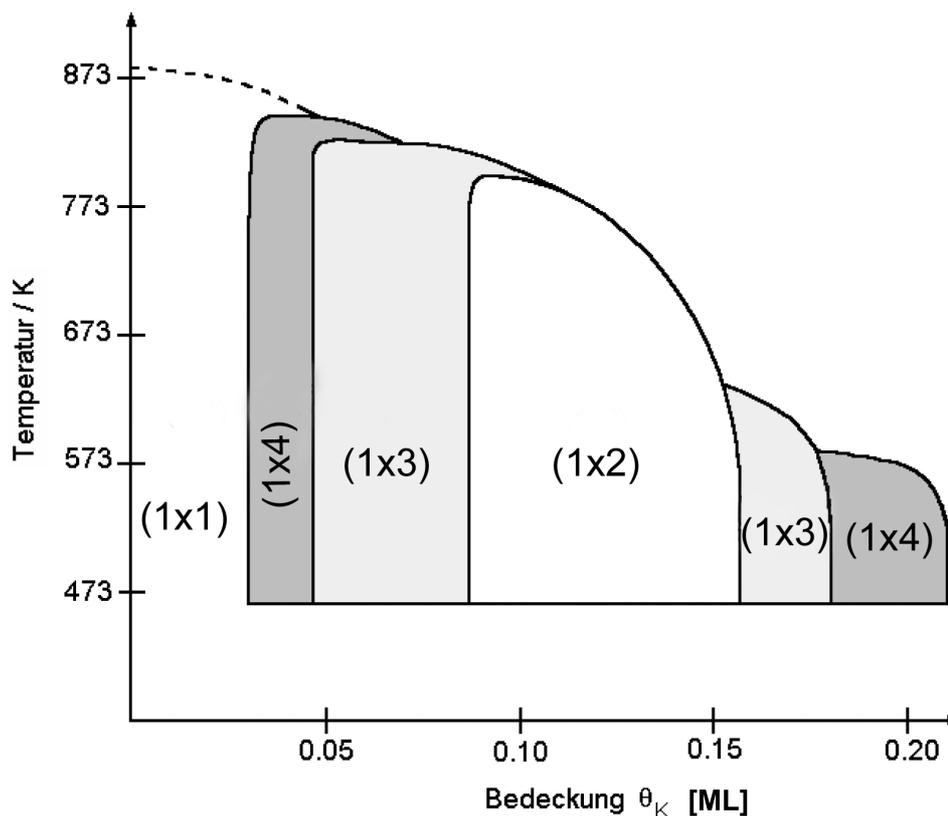


Abbildung 6.2: Kalibriertes Phasendiagramm der kaliuminduzierten Rekonstruktionen auf Rh(110) (aus [41]).

Mit der angeführten Eichung ergibt sich dann:

- Die niedrigbedeckte (1x4)LC (Low Coverage)-Struktur entspricht damit einer Kaliumbedeckung von 0.029 ML (Monolagen) bis 0.046 ML.
- Die (1x3)LC-Struktur entspricht einer Kaliumbedeckung von 0.046 ML bis 0.087 ML.
- Die über einen weiten Bereich dominante (1x2)-Struktur entspricht einer Kaliumbedeckung von 0.087 ML bis 0.157 ML.
- Die hochbedeckte (1x3)HC (High Coverage)-Struktur entspricht einer Kaliumbedeckung von 0.157 ML bis 0.18 ML.
- Die (1x4)HC-Struktur entspricht einer Kaliumbedeckung von 0.18 ML bis 0.21 ML.

In Abbildung 6.2 ist ein Existenzdiagramm der kaliuminduzierten Phasen auf Rh(110) dargestellt. Das Diagramm basiert auf Messungen von Friedrich Esch und Mitarbeitern [72, 40] und wurde von R. Hoyer [41] zur gezeigten Form modifiziert. Aus dem Phasendiagramm wird deutlich, dass man auch ausgehend von einer hochbedeckten (1x4)HC durch sukzessives Hochheizen und damit einhergehender Desorption des Kaliums das Phasendiagramm in Richtung der niedrigbedeckten Phasen durchlaufen kann. Im Rahmen dieser Arbeit wurde auf Basis der obigen Eichung eine Kalibrierung von XPS-Spektren und schliesslich auch von entsprechenden SPEM-Bildern bzw. -Profilen vorgenommen (siehe Kapitel 5.2).

### 6.1.3 Präparation der Platin-Mikrostrukturen auf Rh(110)

Die Präparation von Pt-Mikrostrukturen erfolgte im Rahmen dieser Arbeit *in situ* im UHV, also unter hochreinen Bedingungen. Für die Motivation zur Herstellung von Pt-Mikrostrukturen auf Rh(110) sind im Wesentlichen zwei Gründe aufzuführen:

- Der Nukleationspunkt von Reduktionsfronten bei der  $H_2 + O_2$ -Reaktion auf Rh(110) ist speziell im SPEM nicht ohne weiteres vorhersagbar. Da Platin eine hohe Affinität zu Wasserstoff hat, eignet es sich auf Rhodium als definiertes Nukleationszentrum [73, 42] im SPEM.
- In der Dissertation von Eckart Schütz [42] wurde u.a. die  $H_2 + O_2$ -Reaktion auf Rh(110) mit Pt-Mikrostrukturen untersucht. Die Präparation der Strukturen erfolgte mittels lithographischer Verfahren, die einige von E. Schütz dokumentierte Verunreinigungen mit sich brachten. In der vorliegenden Arbeit soll geklärt werden, ob sich die von E. Schütz beobachteten Phänomene auch auf Pt-Mikrostrukturen, die unter hochreinen Bedingungen präpariert werden, reproduzieren lassen (siehe Kapitel 14).

Das Aufdampfen des Platins erfolgte mittels eines eigens angefertigten Verdampfers. Der prinzipielle Aufbau des Platin-Verdampfers ist in Abbildung 6.3 dargestellt.

Ein auf +1000V Spannung gelegter Pt-Draht ( $\emptyset = 1\text{mm}$ ) wird durch Elektronenbeschuss erhitzt. Als Elektronenquelle dient ein thoriertes Wolframdraht ( $\emptyset = 0.125\text{ mm}$ ), der mittels Durchgangsheizung zum Glühen angeregt wird. Der Pt-Draht wird dabei über seine Schmelztemperatur erhitzt, es kommt typischerweise zu einer Tropfenbildung an der Drahtspitze. Der Dampfdruck des Platins ist dabei hoch genug, um bei einem Abstand Probe-Aufdampfer von ca. 10 cm eine Aufdampfprate von bis zu 15ML/h zu erreichen.

Durch Positionieren von Blenden verschiedener Form und Größe in einem Abstand von  $<1\text{ mm}$  vor der Probe wurde die Geometrie der Mikrostrukturen vorgegeben.

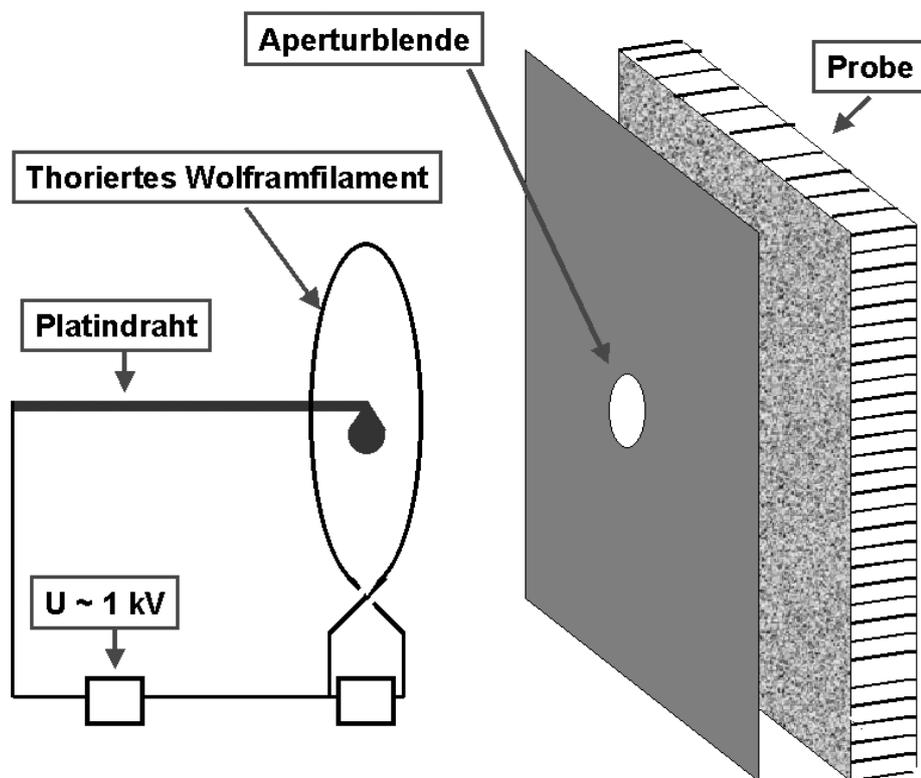


Abbildung 6.3: Prinzip des Aufdampfens der Platin-Mikrostrukturen.



# TEIL II

MUSTERBILDUNG IN  $\text{Rh}(110)/\text{K}/\text{O}_2 + \text{H}_2$



## 7 Bildung von chemischen Wellen und stationären Mustern

### 7.1 PEEM-Messungen

Wird eine mit ca. 0.08 ML Kalium vorbelegte Rh(110)-Fläche im PEEM untersucht, so stellt man erwartungsgemäß fest, dass das PEEM-Bild der homogenen Probe, verglichen mit der ohne Kalium, extrem hell erscheint. Für eine grobe Abschätzung der kaliuminduzierten Austrittsarbeitserniedrigung kann man folgende Überlegung anstellen: In der bildgebenden Einheit des PEEM wird das Signal durch einen Multikanal-Elektronenvervielfacher (MCP) verstärkt und auf einem Phosphorschirm (PS) abgebildet. Primär wird die Verstärkung des Bildes durch die angelegte Spannung  $V_{MCP/PS}$  (bis 6 kV) vorgegeben. In erster Näherung kann man von einer exponentiellen Verstärkung des Signals mit der angelegten Spannung  $V_{MCP/PS}$  ausgehen. Der Strom der aus der Probe ausgelösten Photoelektronen wird nach Gleichung 5.1 angesetzt. Eine ähnliche Bildhelligkeit wird für  $V_{MCP/PS} = 5.8$  kV für die kaliumfreie bzw.  $V_{MCP/PS} = 4.6$  kV für die oxidierte und kaliumbedeckte Fläche beobachtet. Mit  $h\nu = 6$  eV,  $\Phi_{e-Rh} = 4.85$  eV [24],  $\Delta\Phi_{O_2} = 0.8$  eV ergibt sich:

$$\Delta\Phi_K = 5.15 \text{ eV} - 1.15 \text{ eV} * \exp(5.8 - 4.6) \simeq 3 \text{ eV}.$$

Der ermittelte Wert birgt einige Unsicherheiten, wie z.B. die Annahme, dass die sauerstoffinduzierte AA-Erniedrigung für die kaliumfreie Fläche die gleiche wie für die kaliumbedeckte ist. Dennoch ist er auch aufgrund ähnlicher Werte für andere ÜM (z.B. 3.2 eV für 0.08 ML Kalium auf Ru (0001) [18]) plausibel.

Zunächst sollte geklärt werden, ob es zu einer Ausbildung von Reaktionsfronten im System Rh(110)/K/ O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> kommt. Zur Überprüfung dieses Sachverhaltes wurde die Rh(110)-Fläche mit einer Schicht von ca. 0.08 ML Kalium vorbelegt. Anschließend wird die beheizte Probe (500-700 K) bei konstantem O<sub>2</sub>-Partialdruck für 5-30 Minuten voroxidiert.

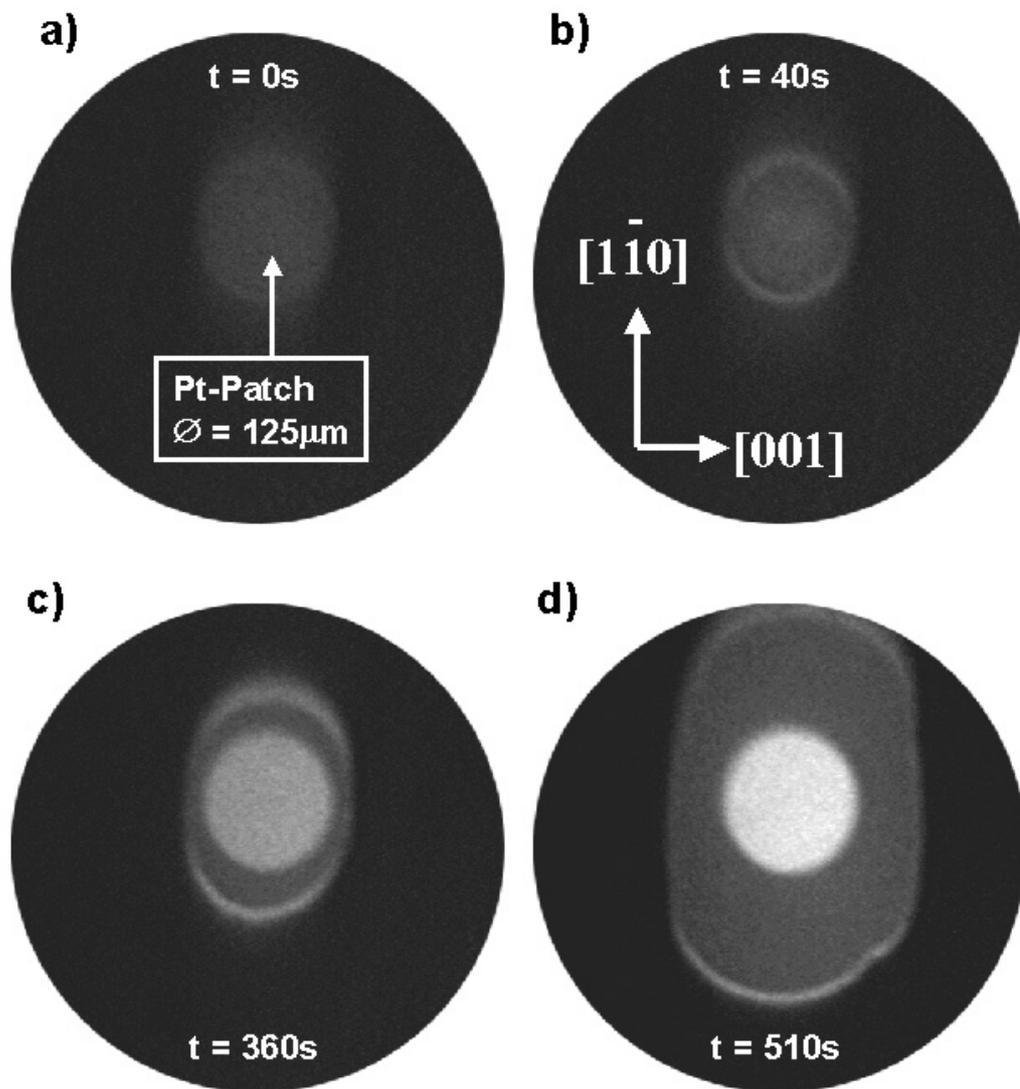


Abbildung 7.1: PEEM-Aufnahmen (PK) der Nukleation und Entwicklung von Reduktionsfronten im System  $\text{Rh}(110)/\text{K}/\text{O}_2 + \text{H}_2$ .

a)-d) Temperatur der Probe: 543 K, a)  $t=0$ : nach 15 min oxidieren bei  $p_{\text{O}_2} = 2 \cdot 10^{-7}$  mbar, b)  $t=40$ s:  $p_{\text{O}_2} = 2 \cdot 10^{-7}$  mbar,  $p_{\text{H}_2} = 2.2 \cdot 10^{-7}$  mbar, c)  $t=360$ s:  $p_{\text{O}_2} = 2 \cdot 10^{-7}$  mbar,  $p_{\text{H}_2} = 2.2 \cdot 10^{-7}$  mbar, d)  $t=510$ s:  $p_{\text{O}_2} = 2 \cdot 10^{-7}$  mbar,  $p_{\text{H}_2} = 6.5 \cdot 10^{-7}$  mbar.

Ausgehend von dieser Situation wird der  $H_2$ -Partialdruck erhöht. In Abbildung 7.1 ist eine Serie von PEEM-Aufnahmen der Nukleation und Ausbreitung einer Reduktionsfront dargestellt. In Abb. 7.1 a ist die oxidierte Probe, in 7.1 b die Nukleation der Triggerwelle am Pt-Patch nach Erhöhung des Wasserstoffdruckes dargestellt. Die elliptische Ausbreitung der Front sieht man in Abb. 7.1 c und d. Ein Vergleich der Grauwerte in dieser Abbildung mit denen des unpromotierten Systems (siehe Abb. 5.1) zeigt, dass der prinzipielle Kontrastmechanismus (reduzierte bzw. reaktive Bereiche= hell, oxidiertes/nichtreaktiver Bereich=dunkel) sich gleicht. In der Frontregion der mit Kalium vorbelegten Rh-Fläche erkennt man im Gegensatz zum unpromotierten System einen hellen Saum, der besonders stark in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung ausgeprägt ist. Die oben angeführte Deutung der Grauwerte (hell=reduziert, dunkel=oxidiert) wird in Anbetracht eines dritten Grauwertes zweifelhaft. Weiterhin ist die Einordnung des Systems als bistabiles Medium für das promotierte System mit der Existenz eines dritten Zustandes fraglich.

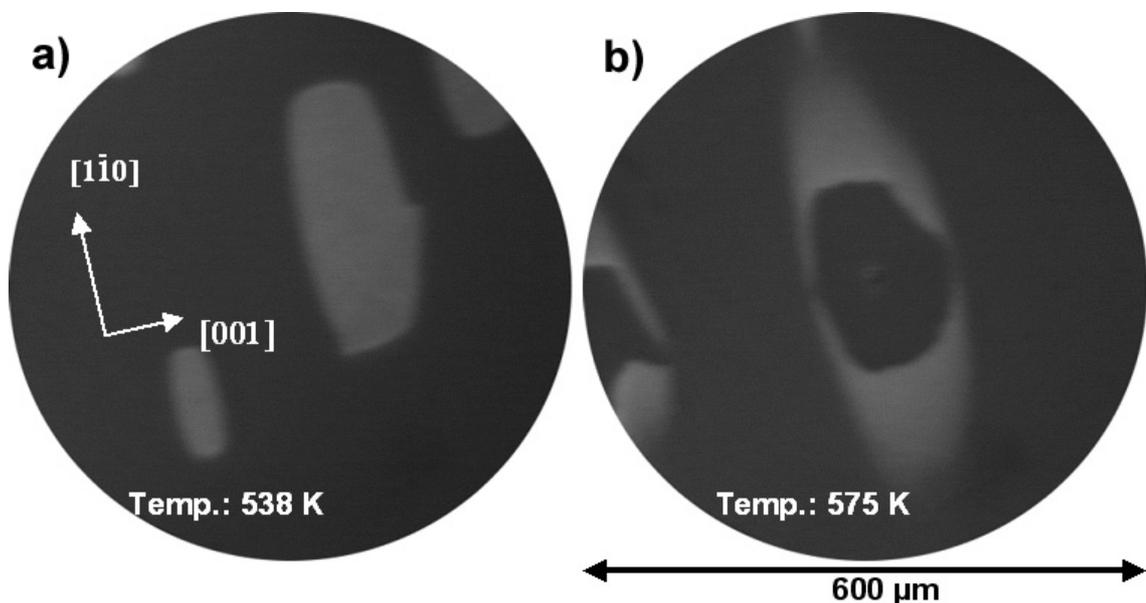


Abbildung 7.2: Temperaturabhängigkeit der beobachteten Phänomene im PEEM (PK).

a)  $t=130$  s, 538 K,  $p_{O_2} = 4 \cdot 10^{-7}$  mbar,  $p_{H_2} = 2.2 \cdot 10^{-7}$  mbar.

b)  $t=230$  s, 575 K,  $p_{O_2} = 4 \cdot 10^{-7}$  mbar,  $p_{H_2} = 13 \cdot 10^{-7}$  mbar.

Die oben dargestellten Beobachtungen wurden bei einer Probertemperatur von 543 K gemacht. Bei Variation der Probertemperatur werden starke Veränderungen der Musterbildungsphänomene im PEEM festgestellt. In Abbildung 7.2 ist die Frontausbreitung im PEEM im System  $\text{Rh}(110)/\text{K}/\text{O}_2 + \text{H}_2$  bei zwei unterschiedlichen Temperaturen (538 K und 575 K) dargestellt. Die Probe wird in beiden Fällen mit 0.08 ML Kalium vorbelegt und dann 5 Minuten lang bei  $p_{\text{O}_2} = 4 * 10^{-7}$  mbar voroxidiert. Die Nukleation der Reaktionsfront findet hier nicht definiert am Pt-Patch (vergl. Abb. 7.1) statt, sondern an Oberflächendefekten. Hierzu wurde zu dem konstanten  $p_{\text{O}_2} = 4 * 10^{-7}$  mbar der Wasserstoffdruck kurzfristig bis auf  $p_{\text{H}_2} = 35 * 10^{-7}$  mbar erhöht und sofort nach einer Frontnukleation auf den jeweils angegebenen Wert geregelt.

Die Situation, die sich in Abbildung 7.2 a darstellt, ist qualitativ direkt vergleichbar mit der im System ohne Kalium. In Abbildung 7.2 b stellt sich eine andere Situation dar, man beobachtet eine teilweise "Kontrastumkehr". Der Bereich der Probe, über den die Front bereits gelaufen ist, erscheint dunkler als der Rest der Oberfläche. Auffällig sind die hellen "Fahnen", die ausgehend von dem Frontbereich in  $[1\bar{1}0]$ - und Bewegungsrichtung ragen. Wird davon ausgegangen, dass es sich bei den Bereichen, über die die Welle bereits gelaufen ist, um den reduzierten Teil der Oberfläche handelt und der Rest der Probe noch oxidiert ist, so erscheinen in Abbildung 7.2 b Teile des oxidierten Bereichs der Probe im PEEM heller als die reduzierte Fläche. Eine mögliche Deutung dieser hellen "Fahnen" wäre eine erhöhte Kaliumkonzentration in diesen Bereichen.

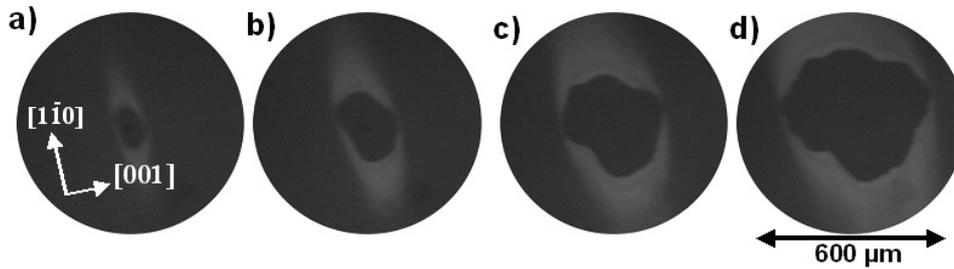


Abbildung 7.3: Richtungsabhängigkeit der Frontgeschwindigkeitsänderung. a)-d) (PK) Temperatur der Probe: 630 K,  $p_{O_2} = 4 * 10^{-7}$  mbar,  $p_{H_2} = 8.7 * 10^{-7}$  mbar. a)  $t=50$  s, b)  $t=85$  s, c)  $t=145$  s, d)  $t=205$  s.

In Abbildung 7.3 ist die Frontausbreitung im PEEM bei einer noch höheren Proben­temperatur (630 K), als zuvor betrachtet dargestellt. Qualitativ ist ein ähnliches Verhalten wie in Abbildung 7.2 b zu beobachten. In der ersten Zeit nach der Nukleation ( $t = 0$ ) tritt die typische elliptische Wellenausbreitung mit der schnelleren Frontgeschwindigkeit in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung auf (Abb. 7.3 a und b). In den Abbildungen 7.3 c und d scheint sich dies zu ändern und die Wellenausbreitung bevorzugt die  $[001]$ -Richtung. Bestimmt man die Frontgeschwindigkeiten in  $[1\bar{1}0]$ - und  $[001]$ -Richtung durch Ausmessen der Frontpositionen in den Abbildungen 7.3 a)-d) und dividiert durch die entsprechenden Zeitintervalle, so erhält man:

Bilder	$v_{[1\bar{1}0]} [\frac{\mu m}{s}]$	$v_{[001]} [\frac{\mu m}{s}]$
a)-b)	2.4	1.1
b)-c)	1.4	2.1
c)-d)	1.1	2.1

Tabelle 7.1: Aus Abb. 7.3 a)-d) bestimmte Frontgeschwindigkeiten.

Aus Tabelle 7.1 wird deutlich, dass die Frontgeschwindigkeit in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung mit der Zeit stark abnimmt, während sie im betrachteten Zeitintervall in  $[001]$ -Richtung nicht abnimmt.

Eine Bestimmung der Frontgeschwindigkeit für die Situation in Abb. 7.2 b analog zum obigen Vorgehen ergibt  $v = 0.4 \frac{\mu\text{m}}{\text{s}}$  in beide kristallografische Richtungen. Die Frontgeschwindigkeit bei 575 K ist also deutlich niedriger (trotz höherem Wasserstoffdruck) als im Experiment mit 630 K. Dies würde man auch aufgrund der steigenden Diffusionskonstanten der beteiligten Spezies bei steigender Temperatur erwarten.

Es zeigt sich, dass es unter konstanten Reaktionsbedingungen (siehe Abb. 7.3) zu einer von der kristallografischen Richtung abhängigen Frontgeschwindigkeitsänderung kommen kann. Dieses Phänomen wird nicht in Rh(110)/ O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> [51, 52], also dem System ohne Kalium, beobachtet.

Zusammenfassend werden folgende Beobachtungen für das System Rh(110)/K/ O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> aus den oben geschilderten PEEM-Experimenten gemacht:

- Es kommt zur Ausbildung von Reaktionsfronten.
- Bei Temperaturen zwischen 543 K und 575 K kommt es zu einer "Kontrastumkehr" im PEEM (s.o.).
- Unter konstanten Reaktionsbedingungen kann es zu einer Variation der Frontgeschwindigkeit kommen.

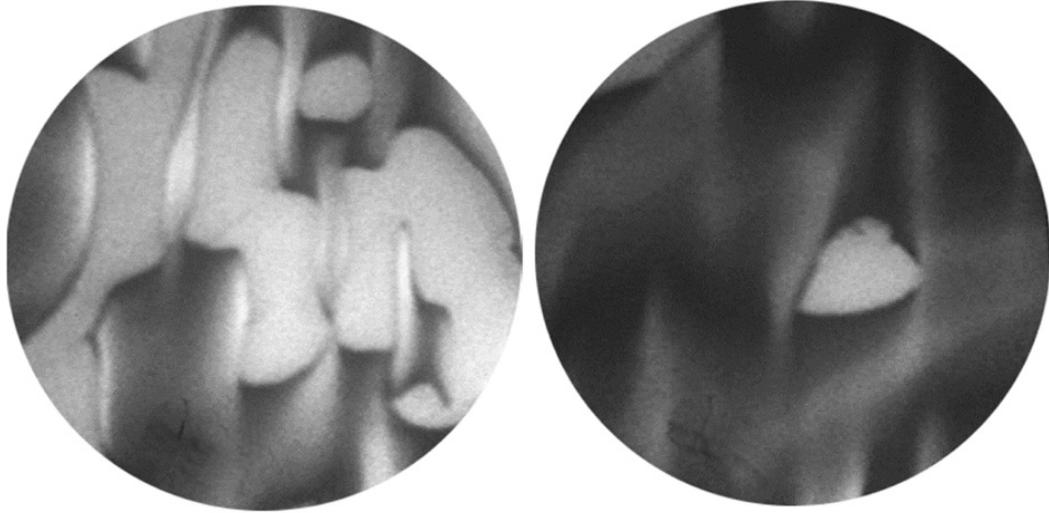


Abbildung 7.4: (PK) Muster im System Rh(110)/K/O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> bei 550 K,  $p_{O_2} = 2.4 \cdot 10^{-7}$  mbar,  $p_{H_2} = 1.3 \cdot 10^{-7}$  mbar, Startbedeckung  $\Theta_K \approx 0.1$  ML.

In Abbildung 7.4 sind zwei PEEM-Bilder dargestellt, die sich aus einer inhomogenen Fläche über einen Zeitraum von mehr als 1000 s bei den angegebenen konstanten Reaktionsbedingungen gebildet haben. Man erkennt, dass in diesen Bildern Bereiche von kontinuierlichen "Grauwertübergängen" existieren, es also eine beliebige Anzahl von Grauwerten gibt. In diesen Bildern wird klar, dass die Bedeckung mindestens einer der beteiligten Spezies einer kontinuierlichen räumlichen Variation unterliegt. Mit dem PEEM-Instrument ist eine Interpretation bezüglich der Verteilung der chemischen Spezies ohne weiteres Vorwissen nicht möglich.

## 7.2 SPEM-Messungen

Zur Bestimmung der räumlich- zeitlichen Verteilung der beteiligten chemischen Spezies im System  $\text{Rh}(110)/\text{K}/\text{O}_2 + \text{H}_2$  wurden SPEM-Messungen (EM) durchgeführt.

Analog zu den in Kapitel 7.1 beschriebenen Experimenten wird die  $\text{Rh}(110)$ -Fläche mit 0.08 ML Kalium belegt (homogene Verteilung auf der  $\text{Rh}$ -Fläche durch SPEM-Messungen überprüft) und für ca. 30 min bei 550 K mit  $p_{\text{O}_2} = 3.9 \cdot 10^{-7}$  mbar voroxidiert. Nach Erhöhung des Wasserstoffdruckes auf  $p_{\text{H}_2} = 3.5 \cdot 10^{-7}$  mbar beobachtet man an der  $\text{Pt}$ -Domäne die Nukleation einer Reduktionsfront. In Abbildung 7.5 a ist ein **O 1s**-Bild der Oberfläche ca. 35 min nach der Nukleation am  $\text{Pt}$ -Patch (dunkler Kreis in Bildmitte) dargestellt. Eine höhere Zählrate und i.A. eine höhere Bedeckung mit dem spezifischen Element wird in diesem und allen folgenden SPEM-Bildern durch hellere Grauwerte dargestellt. Aus Abb. 7.5 a wird deutlich, dass auf der  $\text{Rh}(110)$ -Fläche bezüglich der Sauerstoffbedeckung zwei Zustände existieren, ein hochbedeckter/oxidiertes und ein niedrigbedeckter/reduziertes. In dem Übergang zwischen diesen Zuständen manifestiert sich die Reduktionsfront, die sich in Richtung der sauerstoffhochbedeckten Phase bewegt. Ein Profil durch die Front (siehe Abb. 7.5 a unten) zeigt eine homogen hohe Sauerstoffbedeckung im oxidierten und entsprechend eine homogen niedrige Bedeckung im reduzierten Bereich. Dieses Verhalten der Sauerstoffbedeckung ist prinzipiell identisch mit dem des unpromotierten Systems.

In Abbildung 7.5 b ist die entsprechende Kaliumverteilung zu einem früheren Zeitpunkt (25 min nach Nukleation) dargestellt. In diesem **K 2p**-Bild erscheint die  $\text{Pt}$ -Domäne, hervorgerufen durch sekundäre Elektronen, sehr hell. Man erkennt, dass in den reduzierten Bereichen der  $\text{Rh}(110)$ -Fläche die Kaliumbedeckung niedriger ist, als in den oxidierten Bereichen. Auch in dem Kalium-Bild bildet sich eine "frontartige Struktur" aus, die sich mit der Reduktionsfront mitbewegt. Nachdem die Kaliumverteilung anfangs homogen war, muss eine Umverteilung des Kaliums stattgefunden haben. Hellere Grauwerte im Frontbereich geben einen Hinweis, auf welche Art dieser Transportprozess stattfindet. Profile der Kaliumbedeckung in der Frontregion zu verschiedenen Zeitpunkten zeigen, dass es zu einer erhöhten Kaliumkonzentration in der Front kommt, die mit der Zeit anwächst.

Es kommt also zu einem **Transport von Kalium mit der Reduktionsfront**.

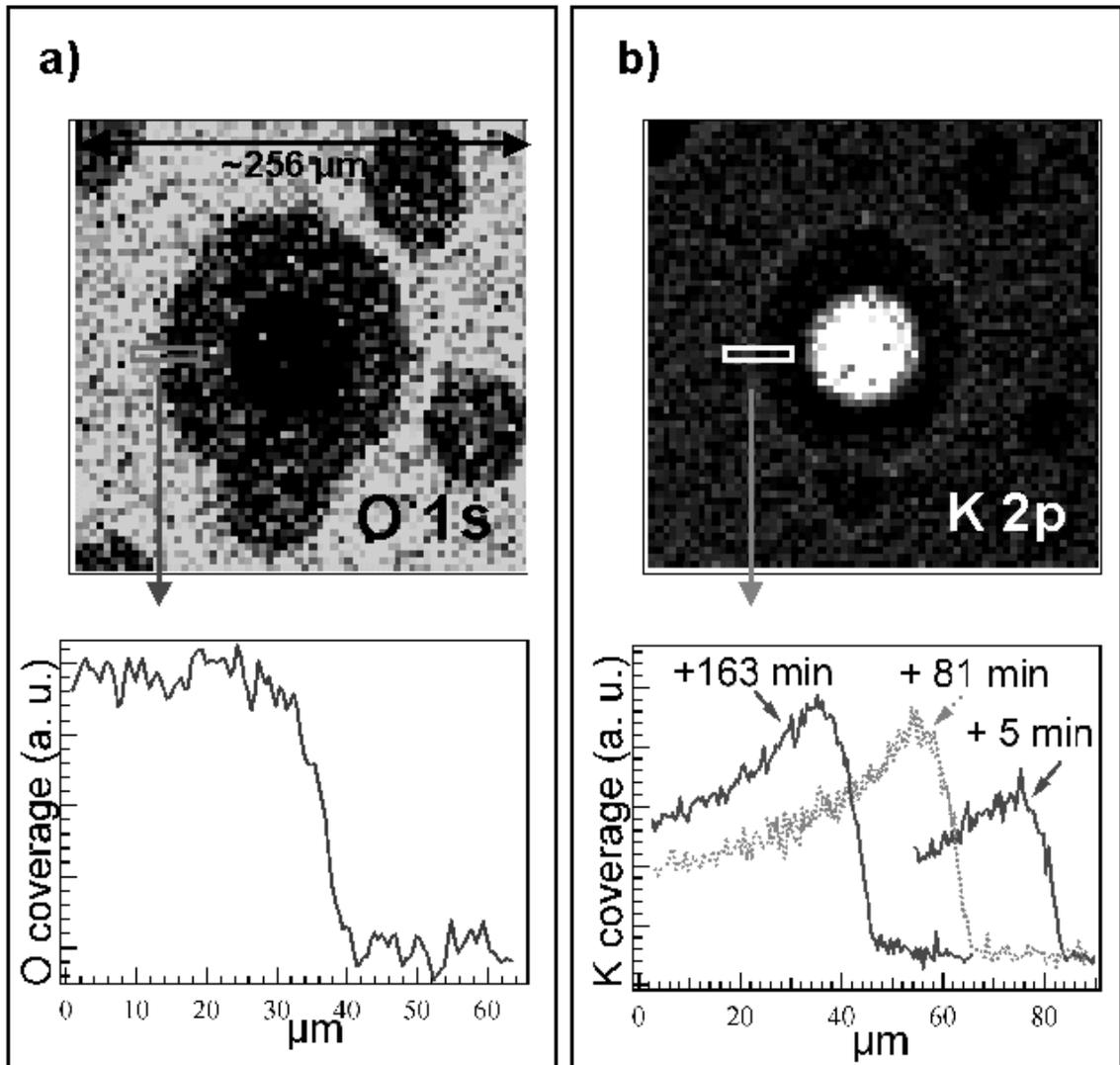


Abbildung 7.5: SP-EM-Aufnahme von Reduktionsfronten im System Rh(110)/K/O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>. Reaktionsbedingungen: Temperatur der Probe: 550 K,  $p_{O_2} = 3.9 \cdot 10^{-7}$  mbar,  $p_{H_2} = 3.5 \cdot 10^{-7}$  mbar.

a) O 1s-Aufnahme,  $t = 2100$  s,

b) K 2p-Aufnahme,  $t = 1500$  s.

In einem zweiten Experiment wurden die Phänomene im System  $\text{Rh}(110)/\text{K}/\text{O}_2 + \text{H}_2$  über einen längeren Zeitraum (mehr als 30 h), bei leicht abgeänderten Reaktionsparametern gegenüber dem oben beschriebenen Experiment, studiert. Die Probe ist mit einer Kaliumbedeckung von 0.08 ML vorbelegt und wird über einen Zeitraum von ca. 30 min bei  $p_{\text{O}_2} = 1.9 \cdot 10^{-7}$  mbar voroxidiert. Nach Erhöhung des Wasserstoffdruckes auf  $p_{\text{H}_2} = 0.9 \cdot 10^{-7}$  mbar beobachtet man an der Pt-Domäne die Nukleation einer Reduktionsfront. Es wird im Folgenden die Ausbildung von Reaktionsfronten mit dem Materietransport von Kalium beobachtet (analog zum ersten Experiment). In den SPEM-Bildern in Abbildung 12.2 a ist die Situation 20 h nach der Nukleation einer Front an dem im oberen Drittel des Bildes zu erkennenden Pt-Patch (im K 2p-Bild sehr hell) dargestellt. Man sieht zwei Reaktionsfronten, die sich im weiteren zeitlichen Verlauf aufeinander zubewegen (Abb. 12.2 a-c). Die entsprechenden Profile sind in Abbildung 12.2 d dargestellt. Die Konzentrationsprofile zeigen wieder eine homogen hohe Sauerstoffbedeckung im oxidierten und eine entsprechend niedrige Bedeckung im reduzierten Bereich. Die Kaliumprofile zeigen allgemein eine niedrige Konzentration im reduzierten, eine erhöhte Konzentration im oxidierten und eine stark erhöhte Konzentration im Frontbereich. Zusätzlich wird eine Abnahme der Frontgeschwindigkeit festgestellt, so legt die linke Front (Abb. 12.2 d) in der ersten Stunde ca.  $20 \mu\text{m}$  zurück ( $\Rightarrow v_{[1\bar{1}0]} = 0.006 \frac{\mu\text{m}}{\text{s}}$ ), in den darauf folgenden 1.5 Stunden nur noch ca.  $10 \mu\text{m}$  ( $\Rightarrow v_{[1\bar{1}0]} = 0.002 \frac{\mu\text{m}}{\text{s}}$ ). Diese Beobachtung deckt sich mit den experimentellen Ergebnissen aus Kapitel 7.1, in dem eine Abnahme der Frontgeschwindigkeit im PEEM festgestellt worden war (siehe auch Abb. 7.3 und Tabelle 7.1). Die ständige Abnahme der Frontgeschwindigkeit unter den gegebenen Reaktionsbedingungen führt schließlich zum Anhalten der Front und damit zur Organisation eines Musters, wie es in Abb. 12.2 dargestellt ist. Charakterisiert ist diese Struktur durch die Existenz von schmalen Sauerstoff-Kalium-Inseln in  $[001]$ -Richtung. Dieses Kalium-Sauerstoff-Muster im  $\mu\text{m}$ - $\text{mm}$  Bereich blieb für weitere 6 Stunden stabil, bis das Experiment abgebrochen wurde. Es wird im Rahmen der gegebenen Messgenauigkeit davon ausgegangen, dass es sich um ein stationäres Muster handelt.

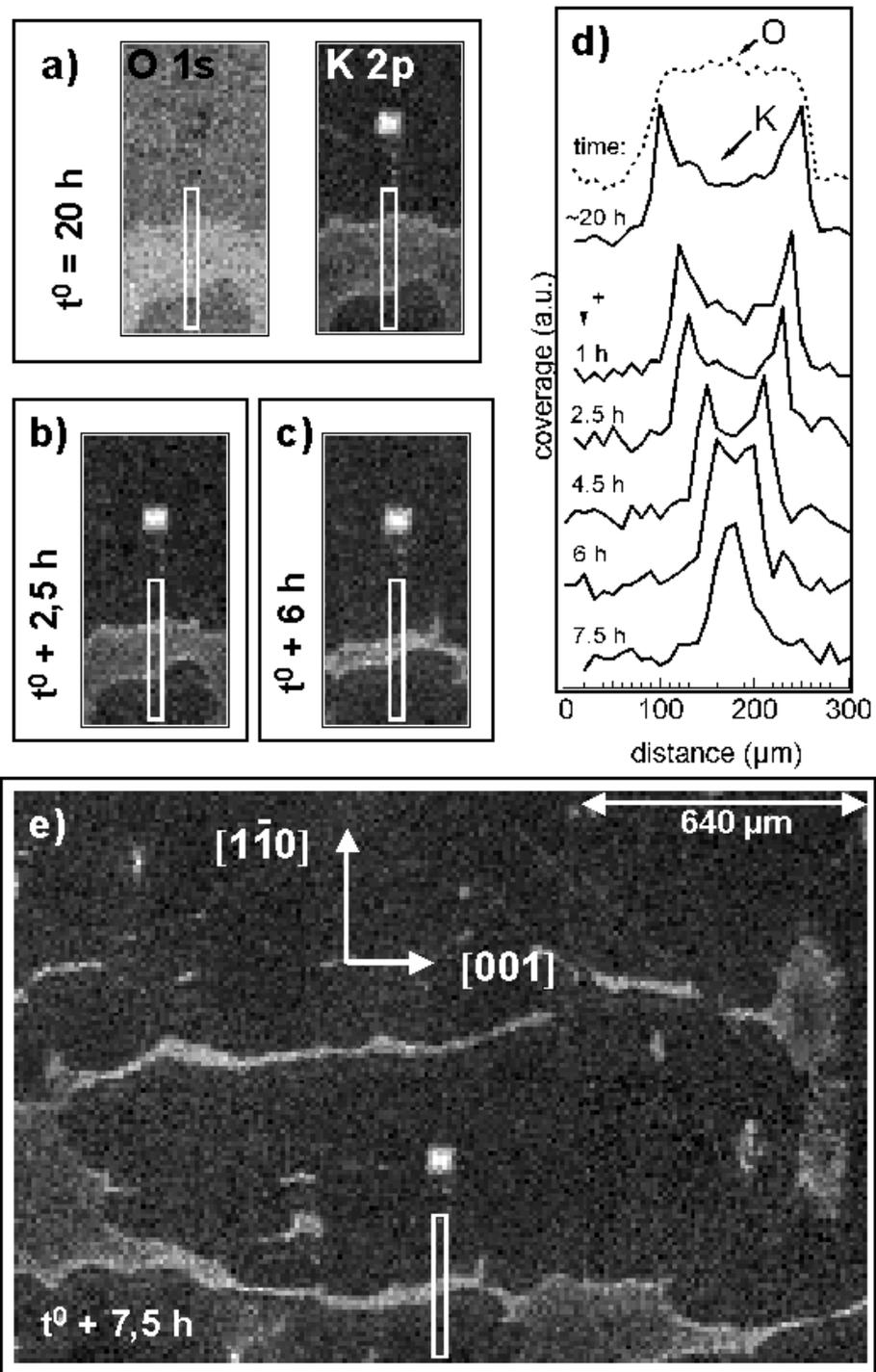


Abbildung 7.6: Musterbildung im System Rh(110)/K/O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> abgebildet mit SPEM. Reaktionsbedingungen: T = 550 K,  $p_{\text{O}_2} = 1.9 \cdot 10^{-7}$  mbar,  $p_{\text{H}_2} = 0.9 \cdot 10^{-7}$  mbar

Weitere Informationen über die Kalium-Sauerstoff-Inseln können durch Micro-XPS-Messungen (EM) gewonnen werden. Hierbei werden lokale XPS-Spektren an verschiedenen Stellen der Probe genommen. In Abbildung 7.7 a ist ein K 2p-Bild einer Kalium-Sauerstoff-Struktur dargestellt. Die zugehörigen XPS-Spektren werden an verschiedenen Stellen, numeriert von 1-5 entlang des Pfeiles (1: Pfeilanzfang/reduziert, 5: Pfeilspitze/oxidiert-maximale Kaliumbedeckung) gemessen. In Abbildung 7.7 c sind die Kaliumspektren an den Orten 1-5 und in Abbildung 7.7 d die entsprechenden Sauerstoffspektren mit einem zweikomponentigen Fit dargestellt. Die Bedeckungen der jeweiligen Spezies skalieren im Wesentlichen linear mit den Flächeninhalten unter den entsprechenden Spektren. Die Spektrensätze zeigen, dass die Bedeckungen sowohl von Kalium als auch von Sauerstoff im Übergang von reduzierter zu oxidiertem Bereich zunehmen. Eine ausführliche Darstellung und Diskussion der XPS-Spektren findet in Kapitel 5.2 statt. An dieser Stelle sollen nur allgemeine Trends angesprochen werden. Der Fit mit zwei Komponenten für die Sauerstoffspektren ergibt für den reduzierten Bereich (1) eine starke Verschiebung der Komponenten in Richtung hoher Bindungsenergien. Dieser Effekt kann auf die Kontamination der reduzierten Fläche mit Kohlenmonoxid aus dem Restgas zurückgeführt werden. Die Verschiebung der Komponenten von Position 3 nach 4 bzw. 4 nach 5 kann als *initial state*-Effekt interpretiert werden. Mit zunehmender Kalium- und Sauerstoffbedeckung verringern sich die Abstände der beiden Adsorbatspezies. Durch die Annäherung des Sauerstoffs an die partiell positiv geladenen Kaliumatome wird ein Transfer von Elektronendichte vom Rhodium an die elektronegativere Spezies Sauerstoff verursacht. Durch dieses Phänomen nimmt die effektive Kernladungszahl des Sauerstoffs ab, es kommt zu einer Verschiebung des XPS-Spektrums in Richtung niedrigerer Bindungsenergie. Ausgehend von der initialen Kaliumbedeckung 0.08 ML und dem entsprechenden Spektrum, wird durch Berechnung der Integrale der Kaliumspektren (nach Hintergrundabzug) in Abb. 7.7 c) eine Kalibrierung der Bedeckung durchgeführt (siehe Abb. 7.7 b). Es zeigt sich, dass sich in dem hochangereicherten Bereich (Position 5) die maximale Kaliumbedeckung von 0.21 ML [41] einstellt (siehe auch Abb. 6.2). Im reduzierten Bereich findet man eine Bedeckung von 0.045 ML, die Fläche ist also nicht kaliumfrei.

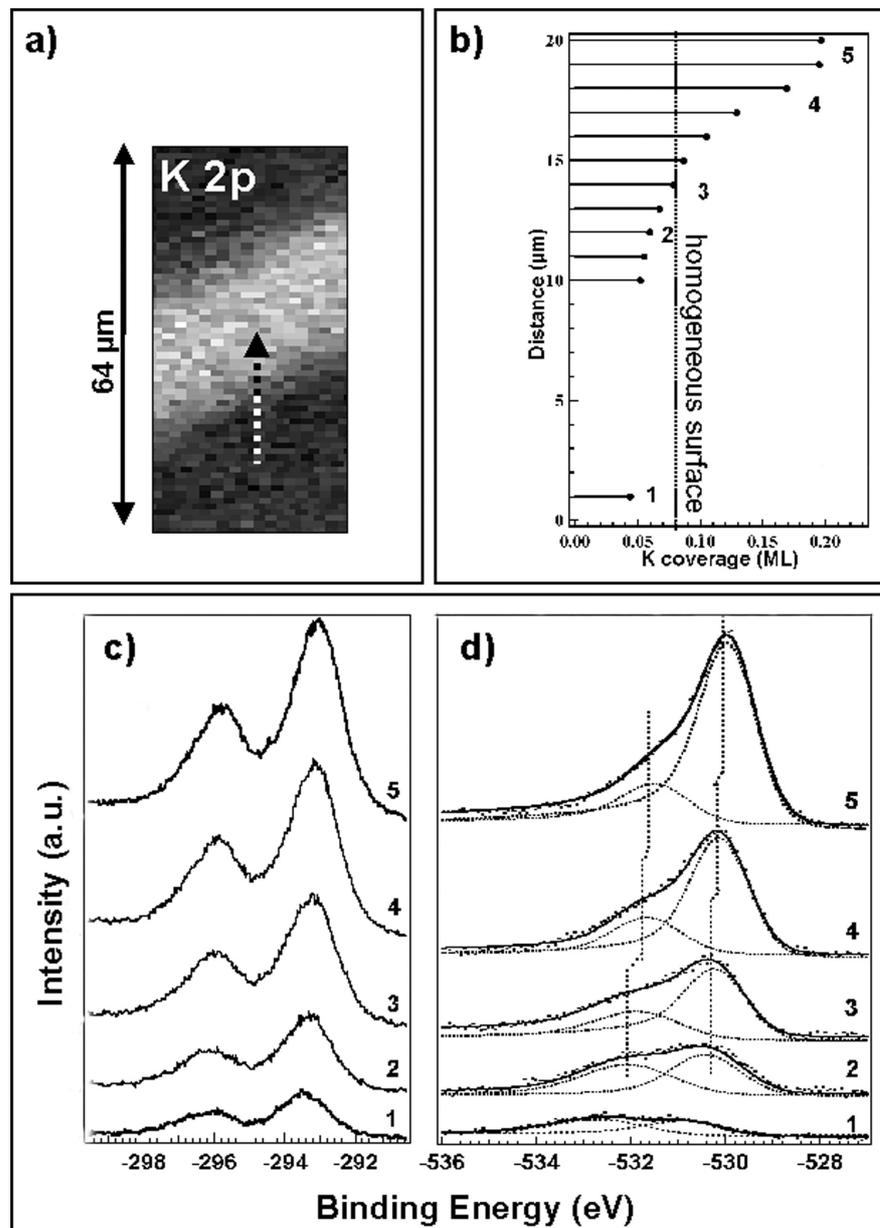


Abbildung 7.7: a) K 2p SPEM-Bild einer Sauerstoff-Kalium-Struktur, entlang des Pfeiles werden XPS-Spektren genommen.

b) Kalibrierung der Kaliumbedeckung.

c), d) Kalium- und Sauerstoff-XPS-Spektren.

a)-d) Reaktionsbedingungen: Temp.: 550 K,  $p_{O_2} = 1.9 \cdot 10^{-7}$  mbar,  $p_{H_2} = 0.9 \cdot 10^{-7}$  mbar,  $t = 27.5$  h.

Nach der beschriebenen massiven Umverteilung der ursprünglichen Kaliumbedeckung ist es möglich, die Fläche wieder in den Anfangszustand zu bringen. Hierbei wird eine Erhaltung der Kaliummenge  $\pm 5\%$  festgestellt. Messungen zeigen, dass die entstandenen K-O-Inseln durch Änderung der Reaktionsbedingungen aufgelöst werden können. Dieser Prozess läuft wesentlich schneller unter reduzierenden als unter oxidierenden Bedingungen ab. Eine Erhöhung der Proben-temperatur beschleunigt dies ebenfalls. Praktisch kann man die Kaliumverteilung z.B. durch Einstellen der Partialdrücke  $p_{\text{O}_2} = 0$  mbar,  $p_{\text{H}_2} = 5 * 10^{-7}$  mbar bei einer Proben-temperatur von 620 K innerhalb von ca. 10 Minuten homogenisieren.

Zusammenfassend werden folgende Beobachtungen für das System  $\text{Rh}(110)/\text{K}/\text{O}_2 + \text{H}_2$  aus den oben geschilderten SPEM-Experimenten gemacht:

- Es kommt zu einem Materietransport von Kalium mit den Reduktionsfronten.
- Mit zunehmender Dauer verlangsamen sich die Reaktionsfronten und führen zur Ausbildung eines stationären Musters. Dieses Muster wird durch Kalium-Sauerstoffinseln gebildet, und zeigt im Wesentlichen Streifen in  $[001]$ -Richtung mit einem Abstand in der Größenordnung von  $500 \mu\text{m}$ .
- Die Mobilität von Kalium ist unter reduzierenden Bedingungen höher als unter oxidierenden.

# TEIL III

DAS KOADSORBATSYSTEM  $\text{Rh}(110)/\text{K}/\text{O}$



### 7.3 Einleitung

Als Teilsystem des in Kapitel 7 beschriebenen musterbildenden Systems ist das Verständnis des Koadsorbatsystems Rh(110)/K/O fundamental zur Erklärung der komplexen dynamischen Vorgänge in Rh(110)/K/O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>.

Ein allgemeiner Trend bei der Adsorption von Alkalimetallen und elektronegativen Koadsorbaten ist die gegenseitige Stabilisierung der entsprechenden Spezies [13]. Ausführlich untersucht ist dieser Effekt z.B. für die Ru(0001)-Fläche. Von Kiskinova und Mitarbeitern wurde gezeigt [74], dass die Desorptionstemperatur von adsorbiertem atomarem Sauerstoff auf Ru(0001) mit koadsorbierten Alkalimetallen (Na, K, und Cs,  $\Theta_{AM0} = 0.5$  ML) steigt, es findet also eine Stabilisierung des Adsorptionszustandes statt. Ebenso werden die entsprechenden Alkalimetalle durch adsorbierten Sauerstoff stabilisiert (z.B. für Ru(0001)/Na/O<sub>2</sub> [75]). Eine Ursache für die wechselseitige Stabilisierung der Koadsorbate ist in der Abschirmung der repulsiven Wechselwirkungen der entsprechenden Spezies zu sehen. Die effektiven Partialladungen der adsorbierten Atome auf der Oberfläche sind durch Elektronenabgabe (AM) bzw. -aufnahme (O) entgegengesetzt. Damit können die Koadsorbate die repulsiven WW (durch Dipol-Dipol-WW), die zwischen den Atomen einer Spezies herrschen, puffern. Entsprechend dem gerade strapazierten Bild der unterschiedlich geladenen Adspezies kommt es abhängig von dem jeweiligen System zu einer mehr oder weniger stark ausgeprägten Sauerstoff-AM-WW [13]. Dies wird auch deutlich durch die Beobachtung, dass Sauerstoff- und AM-Zustände oftmals bei gleichen Temperaturen im TD-Spektrum desorbieren. Die Abhängigkeit der Stabilisierung von Sauerstoff mit koadsorbierten AM von dem Verhältnis der Adsorptionswärmen ( $\Delta H^0$ ) der beteiligten Adsorbate ( $\Delta H_{AM}^0$ ,  $\Delta H_O^0$ ). Ein weiterer allgemein beobachteter Effekt ist der Anstieg der adsorptiven Kapazität von Sauerstoff auf alkalipromotierten ÜM-Flächen sowie ein Anstieg der dissoziativen Adsorptionsrate [75, 76, 13]. Die Erhöhung der Adsorptionskapazität wird allgemein mit der AM-induzierten höheren Elektronendichte an der Metalloberfläche begründet. Die Begründung für die Erhöhung der dissoziativen Adsorptionsrate ist wie bei der Promotion der NO- bzw. CO-Dissoziation in Kapitel 2.2 die Verringerung der Bindungsenergie des Moleküls durch Elektronendonation in die antibindenden Molekülorbitale.

## 8 Erste LEED-, TDS- und STM-Ergebnisse

Erste STM- und LEED-Untersuchungen zu geordneten Strukturen im Koadsorbatsystem Rh(110)/K/O wurden von F. Esch und Mitarbeitern [72, 40] durchgeführt. Von R. Hoyer wurden diese Ergebnisse mit leichten Veränderungen verifiziert und zusätzlich TDS-Messungen im Rahmen einer Diplom-Arbeit [41] an der Universität Hannover durchgeführt. Die folgende Darstellung basiert auf den genannten Arbeiten und wurde durch eigene Messungen ergänzt.

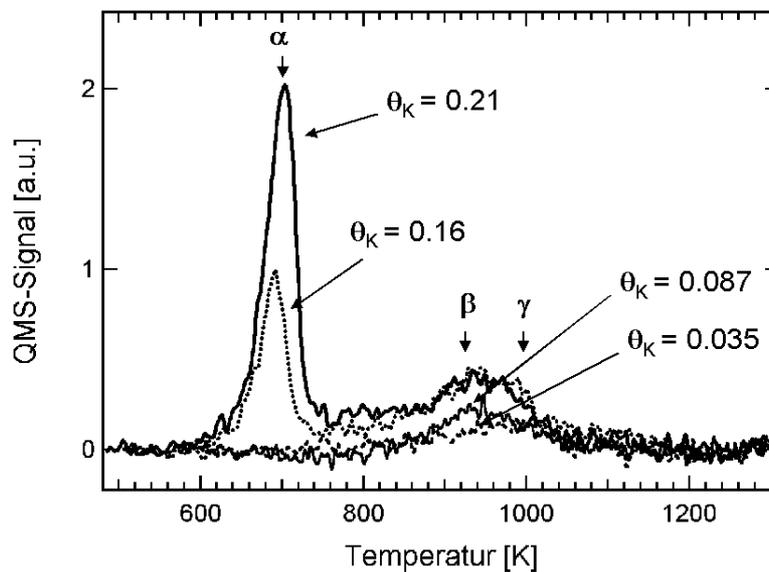


Abbildung 8.1: Kalium-TD-Spektren verschiedener Bedeckungen  $\Theta_K$ , nach [41]. Zustände  $\beta$  und  $\gamma$  werden den energetisch günstigeren Adsorptionsplätzen in den *missing row*-Gräben, der Zustand  $\alpha$  Adsorptionsplätzen auf der unrekonstruierten Fläche zugeordnet (vgl. Kap. 3.2).

Betrachtet wird zunächst noch einmal das System Rh(110)/K ohne Sauerstoff. In Abbildung 8.1 sind die Kalium-TD-Spektren von verschiedenen Bedeckungen  $\Theta_K$  dargestellt. Als wesentliches Merkmal fällt der mit  $\alpha$  bezeichnete Zustand ab  $\Theta_K = 0.16$  ML auf. Ab ca.  $\Theta_K = 0.16$  ML wird die  $(1 \times 3)$ HC-Rekonstruktion beobachtet, damit kann dieser Peak den Kaliumatomen zugeordnet werden, die von der unrekonstruierten Oberfläche desorbieren. Die stabileren Zustände  $\beta$  und  $\gamma$  werden demzufolge den in den *missing row*-Gräben adsorbierten Kaliumatomen

zugeordnet. Der Zustand  $\beta$  desorbiert dabei gegenüber  $\gamma$  bei deutlich niedrigeren Temperaturen. Der Grund hierfür kann als Destabilisierung durch repulsive Dipol-Dipol-WW innerhalb oder durch indirekte Wechselwirkungen über die Gräben hinweg interpretiert werden.

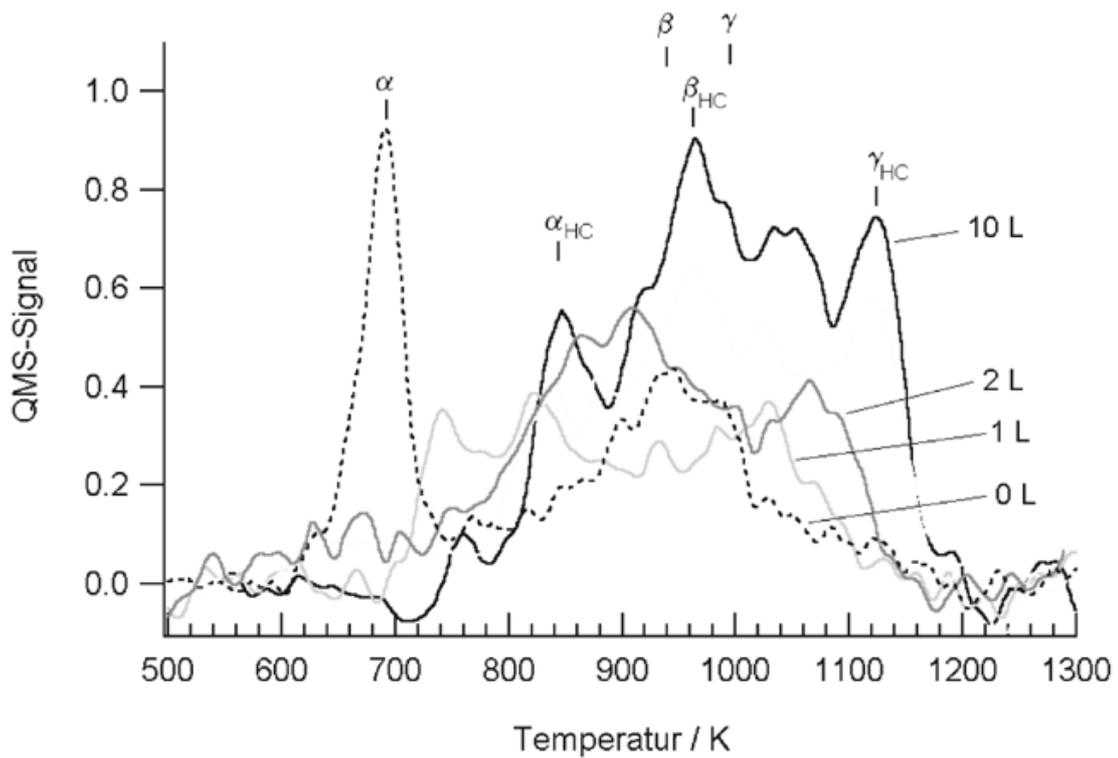


Abbildung 8.2: Kalium-TD-Spektren verschiedener Sauerstoffbedeckungen  $\Theta_O$  bei konstanter Kaliumbedeckung  $\Theta_K = 0.19$  ML, aus [41].

Dosiert man auf die mit Kalium hochbedeckte Fläche ( $\Theta_K = 0.21$  ML-Struktur:  $(1 \times 4)HC$ ) aus Abb. 8.1 Sauerstoff, so ergibt sich eine Verschiebung aller Zustände in Richtung höherer Desorptionstemperatur (siehe Abb. 8.2); es findet also eine Stabilisierung der adsorbierten Kaliumatome statt. Die Desorptionstemperatur der Kaliumatome steigt dabei im Wesentlichen kontinuierlich mit den dort untersuchten Sauerstoffdosen bis 10 L. Bemerkenswerterweise stimmen die Flächen unter den TD-Spektren in Abbildung 8.2 offensichtlich nicht überein, obwohl jeweils die gleiche Menge an Kalium auf der Oberfläche dosiert ist. Dieser Effekt wurde auch für die Desorption von Kalium ohne Sauerstoff beobachtet [41]. Der Vergleich von AES- und TDS-Daten von verschiedenen  $\Theta_K$  ergab, dass die Fläche

unter den entsprechenden TD-Spektren relativ zu den aus AES-Messungen ermittelten Kaliumbedeckungen für niedrige  $\Theta_K$  kleiner ist als für hohe  $\Theta_K$  (ca.  $> 0.1$  ML). Da die Substrat-AM-Bindung für niedrige Bedeckungen weitgehend ionischer Natur ist (siehe Kap. 2.1), wird angenommen, dass die Alkaliatome verstärkt als Kationen desorbieren [17]. Ein Bestandteil des verwendeten QMS ist ein Gitter (zur Erzeugung der zu detektierenden Ionen), welches auf einem positiven Potential gegenüber Erdpotential liegt. Dieses Gitter verursacht eine Abschirmung des QMS gegenüber positiv geladenen Teilchen und somit ein abgeschwächtes Signal. Folgt man dieser Argumentation für das Koadsorbatsystem Rh(110)/K/O, wie in Abbildung 8.2 dargestellt, so könnte man mit steigender Sauerstoffdosis von einer zunehmenden Elektronendichte an den adsorbierten Kaliumatomen ausgehen. Dies würde eine zunehmend starke Sauerstoff-Kalium-WW mit steigendem  $\Theta_O$  bedeuten, die dazu führen könnte, daß Kalium im Koadsorbat als Neutralteilchen desorbiert.

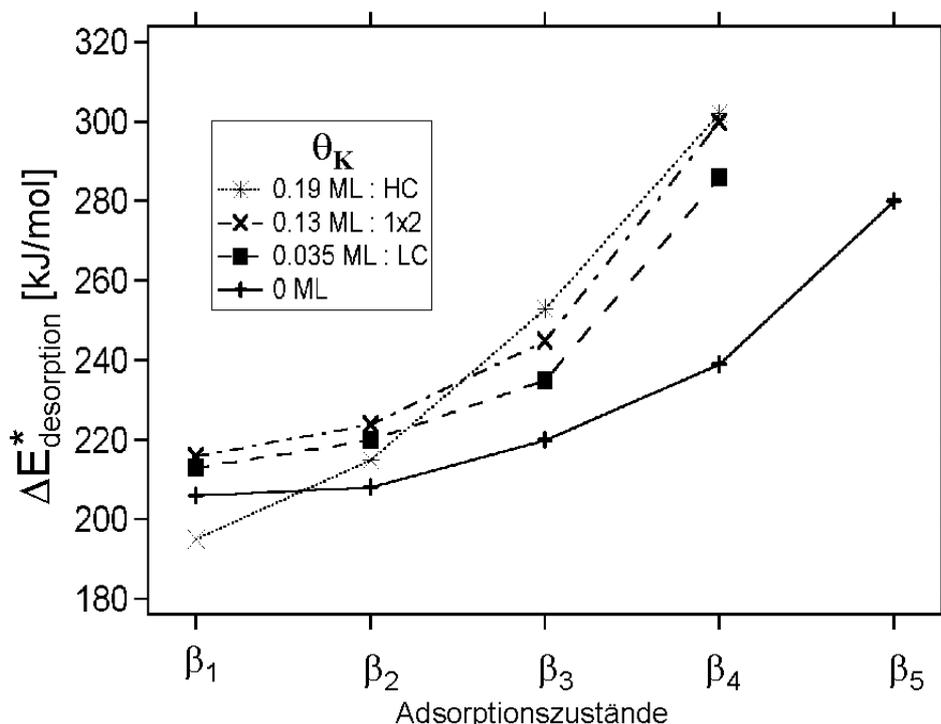


Abbildung 8.3: Aktivierungsenergien für die Desorption der Adsorptionszustände von Sauerstoff (gesättigt) auf Rh(110) mit verschiedenen Kaliumbedeckungen (nach Daten aus [41]).

Eine andere mögliche Erklärung, warum die detektierte Kaliummenge im TDS-Experiment mit der Menge an koadsorbiertem Sauerstoff steigt, wäre eine verstärkte Diffusion von Kalium in das Probenvolumen bei niedriger Kalium- bzw. Sauerstoffbedeckung. Für diese These wurden bisher keine weiteren Anhaltspunkte gefunden.

Wie auch schon für andere Systeme gefunden [13], ist die Stabilisierung der Koadsorbzustände im System Rh(110)/K/O gegenseitiger Natur. In Abbildung 8.3 sind die Aktivierungsenergien für die Desorption der Adsorptionszustände (nach [41]) von Sauerstoff auf einer sauerstoffgesättigten Rh(110)-Fläche für verschiedene Kaliumbedeckungen dargestellt. Aus dieser Grafik wird deutlich, dass alle Zustände mit zunehmender Kaliumbedeckung bis  $\Theta_K = 0.13$  ML zunehmend stabilisiert werden. Bei  $\Theta_K = 0.19$  ML haben zwar die Zustände  $\beta_3$  und  $\beta_4$  eine höhere Aktivierungsenergie zur Desorption, aber die Zustände  $\beta_1$  und  $\beta_2$  werden destabilisiert. Analoges wird für die Aktivierungsenergien der Kaliumdesorption beobachtet.

Neben den beschriebenen Mechanismen, wie Puffern der repulsiven WW und Umverteilung der Elektronendichte, können Veränderung der Substratrekonstruktionen und der Anordnung der Adsorbataatome die energetischen Eigenschaften der Adsorbatspezies beeinflussen. Das Phasendiagramm der geordneten Überstrukturen des Systems Rh(110)/K/O spannt einen dreidimensionalen Raum auf ( $\Theta_K$ ,  $\Theta_O$  oder  $O$ -Dosis, Temperatur). Die Präparation der geordneten Adphasen wurde bei Temperaturen größer 473 K durchgeführt, so dass eine ausreichende Mobilität der Rhodiumatome gewährleistet wurde und somit das Substrat stabile Rekonstruktionen ausbilden konnte. Im Folgenden werden drei Schnitte senkrecht zur  $\Theta_K$ -Achse, also konstanter Kaliumbedeckung, vorgestellt und diskutiert.

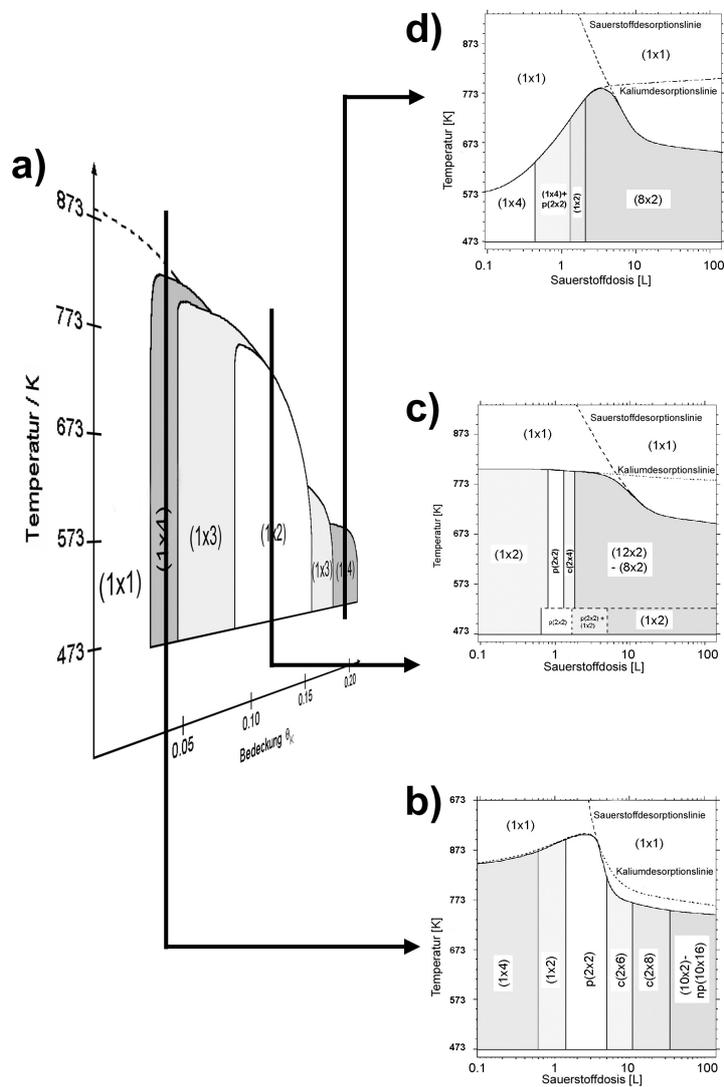


Abbildung 8.4:

a) Kalibriertes Phasendiagramm der kaliuminduzierten Rekonstruktionen auf Rh(110) (vgl. Abb.6.2).

b) Sauerstoffinduzierte Rekonstruktionen auf Rh(110) mit  $\Theta_K \approx 0,035$  ML.

c) Sauerstoffinduzierte Rekonstruktionen auf Rh(110) mit  $\Theta_K \approx 0,13$  ML.

d) Sauerstoffinduzierte Rekonstruktionen auf Rh(110) mit  $\Theta_K \approx 0,19$  ML.

Zusammenstellung nach [41]

### 8.0.1 Sauerstoffinduzierte Rekonstruktionen auf Rh(110) mit $\Theta_K \approx 0.035$ ML

Der erste Schnitt zeigt das Phasendiagramm einer niedrigbedeckten (1x4)LC-Struktur mit  $\Theta_k = 0.035$  ML in Abbildung 8.5. Im Wesentlichen wird hier die gleiche Abfolge von Oberflächenstrukturen wie für das unpromotierte System beobachtet. Wahrscheinlich ist, dass die Substratrekonstruktionen nach dem gleichen Muster verlaufen wie in Rh(110)/O, wobei die Kaliumatome ihre energetisch bevorzugten Adsorptionsplätze in den *missing row*-Gräben einnehmen. Ebenso scheinen die Adsorptionsplätze der Sauerstoffatome zumindest bis zur (10x2)-np(10x16)-Rekonstruktion identisch mit denen des ungestörten Systems zu sein. Bis zu der genannten Struktur scheint auch die Rolle der Kaliumatome die von "Zuschauern" ohne Einfluss auf die Substratrekonstruktion zu sein.

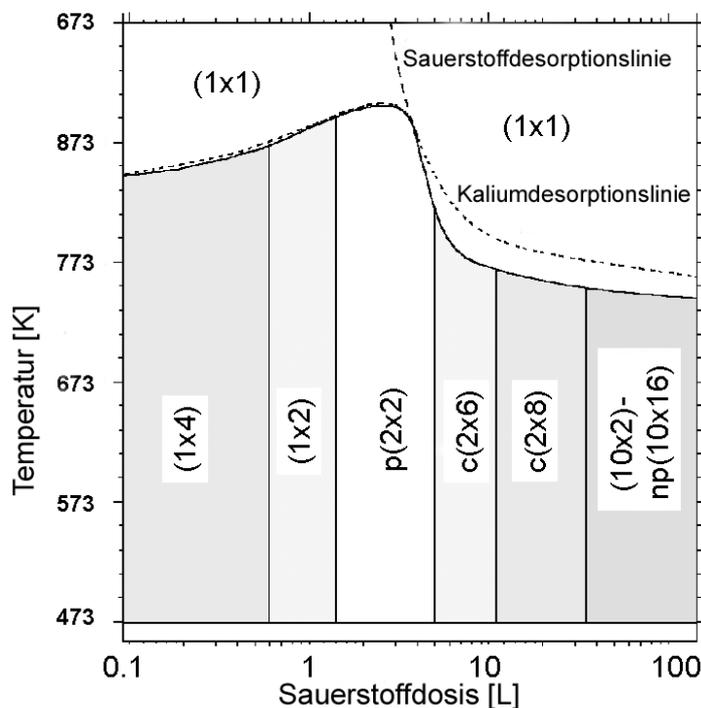


Abbildung 8.5: Phasendiagramm von Rh(110)/K/O mit  $\Theta_K = 0.035$  ML nach [41].

Bei hoher Sauerstoffbedeckung wird von R. Hoyer [41] von einer np(10x16)-Struktur und von F. Esch und Mitarbeitern [72] von einer (10x2)-Struktur berichtet. Die entsprechenden LEED-Muster sind nur sehr schwer zu identifizieren.

Gesichert ist eine hohe Periodizität des LEED-Bildes in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung und intensive  $\frac{1}{2}$ -Reflexe in  $[001]$ -Richtung.

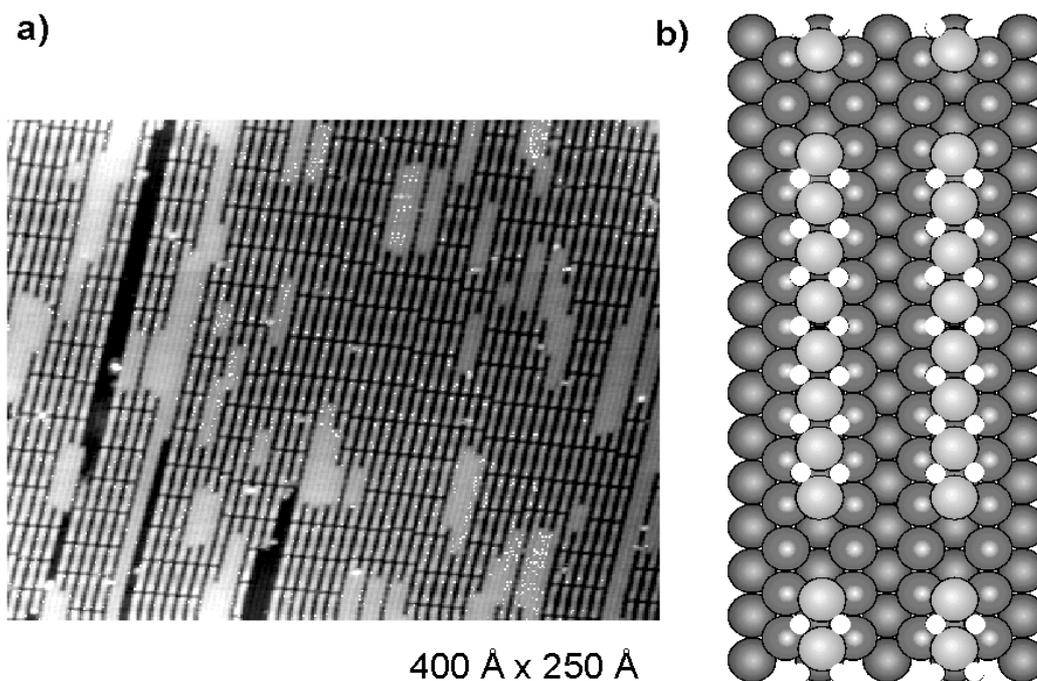


Abbildung 8.6: a) STM-Aufnahme einer  $(10 \times 2)$ -Struktur im System Rh(110)/O. b) Das von Vesselli et al. [31] vorgeschlagene zu a) gehörige Strukturmodell (Sauerstoffatome sind hell dargestellt). Beide Abbildungen sind aus [31] entnommen.

### 8.0.2 Die metastabile sauerstoffinduzierte $(10 \times 2)$ -Rekonstruktion auf Rh(110)

Interessant ist in diesem Zusammenhang die Existenz einer metastabilen  $(10 \times 2)$ -LEED-Struktur im unpromotierten System Rh(110)/O, von der Vesselli und Mitarbeiter berichten [31]. Zur Präparation dieser Struktur wird zunächst eine gesättigte  $(2 \times 2)p2mg$ -Rekonstruktion ( $\Theta_O \simeq 0.5$  ML) durch Sauerstoffdosierung bei verschiedenen Temperaturen über 600K hergestellt (siehe auch Kapitel 3.1). Im nächsten Schritt wird zusätzlicher Sauerstoff bei einer Proben temperatur von 170 K dosiert, hierbei bleibt die  $(1 \times 2)$ -Substratrekonstruktion bestehen, es kann aber zusätzlicher Sauerstoff auf der Rh-Fläche adsorbieren. Nach schnellem

Hochheizen auf 550 K bildet sich im LEED eine (10x2)-Struktur. Nach weiterem Hochheizen auf 700 K erhält man die bekannte c(2x8)-Struktur (Kap. 3.1). STM-Untersuchungen der nach obiger Beschreibung präparierten (10x2)-Struktur zeigen im Wesentlichen eine (1x2)-Substratrekonstruktion mit Ketten von Rhodiumatomen in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung [31] (siehe Abbildung 8.6 a). Die meisten dieser Ketten bestehen aus acht Rh-Atomen. Ein entsprechendes Strukturmodell wird in [72, 31] vorgeschlagen. In diesem Modell (siehe Abbildung 8.6 b) sind zwei von zehn Rhodiumatomen entlang der obersten Reihen in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung entfernt. Der Abstand der "verbleibenden" acht Atome ist um ein Neuntel gestreckt. Damit entstehen 8-atomige Ketten, die neun Substratplätze belegen und alle zehn Plätze durch eine Leerstelle voneinander getrennt sind. Die Sauerstoffatome (in Abbildung 8.6 b) weiß dargestellt) nehmen in diesem Modell nicht mehr die bekannten "Zickzack"-Positionen (vgl. Abb. 3.3) ein, sondern sie sind an den Zwischenräumen der achtatomigen Ketten paarweise gegenüberliegend angeordnet. Diese Sauerstoffadsorption wird als Ursache für die Streckung der Rh-Rh-Atomabstände in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung angesehen. Die zentralen Atome der Rh-Ketten befinden sich noch weitgehend auf den bekannten vierfach koordinierten Plätzen, zum "Kettenrand" hin ändert sich dies. Das erste und achte Atom einer solchen Reihe nimmt annähernd einen Brückenplatz ein, in diesem Zusammenhang wird auch beobachtet, dass sich die Rh-Kettenatome mit zunehmendem Abstand vom Zentrum der Kette von der Unterlage abheben (0.01 – 0.02 nm) [31].

XPS-Untersuchungen von der Entstehung der oben beschriebenen (10x2)-Struktur [31] zeigen eine Sauerstoffkomponente bei 530.25 eV für die (2x2)p2mg-Struktur. Nach der zusätzlichen Sauerstoffdosierung bei 170 K wird eine zweite Komponente bei 529.75 eV beobachtet. Nach dem Heizen auf 500 K existiert im Wesentlichen nur noch die niederenergetische Komponente mit 529.75 eV. Die Bestimmung der Sauerstoffbedeckung für die (10x2)-Struktur ergibt einen Wert von  $\Theta_{\text{O}} = 0.81 \text{ ML}$ . Die hochenergetische Komponente wird den Sauerstoffatomen auf den Zickzack-Adsorptionsplätzen, die niederenergetische Komponente den paarweise gegenüberliegenden Sauerstoffatomen zugeordnet. Deutet man diese Energieverschiebung als *initial state*-Effekt, so findet ein Transfer von Elektronendichte vom Substrat zum Sauerstoff statt.

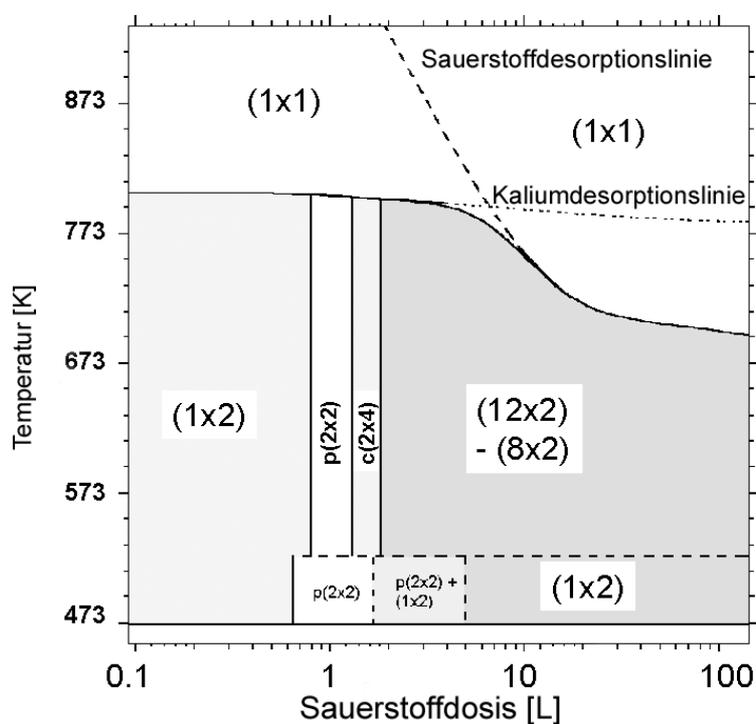
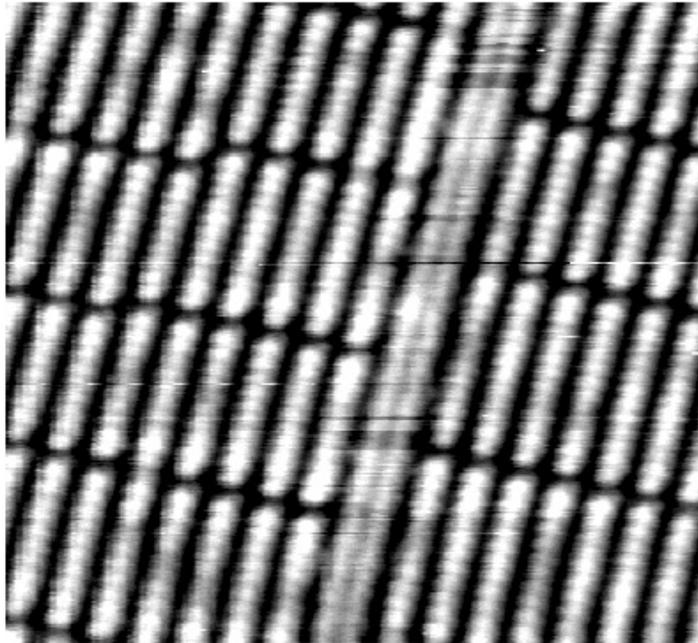


Abbildung 8.7: Phasendiagramm von  $\text{Rh}(110)/\text{K}/\text{O}$  mit  $\Theta_K = 0.13 \text{ ML}$ , nach [41].

### 8.0.3 Sauerstoffinduzierte Rekonstruktionen auf $\text{Rh}(110)$ mit $\Theta_K \approx 0.13 \text{ ML}$

In Abbildung 8.7 ist das Phasendiagramm einer kaliuminduzierten  $(1 \times 2)$ -rekonstruierten  $\text{Rh}$ -Fläche mit  $\Theta_k = 0.13 \text{ ML}$  dargestellt. Im Wesentlichen werden mit zunehmender Sauerstoffdosis eine  $(1 \times 2)$ -,  $(2 \times 2)p2mg$ -,  $c(2 \times 4)$ - sowie verwandte  $c(n \times 4)$ -Strukturen (in Abb. 8.7 nicht dargestellt) und bei hoher Sauerstoffdosis ein  $(12 \times 2)$ - $(8 \times 2)$ -LEED-Bild beobachtet, auf die letztgenannte Struktur wird noch näher eingegangen. Die Abfolge der Rekonstruktionen bis zur  $(12 \times 2)$ - $(8 \times 2)$ -Struktur lässt sich durch unterschiedliche Anordnung der Sauerstoffatome auf dem  $(1 \times 2)$ -rekonstruierten Substrat erklären. Die Kaliumatome werden hierbei in den *missing row*-Gräben angenommen.

Für die sauerstoffhochbedeckte Phase wird von R. Hoyer [41] sowie von F. Esch und Mitarbeitern [72] von der Ausbildung einer  $(10 \times 2)$ -Struktur berichtet. Auch



120 Å x 120 Å

Abbildung 8.8: STM-Aufnahme einer sauerstoffgesättigten Rh(110)-Fläche mit einer Kaliumbedeckung von  $\Theta_K = 0.13$ , entnommen aus [40].

hier sind die entsprechenden LEED-Bilder nicht eindeutig zu identifizieren, gesichert ist hier die Existenz einer  $(n \times 2)$ -Struktur mit  $8 \leq n \leq 12$ . Gegen eine strenge  $(10 \times 2)$ -Periodizität spricht die noch zu beschreibende zweifelsfreie Identifizierung einer  $(8 \times 2)$ -Struktur für die kalium- und sauerstoffhochbedeckte Phase (siehe nächsten Abschnitt). Ebenfalls gegen eine strenge  $(10 \times 2)$ -Periodizität sprechen experimentelle Ergebnisse von F. Esch und Mitarbeitern [72, 40]. STM-Bilder der angesprochenen  $(12 \times 2)$ - $(8 \times 2)$ -Struktur zeigen wieder Ketten von Rhodiumatomen in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung (siehe Abbildung 8.8). Ein Abzählen der Rhodiumatome in diesen Ketten ergibt eine Anzahl zwischen acht und zwölf. Die Ähnlichkeit zwischen dieser STM-Aufnahme und dem STM-Bild der  $(10 \times 2)$ -Struktur (Abb. 8.6) im System Rh(110)/O ist offensichtlich. Es ist daher plausibel, ein ähnliches Strukturmodell für die  $(n \times 2)$ -Struktur in Rh(110)/K/O anzunehmen. Die Kaliumatome würden hierbei Adsorptionsplätze in den *missing row*-Gräben ein-

nehmen. Im Gegensatz zu der (10x2)-Struktur im System Rh(110)/O ist die entsprechende (nx2)-Struktur in Rh(110)/K/O bei hohen Temperaturen stabil. Das Kalium scheint also eine stabilisierende Wirkung auf die beschriebenen Strukturen zu haben.

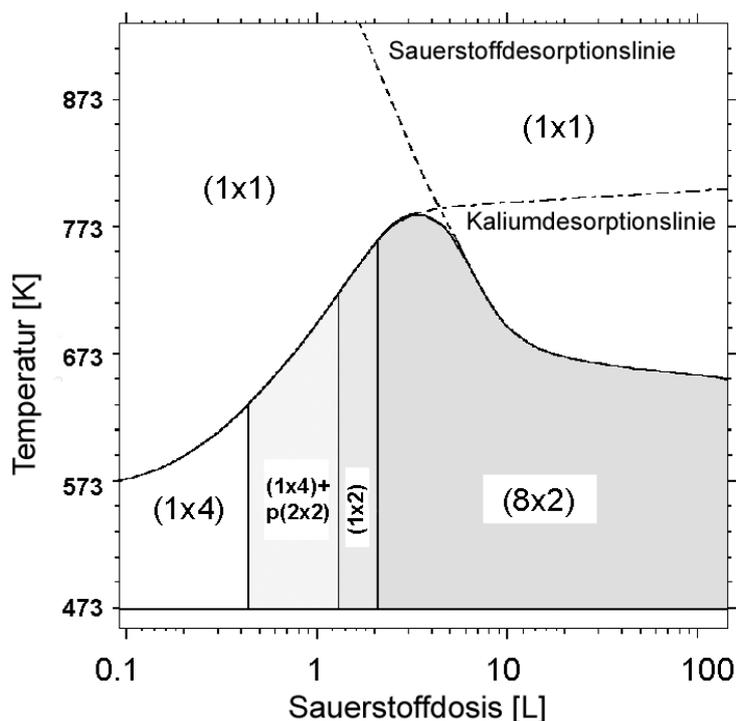


Abbildung 8.9: Phasendiagramm von Rh(110)/K/O mit  $\Theta_K = 0.19$  ML, nach [41].

#### 8.0.4 Sauerstoffinduzierte Rekonstruktionen auf Rh(110) mit $\Theta_K \approx 0.19$ ML

Das letzte zu besprechende Phasendiagramm ist das der kaliumhochbedeckten (1x4)-rekonstruierten Fläche mit  $\Theta_k = 0.19$  ML. Die Abfolge der LEED-Strukturen (1x4), (1x4)+(2x2)p2mg, (1x2) mit zunehmender Sauerstoffdosis kann im Wesentlichen mit der Entwicklung einer (1x2)-Substratrekonstruktion erklärt werden. Die (8x2)-Struktur wurde durch eigene Messungen, in denen die LEED-Reflexe entlang der  $[1\bar{1}0]$ -Richtung abzählbar waren, ergänzt (siehe auch Kapitel 11, z.B. Abb. 11.6 c). Besonders ausgeprägte Spots im LEED-Bild wurden durch

Sauerstoffdosierung bei niedrigen Temperaturen und anschließendem Heizen erreicht. Es ist plausibel, bei der (8x2)-Rkonstruktion von einem ähnlichen Strukturmodell wie für die (10x2)-Struktur im System Rh(110)/O auszugehen (s.o.). Dieser Idee folgend, wird ein vorläufiges Strukturmodell, wie in Abbildung 8.10 dargestellt, konstruiert. In diesem Modell sind zwei von acht Rhodiumatomen entlang der obersten Reihen in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung entfernt. Der Abstand der "verbleibenden" sechs Atome ist um ein Siebtel gestreckt. Analog zum Strukturmodell der metastabilen (10x2)-Struktur entstehen sechsatomige Ketten, die sieben Adplätze belegen und alle acht Substratplätze durch eine Leerstelle voneinander getrennt sind. Die Sauerstoffatome nehmen gegenüberliegende Positionen in den Zwischenräumen der Rh-Kettenatome ein. Die Kaliumatome werden in loser Anordnung in den Gräben angenommen. Das Modell beinhaltet extrem hohe lokale Sauerstoff- und Kaliumbedeckungen, die als wichtiges Indiz für die gegenseitige Stabilisierung der Koadsorbate gewertet werden kann (unter der Voraussetzung der prinzipiellen Richtigkeit des Strukturmodells).

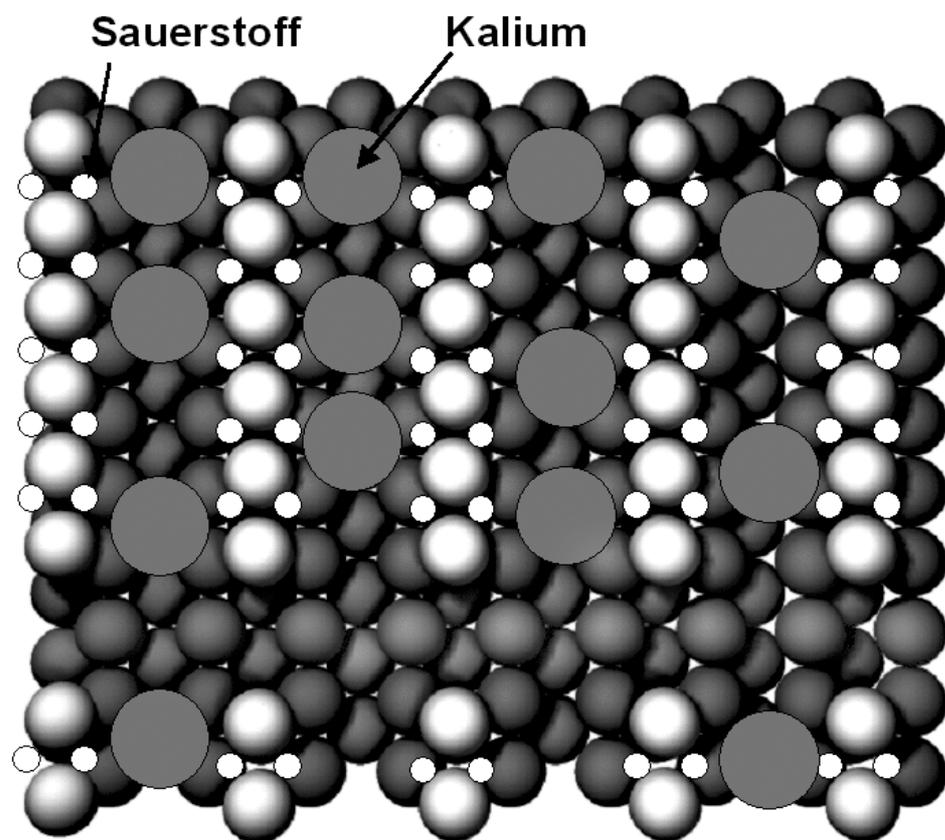


Abbildung 8.10: Vorläufiges Modell der (8x2)-Struktur im System Rh(110)/K/O.

## 9 Weiterführende XPS- und LEED-Messungen

Zur weiteren Charakterisierung des Koadsorbatsystems Rh(110)/K/O wurden XPS-Messungen an der SuperESCA-Beamline am Elettra-Synchrotron in Triest, Italien, durchgeführt (SE). Die Messungen wurden an der homogen präparierten Rhodium-Fläche durchgeführt, wobei der Röntgenstrahl auf der Probe eine Fläche von ca.  $100 \times 30 \mu\text{m}^2$  beleuchtet. Aufgenommen wurden Kalium, Sauerstoff und Rhodium-Spektren mit folgenden Parametern:

Element/ Rumpfniveau	Strahlenergie [eV]	Passenergie [V]	Auflösung [meV]
K 2p	$\approx 398$	50	$\sim 200-300$
O 1s	$\approx 647$	50/ 100	$\sim 200-300/\sim 300-460$
Rh 3d	$\approx 398$	10	$\sim 40-60$

Tabelle 9.1: Experimentelle Parameter bei der Aufnahme der XPS-Spektren.

Die Messungen der Spektren werden im Wesentlichen nach folgendem Schema durchgeführt:

- Präparation der verschiedenen kaliuminduzierten Rekonstruktionen (siehe auch Abb. 6.2) mittels LEED.
- Aufnahme der XPS-Spektren zur Charakterisierung der entsprechenden Phase.
- Zeitlich aufgelöste Aufnahme von XPS-Spektren, während Sauerstoff dosiert wird (Sauerstoff-*uptake*).
- Aufnahme der XPS-Spektren zur Charakterisierung der entsprechenden sauerstoffgesättigten Phase.
- Zeitlich aufgelöste Aufnahme von XPS-Spektren, während Wasserstoff dosiert wird (Titration).

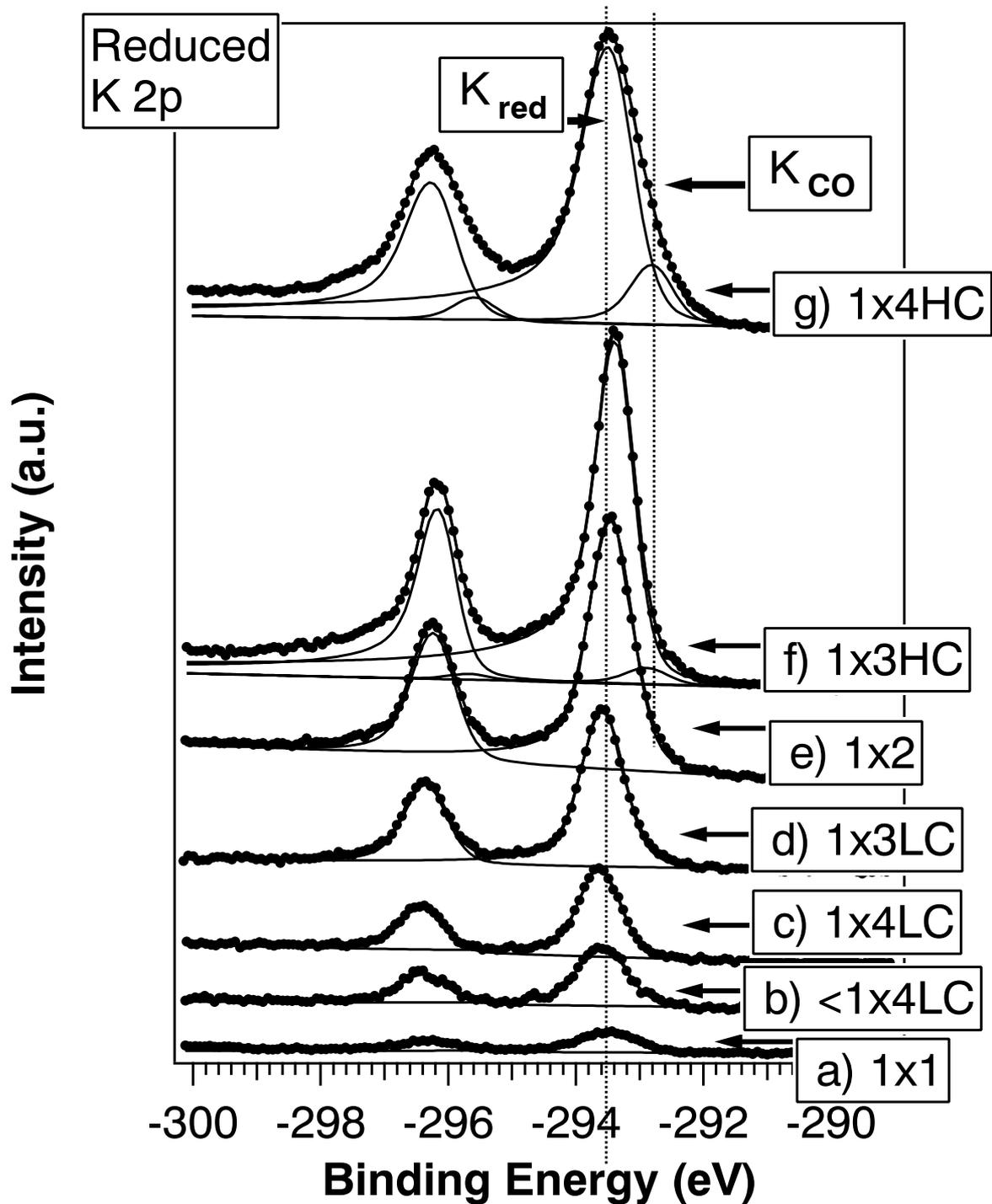


Abbildung 9.1: Kaliumspektren des Systems Rh(110)/K mit verschiedenen Kaliumbedeckungen. Die Strukturangaben beziehen sich auf die kaliuminduzierten Rekonstruktionen ohne koadsorbierten Sauerstoff (vgl. Abb. 6.2).

Die Sauerstoff-*uptake*-Experimente und die anschließende Charakterisierung der sauerstoffgesättigten Oberfläche wurden bei Temperaturen von 303 K und 573 K durchgeführt. Bei 303 K sind die Rh-Atome des Substrats noch nicht mobil genug, um sich umzuordnen, bei 573 K werden durch die Sauerstoffadsorption neue Rekonstruktionen der Oberfläche ausgelöst. Die Idee der Experimente bestand darin, dass bei 303 K die Sauerstoffadsorptionsplätze besetzt werden, die durch die kaliuminduzierte Substratrekonstruktion vorgegeben sind (vgl. Abb. 6.2). Dagegen kann sich bei 573 K die Rhodium-Unterlage umordnen, so dass sich Sauerstoffadsorptionsplätze ergeben, die durch die stabile Rekonstruktion der Unterlage vorgegeben sind. Durch Vergleich der Spektren bei 303 K und 573 K sollte es möglich sein, verschiedene Adsorbat- bzw. Substrat-Spezies zu identifizieren und zu charakterisieren.

Neben den in Tabelle 9.1 angeführten Spektren wurden Spektren des Valenzbandes und von Kohlenstoff (C 1s) aufgenommen. Durch Bestimmung des Fermi-niveaus aus den Valenzbandspektren wird die Energie des Röntgenstrahls und damit die Bindungsenergie in den Spektren kalibriert. Die C 1s-Spektren dienen zur Kontrolle möglicher Kontaminationen durch Restgase wie Kohlenmonoxid.

Alle im folgenden präsentierten XPS-Spektren sind bezüglich der Dauer der Aufnahme jedes Messpunktes (*dwell time* in s) und der Strahlintensität (in nA) normiert. Die dargestellten Intensitäten (in den Spektren als *Intensity* (a.u.)) sind demnach auf  $\frac{\text{counts}}{\text{s} \cdot \text{nA}}$  normiert. Mit der beschriebenen Normierung sollten alle Spektren einer Adsorbatspezies bezüglich der Intensität und energetischer Lage der Peaks direkt vergleichbar sein.

## 9.1 K 2p-Spektren

### 9.1.1 Kaliumspektren des Systems Rh(110)/K

In Abbildung 9.1 sind die Kaliumspektren der bekannten kaliuminduzierten Rekonstruktionen auf Rh(110) dargestellt. Die Spektren von a) 1x1 bis e) 1x2 zeigen im Wesentlichen einen kontinuierlichen Anstieg der Bedeckung. Der Fit ist bis dort mit einer Komponente ( $K_{\text{red}}$ ) sehr gut, wobei der K  $2p_{3/2}$ -Peak bei 293.56 eV lokalisiert ist. Für die 1x3HC- und 1x4HC-Struktur (f, g) wird eine zweite Komponente  $K_{\text{CO}}$  eingeführt. Der Fitparameter der Asymmetrie (AS) wird von

der  $1 \times 1$ - bis zur  $1 \times 3\text{LC}$ -Struktur (a-d) mit  $0.06 \pm 0.01$  angesetzt. Die folgenden Werte für die AS sind  $1 \times 2$ : 0.085,  $1 \times 3\text{HC}$ : 0.11 und 0.15. Wie schon in Kapitel 5.2.1 angesprochen, kann mit zunehmender AS eine zunehmend metallische Bindung assoziiert werden. Dies ist in Übereinstimmung mit den Ausführungen in Kapitel 2.1, dem zur Folge die AM-Substrat-Bindung mit steigender AM-Bedeckung zunehmend von ionischer zu metallischer Bindung tendiert.

Die Flächen unter den Spektren in Abbildung 9.1 sollten mit den jeweiligen Kaliumbedeckungen skalieren. Diese Eigenschaft wird zur Überprüfung der Proportionalität der von R. Hoyer [41] durchgeführten Eichung der Kaliumbedeckung (Abb. 6.2) ausgenutzt. Setzt man  $\Theta_K = 0.12$  für die  $1 \times 2$ -Struktur in Abbildung 9.1 und skaliert mit den entsprechenden Flächen, resultieren die Kaliumbedeckungen für die übrigen Strukturen. In Abbildung 9.2 sind die so berechneten Kaliumbedeckungen in das Schema von R. Hoyer eingetragen. Die Proportionalität dieser Eichung wird bestätigt.

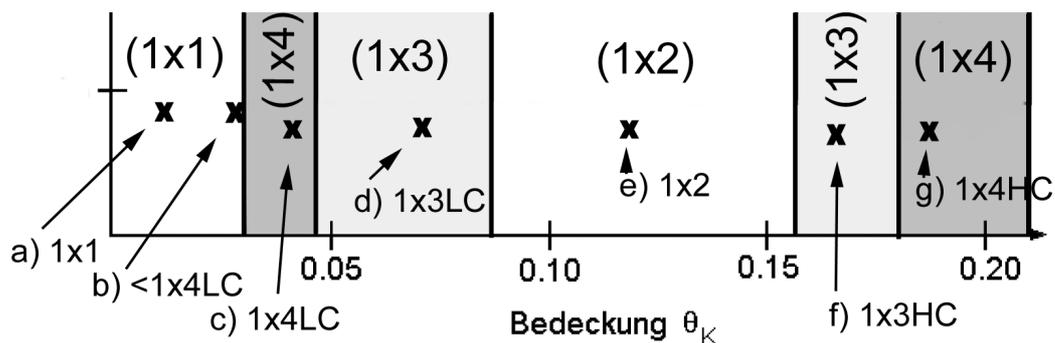


Abbildung 9.2: Überprüfung der Proportionalität der Kaliumeichung von R. Hoyer [41]. Die Bedeckungen a) bis g) wurden aus den identisch bezeichneten Spektren aus Abbildung 9.1 bestimmt.

Nach den Darstellungen in Kapitel 3.2 besetzen die Kaliumatome bis zur kaliuminduzierten  $(1 \times 2)$ -Rekonstruktion Adsorptionsplätze in den *missing row*-Gräben. Die Spektren a bis e in Abbildung 9.1 sind Kaliumatomen an diesen Adsorptionsplätzen zuzuordnen. Ab der  $(1 \times 3)\text{HC}$ -Struktur werden nach dem genannten Modell von den Kaliumatomen auch Adsorptionsplätze auf den unrekonstruierten Bereichen zwischen den Gräben eingenommen. Tatsächlich sollte man ab der  $1 \times 3\text{HC}$  eine zweite Komponente einführen. Im Fit in Abbildung 9.1 erscheint diese Komponente nicht. Es ist möglich für Kalium, das in den Gräben

adsorbiert ist und Kalium, das auf der unrekonstruierten Fläche adsorbiert ist, unterschiedliche Komponenten einzuführen. Die entsprechenden Komponenten wären dann energetisch sehr nah beieinander ( $<0.2$  eV), wodurch die spektrale Auflösung unsicher bleibt. Aus diesem Grund wird in Abbildung 9.1 auf eine derartige Zuordnung verzichtet. Da die Rh(110)-Fläche bei hoher Kaliumbedeckung sehr reaktiv wird, genügt ein Anstieg des Restgases auf  $> 10^{-10}$  mbar während des Transportes der Probe von der Aufdampfstellung in die XPS-Probenposition, um geringe Mengen kohlenstoffhaltiger Adsorbate ( $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_x$ ) zu adsorbieren. Solche gerinfügigen Verunreinigungen wurden auch im C 1s-Spektrum nachgewiesen. Es ist also von einer geringen Kontamination mit  $\text{CO}$  bzw.  $\text{CH}_x$  auszugehen. Der Effekt von  $\text{CO}$  auf XPS-Kaliumspektren ist verschiedentlich untersucht worden und wird im Wesentlichen mit einer Verschiebung des Peaks in Richtung niedriger Bindungsenergie beschrieben [13]. Diese Verunreinigungen verlangen also die Einführung der niederenergetischen Komponente  $K_{\text{CO}}$ , um eine gute Qualität der Fits bei hohen Kaliumbedeckungen zu gewährleisten.

Zusammenfassend wird festgestellt, dass bei Kaliumbedeckungen bis zur (1x2)-Struktur die Spektren mit einer Komponente angepasst wurden und die Flächen unter den Spektren mit  $\Theta_K$  skalieren. Ab einer Kaliumbedeckung, die einer (1x3)HC-Rekonstruktion ( $\Theta_K \approx 0.16$ ) entspricht, werden kohlenstoffhaltige Kontaminationen der Oberfläche beobachtet, denen durch Einführung einer zweiten Komponente ( $K_{\text{CO}}$ ) im Fit-Prozess Rechnung getragen wird. Insgesamt wird eine Zunahme der AS mit steigender Kaliumbedeckung beobachtet, was für einen zunehmend metallischen Bindungsanteil spricht. Eine eindeutige Identifizierung unterschiedlicher Kalium-Adsorptionsspezies war mit der gegebenen instrumentellen Auflösung nicht möglich.

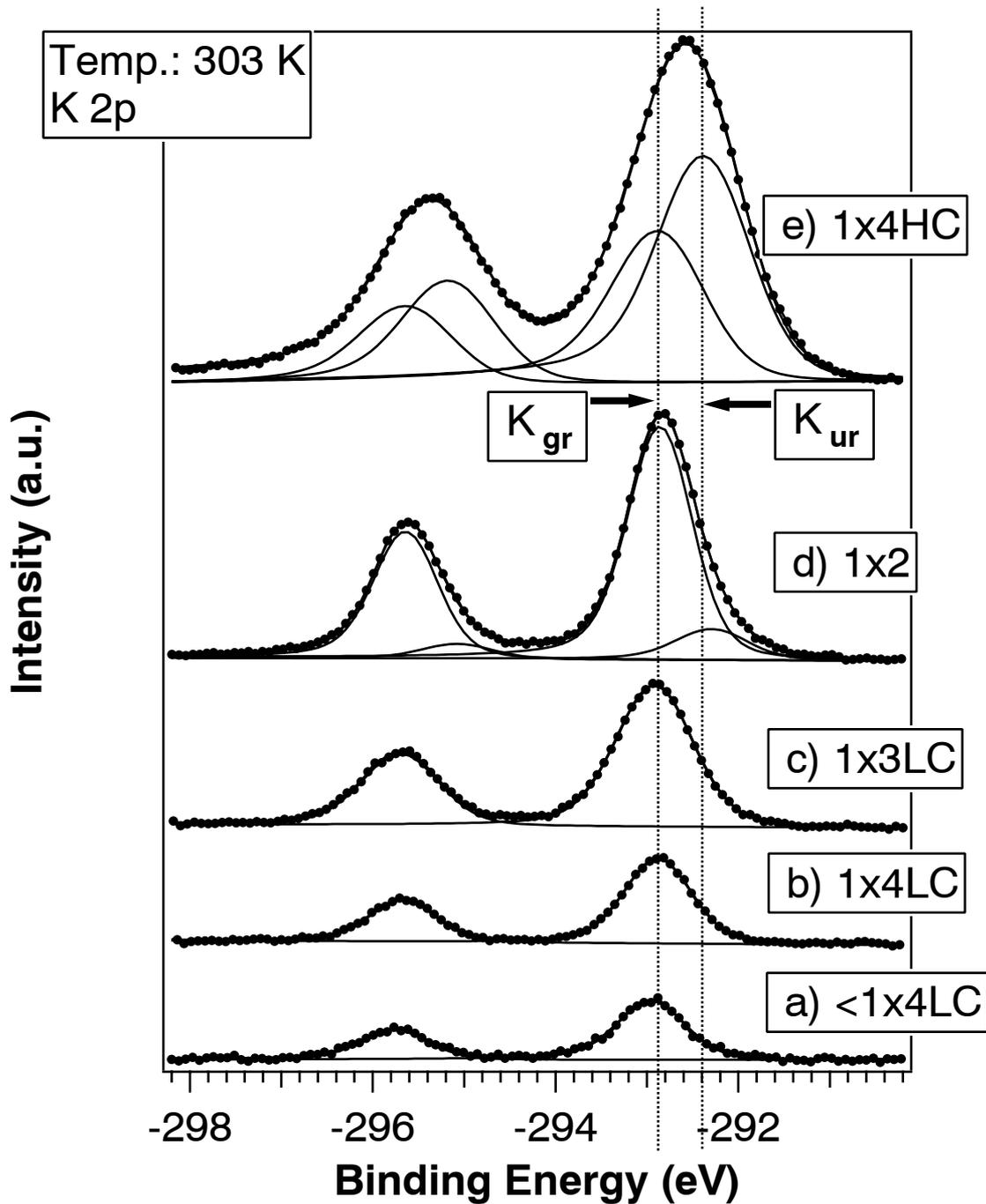


Abbildung 9.3: Kaliumspektren des Systems Rh(110)/K/O mit verschiedenen Kaliumbedeckungen. Sauerstoff wurde bei 303 K bis zur Sättigung dosiert. Die Strukturangaben beziehen sich auf die kaliuminduzierten Rekonstruktionen ohne koadsorbierten Sauerstoff.

### 9.1.2 Kaliumspektren des Systems Rh(110)/K/O bei 303 K

Zur Aufnahme der in Abbildung 9.3 dargestellten Kaliumspektren wird wie folgt vorgegangen:

- Präparation der kaliuminduzierten (1xn)-Rekonstruktionen bei 573 K.
- Abkühlen der Probe auf 303 K.
- Dosieren von Sauerstoff bis zur Sättigung bei 303 K.
- Aufnahme der Spektren (K 2p, O 1s, Rh 3d) bei Temperaturen von  $\leq 303$  K.

**Alle Rekonstruktionsangaben in den folgenden Abbildungen beziehen sich auf die kaliuminduzierten Rekonstruktionen der Rh(110)-Fläche vor der Sauerstoffadsorption und sind als grobe Angabe der Kaliumbedeckungen zu verstehen.** Sie stimmen im Allgemeinen nicht mit den jeweils zu beobachtenden LEED-Bildern nach der Sauerstoffadsorption überein.

Für die  $<1\times 4$ - bis zur  $1\times 2$ - Kaliumvorbelegung (Abb. 9.3 a-d) beobachtet man im Wesentlichen das Anwachsen einer Komponente ( $K_{gr}$ ). Die Bindungsenergie von  $K_{gr}$  liegt für den K  $2p_{3/2}$ -Peak bei 292.95 eV. Der Vergleich dieser Energie mit dem  $K_{red}$ -Peak des Systems ohne Sauerstoff ergibt eine relative Verschiebung des  $K_{gr}$ -Peaks von  $\approx 0.6$  eV in Richtung niedriger Bindungsenergie. Dieses Verhalten ist allgemein bekannt für AM in der Gegenwart von elektronegativen Koadsorbaten [13]. Für die hochbedeckte  $1\times 4HC$  (Abb. 9.3 e) wird eine zweite Komponente  $K_{ur}$  eingeführt. Diese ist gegenüber  $K_{gr}$  um  $\approx 0.6$  eV in Richtung niedriger Bindungsenergie verschoben. Die beiden Zustände  $K_{gr}$  und  $K_{ur}$  können mit unterschiedlichen Adsorptionsplätzen assoziiert werden. Wieder wird die Proportionalität der von R. Hoyer [41] durchgeführten Eichung der Kaliumbedeckung (Abb. 6.2) analog zu dem schon beschriebenen Vorgehen durchgeführt. Berücksichtigt wurden bei der Kalibrierung auch die Kaliumspektren bei 573 K (vgl. Abb. 9.6) und Tab. 9.4. Die entsprechend geeichten Kaliumbedeckungen der Spektren aus Abbildung 9.3 sind in Tabelle 9.2 dargestellt. Die für die  $(1\times 4)HC$ -Substratrekonstruktion bestimmte Kaliumbedeckung von 0.245 ML ist höher als die von R. Hoyer angegebene maximale Bedeckung von 0.21 ML. Hier muss also eine Korrektur des Phasendiagramms der Gestalt vorgenommen werden, dass der Existenzbereich der kaliuminduzierten  $(1\times 4)HC$ -Struktur bis mindestens 0.245 ML erweitert wird.

Abb. 9.3	a)	b)	c)	d)	e)
Rekonstruktion	<1x4	1x4LC	1x3LC	1x2	1x4HC
Bedeckung [ML]	0.028	0.038	0.073	0.122	0.245

Tabelle 9.2: Geeichte Kaliumbedeckungen der XPS-Spektren aus Abbildung 9.3.

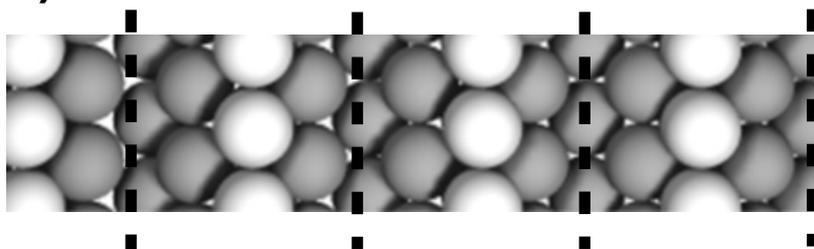
Vergleicht man die postulierten Bedeckungen, geteilt durch die entsprechenden Flächen der XPS-Spektren, für das System Rh(110)/K ohne und mit Sauerstoff, so ergibt sich für Rh(110)/K/O ein um 34% bis 39% niedrigerer Quotient. Dies gilt für alle Spektren in Abbildung 9.3. Unter der später noch zu klärenden Annahme, dass zwischen den Komponenten  $K_{gr}$  und  $K_{ur}$  keine größeren Diffraktionseffekte auftreten, kann man verschiedene Ursachen für die unterschiedlichen Intensitäten der K 2p-Spektren im reduzierten und im sauerstoffgesättigten Zustand (+  $\approx 36\%$ ) annehmen:

- **1) Photoneninduzierte Desorption:** Durch Photoneinwirkung wird Kalium von der Oberfläche desorbiert. Dieser Effekt ist auf Grund der gegenseitigen Stabilisierung von Kalium und Sauerstoff für die sauerstoffgesättigte Probe weniger stark ausgeprägt.
- **2) Photoneninduzierte Diffusion:** Diffusion von Kalium aus dem beleuchteten Bereich existiert und ist für die sauerstoffgesättigte Probe weniger stark ausgeprägt (Stabilisierung von Kalium durch Sauerstoff).
- **3) Diffraktionseffekte:** Durch den koadsorbierten Sauerstoff kommt es zu veränderter Photoelektronen-Diffraktion und damit zu unterschiedlichen Intensitäten der Kaliumspektren.

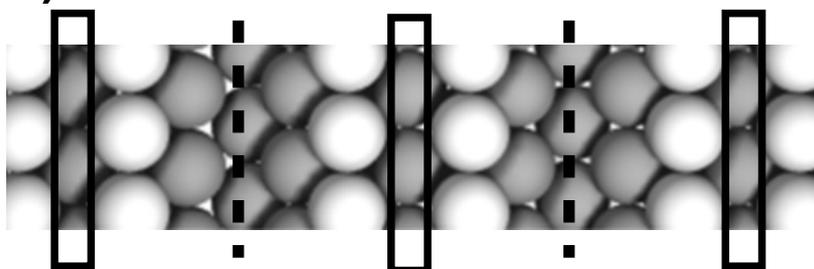
Gegen das Argument in Punkt 1), also der Desorption, spricht die Beobachtung der Reversibilität (red.-ox.-Zyklen) des beschriebenen Phänomens sowie das Fehlen von Zeiteffekten und damit die weitgehende Erhaltung der Kaliummenge ( $\pm 5\%$ ). Speziell die Tatsache, dass Zeiteffekte nicht beobachtet werden, spricht auch gegen die in Punkt 2) angenommene photoneninduzierte Diffusion.

Potentielle K-Adplätze der verschiedenen Rh(110)-(1xn)-Substratrekonstruktionen

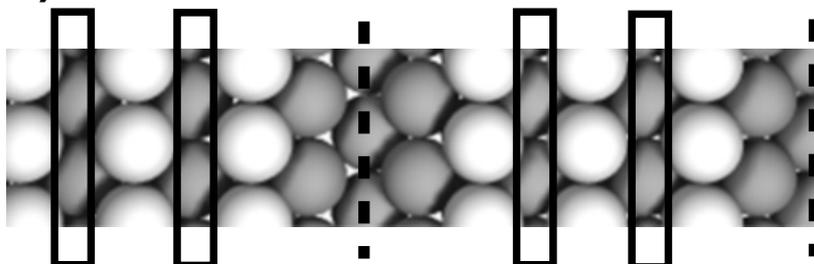
a) Rh(110)-(1x2)-Substratrekonstruktion



b) Rh(110)-(1x3)-Substratrekonstruktion



c) Rh(110)-(1x4)-Substratrekonstruktion



	Potentielle Kalium-Adplätze auf unrekonstruiertem Bereich der Fläche		Potentielle Kalium-Adplätze in <i>missing row</i> -Gräben
---	--	---	---

Abbildung 9.4: Schema der möglichen Adsorptionsplätze auf verschiedenen Substratrekonstruktionen von Rh(110).

Ein weiteres starkes Argument gegen die Punkte 1) und 2) resultiert aus dem Vergleich von SuperESCA- (SE) und ESCAMicroscopy-Daten (EM). Die Intensität des Röntgenstrahls auf der Probe bei ME-Messungen ist um einen Faktor  $> 10^3$  größer als die bei SE-Messungen. Die Intensitäten der K 2p-Spektren bei EM-Messungen der sauerstoffgesättigten Probe und unter reduzierenden Bedingungen sind zu  $\pm 10\%$  identisch. Damit können die Punkte 1) und 2) als Hauptursache des zur Diskussion stehenden "36%-Effektes" praktisch ausgeschlossen werden. Da sich der experimentelle Aufbau von EM und SE geometrisch unterscheidet (Winkel Probennormale/Analysator:  $EM \approx 70$ ,  $SE \approx 40$ ), spricht der Vergleich der ME- und SE-Daten für einen Diffraktionseffekt.

Damit kann der unter Punkt 3) angeführte Diffraktionseffekt mit hoher Wahrscheinlichkeit als ursächlich für die unterschiedlichen Intensitäten der K 2p-Spektren im reduzierten und im sauerstoffgesättigten Zustand angesehen werden.

Zu klären bleibt nun, ob die Annahme, dass zwischen den Komponenten  $K_{gr}$  und  $K_{ur}$  keine größeren Diffraktionseffekte auftreten, zutreffend ist. Gemäß den Ausführungen in Kapitel 3.2 wird  $K_{gr}$  mit in den *missing row*-Gräben adsorbierten Kaliumatomen assoziiert, die Komponente  $K_{ur}$  mit Adsorptionsplätzen auf der unrekonstruierten Fläche. Die Fläche unter der Komponente  $K_{ur}$  für die (1x4)HC-Struktur ist um  $\approx 40\%$  größer als die unter  $K_{gr}$ .

**Zur Bewertung dieses Verhältnisses ist es an dieser Stelle sinnvoll, einige spezielle Betrachtungen zu den anteiligen Kaliumbedeckungen der verschiedenen Adsorptionsplätze anzustellen.** In Abbildung 9.4 sind die wahrscheinlichen Kaliumadsorptionsplätze auf den bekannten (1xn)-Substratrekonstruktionen skizziert. Nach den Ausführungen in Kapitel 6 sollten die Adsorptionsplätze auf den unrekonstruierten Bereichen der (1x3)- bzw. (1x4)-Substratrekonstruktionen (siehe Abb. 9.4) erst ab einer Kaliumbedeckung von größer  $\Theta_K \approx 0.16$  ML, also bei der (1x3)HC- und (1x4)HC-Struktur auftreten. Die Bedeckung von  $\Theta_K \approx 0.16$  ML ist dabei die Obergrenze des Existenzbereichs der kaliuminduzierten (1x2)-Rekonstruktion. Bei dieser Struktur werden alle Kaliumatome in den *missing row*-Gräben angenommen. Für die Obergrenze  $\Theta_K = \Theta_{K_{gr}} \approx 0.16$  ML der kaliuminduzierten (1x2)-Rekonstruktion von Rh(110) bedeutet dies, dass die Gräben "maximal aufgefüllt" sind. Nach Überschreiten der

angegebenen Kaliumbedeckung ordnet sich das Substrat zu der in Abbildung 9.4 b dargestellten (1x3)-Rekonstruktion um. Geht man von der plausiblen Annahme aus, dass die lokale Kaliumbedeckung in den *missing row*-Gräben der (1x3)HC- und (1x4)HC-Rekonstruktionen identisch mit denen der "maximal aufgefüllten" (1x2)-Struktur sind, so kann man die anteiligen Kaliumbedeckungen der verschiedenen Adsorptionsplätze, wie im Folgenden beschrieben, bestimmen. Die Dichte der *missing row*-Gräben der (1x3)-Substratrekonstruktion, verglichen mit der der (1x2)-Substratrekonstruktion, beträgt  $1/3$ . Aus dieser Tatsache und den obigen Überlegungen ergibt sich eine anteilige Bedeckung der in den *missing row*-Gräben adsorbierten Kaliumatome für die (1x3)HC-Struktur von  $\Theta_{K_{gr}} \approx 0.106$  ML. Die analoge Bestimmung für die (1x4)HC-Struktur liefert eine anteilige Bedeckung der in den *missing row*-Gräben adsorbierten Kaliumatome von  $\Theta_{K_{gr}} \approx 0.08$  ML. Entsprechend kann man die anteilige Bedeckung der auf der unrekonstruierten Fläche adsorbierten Kaliumatome für die (1xn)HC-Strukturen bestimmen. Eine Zusammenstellung der verschiedenen anteiligen Bedeckungen ist in Tabelle 9.3 dargestellt. Die dort angegebenen anteiligen Kaliumbedeckungen sind für das System Rh(110)/K ohne Sauerstoffadsorption ermittelt worden. In Kapitel 7.3 wurde bereits festgestellt, dass die Rhodiumunterlage einer sauerstoffgesättigten (1x4)HC-Struktur im Wesentlichen eine (1x2)-Substratrekonstruktion ((8x2)-Struktur, vgl. Abb. 8.9 und Abb. 8.10) ausbildet. Daraus folgt eine höhere lokale Kaliumbedeckung in den *missing row*-Gräben des Substrats. Übertragen auf die bei 303 K sauerstoffgesättigte (1x4)HC-Struktur, würde dies eine anteilige Bedeckung  $\Theta_{K_{gr}} = \Theta_{K_{ur}} \approx 0.122$  bedeuten. Diese Angabe stellt sicherlich die Untergrenze der Bedeckung  $\Theta_{K_{ur}}$  dar. Gemäß Tabelle 9.3 sind die anteiligen Kaliumbedeckungen für die in Abb. 9.3 e dargestellte (1x4)HC-Struktur  $\Theta_{K_{gr}} \approx 0.08$  ML und  $\Theta_{K_{ur}} \approx 0.165$  ML, dies entspricht einer um ca 100% höheren Kaliumbedeckung auf dem unrekonstruierten Bereich der Rh(110)-Fläche. Diese Angabe ist auf Grund der gemachten Ausführungen zu dem Einfluss des koadsorbierten Sauerstoff sicherlich als Obergrenze der anteiligen Bedeckung  $\Theta_{K_{ur}}$  zu betrachten. Mit diesen allgemeinen Betrachtungen kann eine Bewertung der Beobachtung, dass die Intensität der Komponente  $K_{ur}$  für die (1x4)HC-Struktur um  $\approx 40\%$  größer ist als die von  $K_{gr}$  (siehe Abb. 9.3 e), vorgenommen werden. Dieser Wert liegt zwischen der oben gemachten oberen (+100%) und unteren Abschätzung ( $\pm 0\%$ ) für

$\Theta_{K_{ur}}$  und ist von diesem Standpunkt aus als plausibel anzunehmen. Ein grosser Effekt bzgl. einer unterschiedlichen Skalierung der anteiligen Bedeckungen  $\Theta_{K_{gr}}$  und  $\Theta_{K_{ur}}$  mit den entsprechenden Intensitäten der Komponenten  $K_{gr}$  und  $K_{ur}$  ist damit sehr unwahrscheinlich.

Abb. 9.4	a)	b)	c)
Rekonstruktion	1x2	1x3HC	1x4HC
Gesamtbedeckung $\Theta_K$ [ML]	0.087-0.157	0.157-0.18	0.18-0.245
Grabenanteil $\Theta_{K_{gr}}$ [ML]	0.087-0.157	0.106	0.08
Anteil auf unrekonstruiertem Bereich $\Theta_{K_{ur}}$ [ML]	0	0-0.074	0-0.165

Tabelle 9.3: Zusammenstellung der verschiedenen anteiligen Kaliumbedeckungen der Komponenten  $K_{gr}$  und  $K_{ur}$  für die kaliuminduzierten Rekonstruktionen auf Rh(110) ohne koadsorbierten Sauerstoff (vgl. Text).

Zusammenfassend wird festgestellt, dass bei Kaliumbedeckungen bis zur kaliuminduzierten(1x2)-Rekonstruktion die Spektren im Wesentlichen aus einer Komponente bestehen. Die beiden Zustände  $K_{gr}$  und  $K_{ur}$  können schlüssig unterschiedlichen Adsorptionsplätzen ( $K_{gr} \rightarrow$  *missing row*-Gräben,  $K_{ur} \rightarrow$  unrekonstruierte Fläche) zugeordnet werden. Tendenziell höhere Zählraten bei gleicher Bedeckung gegenüber den Spektren ohne koadsorbierten Sauerstoff werden beobachtet. Als Ursache werden Diffraktionseffekte angenommen.



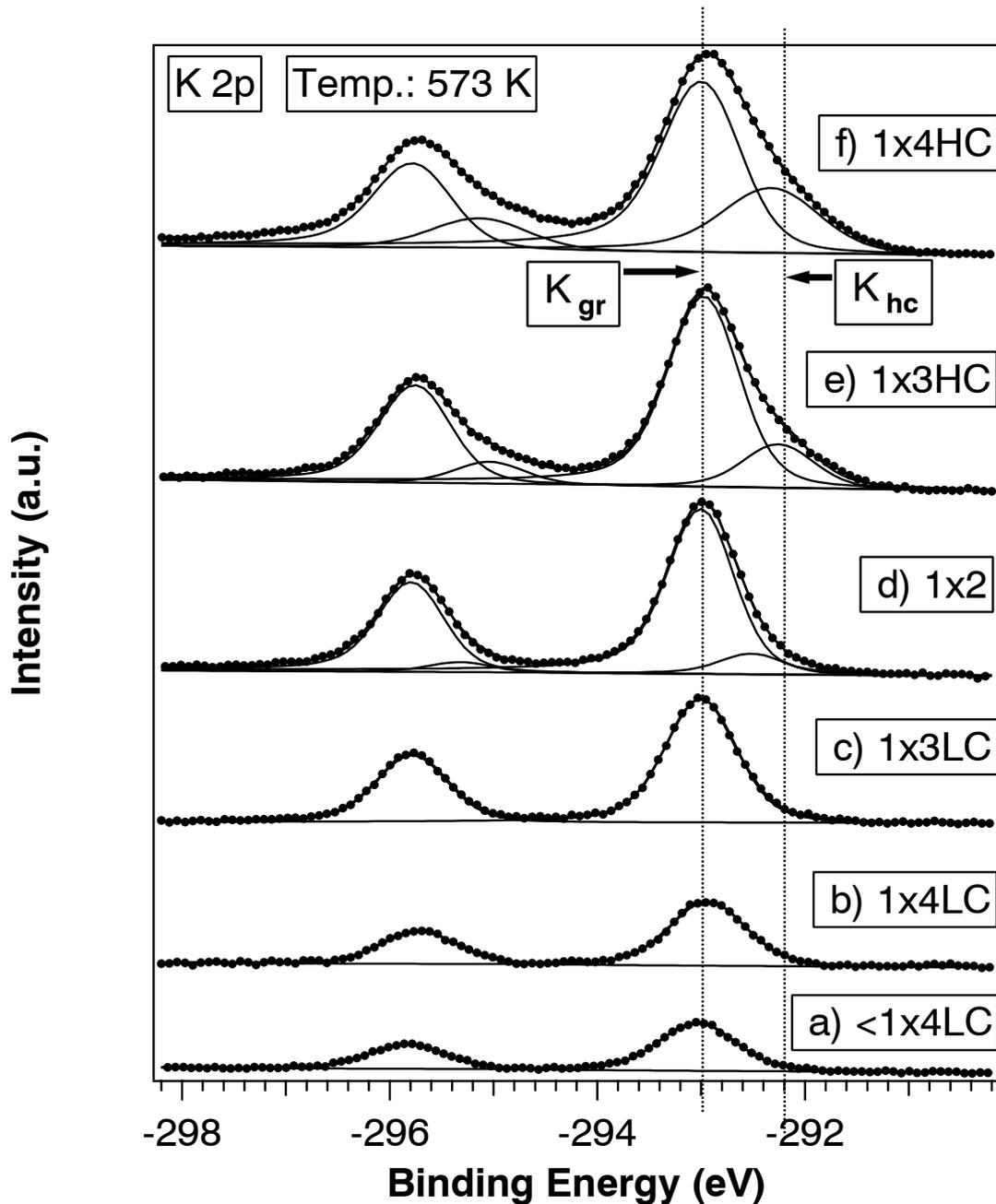


Abbildung 9.5: Kaliumspektren des Systems Rh(110)/K/O mit verschiedenen Kaliumbedeckungen. Sauerstoff wurde bei 573 K bis zur Sättigung dosiert. Die Strukturangaben beziehen sich auf die kaliuminduzierten Rekonstruktionen ohne koadsorbierten Sauerstoff.

### 9.1.3 Kaliumspektren des Systems Rh(110)/K/O bei 573 K

Zur Aufnahme der in Abbildung 9.5 dargestellten Kaliumspektren wird wie folgt vorgegangen:

- Präparation der kaliuminduzierten (1xn)-Rekonstruktionen bei 573 K.
- Dosieren von Sauerstoff bis zur Sättigung bei 573 K.
- Aufnahme der Spektren bei Temperaturen von  $\leq 573$  K.

Für die  $<(1 \times 4)$  bis zur  $(1 \times 2)$  (Abb. 9.5 a-d) beobachtet man im Wesentlichen das Anwachsen einer Komponente ( $K_{gr}$ ). Die Bindungsenergie von  $K_{gr}$  liegt für den K  $2p_{3/2}$ -Peak bei 292.98 eV. Ab der  $(1 \times 2)$ -Struktur ist eine zweite Komponente ( $K_{hc}$ ) zu beobachten.  $K_{hc}$  ist gegenüber  $K_{gr}$  um  $\approx 0.8 \pm 0.1$  eV in Richtung niedriger Energie verschoben. Das Verhältnis der Flächen  $A_{K_{gr}}/A_{K_{hc}}$  unter den Komponenten  $K_{gr}$  und  $K_{hc}$  nimmt mit zunehmender Kaliumbedeckung ab ( $(1 \times 2) \rightarrow 8.4$ ,  $(1 \times 3)HC \rightarrow 4.6$ ,  $1 \times 4HC \rightarrow 2.3$ ).

In Tabelle 9.4 sind die in Übereinstimmung mit der Eichung von R. Hoyer [41] bestimmten Kaliumbedeckungen dargestellt.

Abb. 9.5	a)	b)	c)	d)	e)	f)
Rekonstruktion	$<1 \times 4$	$1 \times 4LC$	$1 \times 3LC$	$1 \times 2$	$1 \times 3HC$	$1 \times 4HC$
Bedeckung [ML]	0.032	0.042	0.079	0.116	0.16	0.19

Tabelle 9.4: Kalibrierung der XPS-Intensitäten aus Abbildung 9.5.

In Kapitel 8 wird ausgeführt, dass für die sauerstoffgesättigte und kaliumbedeckte Rh(110)-Fläche eine  $(1 \times 2)$ -Substratrekonstruktion vorherrscht. Gemäß dem Modell in Abbildung 8.10 werden die Kaliumatome in den *missing row*-Gräben des Substrates angenommen.

Die Komponente  $K_{gr}$  ist energetisch praktisch identisch mit  $K_{gr}$  aus dem Experiment bei 303 K. Es ist daher plausibel auch die Komponente  $K_{gr}$  mit in *missing row*-Gräben adsorbierten Kaliumatomen zu assoziieren. Die mit der Komponente  $K_{hc}$  assoziierten Atome sollten nach dem oben genannten Modell auch in den Gräben bzw. zwischen den Rh-Ketten (vgl. Abb. 8.10) lokalisiert sein. Die energetische Verschiebung von  $K_{hc}$  könnte ihre Ursache in einer unterschiedlichen Koordination zu dem koadsorbierten Sauerstoff haben.

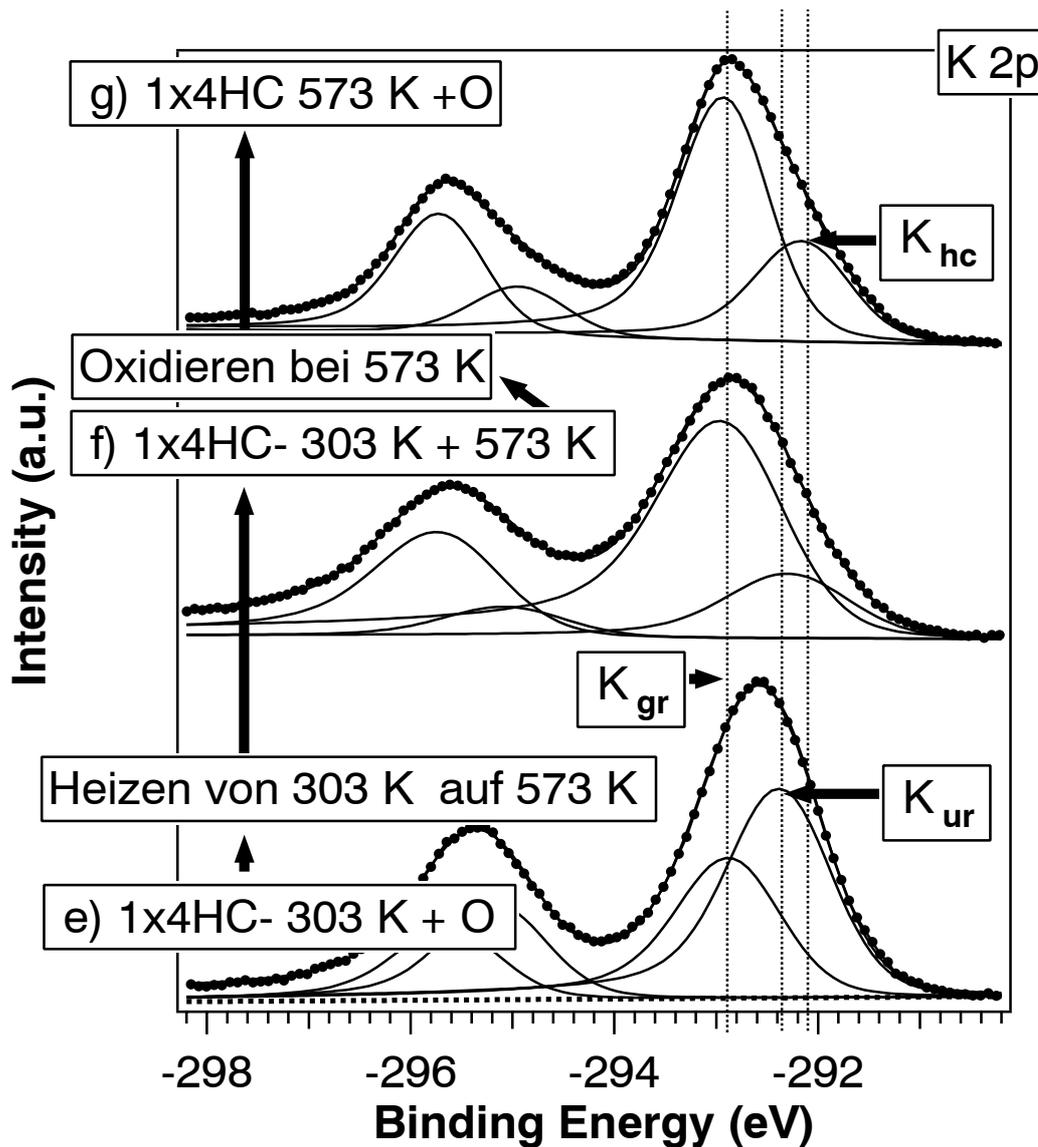


Abbildung 9.6: Kaliumspektren des Systems Rh(110)/K/O nach verschiedenen Präparationsschritten. Die Strukturangabe bezieht sich auf die kaliuminduzierte Rekonstruktion ohne koadsorbierten Sauerstoff.

Diese Vermutung wird im Zusammenhang mit den entsprechenden O 1s- und Rh 3d-Spektren diskutiert.

Das Verhältnis der Flächen  $A_{K_{gr}}/A_{K_{hc}}$  unter den Komponenten  $K_{gr}$  und  $K_{hc}$  nimmt dabei von g (3.6) nach h (2.3) ab. Dies ist ein deutliches Indiz für die Bedeutung des koadsorbierten Sauerstoffs auf  $K_{hc}$ .

Wird die in Abbildung 9.6 e (identisch mit Abb. 9.3 e) dargestellte (1x4)HC-Struktur auf 573 K geheizt resultiert das in Abbildung 9.6 f dargestellte Spektrum. Der Vergleich der beiden Spektren zeigt eine starke Abnahme der  $K_{ur}$ -Komponente verbunden mit einer starken Zunahme der  $K_{gr}$  Komponente bei 573 K. Dies entspricht der Änderung der Substratrekonstruktion von (1x4) zu (1x2) und der damit verbundenen Modifizierung der Adsorptionsplätze des Kaliums von den unrekonstruierten Bereichen der (1x4)-Fläche in die *missing row*-Gräben der (1x2)-Substratrekonstruktion. Von der in 9.5 g dargestellten Situation, ausgehend wird die Probe auf 303 K gekühlt und erneut Sauerstoff dosiert. Anschließend wird die Probe auf 573 K geheizt und Sauerstoff wird dosiert. Das resultierende XPS-Spektrum ist in Abbildung 9.6 g dargestellt. Der Ursprung der Komponente  $K_{hc}$  bleibt zunächst unklar wird aber in dem Zusammenhang mit den Diskussionen der O 1s- und Rh 3d-Spektren weiter beleuchtet.

Zusammenfassend wird festgestellt, dass bei Kaliumbedeckungen bis zur (1x2)-Struktur die Spektren im Wesentlichen aus der Komponente  $K_{gr}$  bestehen. Bei höheren Bedeckungen wird das Anwachsen einer neuartigen Komponente  $K_{hc}$  relativ zu  $K_{gr}$  beobachtet. Eine einfache Zuordnung der Komponenten  $K_{gr}$  und  $K_{ur}$  zu verschiedenen Adsorptionsplätzen, wie in dem Experiment bei 303 K, ist an dieser Stelle noch nicht möglich.

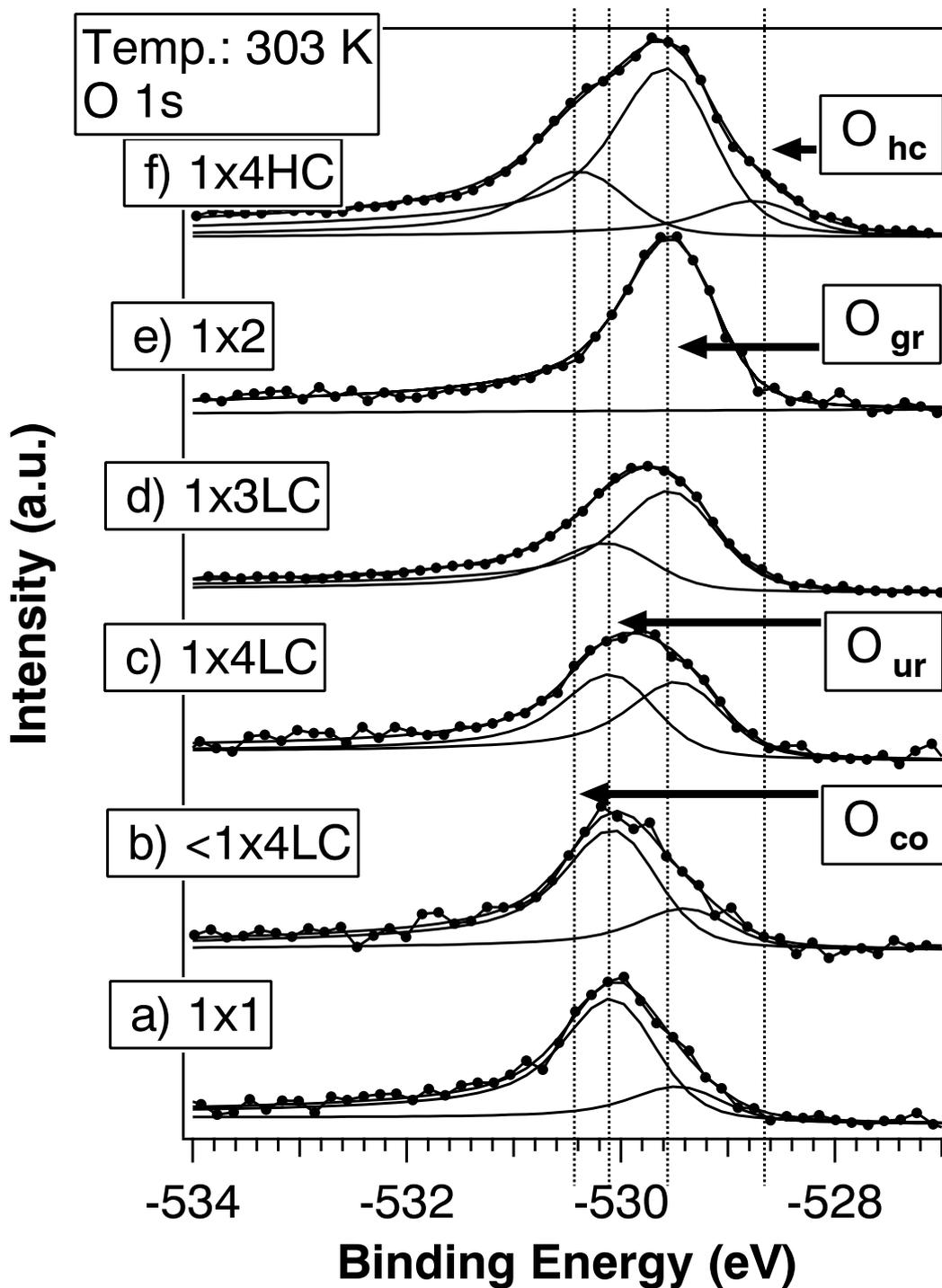


Abbildung 9.7: Sauerstoffspektren des Systems Rh(110)/K/O bei verschiedenen Kaliumbedeckungen. Sauerstoff wurde bei 303 K bis zur Sättigung dosiert. Die Strukturangaben beziehen sich auf die kaliuminduzierten Rekonstruktionen.

## 9.2 O 1s-Spektren

### 9.2.1 Sauerstoffspektren des Systems Rh(110)/K/O bei 303 K

Zur Aufnahme der in Abbildung 9.7 dargestellten Sauerstoffspektren wird wie folgt vorgegangen:

- Präparation der kaliuminduzierten (1xn)-Rekonstruktionen bei 573 K.
- Abkühlen der Probe auf 303 K.
- Dosieren von Sauerstoff bis zur Sättigung bei 303 K.
- Aufnahme der Spektren (K 2p, O 1s, Rh 3d) bei Temperaturen von  $\leq 303$  K.

Die Spektren in Abbildung 9.7 a-e bzw. der (1x1)- bis zur (1x2)-Struktur zeigen zwei Komponenten: Eine niedrigenergetische Komponente  $O_{gr}$  bei  $\approx 529.57$  eV und eine höherenergetische Komponente  $O_{ur}$  bei  $\approx 530.2$  eV. Die (1x4)HC-Struktur in Abbildung 9.7 f zeigt zwei weitere Komponenten,  $O_{hc}$  bei  $\approx 528.67$  eV und  $O_{co}$  bei  $\approx 531$  eV.  $O_{co}$  wird mit Kohlenmonoxid oder anderen Sauerstoff-Kohlenstoffverbindungen assoziiert. Bei der Präparation der hochbedeckten Kaliumstrukturen wurde bei niedrigen Temperaturen (303 K) ein Kohlenstoff- sowie ein Sauerstoffsignal (vor Dosieren des Sauerstoffs) beobachtet. Daraus kann geschlossen werden, dass eine Kontamination mit Kohlenmonoxid vorliegt. Bei den durchzuführenden Berechnungen der Flächen unter den Spektren bleibt  $O_{co}$  unberücksichtigt.

Die Komponente  $O_{hc}$  wird nur bei hochbedeckten Kaliumphasen beobachtet und wird an anderer Stelle eingehend diskutiert.

Die Komponente  $O_{gr}$  wird mit Adplätzen entlang der *missing row*-Gräben,  $O_{ur}$  mit auf der unrekonstruierten Fläche adsorbiertem Sauerstoff assoziiert. Die niederenergetische Komponente der (1x1)-Rekonstruktion in Abbildung 9.7 ist sehr wahrscheinlich auf eine nicht perfekt präparierte Oberfläche zurückzuführen. So könnten auf der Rh(110)-Fläche noch vereinzelt *missing row*-Gräben existieren, die keine Fernordnung und somit im LEED-Bild keine Reflexe ausbilden. Diese Annahme wird gestützt durch die Tatsache, dass bei den durchgeführten Experimenten im XPS immer ein geringes K 2p-Signal für die (1x1)-Struktur gemessen wird.

<b>Strukturmodell ohne K</b>					
Substratrekonstruktion	(1x1)		(1x4)	(1x3)	(1x2)
LEED-Muster	(2x1)p2mg		c(2x8)	c(2x6)	(2x2)p2mg
Gesamtbedeckung [ML]	1		0.75	0.67	0.5
$\Theta_{Ogr}$ [ML]	0		0.25	0.33	0.5
$\Theta_{Our}$ [ML]	1		0.5	0.33	0
<b>Experiment mit K</b>					
Substratrekonstruktion	(1x1)	<(1x4)	(1x4)	(1x3)	(1x2)
Abb. 9.7	a)	b)	c)	d)	e)
K-Rekonstruktion	1x1	<1x4	1x4LC	1x3LC	1x2
Gesamtbedeckung [a.u.]	1	1.02	1.01	0.98	1.09
$\Theta_{Ogr}$ [a.u.]	0.22	0.26	0.49	0.66	1.09
$\Theta_{Our}$ [a.u.]	0.78	0.76	0.51	0.34	0

Tabelle 9.5: Anteil der Sauerstoff-Grabenatome sowie Sauerstoffbedeckung für verschiedene sauerstoffinduzierte Rekonstruktionen. Die Bestimmung der Werte wurde einmal theoretisch, auf der Grundlage der in Kapitel 3.1 dargestellten Strukturmodelle der sauerstoffinduzierten Substratrekonstruktion im System Rh(110)/O ohne koadsorbiertes Kalium, bestimmt. Eine Zweite Bestimmung der der Werte wurde aus den in Abbildung 9.7 dargestellten experimentellen Daten für das System Rh(110)/K/O durchgeführt.

Analog zu der Diskussion der K 2p-Spektren ist es klar, dass die Intensität jeder Komponente mit der Anzahl der entsprechenden Sauerstoffatome skaliert. Ob die Intensitäten der unterschiedlichen Komponenten untereinander identisch mit der Bedeckung skalieren oder ob sie auf Grund von Diffraktionseffekten unterschiedlich skalieren, ist zunächst unklar.

Für die Diskussion der Bedeckungen wird zunächst vorausgesetzt, dass **keine Diffraktionseffekte auftreten** und somit alle Flächen unter den Sauerstoffkomponenten gleichermaßen mit der Sauerstoffbedeckung skalieren. Bildet man den Mittelwert (MwO) der Gesamtfläche unter den Spektren a bis d in Abbildung 9.7, so weicht keine der einzelnen Flächen um mehr als 2.3% von MwO ab. Die (1x2)-Struktur (Abb. 9.7 e) weicht um +8.8%, die (1x4)HC (Abb. 9.7) um +81% von MwO ab. Die Gesamtintensität der betrachteten Spektren a bis d gleicht sich also. In dem System ohne Kalium würde man für die entsprechenden Substratrekonstruktionen die in Tabelle 9.5 angeführten Bedeckungen erwarten (siehe Kap. 3.1). Nach dem zu Grunde liegenden Modell adsorbieren die Sauerstoffatome im Zickzackmuster entlang der  $[1\bar{1}0]$ -Richtung an den Rhodiumatomen der obersten Lage (vgl. Abb. 3.3). Mit diesem Modell kann man die anteiligen Bedeckungen der Sauerstoffatome an Grabenplätzen  $\Theta_{Kgr}$  und auf der unrekonstruierten Fläche  $\Theta_{Kur}$  angeben (Tab. 9.5).

Es werden nun die entsprechenden Werte für das System mit Kalium aus den in Abbildung 9.7 dargestellten experimentellen Daten bestimmt. Diese sind ebenfalls in Tabelle 9.5 dargestellt. Der Vergleich der anteiligen Sauerstoffbedeckungen  $\Theta_{Kur}$  des Systems ohne Kalium (Tab. 9.5) für die (1x2)-, (1x3)- bzw. (1x4)-Substratrekonstruktion mit den experimentell bestimmten Werten für die 1x2-, 1x3LC- bzw. 1x4LC-Struktur (Tab. 9.5), liefert weitgehende Übereinstimmung. Die analoge Betrachtung für  $\Theta_{Kgr}$  ergibt für die experimentell bestimmten Daten doppelt so hohe anteilige Sauerstoffbedeckungen, wie für die theoretischen Werte des Systems ohne Kalium. Dieser Effekt ist in weitgehender Übereinstimmung mit dem in Kapitel 7.3 beschriebenen Strukturmodell des Systems Rh(110)/K/O. Die Adsorptionsplätze der Kaliumatome werden hierbei entlang der Gräben der *missing row*-Struktur angenommen. Durch die bekannten attraktiven Wechselwirkungen von Kalium und Sauerstoff kann dort mehr Sauerstoff adsorbieren. Im Umkehrschluss sind die unrekonstruierten Bereiche kaliumfrei. Auf diesen Berei-

chen kann man von dem Modell des Systems ohne Kalium ausgehen, also einer lokalen  $(2 \times 1)_{p2mg}$ -Rekonstruktion mit einer Bedeckung von 1 ML. Die Komponente  $O_{ur}$  skaliert mit der Anzahl der Atome, die man mit dem unpromotierten Modell auf den unrekonstruierten Bereichen erwarten würde. Dies kann als Indiz für die Richtigkeit der Annahme einer lokalen  $(2 \times 1)_{p2mg}$ -Rekonstruktion auf den unrekonstruierten Bereichen gewertet werden.

Die Komponente  $O_{gr}$  skaliert mit der Anzahl von *missing row* Gräben der  $(1 \times n)$ -Substratrekonstruktion mit einer Genauigkeit von  $\pm 12\%$  für die  $(1 \times 4)_{LC}$  bis  $(1 \times 2)$ . Damit kann man von einer fixen Sauerstoffbedeckung in den Gräben dieser Bedeckungen ausgehen.

Setzt man die Bedeckung der  $(1 \times 1)$ -Struktur in Abbildung 9.7 a gleich  $\Theta_O = 1$  ML und kalibriert damit die übrigen Spektren, dann resultieren die in Tabelle 9.5 abgebildeten Werte in ML. Für die  $(1 \times 1)$ - bis zur  $(1 \times 2)$ -Struktur ergibt sich eine Gesamtbedeckung von  $1 \pm 0.09$  ML. Mit dieser Kalibrierung wäre die lokale Sauerstoffbedeckung in den *missing row*-Gräben ebenfalls  $\Theta_O = 1$  ML, also doppelt so hoch, wie theoretisch für das unpromotierte System bestimmt. In dem Modell des Systems ohne Kalium ist jeder zweite dreifach koordinierte Adsorptionsplatz der  $(111)$ -Mikrofacette in der Grabenwand mit Sauerstoff besetzt (vgl. Abb. 3.3). Die lokale Bedeckung für den *missing row*-Graben beträgt somit  $\Theta_O = 0.5$  ML. Durch Besetzung jedes dieser Adsorptionplätze wäre die für das System Rh(110)/K/O beobachtete Bedeckung von einer Monolage erfüllt. Das Modell für diese Struktur ist in Abbildung 9.8 skizziert. Bei diesem Strukturmodell wird angenommen, dass die im System ohne Kalium vorherrschenden repulsiven Wechselwirkungen zwischen den Sauerstoffatomen in der *missing row*-Gräben durch die attraktiven Wechselwirkungen zwischen Sauerstoff und Kalium dominiert werden.

Das in Abbildung 9.8 vorgeschlagene Strukturmodell weist Übereinstimmungen auf mit dem Modell in Kapitel 8 für die metastabile  $(10 \times 2)$ -Struktur im System Rh(110)/O von Vesselli und Mitarbeitern [31]. So ist auch in diesem Modell jeder dreifach koordinierte Adsorptionsplatz der  $(111)$ -Mikrofacette in der *missing row*-Gabenwand mit Sauerstoff besetzt. Für die  $(1 \times 2)$ -Struktur im promotierten System bei 303 K wäre das in Abbildung 9.8 vorgeschlagene Modell bis auf die Ausbildung der in Kapitel 8 beschriebenen Rhodium-Ketten weitgehend identisch. Ein Vergleich der Bindungsenergien der Komponenten  $O_{ur}$  bei

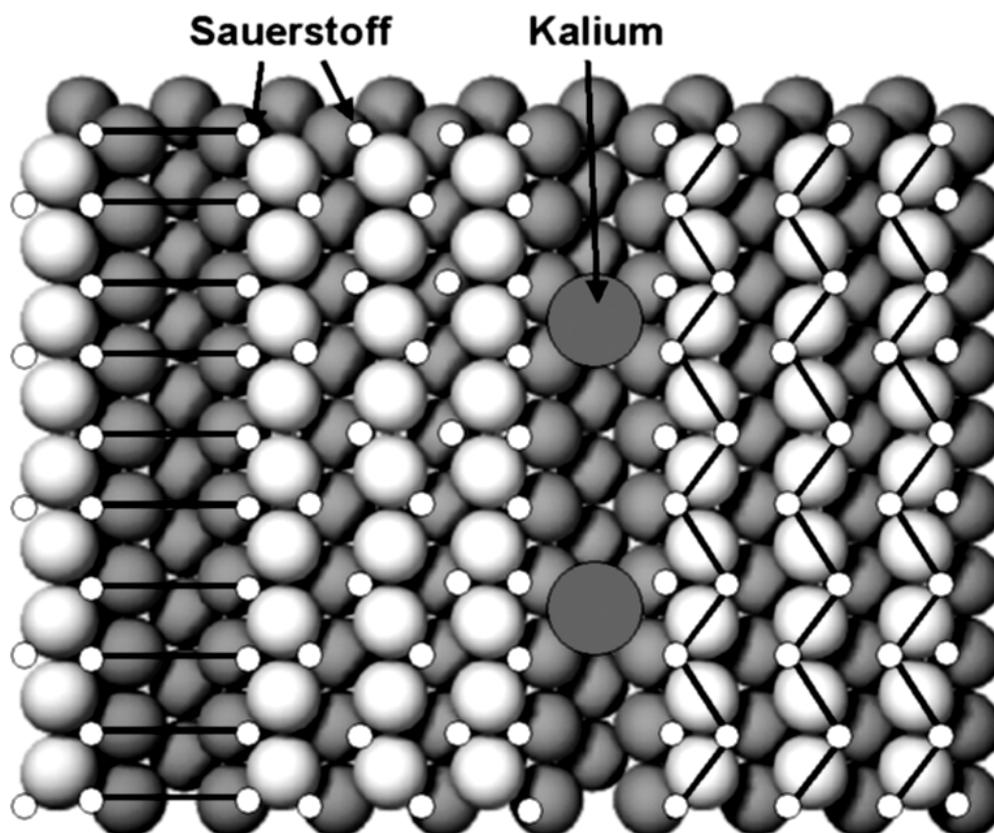


Abbildung 9.8:

Vorschlag eines Strukturmodells mit einer  $(1 \times 4)$ -Substratrekonstruktion für das System Rh(110)/K/O<sub>2</sub> bei 303 K.

530.2 eV und  $O_{gr}$  bei 529.57 eV mit Literaturwerten von verschiedenen Strukturen im System Rh(110)/O:  $(2 \times 1)p2mg$  bei 530.2[77] bzw. 530.2[78],  $(2 \times 2)p2mg$  bei 530.25 eV[31, 77],  $(10 \times 2)_{metastabil}$  bei 529.75 eV, ergibt weitere Hinweise. Die o.a. Strukturen, in welchen der Sauerstoff eine Zickzack-Struktur entlang der dichtgepackten  $[1\bar{1}0]$ -Richtung ausbildet, werden mit einer Bindungsenergie von 530,2 eV bzw. 530.25 eV angegeben, also dem Wert von  $O_{ur}$ . Der Wert der Bindungsenergie der metastabilen  $(10 \times 2)$ -Struktur ist bei einer Abweichung von +0.18 eV mit dem der Komponente  $O_{gr}$  vergleichbar. Diese Abweichung könnte als *initial state*-Effekt, durch die partielle Aufnahme der adsorbierten Sauerstoffatome von

Kalium-Elektronen, erklärt werden.

Mit der anfänglich gemachten Annahme, dass keine Diffraktionseffekte auftreten, ergibt sich somit ein schlüssiges Szenario der Sauerstoffadsorption auf einer mit Kalium vorbelegten Rh(110)Fläche bis zur (1x2)-Struktur. Die (1x4)HC-Struktur in Abbildung 9.7 hat nach der obigen Kalibrierung (vgl. Tab.9.5) eine Sauerstoffbedeckung von 1.81 ML. Für die sauerstoffgesättigten (1x4)LC- und die (1x4)HC-Struktur kann bei 303 K eine (1x4)-Substratrekonstruktion vorausgesetzt werden. Der Vergleich der Flächen unter der Komponente  $O_{ur}$  liefert damit direkt das Verhältniss der Bedeckungen auf der unrekonstruierten Fläche (UF). Für die (1x4)HC ist die Bedeckung auf der UF um 46% höher als bei der (1x4)LC. Da nach dem Modell der kaliuminduzierten Substratrekonstruktion bei der (1x4)HC Kalium auf der UF zu finden ist, kann dieser Effekt durch die bekannten attraktiven WW zwischen Sauerstoff und Kalium erklärt werden. Die weitergehende Diskussion der kaliumhochbedeckten Phasen erfolgt im Zusammenhang der Messungen bei 573 K.

Die Annahme dass keine Diffraktionseffekte auftreten wird ebenfalls an späterer Stelle überprüft.

Zusammenfassend wird festgestellt, dass bei Kaliumbedeckungen bis zur (1x2)-Rekonstruktion die Sauerstoffspektren mit zwei Komponenten angepasst werden. Die Komponenten  $O_{ur}$  und  $O_{gr}$  können schlüssig mit Adsorptionsplätzen auf der UF bzw. in den *missing row*-Gräben assoziiert werden. Mit der Annahme, dass keine Diffraktionseffekte auftreten und einer Kalibrierung der (1x1)-Struktur mit  $\Theta_O = 1$  ML ergibt sich bis zur (1x2)-Struktur eine konstante Bedeckung von  $1\text{ML} \pm 9\%$ . Ein entsprechendes Strukturmodell wird in Abbildung 9.8 vorgeschlagen. Das Modell beinhaltet die Besetzung jedes dreifach koordinierten Adsorptionsplatzes der (111)-Mikrofacette in der *missing row*-Grabenwand mit Sauerstoff. Für die Bedeckungen, größer als bei der kaliuminduzierten (1x2)-Struktur, wird an dieser Stelle vorerst, analog zu der Beobachtung bei den Kaliumspektren, eine qualitative Änderung des Spektrums festgestellt und auf spätere Darstellungen verwiesen.



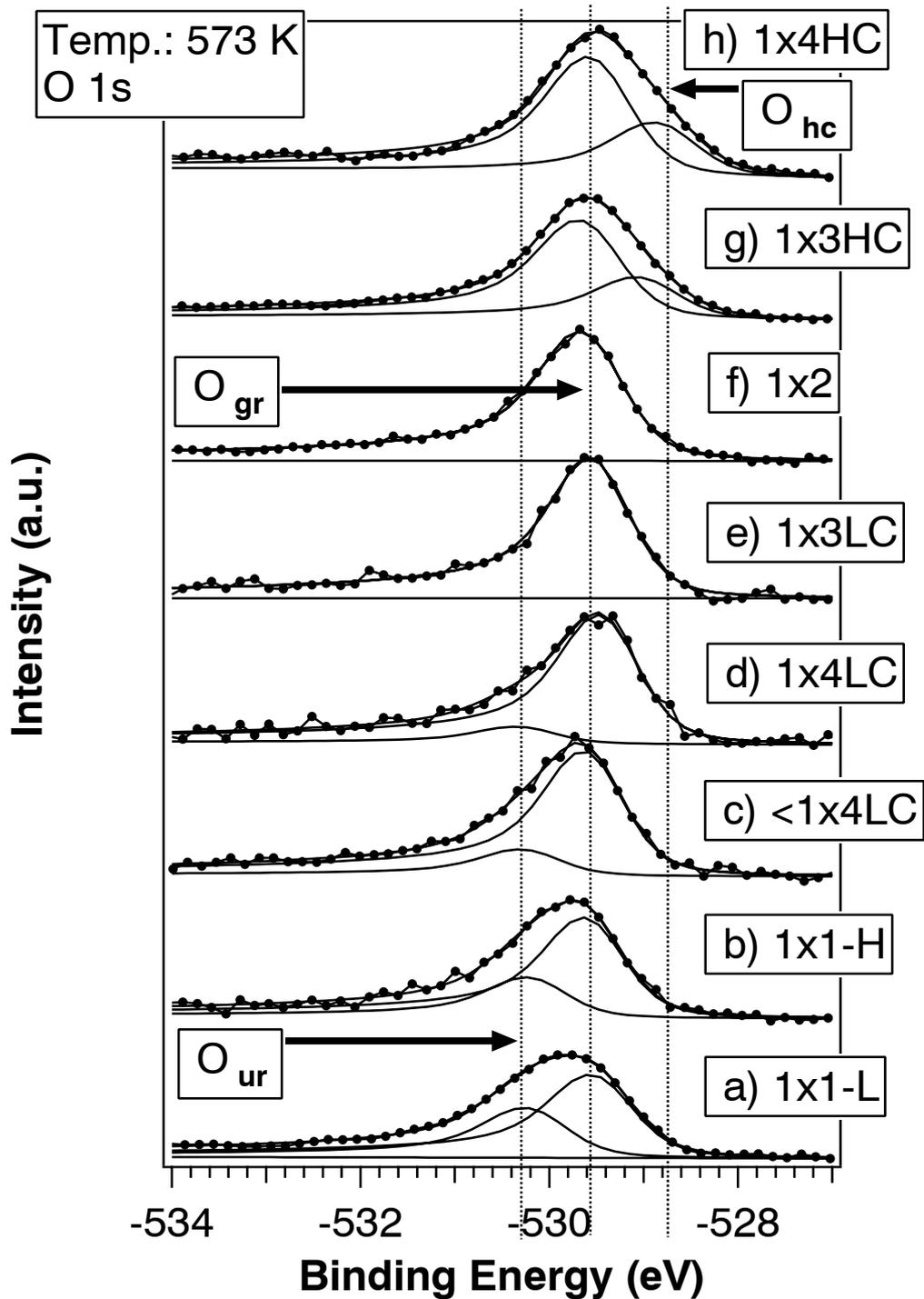


Abbildung 9.9: Sauerstoffspektren des Systems  $\text{Rh}(110)/\text{K}/\text{O}$  bei verschiedenen Kaliumbedeckungen. Sauerstoff wurde bei 573 K bis zur Sättigung dosiert. Die Strukturangaben beziehen sich auf die kaliuminduzierten Rekonstruktionen.

### 9.2.2 Sauerstoffspektren des Systems Rh(110)/K/O bei 573 K

Zur Aufnahme der in Abbildung 9.9 dargestellten Sauerstoffspektren wird wie folgt vorgegangen:

- Präparation der kaliuminduzierten (1xn)-Rekonstruktionen bei 573 K.
- Dosieren von Sauerstoff bis zur Sättigung bei 573 K.
- Aufnahme der Spektren bei Temperaturen von  $\leq 573$  K.

Die Spektren in Abbildung 9.9 zeigen die drei bereits beschriebenen Komponenten  $O_{ur}$  (UR-Komponente),  $O_{gr}$  (Graben-Komponente) und  $O_{hc}$  (*high coverage*-Komponente). Ausgehend von der (1x1)-L-Struktur (niedrigste Kaliumbedeckung) beobachtet man mit steigender Kaliumbedeckung bei den entsprechenden Spektren eine sukzessive Abnahme der UR-Komponente, verbunden mit einem Anstieg der Grabenkomponente bei weitgehender konstanter Gesamtintensität ( $\pm 3\%$ ) bis zur (1x3)LC-Struktur (Abb. 9.9 a-e). Die (1x3)LC- und (1x2)-Struktur zeigen jeweils nur die Grabenkomponente. Bei der kaliuminduzierten (1x3)HC Rekonstruktion (Abb. 9.9 g) nimmt  $O_{gr}$  zugunsten der  $O_{hc}$ -Komponente ab. In der (1x4)HC-Struktur (Abb. 9.9 h) ist die Intensität gegenüber der (1x3)HC-Struktur von  $O_{gr}$  um 20% die von  $O_{hc}$  um 29% angestiegen.

Zur Bestimmung und Diskussion der Sauerstoffbedeckungen sowie eventuell auftretender Diffraktionseffekte wurde in Tabelle 9.6 eine Zusammenstellung verschiedener Kalibrierungsprozeduren durchgeführt. Als Eichbedeckung wurde die (1x1)-Struktur bei 303K (vgl. Abb. 9.7 a) bestimmt. Nach den Ausführungen in Kapitel 9.2.1 ist für die sauerstoffgesättigte (2x1)p2mg-Rekonstruktion auf Rh(110) eine Sauerstoffbedeckung von  $\Theta_O = 1$  ML zu erwarten. Zwei der durchgeführten Kalibrierungen basieren auf dieser Sauerstoffbedeckung. Da nur eine endliche Menge Sauerstoff dosiert wurde und sicher einige Defekte auf der untersuchten Oberfläche existieren, wurden zwei weitere Kalibrierungen mit einer Eichbedeckung von  $\Theta_O = 0.9$  ML durchgeführt. Für beide Bedeckungen wurde jeweils einmal ohne und einmal mit Berücksichtigung eines im Folgenden zu beschreibenden Diffraktionseffektes kalibriert. Für die Bestimmung des Diffraktionseffektes wurde angenommen, dass die Sauerstoffatome bis zur (1x2)-Struktur in den *missing row*-Gräben und auf der unrekonstruierten Fläche die gleichen Positionen wie im unpromotierten System einnehmen.

Skalierung nach 1x1 bei 303 K Abb. 9.7 a	$\Theta_{O=}$ 1 ML	$\Theta_{O=}$ 0.9 ML	+Diffr. $\Theta_{O=}$ 1 ML	+Diffr. $\Theta_{O=}$ 0.9 ML	Kaliumbedeckung $\Theta_K \approx$ [ML]
Daten bei 303 K Abb. 9.7					
a) 1x1	1	0.9	1	0.9	-
b) <1x4LC	1.02	0.92	1	0.9	$\approx 0.024$
c) 1x4LC	1.01	0.91	0.87	0.79	$\approx 0.037$
d) 1x3LC	0.98	0.88	0.74	0.66	$\approx 0.065$
e) 1x2	1.09	0.98	0.63	0.57	$\approx 0.105$
f) 1x4HC	1.81	1.63	-	-	$\approx 0.22$
Daten bei 573 K Abb. 9.9					
a) 1x1-L	1.11	1	0.86	0.78	$\approx 0.002$
b) 1x1-H	1.14	1.02	0.83	0.75	$\approx 0.009$
c) <1x4LC	1.22	1.1	0.82	0.74	$\approx 0.036$
d) 1x4LC	1.18	1.06	0.75	0.68	$\approx 0.046$
e) 1x3LC	1.13	1.01	0.65	0.58	$\approx 0.086$
f) 1x2	1.08	0.97	0.62	0.56	$\approx 0.121$
e) 1x3HC	1.17	1.06	0.68	0.61	$\approx 0.157$
e) 1x4HC	1.44	1.3	0.83	0.75	$\approx 0.19$

Tabelle 9.6: Sauerstoffbedeckung der Spektren aus Abbildung 9.7 und 9.9 für verschiedene Kalibrierungen.

Für eine (1x4)-Substratrekonstruktion ist dann das Verhältnis der Grabenatome zu denen auf der unrekonstruierten Fläche ( $N_{gr}/N_{ur}$ ) äquivalent mit dem einer c(2x8)-Struktur im System Rh(110)/O. Es gilt  $N_{gr}/N_{ur} = 1/2 = 0.5$  für die genannte c(2x8). Die Komponenten  $O_{gr}$  und  $O_{ur}$  für die (1x4)LC bei 303 K in Abbildung 9.7 c haben offensichtlich annähernd die gleiche Intensität. Diese Betrachtung wurde ebenfalls für die (1x3)LC-Struktur in Abbildung 9.7 d gemacht. Man erhält einen Korrekturfaktor von 1.95 für die Komponente  $O_{ur}$ . Verteilt man diese Korrektur von 95% auf die beiden Komponenten  $O_{ur}$  und  $O_{gr}$  ergibt sich ein Anwachsen von  $O_{ur}$  um 47.5% bzw. eine Dämpfung von  $O_{gr}$  um den gleichen Betrag. Als Diffraktionseffekt interpretiert, liegt dies an der absoluten Obergrenze bisher beobachteter Diffraktionseffekte für ähnliche Systeme. Bei der Berechnung der Sauerstoffbedeckungen ging die Komponente  $O_{hc}$  ebenso wie  $O_{gr}$  mit dem Faktor 1 ein. Die Kaliumbedeckungen wurden aus Kapitel 9.1.2 und 9.1.3 übernommen und den entsprechenden Sauerstoffspektren zugeordnet.

Aus Tabelle 9.6 lassen sich folgende Trends ableiten:

**i)** Bei den Kalibrierungen mit Korrekturfaktor (+Diff.) wird mit zunehmender Kaliumbedeckung bis zur (1x2)-Struktur weniger Sauerstoff adsorbiert. Diese Eigenschaft steht im Widerspruch zu der allgemeinen Beobachtung, dass adsorbierte Alkalimetalle auf Übergangsmetallen die adsorbtive Kapazität von elektronegativen Koadsorbaten erhöhen [13].

**ii)** Die Kalibrierung ohne Korrekturfaktor mit einer Eichbedeckung von  $\Theta_O = 1$  ML liefert für die Messungen bei 573 K unplausibel hohe Sauerstoffbedeckungen. Mit dieser Kalibrierung ergibt sich z. B. für die <(1x4)LC-Struktur bei 573 K eine Sauerstoffbedeckung von  $\Theta_O = 1.22$  ML. Diese hohe Bedeckung lässt sich mit keinem der bekannten Strukturmodelle erklären.

Ein allgemeines Problem bei der Beurteilung, ob Diffraktionseffekte eine Rolle spielen, ist die weitgehende mathematische Äquivalenz des oben beschriebenen Korrekturfaktors ( $O_{ur} * 1.95$ ) und des Modelles der Sauerstoffadsorption an jedem dreifach koordinierten Adsorptionsplatz der (111)-Mikrofacette der *missing row*-Grabenwand. Nach den Betrachtungen in **i)** und **ii)** ist die Kalibrierung ohne Korrekturfaktor und mit einer Eichbedeckung von  $\Theta_O = 0.9$  ML plausibel. Im Folgenden sind alle Bedeckungsangaben für Sauerstoff, wenn nicht anders angegeben, mit dieser Kalibrierung durchgeführt.

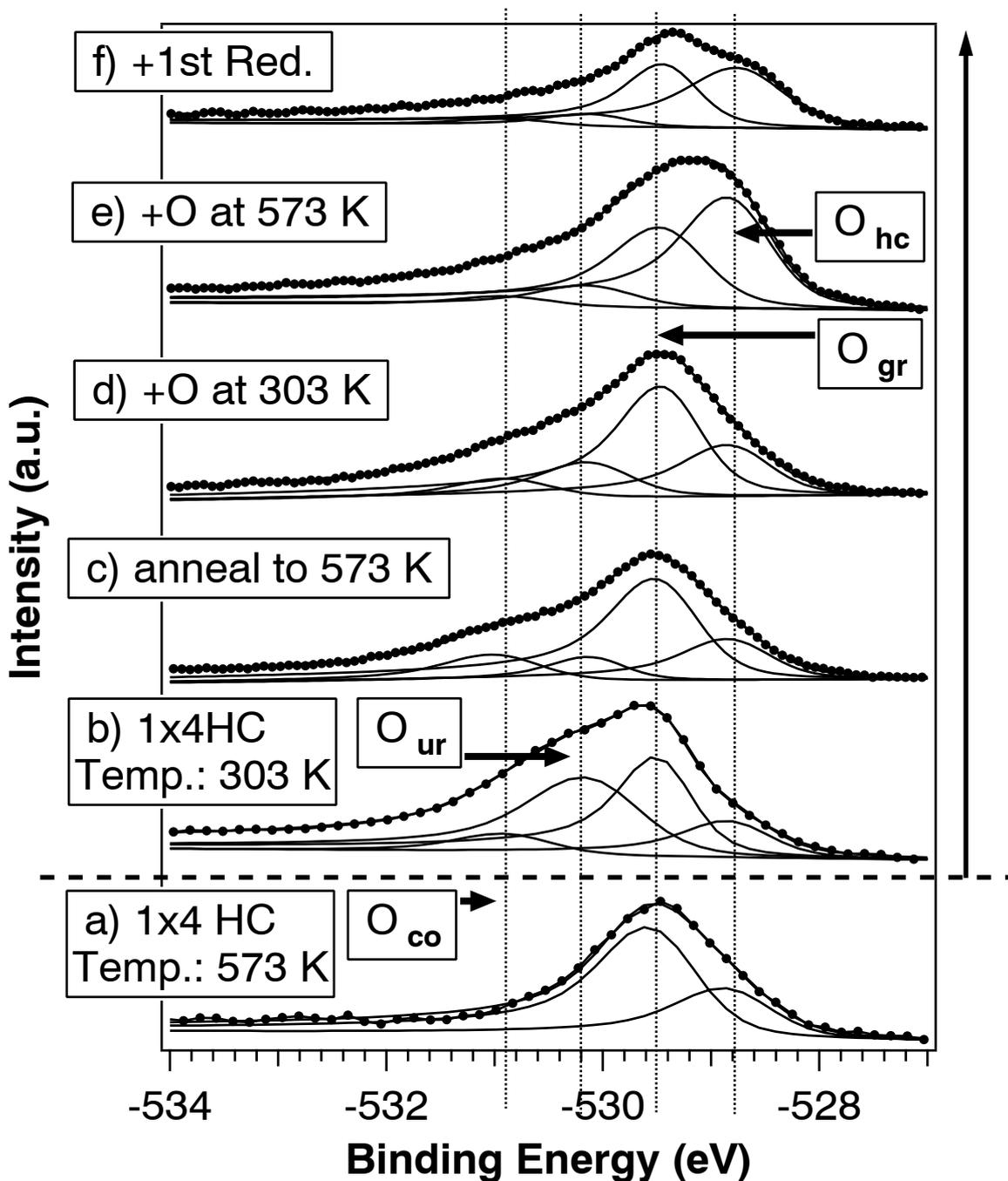


Abbildung 9.10: Sauerstoffspektren des Systems Rh(110)/K/O bei kaliumhochbedeckter Fläche (a:  $\Theta_K \approx 0.18$  ML, b-f:  $\Theta_K \approx 0.245$  ML). Die Spektren wurden nach verschiedenen Präparationsschritten aufgenommen (vgl. Text i-v). Die Strukturangabe (1x4)HC bezieht sich auf die kaliuminduzierte Rekonstruktion.

Einen weiteren wichtigen Hinweis liefert eine Diskussion der Spektren der (1x2)-L-Struktur bei 573 K. Für diese Struktur existieren STM-Aufnahmen von F. Esch und Mitarbeitern [72] (vgl. Abb. 8.8). Diese Aufnahmen zeigen keine Zickzack-Anordnung von Sauerstoffatomen, die sonst im STM gut sichtbar ist. Weiterhin zeigen LEED-Untersuchungen der sauerstoffgesättigten Rh(110)-Fläche für Kaliumbedeckungen ab der kaliuminduzierten (1x2)-Rekonstruktion keinen c(2xn)-Anteil mehr (vgl. Kap. 8). Dies ist ein weiterer Hinweis, dass die Sauerstoffatome nicht in Zickzack-Ordnung auf der Probe adsorbiert sind.

Das Spektrum a in Abbildung 9.10 ist identisch mit dem aus Abbildung 9.9 h. Die Kaliumbedeckung in Abbildung 9.10 a beträgt  $\Theta_K \approx 0.18$  ML. In Abbildung 9.10 b bis d sind die Sauerstoffspektren einer mit  $\Theta_K \approx 0.245$  ML Kalium bedeckten Rh(110)-Fläche nach verschiedenen Präparationen dargestellt. Das Spektrum a in Abbildung 9.10 ist identisch mit dem aus Abbildung 9.7 f. Von dieser sauerstoffgesättigten (1x4)HC ausgehend werden folgende Präparationsschritte vorgenommen:

- **i)**(Abb. 9.10 c)- Heizen der Probe auf 573 K
- **ii)**(Abb. 9.10 d)- Abkühlen der Probe auf 303 K und Dosieren von Sauerstoff bis zur Sättigung
- **iii)**(Abb. 9.10 e)- Heizen der Probe auf 573 K K und Dosieren von Sauerstoff bis zur Sättigung
- **iv)** - Reduzieren der Probe für 5 min bei 663 K mit einer Wasserstoffdosis von 65 Langmuir
- **v)**(Abb. 9.10 e)- Reduzieren der Probe für 5 min bei 723 K mit einer Wasserstoffdosis von 65 Langmuir.

Die Entwicklung der Intensität der Komponenten  $O_{Co}$ ,  $O_{Ur}$ ,  $O_{gr}$  und  $O_{hc}$  ist in Abbildung 9.11 a dargestellt. Nach dem Schritt **i)**, also dem Heizen der Probe auf 573 K, sinkt die Intensität der Komponente  $O_{Ur}$  um 75%, während die Komponenten  $O_{gr}$  und  $O_{hc}$  um 15% bzw. 13% ansteigen. Die Intensitätsabnahme der Komponente  $O_{Ur}$  wird durch die zu erwartende Änderung der (1x4)- in eine (1x2)-Substratrekonstruktion erklärt.

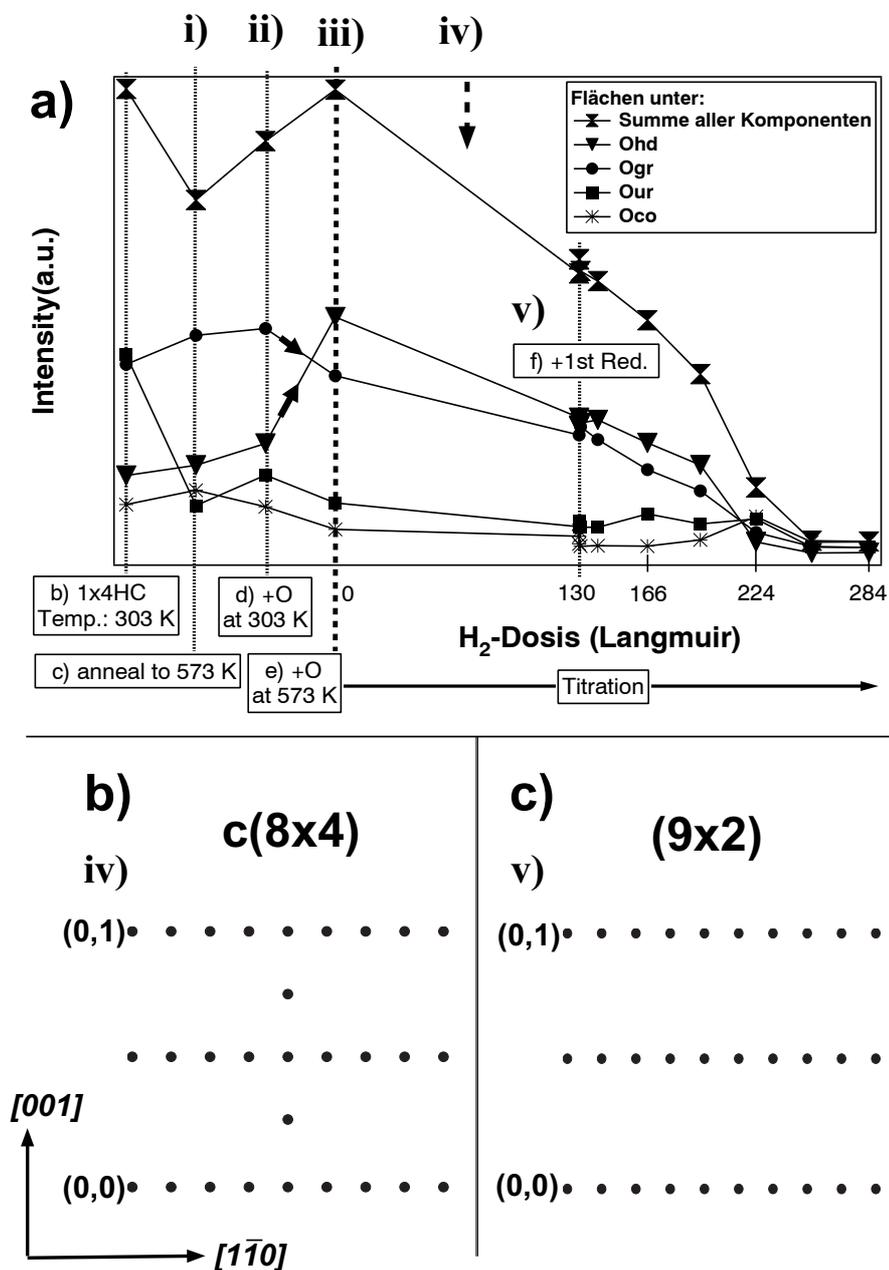


Abbildung 9.11: a) Entwicklung der Komponenten der Spektren aus Abbildung 9.10 nach den Präparationsschritten i-v (vgl. Text).

b) und c) Skizze der LEED-Strukturen nach den Präparationsschritten iv und v.

Bei anschließender Sauerstoffdosierung bei 303 K **ii**) steigt die Intensität von  $O_{ur}$ ,  $O_{gr}$  und  $O_{hc}$  moderat. Nach der in Punkt **iii**) beschriebenen Präparation sind drastische Änderungen des Sauerstoffspektrums festzustellen. Die Intensität der Grabenkomponente  $O_{gr}$  nimmt um 21% ab, die der *high coverage*-Komponente  $O_{hc}$  um 115% zu (Kreuzen der Intensitäten von  $O_{gr}$  und  $O_{hc}$  in Abb. 9.11 a). Das entsprechende Spektrum (vgl. Abb. 9.10 e) zeigt quantitativ ein bisher unbekanntes Verhalten. Die Intensität der Komponente  $O_{hc}$  ist wesentlich grösser (+33%) als die von  $O_{gr}$ . Diese Phase wird im folgenden mit HC-Phase bezeichnet. Die Sauerstoffbedeckung dieser Phase ist  $\Theta_O \approx 1.63$  ML und somit die Gleiche wie für die der Ausgangsstruktur in Abbildung 9.10 b. Im LEED zeigt die HC-Phase eine hohe Periodizität in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung mit starker Ausprägung der ganzzahligen Reflexe. Nach der Titration **iv**) bei 663 K zeigt das LEED-Bild die in Abbildung 9.11 b skizzierte Struktur. In  $[1\bar{1}0]$ -Richtung werden neun Spots gezählt, dies entspricht einer Periodizität mit der achtfachen Gitterkonstante in die dichtgepackte Richtung. In  $[001]$ -Richtung wird eine dominante  $(1 \times 2)$ -Komponente mit intensiven Spots auf den  $(\frac{2*n+1}{2}, \frac{2*n+1}{4})$ -Positionen beobachtet. Die beschriebene Struktur wird im Folgenden mit  $c(8 \times 4)$  bezeichnet. Dieser LEED-Struktur würde im Wesentlichen das Strukturmodell in Abbildung 8.10 entsprechen. Die zusätzlichen Spots auf den  $\frac{2n+1}{2}, \frac{2n+1}{4}$ -Positionen könnten z.B. durch Ordnungseffekte des Kaliums herrühren. Im Zusammenhang mit der Diskussion der Rh 3d-Spektren wird ein entsprechendes Strukturmodell vorgeschlagen (Abb. 9.16). Für diese Struktur liegt kein Sauerstoffspektrum vor. Bei verschiedenen LEED-Messungen an einer ebenfalls  $(1 \times 4)HC$  kaliumrekonstruierten Rh(110)-Fläche mit hohen Sauerstoffdosen (30 bis 104 Langmuir) wird ebenfalls die beschriebene  $c(8 \times 4)$ -Struktur beobachtet. Es ist daher davon auszugehen, dass bei der Titration in Schritt **iv**), wenn überhaupt, nur sehr wenig Sauerstoff abreagiert wurde.

Allgemein wird beobachtet, dass mit steigender Kaliumbedeckung eine zunehmende Dosis Wasserstoff benötigt wird, um die sauerstoffgesättigte Rhodium-Fläche abzutitrieren. Dieses Verhalten des Systems ist in Abbildung 9.12 dargestellt. In vorbereitenden Experimenten wurde mittels PEEM und MEM (LM) sichergestellt, dass die Titration bei 303 K für Kaliumbedeckungen bis zur  $(1 \times 2)$ -Struktur homogen stattfindet. Für Kaliumbedeckungen über der  $(1 \times 2)$ -Struktur muss von einer Frontnukleation ausgegangen werden. Das in Abbildung 9.12 dargestellte

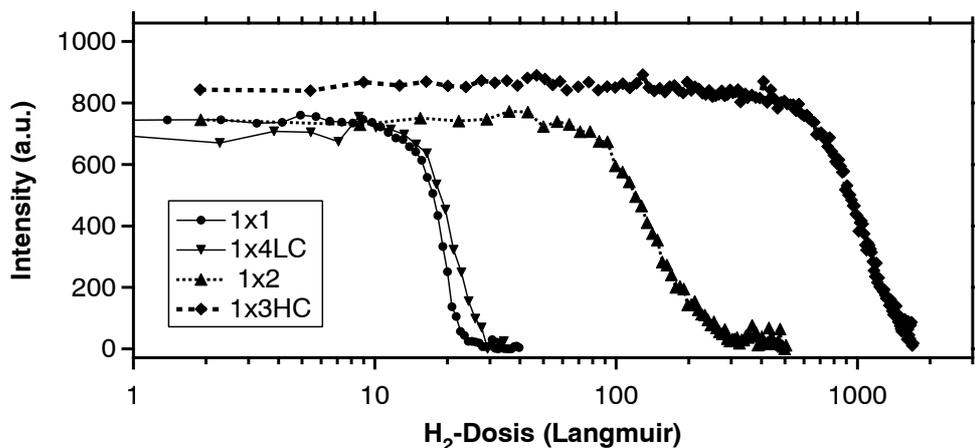


Abbildung 9.12: Titration der sauerstoffgesättigten  $\text{Rh}(110)$ -Fläche mit verschiedenen Kaliumbedeckungen bei 303 K.

Verhalten bedeutet eine Vergiftung der Oberfläche durch Kaliummengen mindestens ab der kaliuminduzierten  $(1 \times 2)$ -Struktur. Ein Promotionseffekt für die  $\text{O}_2 + \text{H}_2$ -Reaktion im klassischen Sinn kann somit nicht festgestellt werden. Umso deutlicher wird die gegenseitige Stabilisierung der Adsorbate Kalium und Sauerstoff in der HC-Phase.

Nach dem in **v** beschriebenen Reduktionsschritt wird im LEED eine  $(9 \times 2)$ -Struktur beobachtet, das entsprechende Spektrum ist in Abbildung 9.10 f dargestellt. Die nominelle Sauerstoffbedeckung dieser Struktur ist  $\Theta_{\text{O}} \approx 0.98 \text{ ML}$ . Adaptiert man die Überlegungen aus Kapitel 8 auf diese  $(9 \times 2)$ -Struktur, so erhält man eine Substratrekonstruktion in der zwei von neun Rhodiumatomen der obersten Reihen in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung entfernt wurden. Der Abstand der verbleibenden sieben Atome ist um ein Achtel gestreckt, so dass, verglichen mit der reinen  $(1 \times 2)$ -Substratrekonstruktion (siehe Abb. 3.2), jeder neunte Platz in den obersten Reihen in dichtgepackter Richtung nicht durch ein Rhodiumatom besetzt ist.

Ein Vergleich der Strukturmodelle für eine  $(8 \times 2)$ - und der  $(9 \times 2)$ -Struktur mit den entsprechenden Sauerstoffbedeckungen ( $\Theta_{\text{O}} \approx 1.63 \text{ ML}$  bzw.  $\Theta_{\text{O}} \approx 0.98 \text{ ML}$ ), ergibt eine Abnahme der Zahl von Rhodiumatomen in den gebildeten Ketten in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung und damit direkt verbunden eine Streckung des Abstandes

der Rhodiumatome in diesen Ketten mit zunehmender Sauerstoffbedeckung ( $*1\frac{1}{8}$  bzw.  $*1\frac{1}{7}$ ).

Die energetische Position der Komponente  $O_{hc}$  legt die Vermutung nahe, dass es sich um eine Oxidbildung handeln könnte. Würde es sich bei  $O_{hc}$  tatsächlich um einen oxidischen Anteil handeln, sollte dieser stabiler gegen die Abtitration mit Wasserstoff sein. In Abbildung 9.11 wird deutlich, dass die Komponenten  $O_{gr}$  und  $O_{hc}$  im gleichen Maße abtitriert werden, womit eine oxidische Deutung der Komponente  $O_{hc}$  praktisch wegfällt.

Eine weitergehende Diskussion der Komponente  $O_{hc}$  erfolgt im Zusammenhang mit den Rh 3d-Spektren in Kapitel 9.3.

Zusammenfassend wird festgestellt, dass bei Kaliumbedeckungen bis zur (1x2)-Struktur die Sauerstoffspektren aus zwei Komponenten bestehen. Die Komponenten  $O_{ur}$  und  $O_{gr}$  können sicher mit Adsorptionsplätzen auf der UF bzw. in den *missing row*-Gräben assoziiert werden. Die Komponente  $O_{hc}$  wird verstärkt bei hohen Kaliumbedeckungen (ab 1x3HC) mit hohen Sauerstoffbedeckungen bei 573 K beobachtet. Die Komponente  $O_{co}$  wird schlüssig mit einer CO-Kontamination assoziiert.

Bereits sehr kleine Kaliumbedeckungen reichen aus, um verstärkt *missing row*-Rekonstruktionen auf sauerstoffgesättigten Rh(110)-Fläche zu induzieren.

Diffractionseffekte für die Komponenten  $O_{ur}$  und  $O_{gr}$  sind auf Grund verschiedener Indizien sehr unwahrscheinlich und werden im Folgenden nicht mehr berücksichtigt.

Die Kalibrierung der Sauerstoffbedeckung wird mit der Eichbedeckung  $\Theta_O \approx 0.9$  ML für die bei 303 K präparierte (1x1)-Struktur (siehe Abb. 9.7 a) vorgenommen. Aufgrund von Titrationsexperimenten kann für hohe Kaliumbedeckungen ein Promotionseffekt im klassischen Sinn bei der Wasserbildung im System Rh(110)/K/O<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> ausgeschlossen werden.

Es wird eine besondere sauerstoffgesättigte Phase bei hoher Kaliumbedeckung präpariert und beschrieben. In dieser HC-Phase ist die Intensität der Komponente  $O_{hc}$  grösser als  $O_{gr}$ . Im LEED wird für diese Phase eine c(8x4)-Struktur (8x2 mit Zusatzreflexen) beobachtet.

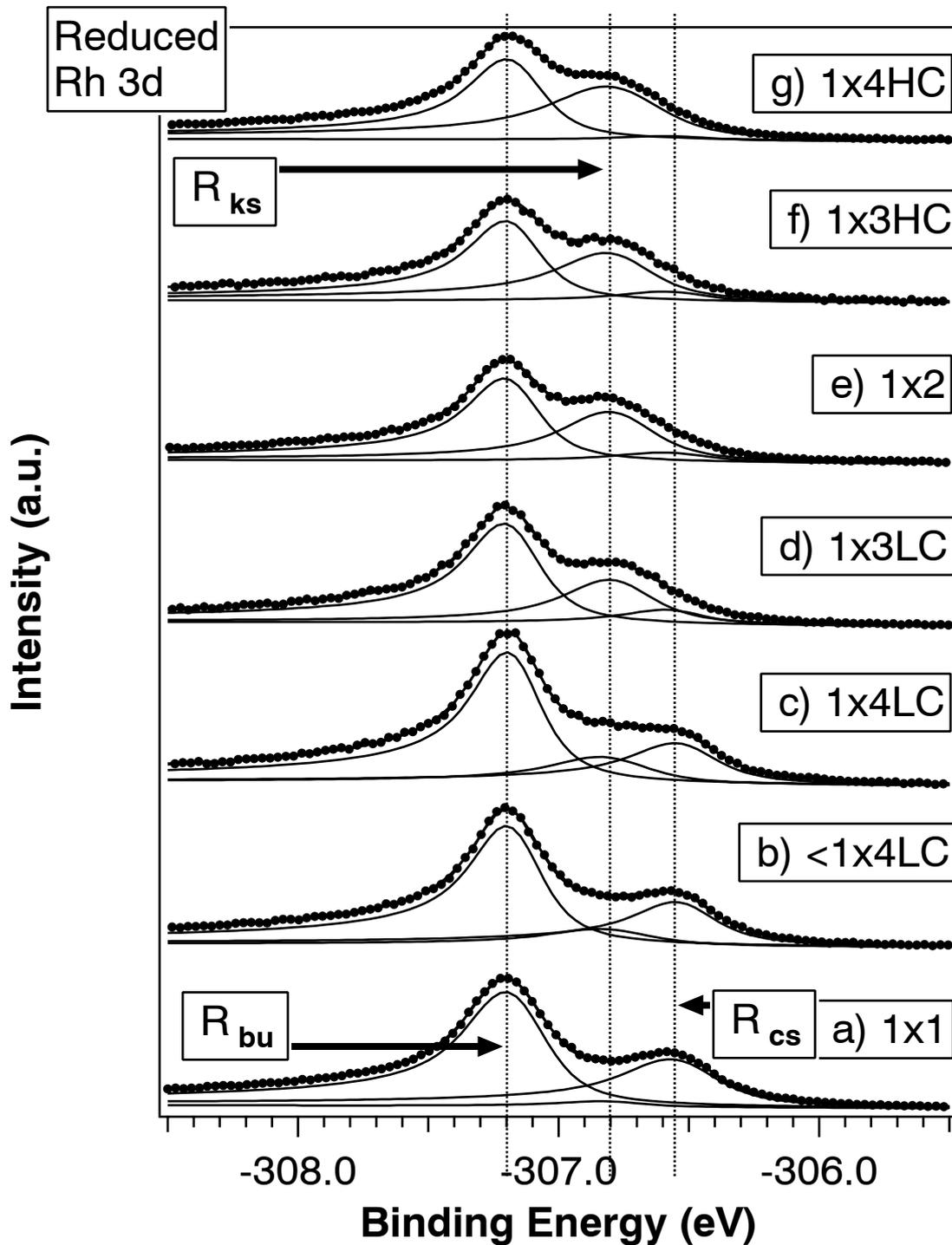


Abbildung 9.13: Rhodiumspektren des Systems  $\text{Rh}(110)/\text{K}$  bei verschiedenen Kaliumbedeckungen. Die Strukturangaben beziehen sich auf die kaliuminduzierten Rekonstruktionen.

## 9.3 Rh 3d-Spektren

### 9.3.1 Rhodiumspektren des Systems Rh(110)/K

In Abbildung 9.13 sind die Rhodiumspektren der bekannten kaliuminduzierten Rekonstruktionen auf Rh(110) dargestellt. Die gemessenen Spektren wurden durch die drei Komponenten,  $R_{bu}$  bei 307.2 eV,  $R_{ks}$  bei 308.8 eV und  $R_{cs}$  bei 306.55 eV Bindungsenergie, angepasst.  $R_{bu}$  wird mit den Volumenatomen (*bulk*) und  $R_{cs}$  mit den Oberflächenatomen (*clean surface*) der sauberen Probe assoziiert. In Abbildung 9.13 wird mit zunehmender Kaliumbedeckung auch eine Zunahme der Intensität von  $R_{ks}$  beobachtet, während  $R_{cs}$  zunehmend abnimmt und bei der (1x4)HC schließlich ganz verschwunden ist. Dieser Prozess entspricht effektiv einer Energieverschiebung der Oberflächenkomponenten in Richtung höherer Bindungsenergie. Im *initial state*-Modell würde man, bedingt durch die partielle Abgabe von Elektronen des AM an die Rh(110)-Fläche, eine Verschiebung der Bindungsenergie in Richtung niedrigerer Bindungsenergie erwarten. Theoretische Rechnungen von Benesh und King [79] zeigen, dass für das System W(110) mit Cäsium und Sauerstoff die berechnete Verschiebung der XPS-Komponente des Substrates durch die Veränderung der Koordinationszahl der Substratome nach Adsorption, einen größeren Einfluss als die durch adsorbatinduzierten Ladungstransfer haben kann. Übertragen auf das betrachtete System Rh(110)/K kann dies bedeuten, dass die Verschiebung der Oberflächenkomponente durch die kaliuminduzierte erhöhte Koordination der Rhodiumatome der ersten beiden Lagen zurückzuführen ist.

Für die *bulk*-Komponente  $R_{bu}$  ist mit zunehmender Kaliumbedeckung eine Abnahme der Intensität zu beobachten. Dies wird mit der zunehmenden adsorbatbedingten Abschirmung der Volumenatome begründet.

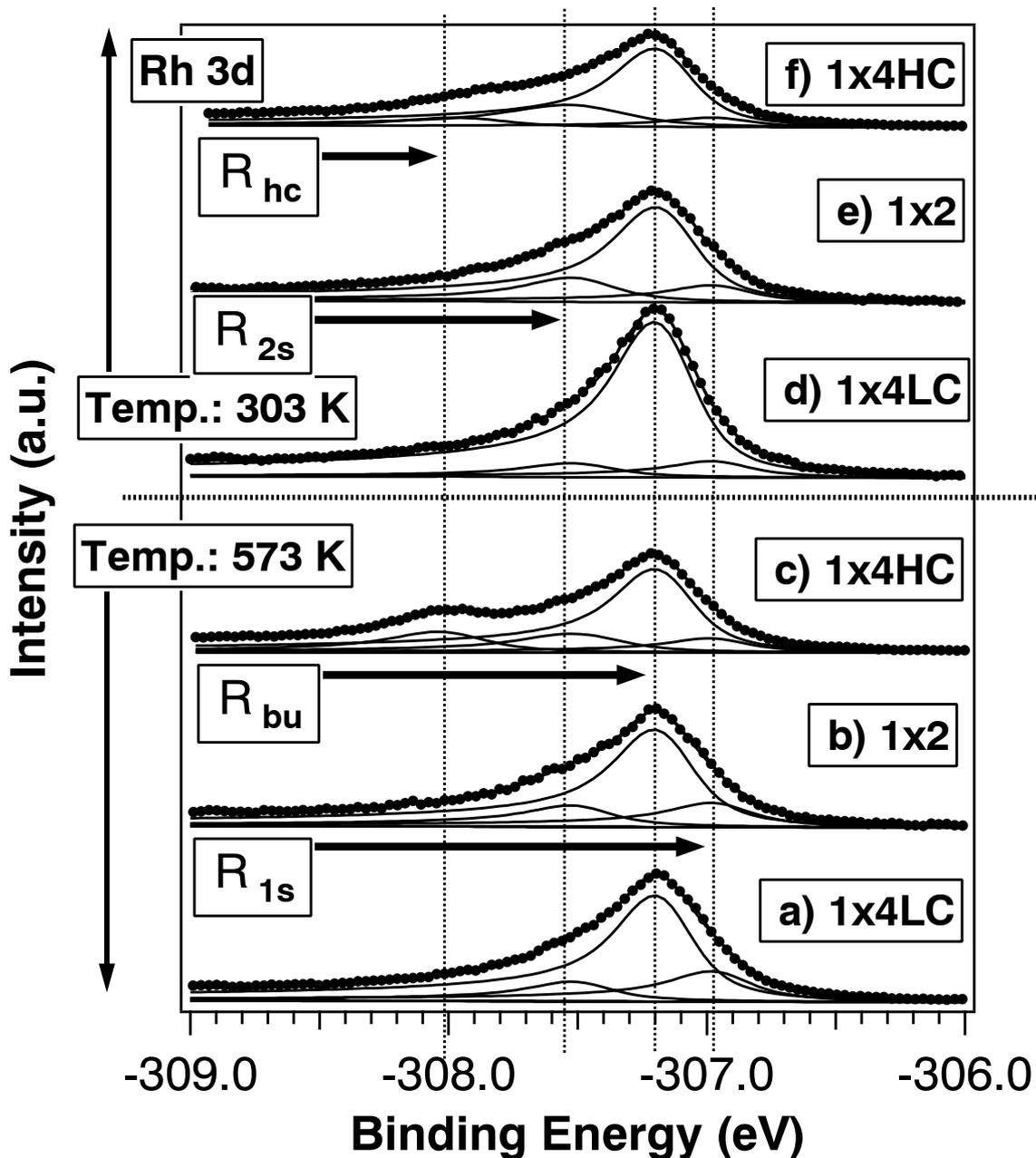


Abbildung 9.14: Rhodiumspektren des Systems Rh(110)/K/O bei verschiedenen Kaliumbedeckungen. Sauerstoff wurde bei 303 K (d-f) bzw. 573 K (a-c) bis zur Sättigung dosiert. Die Strukturangaben beziehen sich auf die kaliuminduzierten Rekonstruktionen.

### 9.3.2 Rhodiumpektren des Systems Rh(110)/K/O

In Abbildung 9.14 sind die Rhodiumspektren der sauerstoffgesättigten Rh(110)-Probe für verschiedene Kaliumbedeckungen nach der Präparation bei 303 K (d-f) bzw. 573 K (a-c) dargestellt. Die abgebildeten Spektren zeigen neben der bekannten Volumenkomponente  $R_{bu}$  drei weitere Komponenten:  $R_{1s}$  bei  $\approx 306.95$  eV,  $R_{2s}$  bei  $\approx 307.55$  eV und  $R_{hc}$  bei  $\approx 307.95$  eV. Die Interpretation der Komponenten  $R_{1s}$  und  $R_{2s}$  ist mit den vorhandenen Datensätzen höchst spekulativ, da immer beide Komponenten zu beobachten sind und keine klaren Trends aus den Spektren ersichtlich werden. Sicher ist, dass alle Oberflächenkomponenten der sauerstoffgesättigten Fläche energetisch höher liegen, als die Oberflächenkomponente  $R_{ks}$ . Dies kann als *initial state*-Effekt gewertet werden. Das Rhodium gibt partiell Elektronen an den elektronegativeren Sauerstoff ab. Die effektive Kernladung der Rhodiumatome nimmt zu, dem zu Folge wird die Bindungsenergie der Rhodiumatome zu höheren Werten verschoben. Die Ausbildung der unterschiedlichen Peaks kann zum Einen auf Grund veränderter Koordination zum Anderen auf Grund von Ladungstransfer zustande kommen. Diese Wechselwirkungen können mit zwei verschiedenen Adsorbatspezies beliebig kompliziert werden.

In Abbildung 9.15 a bis d sind die Rhodiumspektren nach den in Kapitel 9.2.2 beschriebenen Präparationsschritten (**i** bis **iv**) dargestellt. Die Bezeichnung der Spektren mit den Buchstaben a bis c entspricht denen der Sauerstoffspektren in Abbildung 9.10. Beim Vergleich der Rhodium- (Abb. 9.15) mit den entsprechenden Sauerstoffspektren (Abb. 9.10) stellt man fest, dass das Auftreten der Komponente  $R_{hc}$  im direktem Zusammenhang mit der entsprechenden Sauerstoffkomponente  $O_{hc}$  steht. Die 1x4HC-Phase in Abbildung 9.15 d bzw. 9.10 d ist durch einen besonderen Zustand des Rhodium- und des Sauerstoffspektrums gekennzeichnet. Die Komponente  $R_{hc}$  ist dabei gegenüber den anderen Oberflächenkomponenten des Rhodiumspektrums zu höherer Bindungsenergie verschoben. Die Komponente  $O_{hc}$  ist gegenüber den anderen Sauerstoffkomponenten zu niedrigerer Bindungsenergie verschoben. Das gleichzeitige Auftreten der Rhodiumkomponente  $R_{hc}$  und der Sauerstoffkomponente  $R_{hc}$  mit den entsprechenden Tendenzen der Bindungsenergieverschiebung macht hier einen *initial state*-Effekt wahrscheinlich.

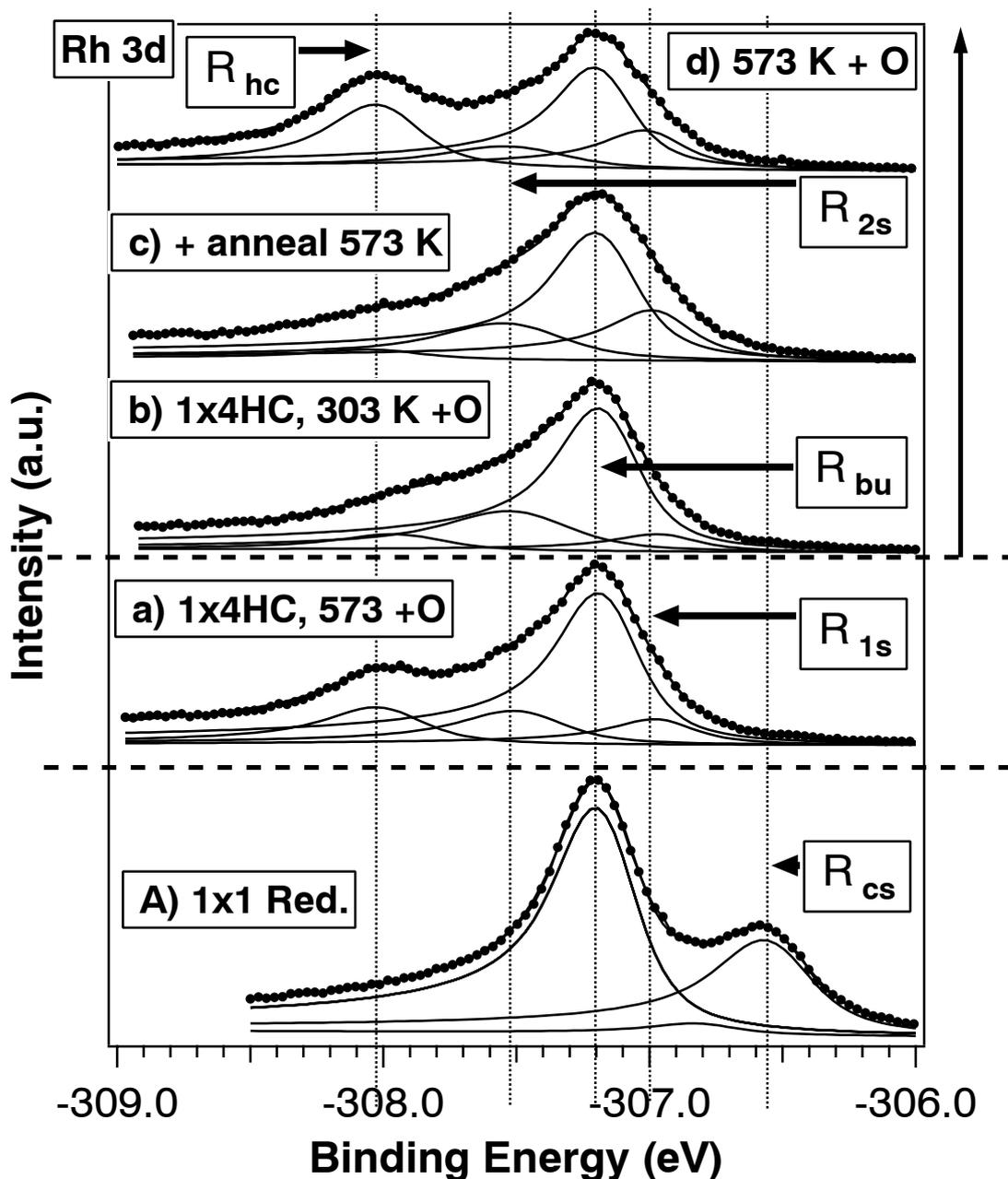


Abbildung 9.15: a-d: Rhodiumspektren des Systems Rh(110)/K/O bei kaliumhochbedeckter Fläche (a:  $\Theta_K \approx 0.18$  ML, b-f:  $\Theta_K \approx 0.245$  ML). Die Spektren wurden nach verschiedenen Präparationsschritten aufgenommen (vgl. Text i-v).

A: Rhodiumspektrum der adsorbatfreien Fläche.

Die Strukturangaben beziehen sich auf die kaliuminduzierten Rekonstruktionen.

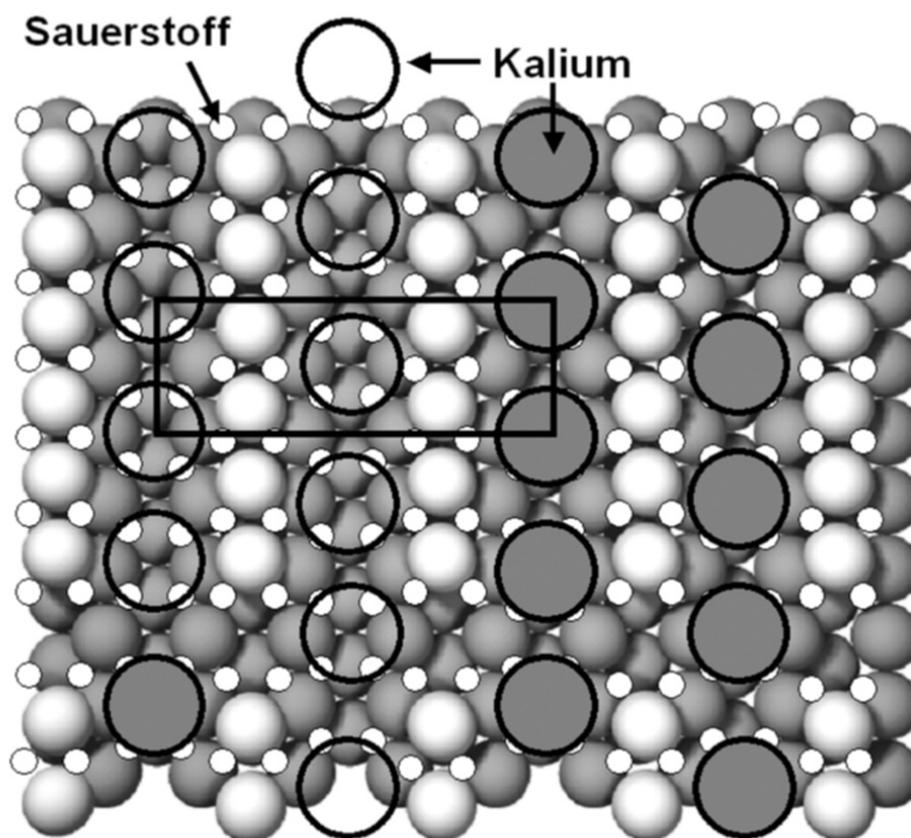


Abbildung 9.16: Vorschlag eines Strukturmodells für die  $c(8 \times 4)$ -Struktur.

Zur weiterführenden Diskussion ist ein plausibles Strukturmodell hilfreich. Die beschriebene sauerstoff- und kaliumhochbedeckte HC-Phase zeigt im LEED-Bild eine  $c(8 \times 4)$ -Struktur. Mit den in Kapitel 9.2.2 und 8 diskutierten experimentellen Ergebnissen und theoretischen Überlegungen wird als Substratrekonstruktion eine  $(8 \times 2)$ -Struktur angenommen. Die zusätzlichen Spots auf den  $\frac{2n+1}{2}, \frac{2n+1}{4}$ -Positionen der  $c(8 \times 4)$ -Struktur weisen auf eine periodische Anordnung von Atomen mit dem doppelten Abstand der Gitterkonstante in den *missing row*-Gräben hin. Mit einer Anordnung von Kaliumatomen im Abstand von zwei Gitterkonstanten in den Gräben in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung ergibt sich eine Kaliumbedeckung von  $\Theta_K = 0.25$  ML. Der Fehler bei der experimentell bestimmten Bedeckung von  $\Theta_K = 0.245$  ML beträgt somit  $\approx 2\%$ . Die in Kapitel 9.2.2 ermittelte Sauerstoffbedeckung von  $\Theta_O \approx 1.63$  ML ist so hoch, dass in erster Näherung alle verfügbaren Adsorp-

tionsplätze aufgefüllt werden müssen. Es werden folglich alle verfügbaren fcc-Adsorptionsplätze mit Sauerstoff besetzt. In Abbildung 9.16 wird ein Strukturmodell vorgeschlagen, dass alle angeführten Voraussetzungen in einem gewissen Rahmen erfüllt. Die Sauerstoffbedeckung für dieses Strukturmodell beträgt  $\Theta_O = 1.88$  ML und weicht damit um ca. 14% von dem experimentell ermittelten Wert ab. Komplizierter wird die Deutung des Verhältnisses der Peakintensitäten von  $R_{hc}$  zu  $R_{gr}$  in Abbildung 9.10. Zunächst ist dabei die Frage zu klären mit welchem Sauerstoffzustand die Komponenten  $R_{hc}$  und  $R_{gr}$  zu assoziieren sind.

Die naheliegendste Deutung ist, die tief im Graben adsorbierten Sauerstoffatome mit der  $R_{hc}$ -Komponente im Sauerstoffspektrum zu assoziieren. Zur besseren Beurteilung dieser Interpretation sind in Tabelle 9.7 die Gesamt- und die entsprechenden anteiligen Sauerstoffbedeckungen für das Modell, die experimentellen Daten sowie verschiedene noch näher zu erläuternde korrigierte experimentell bestimmte Bedeckungen (Exp. kor. a und b) aufgelistet.

anteilige O-Bedeckungen	$\Theta_{OGesamt}$ [ML]	$\Theta_{Our}$ [ML]	$\Theta_{Ogr}$ [ML]	$\Theta_{Ohc}$ [ML]
Modell	1.88	0	0.88	1
Experiment	1.63	0.18	0.62	0.82
Exp. kor. a	1.63	0	0.7	0.93
Exp. kor. b	1.88	0	0.81	1.07

Tabelle 9.7: Gesamt- und die entsprechenden anteiligen Sauerstoffbedeckung bestimmt für das Strukturmodell (vgl. Abb. 9.16), für die experimentellen Daten, sowie verschiedene im Text erläuterte korrigierte experimentell bestimmte Bedeckungen (Exp. kor. a und b) .

Zunächst fällt auf, dass die experimentell bestimmten Bedeckungen alle niedriger sind als die aus dem Modell bestimmten theoretischen Werte (vgl. Zeile Modell und Zeile Experiment in Tab. 9.7). Bei den experimentell bestimmten Werten beträgt die anteilige Bedeckung  $\Theta_{Our} \approx 0.18$  ML. Dies bedeutet einen nichtverschwindenden unrekonstruierten Anteil der Rh(110)-Fläche nach der bisherigen Interpretation der  $R_{ur}$ -Komponente. Diese Bereiche sollten bei den Betrachtungen für die c(8x4)-Struktur nicht berücksichtigt werden. Man kann nun

den Anteil der unrekonstruierten Fläche an der Gesamtfläche auf verschiedene Arten berechnen. Im vorliegenden Fall wurde davon ausgegangen, dass der Anteil der unrekonstruierten Fläche wie  $\Theta_{Our} : \Theta_{OGesamt} \approx 0.18 \text{ ML} : 1.63 \text{ ML} \approx 0.11$  skaliert. Nach dieser Betrachtung sind 11% der Fläche unrekonstruiert. Auf dieser Basis kann man die anteiligen Bedeckungen  $\Theta_{Ogr}$  und  $\Theta_{Ohc}$  für eine ideal  $c(8 \times 4)$  rekonstruierte Oberfläche bestimmen (Faktor  $\approx 1.12$ ). Das Ergebnis der so skalierten experimentellen Werte ist in Tabelle 9.7 als Exp. kor. a aufgeführt.

Die so bestimmten anteiligen Bedeckungen (Exp. kor. a in Tab. 9.7) sind immer noch niedriger als die für des Strukturmodell der  $c(8 \times 2)$  theoretisch bestimmten. Dieser Effekt kann durch Diffraktions- und Abschattungseffekte erklärt werden. Ein Korrekturfaktor für die Gesamtbedeckung wird durch Dividieren der entsprechenden  $\Theta_{OGesamt}$  zu  $1.88 \text{ ML} : 1.63 \text{ ML} \approx 1.15$  bestimmt.

Das Ergebnis der mit 1.15 skalierten Exp. kor. a-Werte ist in Tabelle 9.7 als Exp. kor. b dargestellt. Die anteiligen Bedeckungen stimmen dabei bis auf  $\pm 9\%$  mit den theoretisch bestimmten überein.

Will man eine exakte Übereinstimmung mit den Werten des vorgeschlagenen Strukturmodells erreichen, so kann man von unterschiedlichen Diffraktions- bzw. Abschattungseffekten und damit unterschiedlichen Korrekturfaktoren für die unterschiedlichen Komponenten  $R_{gr}$  und  $R_{hc}$  ausgehen. Folgt man dieser Überlegung ergeben sich für die in Tabelle 9.7 als Exp. kor. a bezeichneten experimentellen Werte die Korrekturfaktoren 1.26 für  $R_{gr}$  und 1.08 für  $R_{hc}$ . Unerwartet ist dabei die relativ stärkere Dämpfung der Intensität der  $R_{gr}$ -Komponente, die mit den entlang der Rhodiumketten (Länge 6 Atome) in der ersten Lage adsorbierten Sauerstoffatomen assoziiert ist. Unerwartet deshalb, weil man nach dem Strukturmodell in Abbildung 9.16 für die mit der Komponente  $R_{hc}$  assoziierten Sauerstoffatome tief im Graben einen stärkeren Abschattungseffekt durch die Kaliumatome bzw. allgemein eine Signalschwächung auf Grund der geometrischen Lage tief in den Gräben erwarten würde.

Eine mögliche Erklärung basiert auf der Beobachtung von Vesselli und Mitarbeitern [31] bei der metastabilen  $(10 \times 2)$ -Rekonstruktion im System  $\text{Rh}(110)/\text{O}$ . Bei dieser Struktur wird beobachtet, dass sich die Rh-Kettenatome der ersten Lage von der Unterlage abheben können (0.01 – 0.02 nm). Für die  $c(8 \times 4)$ -Struktur kann man nun die Überlegung anstellen, dass die Sauerstoffatome entlang der Rh-

Ketten durch repulsive Wechselwirkung mit den tiefer in den Gräben adsorbierten Sauerstoffatomen weiter unter die Rh-Ketten geschoben werden. Die entsprechenden Rhodiumatome werden somit von ihrer Unterlage angehoben. Als Resultat werden die Atomabstände zwischen den Rhodiumatomen in diesen Ketten zunehmend länger. Mit diesem Effekt können die unterschiedlich langen Ketten in den STM-Aufnahmen und damit direkt verbunden die unterschiedlichen Periodizitäten in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung bei LEED-Messungen erklärt werden.

Die Abschwächung der  $R_{gr}$ -Komponente könnte auf dieser Grundlage mit dem Verschieben der entsprechenden Sauerstoffatome unter die Rhodiumkettenatome erklärt werden. Es kommt dann zu einer Abschätzung der Sauerstoffatome durch die Rhodium-Kettenatome. Mit dieser Erklärung wäre der entsprechende Korrekturfaktor für  $\Theta_{O_{gr}}$  abhängig von der Menge tief in den Gräben adsorbierter Sauerstoffatome.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die ermittelten Abweichungen der experimentell bestimmten Größen von den entsprechenden theoretischen Werten des vorgeschlagenen Strukturmodells (vgl. Abb. 9.16) insgesamt akzeptabel sind. Das Modell kann von diesem Gesichtspunkt aus als plausibel bezeichnet werden. Dennoch sind sicherlich einige der gemachten Annahmen sehr spekulativ. Abschließende Gewissheit könnten neue STM-Messungen oder die Auswertung bereits aufgenommener LEED-IV-Daten bringen.



## 9.4 Resultate und Schlussfolgerungen

Die homogen mit Sauerstoff und Kalium bedeckte Rhodium (110)-Fläche wurde mittels XPS und LEED untersucht. Die wichtigsten Ergebnisse dieser Untersuchungen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Die von R. Hoyer durchgeführte Kalibrierung der Kaliumbedeckungen auf Rh(110) wurden im Wesentlichen bestätigt.
- Eine Kalibrierung der Kalium- und Sauerstoffbedeckung wurde durchgeführt.
- Für die sauerstoffgesättigte Rh(110)-Fläche konnten die verschiedenen Komponenten der aufgenommenen Kalium- und Sauerstoffspektren schlüssig mit Adsorptionsplätzen der entsprechenden Spezies in den *missing row*-Gräben bzw. auf der unrekonstruierten Oberfläche assoziiert werden.
- Resultierend aus der durchgeführten Kalibrierung der Sauerstoffbedeckung und der Annahme gleicher Skalierung der Sauerstoffkomponenten  $K_{gr}$  und  $K_{ur}$  ergibt sich bis zur kaliuminduzierten (1x2)-Rekonstruktion eine Sauerstoffbedeckung von 1 ML in den *missing row*-Gräben des Substrats. Diese Bedeckung impliziert eine Besetzung jedes dreifach koordinierten Adsorptionsplatzes der (111)-Mikrofacette in der *missing row*-Grabenwand mit Sauerstoff.
- Es wurde eine neuartige kalium- und sauerstoffhochbedeckte HC-Phase charakterisiert. In Abbildung 9.17 ist eine Zusammenstellung der Spektren (K2p, O 1s, Rh 3d) dieser HC-Phase dargestellt. Das LEED-Bild dieser HC-Phase zeigt eine c(8x4)-Struktur (vgl. Abb. 9.18). Auf der Basis von LEED-, XPS- und STM- Messungen [72, 31] wurde ein Strukturmodell der HC-Phase vorgeschlagen. Dieses beinhaltet tief in den *missing row*-Gräben adsorbierten Sauerstoff (vgl. Abb. 9.16).

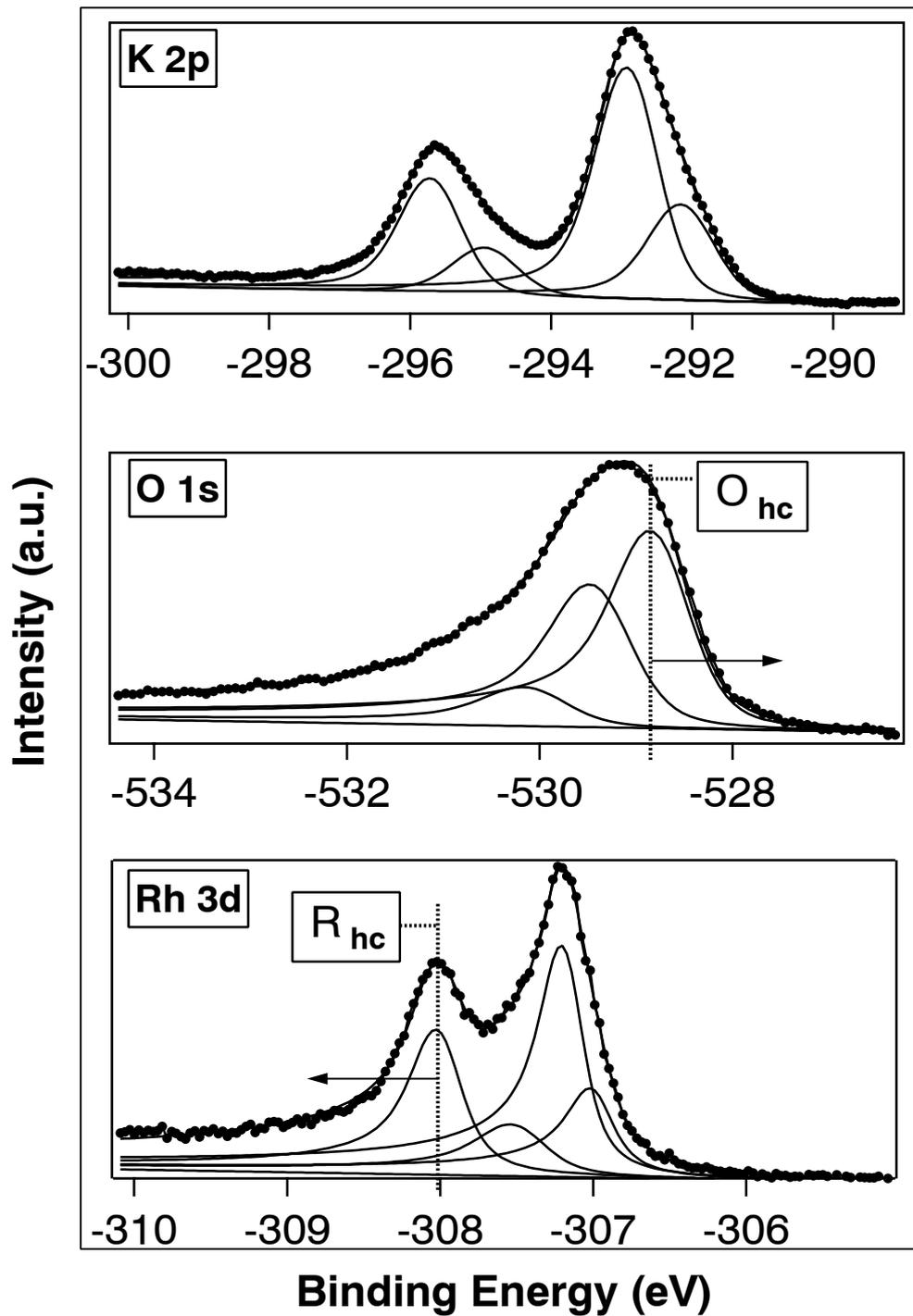


Abbildung 9.17:

Zusammenstellung von Kalium-, Sauerstoff- und Rhodiumspektrum der HC-Phase.

- Titrationsexperimente zeigen mit steigender Kaliumbedeckung eine zunehmende Stabilisierung des adsorbierten Sauerstoffs. Als Schlussfolgerung bedeutet dies eine Vergiftung der Oberfläche durch Kaliumbedeckungen mindestens ab der kaliuminduzierten  $(1 \times 2)$ -Struktur. Ein Promotionseffekt im klassischen Sinn ist somit für die  $\text{O}_2 + \text{H}_2$ -Reaktion bei Kaliumdeckungen ab der  $1 \times 2$ -Struktur auszuschliessen. Dies lässt auch den in Kapitel 7.1 und 7.2 beschriebenen Kaliumtransport mit einer chemischen Welle in einem neuen Licht erscheinen. Man kann die dort betrachteten Selbstorganisationsphänomene als "Selbstreinigung" einer katalytischen Fläche werten. Auf der anderen Seite ist in der zunehmenden Stabilisierung des Sauerstoffs die thermodynamische Triebkraft, der in Kapitel 7.2 beschriebenen Musterbildungsprozesse zu sehen.

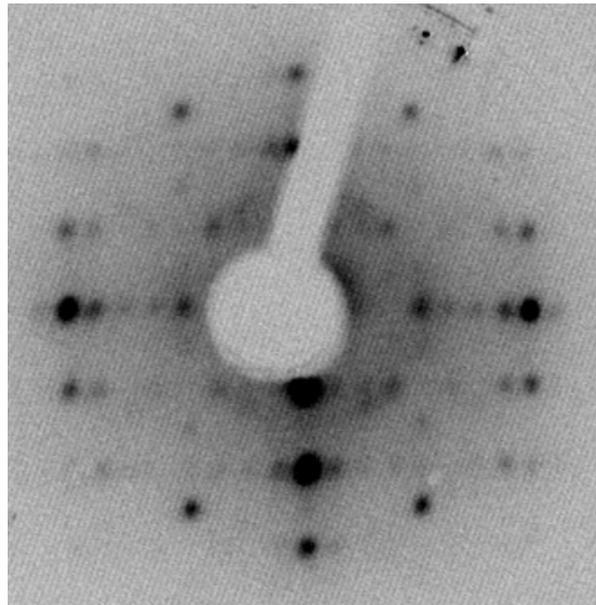


Abbildung 9.18:

$c(8 \times 4)$ -LEED-Bild der sauerstoff-und kaliumhochbedeckten HC-Phase.

# TEIL IV

*In situ* CHARAKTERISIERUNG DES SYSTEMS

RH(110)/AM/O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>



Die allgemeinen Eigenschaften des Systems Rh(110)/K/O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> waren bereits Gegenstand von Kapitel 7. Im Folgenden sollen die spezielleren Eigenschaften, wie quantitative Aspekte des Kaliumtransportes mit einer Reduktionsfront und die chemischen Zustände vor und hinter der Front, untersucht werden. Dies wurde mittels SPEM- und  $\mu$ -XPS-Messungen durchgeführt. Strukturelle Eigenschaften der Probenoberfläche wurden *in situ* mittels LEEM-Messungen untersucht.

## 10 SPEM-Messungen

Die im Folgenden vorgestellten Daten wurden an der ESCAMicroscopy-Beamline am ELETTRA-Synchrotron in Triest, Italien (EM) aufgenommen. An der EM-Kammer wurden lokale XPS-Spektren ( $\mu$ -XPS) und SPEM-Bilder (siehe Kap. 5.2.2) gemessen.

### 10.1 Kalibrierung und Auswertung der SPEM- und $\mu$ -XPS-Daten

Die an der ESCAMicroscopy-Beamline gemessenen Zählraten für XPS-Spektren und SPEM-Bilder, hängen im Unterschied zu den an der SuperESCA-Beamline (vgl. Kap. 9) aufgenommenen Daten, stark von den Einstellungen der fokussierenden Röntgenoptik ab. So muss nach jedem Proben transfer oder nach jeder neuen Elektroneninjektion in den ELETTRA-Speicherring (spätestens alle 24 h) eine neue Justierung der Röntgenoptik und der Probe (nur bei Proben transfer) vorgenommen werden. Im Allgemeinen ist diese Justierung und damit das Verhältnis der aufgenommenen Zählraten zu der gemessenen Strahlintensität (am Ausgangsspalt) nicht exakt reproduzierbar. Daten, die vor und nach einer solchen Justierungsprozedur aufgenommen wurden, sind somit auch nach erfolgter Normierung, bezüglich der Dauer der Aufnahme jedes Messpunktes (*dwell time*) und der Strahlintensität (gemessen am Ausgangsspalt), nicht direkt vergleichbar. Ein Satz von Daten, in dem keine Justierung durchgeführt wurde, wird im Folgenden als **konsistent** bezeichnet.

Die Eichung der Kaliumbedeckung wird daher mit dem von der Strahlintensität unabhängigen Verhältnis der Intensitäten von Kalium- zu Rhodiumspektren vorgenommen. Hierzu wird vorausgesetzt, dass die Intensitäten in einem konsistenten Datensatz, bezüglich der Intensität und energetischen Lage der Peaks, direkt vergleichbar sind.

Im Weiteren wird die Rh(110)-Probe mit einer definierten Kaliumbedeckung vorgelegt. Die Bestimmung der Bedeckung erfolgt über LEED- und AES-Messungen sowie Kontrolle der Aufdampfparameter (Zeit, Stromstärke am Gettermaterial).

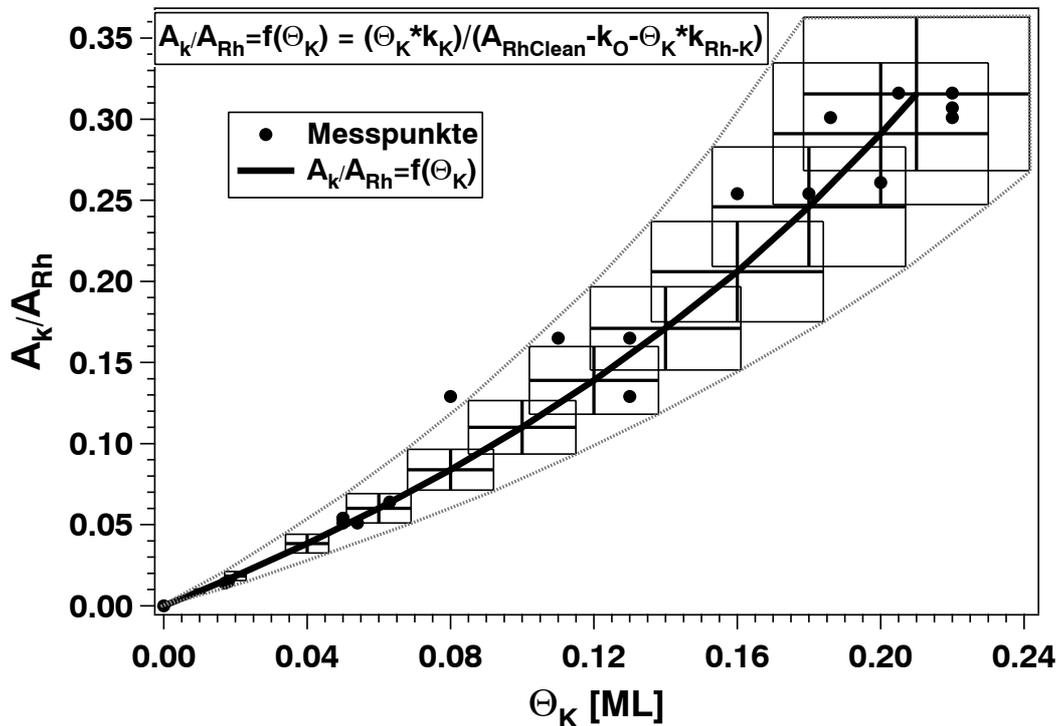


Abbildung 10.1: Kalibrierung der Intensitätsverhältnisse von Kalium- zu Rhodiumspektren auf die Kaliumbedeckung.

Von der so präparierten Probe werden die entsprechenden XPS-Spektren (Rh 3d, K 2p, O 1s) aufgenommen. Durch Vergleich der Flächen unter den Spektren ( $A_K$ ,  $A_{Rh}$ ) in unterschiedlichen Situationen (homogen oxidiert, zu verschiedenen Zeitpunkten im oxidierten Bereich vor der Reduktionsfront) erhält man innerhalb eines konsistenten Datensatzes eine Anzahl von Verhältnissen  $A_K/A_{Rh}$  der oxidierten Probe. Für diese  $A_K/A_{Rh}$  kann dann die jeweilige Kaliumbedeckung bestimmt werden.

Die Intensität des XPS-Rhodiumspektrums wird durch die Adsorbate Sauerstoff und Kalium abgeschwächt. In guter Näherung ergibt sich mit den entsprechenden Proportionalitätskonstanten (PK) ( $k_K$ : PK der K 2p-XPS-Intensität mit der Kaliumbedeckung,  $k_{-O}$  und  $k_{-K}$ : PK der Abschirmung der Rh 3d-XPS-Intensität durch die Sauerstoff- bzw. Kaliumbedeckung) der funktionale Zusammenhang:

$$\frac{A_K}{A_{Rh}} = f(\Theta_K) = (\Theta_K * k_K) / (A_{RhClean} - k_{-O} - \Theta_K * k_{-K}) \quad (10.1)$$

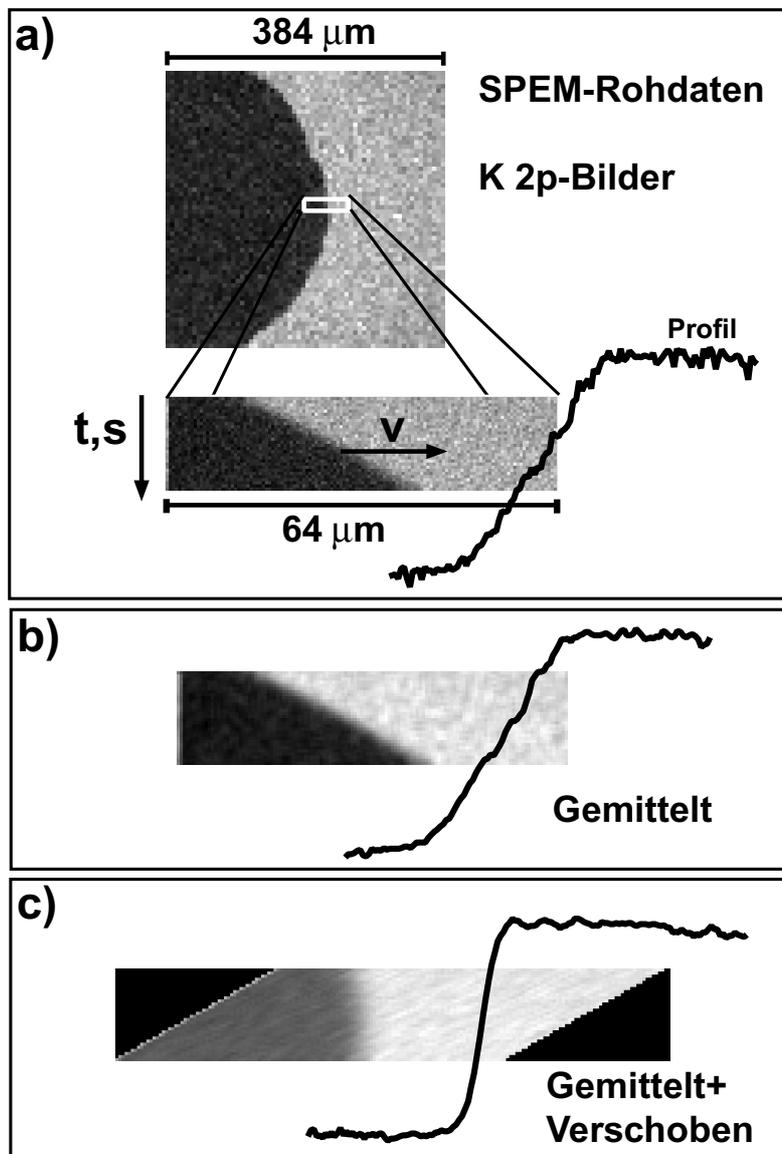


Abbildung 10.2:

Auswertung von K 2p-SPEM-Bildern zu Kalium-Konzentrationsprofilen.

a) K 2p-SPEM-Rohdaten mit resultierendem Konzentrationsprofil.

b) K 2p-SPEM-Bild nach Mittelwertbildung mit resultierendem Konzentrationsprofil.

c) K 2p-SPEM-Bild nach Mittelwertbildung und Scherung mit resultierendem Konzentrationsprofil.

wobei  $A_{Rh} = \Theta_O * k_{-O}$  für die sauerstoffgesättigte Rh-Fläche als konstant angesehen werden kann. In Abbildung 10.1 ist die an verschiedene Messpunkte angepasste Funktion aus Gleichung 10.1 dargestellt. Der Fehler wird mit 15% angesetzt. Mit dieser Eichkurve kann für jeden K 2p-Rh 3d Spektrensatz der sauerstoffgesättigten Fläche eine Bestimmung der Kaliumbedeckung vorgenommen werden. Ausgehend von dieser Bedeckung kann innerhalb eines konsistenten Datensatzes für jedes Kaliumspektrum das entsprechende  $\Theta_K$  bestimmt werden.

In Abbildung 10.2 a sind zwei K 2p-SPEM-Bilder einer Reaktionsfront im System Rh(110)/K/O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> dargestellt. In den jeweils rechten Bildteilen erkennt man den mit Kalium und Sauerstoff angereicherten Bereich (hell). Die Reduktionsfront manifestiert sich in dem Übergang vom dunklen (reduziert, kaliumverarmt) zum hellen Bereich. Der schräge Verlauf der Reduktionsfront des kleineren Bildes in Abbildung 10.2 a wird durch die Bewegung der Front (nach links) während der Datenaufnahme hervorgerufen. Existieren kalibrierte Kaliumspektren für den hellen und dunklen Bereich der in Abbildung 10.2 a dargestellten SPEM-Bilder, kann eine Eichung der Kaliumbedeckung für alle K 2p-SPEM-Aufnahmen eines konsistenten Datensatzes vorgenommen werden. Durch Summieren von Zeilen des kleineren Bildes, wird ein Profil der Kaliumkonzentration durch die Reduktionsfront gebildet. Vorherige Mittelwertbildung über die benachbarten Pixel verbessert sichtbar das Signal zu Rausch-Verhältnis (auf Kosten der räumlichen Auflösung) des in Abbildung 10.2 b dargestellten Profils.

Die Höhe der in Abbildung 10.2 dargestellten SPEM-Bilder beträgt 16  $\mu\text{m}$  bei einer Aufnahmezeit von 325 s. Eine stehende Front würde als vertikale dunkel-hell-Grenze dargestellt werden. In den Profilen a und b in Abbildung 10.2 wird eine "Unschärfe", durch die Bewegung der Front hervorgerufen, mit abgebildet. Diese "Bewegungsunschärfe" kann durch eine Scherung des Bildes, wie in Abbildung 10.2 c dargestellt, korrigiert werden. Aus dem Betrag der Verschiebung der oberen Bildkante (53 Pixel) kann mit der Aufnahmezeit des Bildes (hier 325s) und den Scanparametern (Schrittweite 0.5  $\mu\text{m}$ ) die Frontgeschwindigkeit ( $v = 0.082 \mu\text{m/s}$ ) bestimmt werden.

Alle im Folgenden dargestellten Frontprofile und Frontgeschwindigkeiten sind, wenn möglich, auf die oben beschriebene Art berechnet worden. Wo dies nicht möglich war (z.B. sehr "schmale" SPEM-Bilder oder geringe Frontgeschwindig-

keit) wurde die Scherung der Bilder nicht durchgeführt. Die angegebenen Frontgeschwindigkeiten wurden in diesen Fällen nach Bestimmung der zurückgelegten Strecke und der vergangenen Zeit durch Division (s/t) bestimmt.

Wie in Kapitel 17 noch zu erläutern sein wird, finden die relevanten Transportprozesse von Kalium in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung statt. **Betrachtet werden daher ausschließlich Frontprofile in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung.**

Die Experimente wurden, wenn nicht anders angegeben, wie folgt durchgeführt:

- Einstellen der jeweiligen Proben temperatur.
- Voroxidieren der Probe bei einem Sauerstoffpartialdruck von  $p_{O_2} = 1.3 \cdot 10^{-7}$  mbar für wenigstens 900 s.
- Einstellen der Reaktionsbedingungen, d.h. des Wasserstoffpartialdruckes  $p_{H_2}$  bei konstantem  $p_{O_2} = 1.3 \cdot 10^{-7}$  mbar.
- Beobachtung der Frontnukleation mittels O 1s oder K 2p SPEM-Bildern an der "Pt-Rh-Grenze", also dem Übergang von der Platin-Domäne zur Rh(110)-Oberfläche.
- Verfolgen der chemischen Welle bzw. Reduktionsfront mit Aufnahme von SPEM-Daten und gegebenenfalls Aufnahme von lokalen XPS-Spektren.

Der Zeitpunkt  $t=0$  wurde jeweils nach dem Voroxidieren, aber vor dem Einstellen der Reaktionsbedingungen, definiert (zeitnah zur Nukleation der Reaktionsfront). Folgende Sprachregelung wird eingeführt:

- **vor der Front:** der oxidierte Bereich der Probe, i.A. der Bereich, über den die Front noch nicht gelaufen ist;
- **hinter der Front:** der reduzierte Bereich der Probe, i.A. der Bereich, über den die Front bereits gelaufen ist.

**Die Kalibrierung der Sauerstoffbedeckungen der lokalen XPS-Spektren** erfolgt durch den Vergleich der an der EM-Apparatur aufgenommenen O 1s-Spektren, der mit Kalium vorbelegten und sauerstoffgesättigten Probe, also nach dem Voroxidieren mit den in Kapitel 9.2 geeichten Sauerstoffspektren. Innerhalb eines konsistenten Datensatzes können damit alle O 1s-Spektren bzgl. der Sauerstoffbedeckung geeicht werden.

Die Anpassung der an der EM-Kammer aufgenommenen O 1s-Spektren, wurde mit den gleichen Parameterwerten, wie für die Messungen an der SE-Kammer für die Asymmetrie, Lorenz und energetischer Lage der Komponenten zueinander durchgeführt. Der Gauss-Anteil der Anpassungs-Funktion (Fit) ist, wie bereits in Kapitel 5.2.1 angesprochen, durch apparative Größen bestimmt und nimmt daher für EM-Daten andere Werte als für SE-Daten an.

Die durchgeführten Experimente werden mit Großbuchstaben (A,B,C...usw.) bezeichnet.

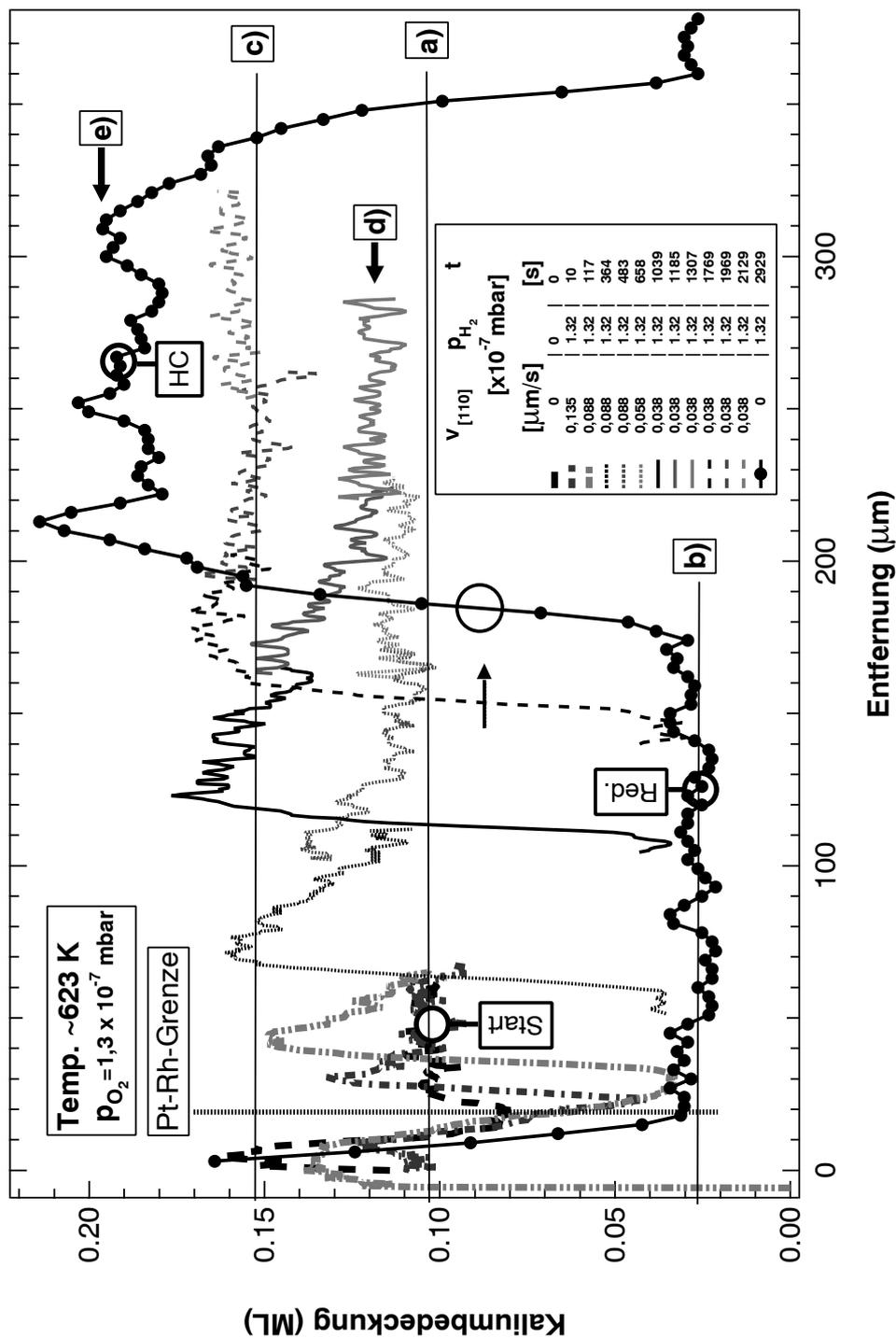


Abbildung 10.3: Experiment A: Entwicklung von K-Frontprofilen bei konstantem Wasserstoffpartialdruck  $p_{\text{H}_2} = 1,32 \times 10^{-7}$  mbar.

## 10.2 Entwicklung der Konzentrationsprofile und XPS-Spektren bei 623 K

### 10.2.1 Experiment A

#### Entwicklung von Frontprofilen bei konstantem Wasserstoffpartialdruck

In Abbildung 10.3 sind zu verschiedenen Zeitpunkten aufgenommene K 2p-Frontprofile dargestellt. Vor der Frontnukleation war die Rh-Fläche homogen mit  $\Theta_K \approx 0.1$  ML bedeckt, in Abbildung 10.3 mit Start bzw. Niveau a bezeichnet.

Nach dem Voroxidieren der Probe wird zusätzlich zu dem konstanten Sauerstoffpartialdruck von  $p_{O_2} = 1.3 \cdot 10^{-7}$  mbar ein Wasserstoffpartialdruck von  $p_{H_2} = 1.32 \cdot 10^{-7}$  mbar eingestellt. Die genannten Partialdrücke bleiben konstant.

Nach der Nukleation der Reduktionsfront an der Pt-Rh-Grenze (bei  $\approx 20 \mu\text{m}$ ) bewegt sich die Front zum Zeitpunkt  $t=10$  s mit  $0.135 \mu\text{m/s}$  von der Platin-Domäne weg. Im reduzierten Bereich bleibt eine Kaliumbedeckung von  $\Theta_K \approx 0.02$  ML zurück (in Abb. 10.3 mit Red. bzw. Niveau b gekennzeichnet). Die Frontbreite, d.h. der Übergang vom kaliumverarmten zum maximal kaliumbedeckten Bereich beträgt bis zum Zeitpunkt  $t=2129$  s ca.  $10 \mu\text{m}$ .

Mit zunehmender Reaktionszeit beobachtet man folgendes Verhalten:

- "Schneller" Anstieg der Kaliumbedeckung im Frontbereich auf Niveau c, das in Abbildung 10.3 bei  $\Theta_K \approx 0.153$  ML liegt.
- Anfangs steiler Abfall der Kaliumbedeckung hinter der Front in Richtung oxidierter Oberfläche. Mit zunehmender Dauer wird das Profil an dieser Stelle flacher.
- Abnahme der Frontgeschwindigkeit bis zum Stillstand der Front bei  $t=2929$  s.

Ursächlich für das Anhalten der Front ist das Zusammentreffen mit einer weiteren Front, die aus der entgegengesetzten Richtung kommt (in Abbildung 10.3 von rechts). Aus Symmetriegründen kann der Punkt der Frontnukleation der "zweiten" Reduktionsfront ca.  $600 \mu\text{m}$  von der Pt-Rh-Grenze angenommen werden. Analog zu den Beobachtungen in Kapitel 7.2 bewegen sich die beiden Fronten aufeinander zu. Es kommt zunächst zu einer Erhöhung der Kaliumbedeckung zwischen den Fronten von  $\Theta_K \approx 0.12$  ML bei  $t=1307$  s (Abb. 10.3 c) bis auf  $\Theta_K \approx 0.155$  ML bei  $t=1969$  s. Erst nach dem "Auffüllen" des Bereichs zwischen den Fronten

auf  $\Theta_K \approx 0.16$  ML kommt es zu einer weiteren Erhöhung der K-Bedeckung auf  $\Theta_K \approx 0.19$  ML bei  $t=2929$  s (in Abb. 10.3 mit HC bzw. e bezeichnet). Nach Erreichen dieser Bedeckung halten beide Fronten an. Das resultierende Profil blieb dabei im Zeitrahmen der durchgeführten Beobachtungen, d.h. über ca. 4000 s stabil.

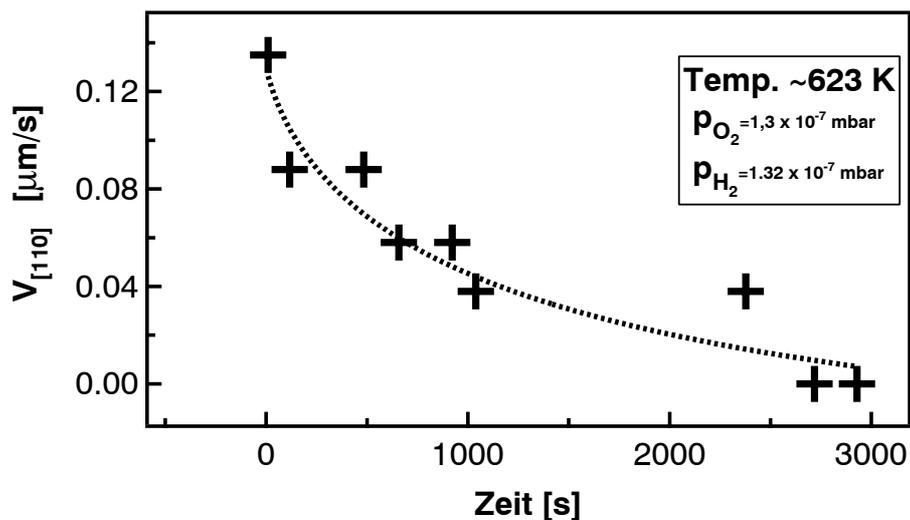


Abbildung 10.4: Entwicklung der Frontgeschwindigkeit bei konstantem Wasserstoffpartialdruck von  $p_{\text{H}_2} = 1.32 \times 10^{-7}$  mbar in Experiment A. Dargestellt sind die experimentell bestimmten Werte und die logarithmische Anpassung.

Es ist damit unter Ausbildung einer stationären Struktur zu einer massiven Umverteilung von Kalium auf der Rhodiumprobe gekommen. Unter den gegebenen Bedingungen muss davon ausgegangen werden, dass die Umverteilung von Kalium mittels **Diffusion von Kalium** geschieht. Vom energetischen Standpunkt aus ist damit die Ausbildung der stationären Kalium-Sauerstoff-Inseln einfach zu verstehen:

Wie bereits mehrfach festgestellt, wird Kalium durch koadsorbierten Sauerstoff stabilisiert, ist also in einem energetisch günstigeren Zustand als ohne Sauerstoff. Durch das Abreagieren von Sauerstoff unter den beschriebenen Reaktionsbedingungen, wird das Kalium destabilisiert.

Aus der Geschwindigkeit des anschließenden Homogenisierungsprozesses lässt sich zusätzlich entnehmen, dass die Aktivierungsenergie der Oberflächendiffusion von

Kalium auf Rh(110) unter reduzierenden Bedingungen abgesenkt wird.

Auf diese Weise können die Kaliumatome vom reduzierten Bereich der Probe in den oxidierten Bereich diffundieren. Hier werden sie durch koadsorbierten Sauerstoff wieder stabilisiert. Durch diese Stabilisierung ist auch eine Erhöhung der Aktivierungsenergie zur Oberflächendiffusion für den oxidierten Bereich zu erwarten, da die Höhe der Aktivierungsenergie für die Oberflächendifusion im Allgemeinen mit der Adsorptionsenergie korreliert (z.B. [80]).

Die Diffusion von Kalium im oxidierten Bereich der Probe sollte also deutlich herabgesetzt sein. Diese Annahme wird durch die Daten im vorliegenden Experiment A bestätigt. So kommt es anfänglich (Profile von  $t=10$  s bis  $t=1039$  in Abb. 10.3) zu dem bereits erwähnten steilen Abfall der Kaliumbedeckung hinter der Front in Richtung oxidiertem Bereich der Oberfläche. Dieses deutet auf eine niedrigere Mobilität von Kalium in diesem Bereich hin. Die Entwicklung der Frontgeschwindigkeit ist in Abbildung 10.4 dargestellt. Bemerkenswert ist, dass die Kaliumbedeckung im Frontbereich und zwischen den Fronten bis zum Zeitpunkt  $t=2129$  s nicht über ca. 0.16 ML hinausgeht. Die mit dieser Bedeckung assoziierte Phase scheint damit energetisch besonders günstig zu sein.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass es bei den gegebenen konstanten Reaktionsbedingungen ( $p_{O_2} = 1.3 \cdot 10^{-7}$  mbar,  $p_{H_2} = 1.32 \cdot 10^{-7}$  mbar und  $T=623$  K) zur Ausbildung einer Reduktionsfront kommt, mit anschließender zunehmender Verringerung der Frontgeschwindigkeit, die schließlich zur Ausbildung einer stationären Struktur führt.

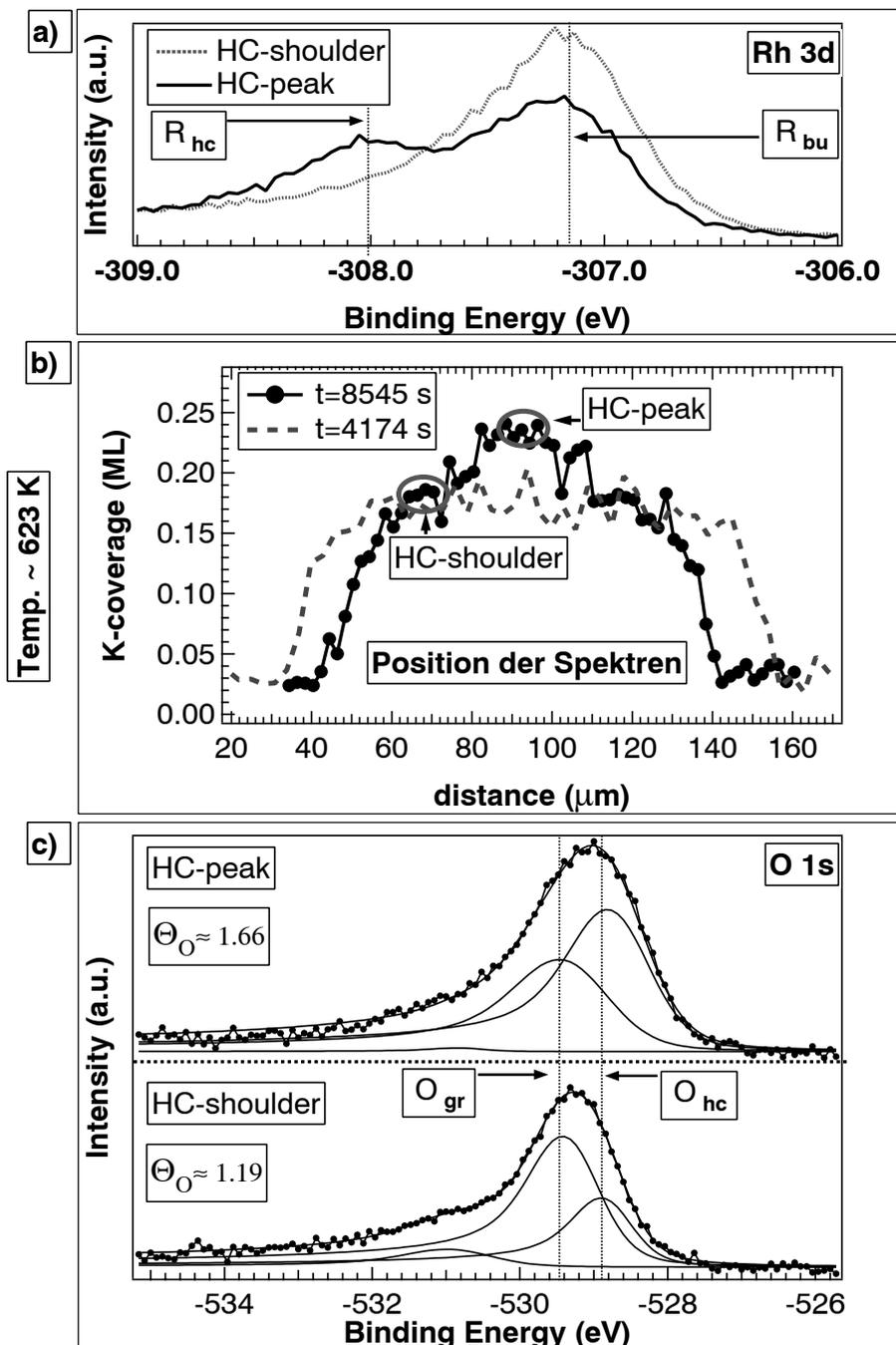


Abbildung 10.5: Lokale XPS-Spektren der in b) dargestellten Kaliumprofile.

Reaktionsbedingungen:

für  $t=4174\text{ s}$ ,  $p_{\text{O}_2} = 1.3 \cdot 10^{-7}\text{ mbar}$ ,  $p_{\text{H}_2} = 1.32 \cdot 10^{-7}\text{ mbar}$  und  $T=623\text{ K}$

für  $t=8545\text{ s}$ ,  $p_{\text{O}_2} = 1.3 \cdot 10^{-7}\text{ mbar}$ ,  $p_{\text{H}_2} = 1.51 \cdot 10^{-7}\text{ mbar}$  und  $T=623\text{ K}$

### 10.2.2 Experiment B

#### Aufnahme lokaler XPS-Spektren in kondensierter Kalium-Sauerstoff-Struktur

Im Folgenden sollen die Koadsorbatphasen mit lokaler Photoelektronenspektroskopie genau charakterisiert werden, da die energetische Stabilisierung dieser Phasen offenbar den Schlüssel zum Verständnis der Kaliumumverteilung liefert.

In Abbildung 10.5 b ist eine, wie in Experiment A, von zwei Fronten zusammengeschobene Kalium-Struktur dargestellt. Vor der Nukleation der Reduktionsfront war die Oberfläche homogen mit Kalium und Sauerstoff ( $\Theta_K \approx 0.09$  ML und  $\Theta_O \approx 0.97$  ML) bedeckt. Die Entwicklung der Kaliumprofile wurde wieder von der Nukleation an der Pt-Rh-Grenze bis zu den in Abbildung 10.5 b dargestellten Strukturen verfolgt. Bis zum Zeitpunkt  $t=4174$  s (Abb. 10.5 b) hat die von links kommende Front ca.  $360 \mu\text{m}$  zurückgelegt. Die Reaktionsbedingungen zu diesem Zeitpunkt sind identisch mit denen aus Experiment A, also  $p_{O_2} = 1.3 \cdot 10^{-7}$  mbar,  $p_{H_2} = 1.32 \cdot 10^{-7}$  mbar und  $T=623$  K. Im Zeitraum  $t=4174$  s bis  $t=8545$  s wurde der Wasserstoffpartialdruck auf Werte zwischen  $p_{H_2} = 1.51 \cdot 10^{-7}$  mbar und  $p_{H_2} = 1.75 \cdot 10^{-7}$  mbar eingestellt. Unter diesen Bedingungen wird ein weiteres Zusammenschieben der Kalium-Struktur unter Ausbildung einer nochmals erhöhten Kaliumbedeckung ( $\Theta_K \approx 0.24$  ML) beobachtet. Diese erhöhte Kaliumbedeckung ist in Abbildung 10.5 b mit **HC-peak** bezeichnet. Neben dem **HC-peak**-Bereich findet man an den "Rändern" des Profils bei  $t=8545$  s einen Bereich niedrigerer Kaliumbedeckung ( $\Theta_K \approx 0.19$  ML), der in 10.5 b mit **HC-shoulder** bezeichnet ist. In den beiden Bereichen **HC-peak** und **HC-shoulder** wurden lokale XPS-Spektren des Rh 3d- (Abb. 10.5 a) und des O 1s-Niveaus (Abb. 10.5 c) aufgenommen.

In dem in Abbildung 10.5 a dargestellten Rhodiumspektrum an der **HC-peak**-Position kann man deutlich zwei Komponenten unterscheiden. Diese Komponenten können durch Abschätzung ihrer energetischen Lage (in Abb. 10.5 a gestrichelte Linien) und den Rahmenbedingungen, also Kalium- und Sauerstoffhochbedeckung, mit den in Kapitel 9.3 eingeführten Komponenten  $R_{bu}$  und  $R_{hc}$  identifiziert werden. Das Rhodiumspektrum an der Position **HC-shoulder** zeigt keinen  $R_{hc}$ -Anteil.

Die in Abbildung 10.5 c dargestellten Sauerstoffspektren werden mit den drei Komponenten  $O_{CO}$ ,  $O_{gr}$  und  $O_{hc}$  angepasst.

In dem Sauerstoffspektrum an der Position HC-peak ist die Intensität der  $O_{hc}$ -Komponente ( $\Theta_{O_{hc}} \approx 0.98$  ML) ist um 44% größer als die der  $O_{gr}$ -Komponente ( $\Theta_{O_{gr}} \approx 0.68$  ML).

Mit den beschriebenen Charakteristiken des Rh 3d- und des O 1s-Spektrums an der Position HC-peak kann der Zustand in diesem Bereich mit der in Kapitel 9 definierten HC-Phase (c(8x4)-Struktur) identifiziert werden. Auch die im vorgeschlagenen Strukturmodell für die c(8x4)-Struktur (siehe Abb. 9.16) angenommene Kaliumbedeckung von  $\Theta_K = 0.25$  ML wird hier im Rahmen der Messgenauigkeit ( $\pm 15\%$ ) erfüllt.

Die anteiligen Sauerstoffbedeckungen an der Position HC-shoulder betragen  $\Theta_{O_{gr}} \approx 0.8$  ML und  $\Theta_{O_{hc}} \approx 0.39$  ML. Die Gesamtbedeckung dieses Spektrums wurde somit als  $\Theta_O \approx 1.19$  ML ermittelt. Praktisch identische Sauerstoffspektren wurden an dem in Abbildung 10.5 b zum Zeitpunkt  $t=4174$  s aufgenommenen Kaliumprofil gemessen.

Die Auswertung von Sauerstoffspektren im reduzierten Bereich der Probe (nicht in Abb. 10.5 dargestellt) ergaben eine Sauerstoffbedeckung  $\Theta_O$  zwischen 0.01 ML und 0.02 ML.

Die lokale Sauerstoffbedeckung an der Position HC-shoulder ist um 0.47 ML niedriger als an der Position HC-peak. Da das Sauerstoffangebot (d.h.  $p_{O_2}$ ) während des Experimentes konstant bleibt, muss die erhöhte Sauerstoffbedeckung an der Position HC-peak mit der ebenfalls erhöhten Kaliumbedeckung in Zusammenhang gebracht werden. Ausgehend von den zu Experiment A gemachten Betrachtungen zur Kaliumdiffusion im System Rh(110)/K/O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> wird für die geschilderten Beobachtungen folgendes Erklärungsmodell vorgeschlagen:

Eine Koadsorbatphase mit  $\Theta_K \approx 0.17$  ML und  $\Theta_O \approx 1.19$  ML wird als energetisch besonders günstig angesehen. Bei dieser Phase zeigt die Komponente  $R_{hc}$  keine oder nur sehr geringe Intensität (in den an der EM-Kammer aufgenommenen Spektren nicht erkennbar). Im Bereich zwischen den Reduktionsfronten (K-O-Insel) ist diese Phase unter den gegebenen Reaktionsbedingungen stabil. Durch Erhöhen des Wasserstoffpartialdruckes (nach  $t=4174$  s) wird durch verstärkte Wasserstoffdiffusion in die K-O-Insel Sauerstoff im Frontbereich abreagiert, die

Reduktionsfront bewegt sich weiter. In dem Bereich, in dem Sauerstoff abreagiert wurde, werden demnach Kaliumatome destabilisiert und können somit diffundieren. Es findet eine verstärkte Diffusion von Kalium in die verbliebene K-O-Insel statt. Durch zusätzliche Adsorption von Sauerstoff (vermutlich tief in die *missing row*-Gräben) kann dieses Kalium stabilisiert werden. Es entsteht die HC-Phase. Die Adsorptionsenergie des Kaliums in der HC-Phase sollte dabei unter der auf der reduzierten Fläche, aber über der oben beschriebenen Koadsorbatphase mit  $\Theta_K \approx 0.17$  ML und  $\Theta_O \approx 1.19$  ML liegen. Der stabilisierende Einfluss des Kaliums und des Sauerstoffs in der HC-Phase ist dabei wechselseitig. So wird die hohe lokale Kaliumbedeckung von  $\Theta_K \approx 0.24$  ML erst durch die stabilisierende Wechselwirkung von Sauerstoff möglich. Aber auch die hohe lokale Sauerstoffbedeckung stellt sich bei konstantem Sauerstoffangebot ( $p_{O_2} = 1.3 \cdot 10^{-7}$  mbar) im Experiment erst durch eine erhöhte Kaliumkonzentration ein.

Die Form des zum Zeitpunkt  $t=8545$  s resultierenden Kaliumprofils kann durch Wasserstoffdiffusion in den frontnahen Bereich der K-O-Insel erklärt werden. In diesen Bereichen (HC-shoulder) wird eine "zusätzliche" Sauerstoffbedeckung abreagiert und somit eine Stabilisierung von weiteren Kaliumatomen verhindert.

In Experiment B ist es gelungen aus dem homogenen Zustand der Rh(110)-Fläche ( $\Theta_K \approx 0.09$  ML,  $\Theta_O \approx 0.97$  ML) eine lokale HC-Phase (c(8x4)?) zu präparieren und *in situ* zu charakterisieren. Ein Modell zu Entstehung der HC-Phase im System Rh(110)/K/O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> wurde vorgeschlagen.

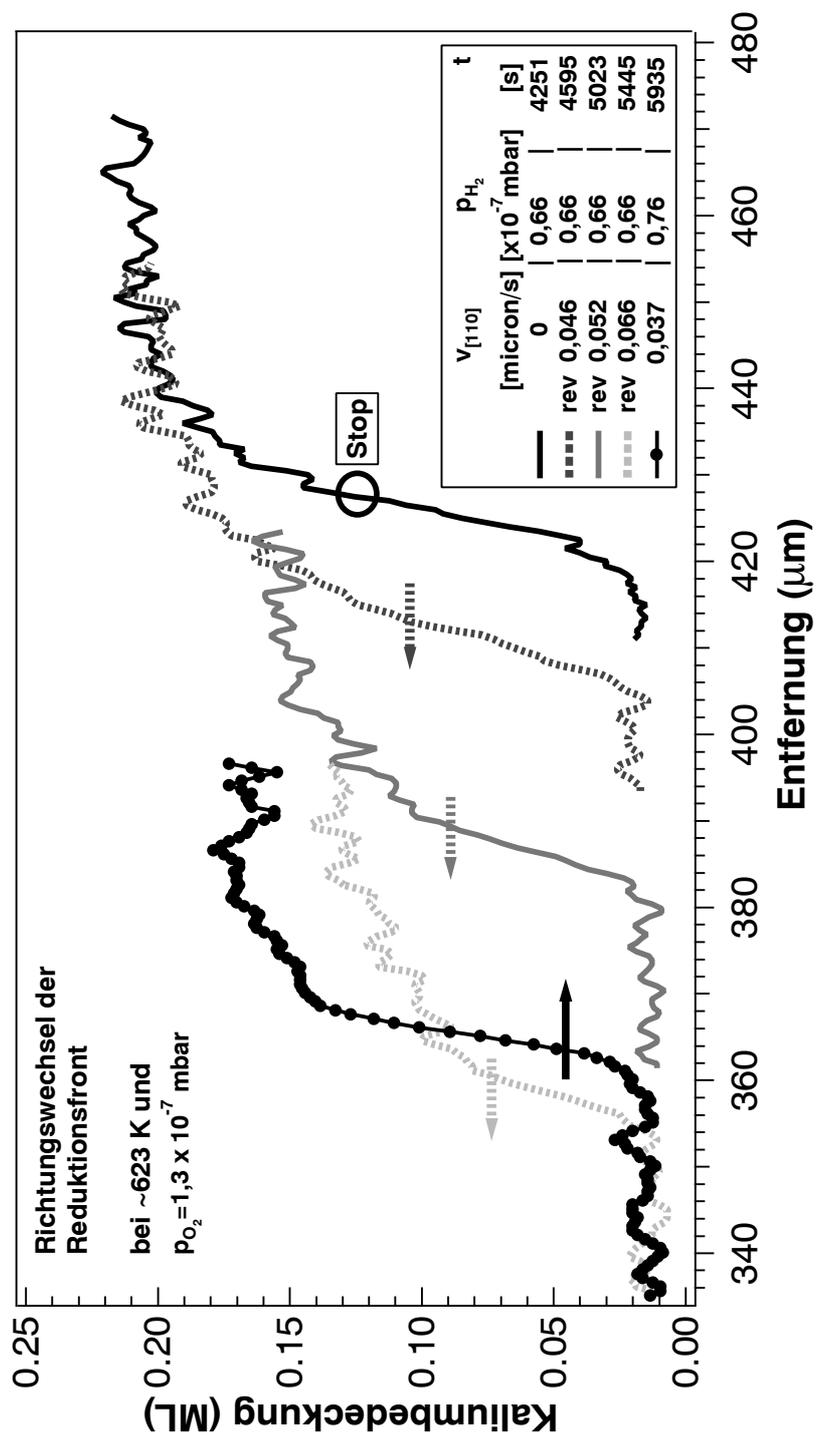


Abbildung 10.6: Kaliumprofile einer "rückwärts" laufenden Front. Die Bewegungsrichtung ist durch Pfeile markiert (Kreis=Stillstand).

### 10.2.3 Experiment C

#### Umkehrung der Frontrichtung

Im unpromotierten System Rh(110)/O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> ist es möglich, durch Einstellen entsprechender Reaktionsbedingungen die Bewegungsrichtung der Frontausbreitung umzukehren, wie man es für ein bistabiles System erwarten sollte. Im vorliegenden Experiment C wird gezeigt, dass dies auch in dem System Rh(110)/K/O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> möglich ist.

Vor der Nukleation der Reduktionsfront war die Oberfläche homogen mit  $\Theta_K \approx 0.08$  ML und  $\Theta_O \approx 0.97$  ML bedeckt. Die Entwicklung der Kaliumprofile wurde wieder von der Nukleation an der Pt-Rh-Grenze bis zu den in Abbildung 10.6 dargestellten Profilen verfolgt. Die Entfernungsangaben beziehen sich auf die Position der Pt-Rh-Grenze, also auf den ursprünglichen Nukleationspunkt der Front. Bei konstantem  $p_{O_2} = 1.3 \cdot 10^{-7}$  mbar wurden bis zum Zeitpunkt  $t = 4251$  s verschiedene Wasserstoffpartialdrücke zwischen  $p_{H_2} = 0.85 \cdot 10^{-7}$  mbar und  $p_{H_2} = 1.51 \cdot 10^{-7}$  mbar eingestellt.

Alle im Folgenden gemachten Angaben beziehen sich auf die in Abbildung 10.6 dargestellten Kaliumprofile. Nach der Reduzierung des Wasserstoffpartialdruckes auf  $p_{H_2} = 0.66 \cdot 10^{-7}$  mbar kommt es zunächst zum Anhalten der Front zum Zeitpunkt  $t = 4251$  s und darauf zur Umkehr der Frontausbreitungsrichtung von  $t = 4595$  s bis  $t = 5445$  s. Die rückwärts laufende Front wird im Folgenden als **Oxidationsfront** bezeichnet. Man beobachtet in diesem Zeitraum eine starke Abnahme der Kaliumbedeckung im Frontbereich von  $\Theta_K \approx 0.2$  ML bei  $t = 4251$  s bis auf  $\Theta_K \approx 0.1$  ML bei  $t = 5445$  s.

Zusätzlich beobachtet man eine sukzessive Zunahme der Oxidationsfrontgeschwindigkeit (von  $0.045 \mu\text{m/s}$  bis auf  $0.066 \mu\text{m/s}$ ). Nach Erhöhen des Wasserstoffpartialdruckes auf  $p_{H_2} = 0.76 \cdot 10^{-7}$  mbar bei  $t = 5935$  s kommt es wiederum zur Umkehr der Richtung der Frontausbreitung. Eine Reduktionsfront entsteht. An dieser Stelle soll erwähnt werden, dass diese Umkehrung der Frontausbreitung experimentell schwierig war und oft scheiterte. Erst bei vergleichsweise hohen Temperaturen ( $>570$  K) war es bisher möglich eine Oxidationsfront zu beobachten.

Im Gegensatz zu dem bistabilen System ohne Kalium beobachtet man hier eine ständige Änderung des Konzentrationsprofils einer beteiligten Adspezies.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass es unter den gegebenen Reaktionsbedingungen möglich war, die Bewegungsrichtung der Front über einen Bereich von mindestens  $60\mu\text{m}$  zu kontrollieren.



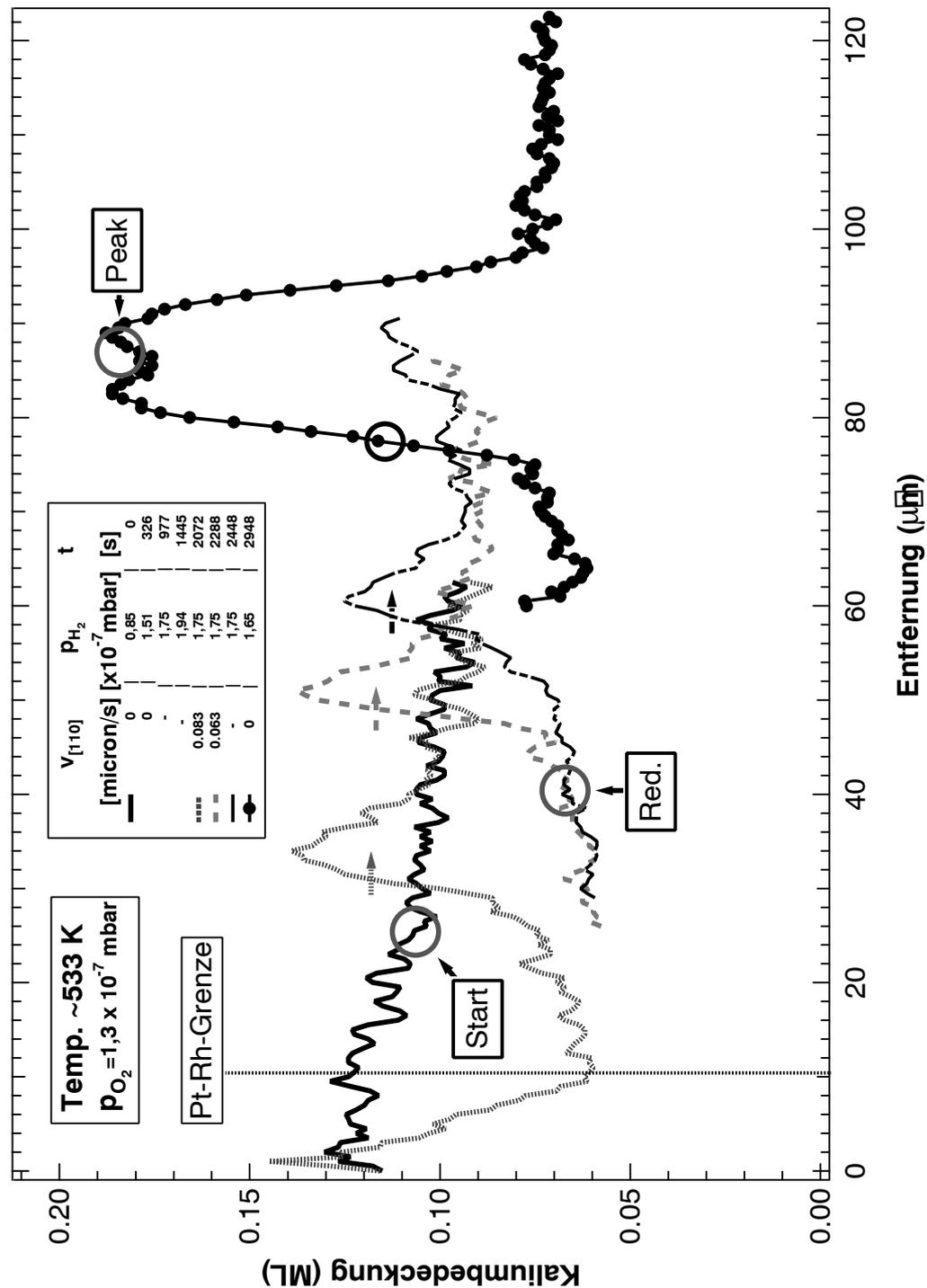


Abbildung 10.7: Experiment D: Entwicklung von Kaliumprofilen unter den angegebenen Bedingungen bei einer "niedrigen" Probertemperatur von 533K.

## 10.3 Entwicklung der Konzentrationsprofile und XPS-Spektren bei 533 K

### 10.3.1 Experiment D

Ziel des folgenden Experimentes war es, den Einfluss der Proben­temperatur auf die Transportprozesse von Kalium mit einer Reduktionsfront zu studieren.

In Abbildung 10.7 sind verschiedene Kaliumprofile unter Reaktionsbedingungen im System Rh(110)/K/O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> bei einer Proben­temperatur von 533 K dargestellt. Alle im Folgenden gemachten Angaben beziehen sich auf die in Abbildung 10.7 dargestellten Kaliumprofile.

Die Durchführung erfolgte analog zu den Experimenten A - C. Die inhomogene Kaliumverteilung speziell in der Nähe der Pt-Rh-Grenze (ca. 10 bis 50  $\mu\text{m}$ ) ist die Folge verstärkter Kaliumdiffusion von der Pt-Domäne. Die Sauerstoffbedeckung zum Zeitpunkt  $t=0$  s war in diesem Bereich konstant.

Nach Erhöhen des Wasserstoffpartialdruckes auf  $p_{\text{H}_2} = 1.94 \cdot 10^{-7}$  mbar wird die Nukleation einer Reduktionsfront an der Pt-Rh-Grenze beobachtet. Nach anschließender Reduzierung von  $p_{\text{H}_2}$  auf  $1.75 \cdot 10^{-7}$  mbar kommt es zu der bereits mehrfach beschriebenen "Aufsteilung" der Kaliumbedeckung im Frontbereich. Ähnlich wie in Experiment A kommt es zur Nukleation einer zweiten Front weiter im oxidierten Bereich der Probe. Nach erneuter Reduktion des Wasserstoffpartialdruckes auf  $p_{\text{H}_2} = 1.65 \cdot 10^{-7}$  mbar kommt es zum Stillstand der zwei sich aufeinander zubewegenden Reduktionsfronten. Das resultierende Profil ( $t=2948$  s) dieser K-O-Insel ist in Abbildung 10.7 dargestellt.

Beim Vergleich der Profile mit den bei einer Proben­temperatur von 632 K aufgenommenen, fällt die stark unterschiedliche Kaliumbedeckung im reduzierten Bereich hinter der Front auf. So findet man an der mit Red. bezeichneten Position eine Bedeckung von  $\Theta_K \approx 0.06$  ML. Diese Kaliumbedeckung ist um 0.04 bis 0.045 ML höher als in den reduzierten Bereichen der Experimente A - C. Dieses Verhalten kann zunächst der verminderten Diffusivität der Kaliumatome bei einer niedrigeren Proben­temperatur von 533 K zugeschrieben werden.

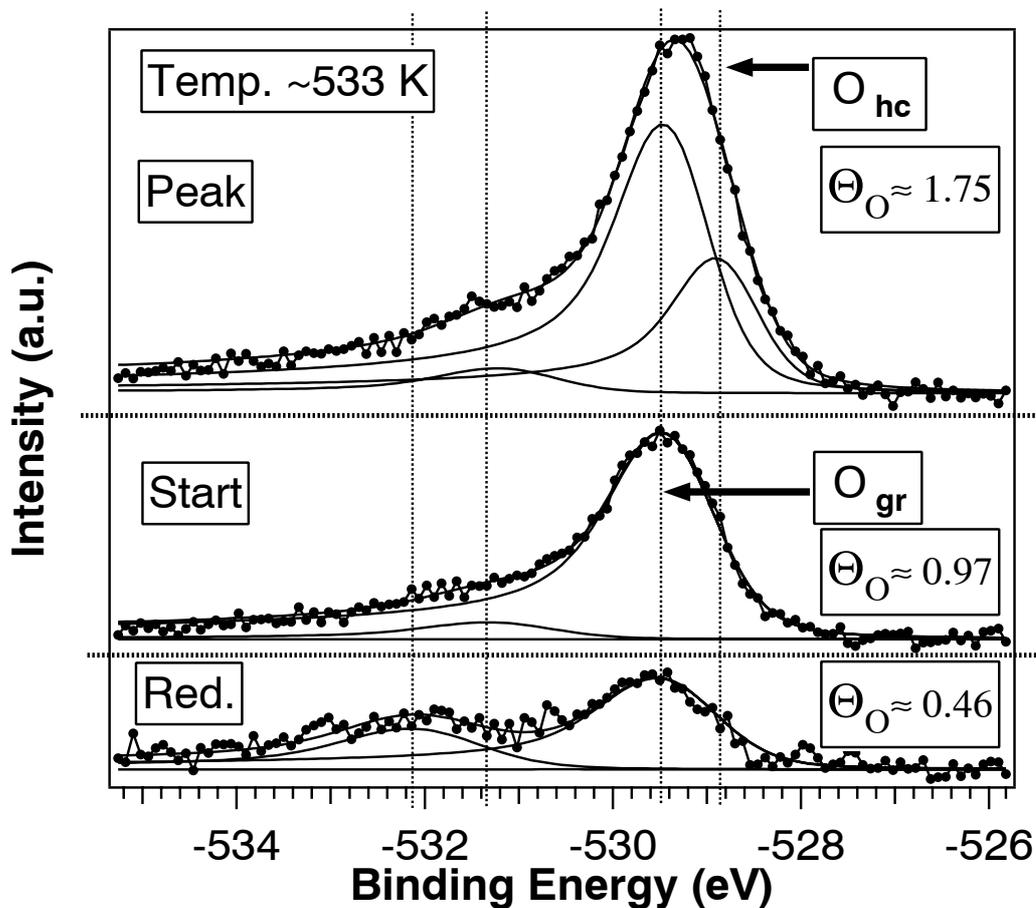


Abbildung 10.8: Identifizierung der beteiligten Sauerstoffspezies mittels O 1s-Photoelektronenspektroskopie. Dargestellt sind die Sauerstoffspektren an den identisch bezeichneten Positionen aus Abbildung 10.7.

Ein wichtiger Aspekt bei der Charakterisierung der Koadsorbatphasen ist die Identifizierung der beteiligten Sauerstoffspezies. In Abbildung 10.8 sind Sauerstoffspektren dargestellt, die an den in Abbildung 10.7 Positionen: **Start** (Pos.:  $30\mu\text{m}$ ,  $t < 0\text{ s}$ ), **Red.** (Pos.:  $40\mu\text{m}$ ,  $t > 2288\text{ s}$ ) und **Peak** (Pos.:  $88\mu\text{m}$ ,  $t > 2948\text{ s}$ ) aufgenommen wurden.

Das Spektrum an der Position **Red.** zeigt eine Sauerstoffbedeckung von  $\Theta_{\text{O}} \approx 0.46$  ML. Damit liegt auch die Sauerstoffbedeckung in diesem Bereich über der bisher bei einer Proben temperatur von  $632\text{ K}$  beobachteten ( $\Theta_{\text{O}}$  zwischen  $0.01\text{ ML}$  und  $0.02\text{ ML}$ ). Es ist somit fraglich, ob hier überhaupt von einer reduzierten Fläche gesprochen werden kann.

Im Folgenden wird dieser Zustand als **teilreduziert** bezeichnet. Insgesamt kann die chemische Zusammensetzung ( $\Theta_K \approx 0.06$  ML,  $\Theta_O \approx 0.46$  ML) des teilreduzierten Bereiches auf die wechselseitige Stabilisierung von Sauerstoff und Kalium zurückgeführt werden.

An der Position **Peak** beträgt die lokale Kaliumbedeckung  $\Theta_K \approx 0.19$  ML. Das entsprechende Sauerstoffspektrum in Abbildung 10.8 wird auf eine Gesamtbedeckung von  $\Theta_O \approx 1.75$  ML mit den anteiligen Bedeckungen  $\Theta_{O_{gr}} \approx 1.17$  ML und  $\Theta_{O_{hc}} \approx 0.58$  ML kalibriert. An der Position **Peak** aufgenommene Rh 3d-Spektren zeigen keine erkennbare Intensität an der  $R_{hc}$ -Komponente. Dieser Umstand und die niedrige anteilige Sauerstoffbedeckung der Komponente  $O_{hc}$  lassen den Schluss zu, dass es an dieser Position trotz hoher Kalium- und Sauerstoffbedeckung nicht zur Ausbildung einer HC-Phase kommt. Diese Beobachtung ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus Kapitel 9.2.2, in dem die HC-Phase auf der homogen bei 303 K präparierten Probe (kaliuminduzierte (1x4)HC-Rekonstruktion mit  $\Theta_O \approx 1.63$  ML) erst nach Heizen der Probe auf 573 K und Sauerstoffdosierung beobachtet werden konnte (vgl. Abb. 9.10). Es kann also gefolgert werden, dass zur Präparation der HC-Phase eine höhere Proben temperatur als 533 K benötigt wird.

Zusammenfassend wird festgestellt, dass sich die Kaliumprofile bei einer Proben temperatur von 533 K stark von den bisher bei höheren Temperaturen (Experiment A - C) gemessenen unterscheiden. Es kommt auch hier zur Ausbildung einer Reaktionsfront mit den Bedeckungen  $\Theta_K \approx 0.06$  ML und  $\Theta_O \approx 0.46$  ML im teilreduzierten Bereich der Oberfläche hinter der Front. Weiterhin wird die Ausbildung einer mit Kalium und Sauerstoff hochbedeckten Phase ( $\Theta_K \approx 0.19$  ML,  $\Theta_O \approx 1.75$  ML) beobachtet. Unter ähnlichen Partialdrücken aber bei höheren Temperaturen wurde die Ausbildung der in Kapitel 9 beschriebenen HC-Phase beobachtet. Im vorliegenden Experiment wurden die charakteristischen Merkmale dieser HC-Phase nicht beobachtet. Daraus wird gefolgert, dass die HC Phase erst bei einer Temperatur oberhalb von 533 K entsteht.

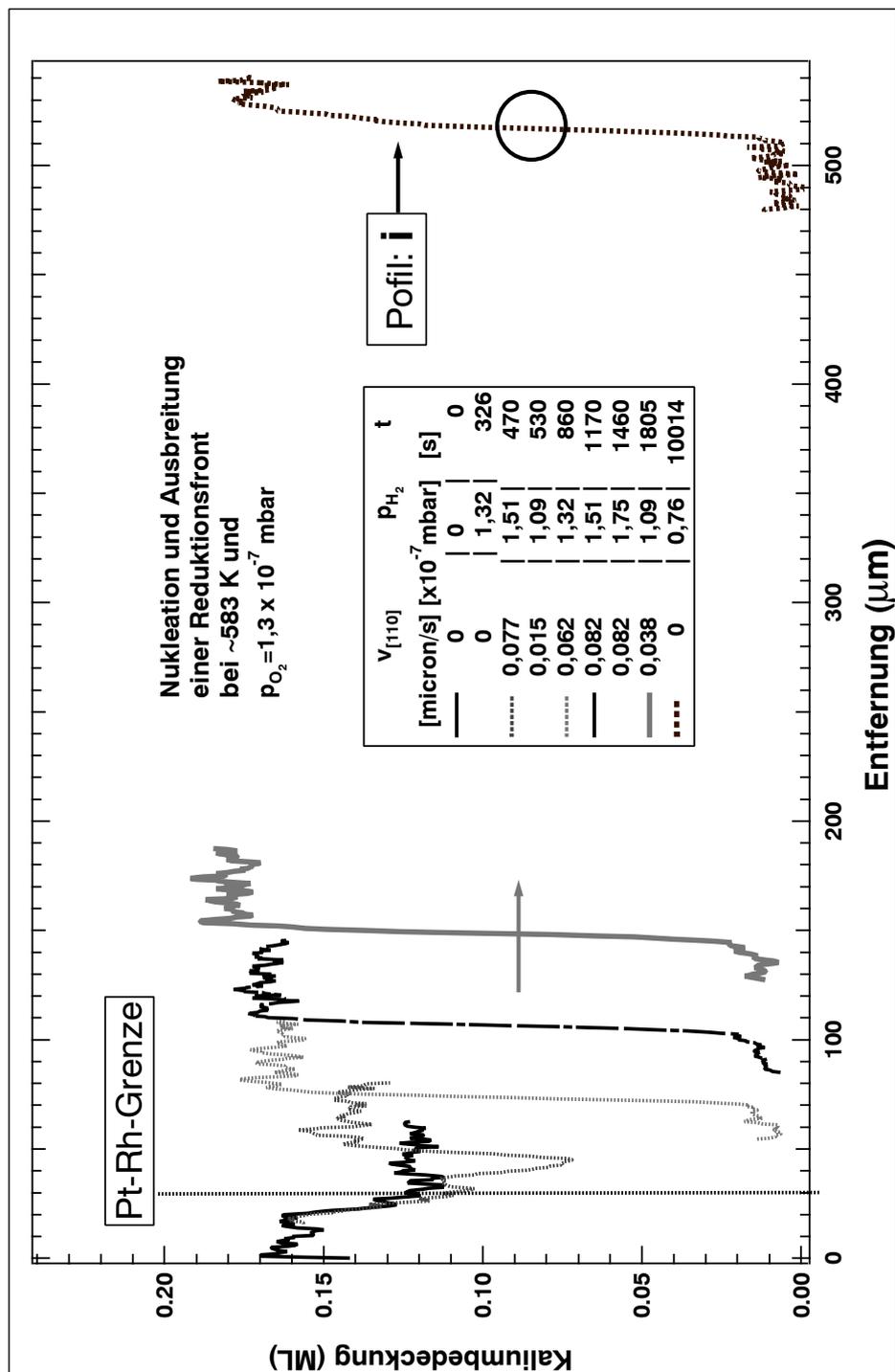


Abbildung 10.9: Experiment E: Entwicklung von Kaliumprofilen unter den angegebenen Reaktionsbedingungen bei einer Proben temperatur von 583K.

## 10.4 Entwicklung der Konzentrationsprofile und XPS-Spektren bei 583 K

### 10.4.1 Experiment E

In Abbildung 10.9 ist die Entwicklung von Kaliumprofilen bei einer Proben temperatur von 583 K dargestellt. Ausgehend von einer homogenen Kaliumbedeckung von  $\Theta_K \approx 0.12$  ML kommt es nach der Ausbildung einer Reduktionsfront wieder zu der bereits mehrmals beschriebenen massiven Umverteilung von Kalium. Im reduzierten Bereich, hinter der Front, wurde eine "Restbedeckung" von  $\Theta_K \approx 0.008$  ML gemessen. Dies war die niedrigste Bedeckung im kaliumverarmten Bereich hinter der Front, die bei allen im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten (bei verschiedenen Temperaturen) gemessen wurde.

Im Frontbereich beobachtet man zunächst einen sukzessiven Anstieg der Kaliumbedeckung (0 s bis 1805 s) bis auf maximal ca. 0.19 ML. Diese "maximale" lokale Kaliumbedeckung im Frontbereich bleibt dann über einen längeren Zeitraum (1805 s bis 10014 s) unverändert, während sich die Front um ca.  $360 \mu\text{m}$  weiterbewegt. Zum Zeitpunkt  $t=10014$  s wurde die Reaktionsfront durch eine Reduzierung des Wasserstoffpartialdruckes von  $1.09 \cdot 10^{-7}$  mbar auf  $0.76 \cdot 10^{-7}$  mbar angehalten.

Darauf folgend wurden die in Tabelle 10.1 dargestellten Reaktionsbedingungen eingestellt. Nach kurzzeitigem Einstellen von oxidierenden Bedingungen (**ii**) und anschließendem Abdrehen aller Gase (**iii**), wurden reduzierende Bedingungen mit  $p_{H_2} = 1.75 \cdot 10^{-7}$  mbar und  $p_{O_2} = 0$  mbar eingestellt (**iv - x**). In Abbildung 10.10 sind die dazugehörigen Kaliumprofile dargestellt. An verschiedenen Positionen (in Abb. 10.10 Pos. 1- Pos. 5) wurden zu den verschiedenen Kaliumprofilen (**i - ix**) XPS-Spektren aufgenommen. Die entsprechenden Sauerstoffspektren sind in Abbildung 10.11 und 10.14, die Rhodiumspektren in Abbildung 10.12, gezeigt.

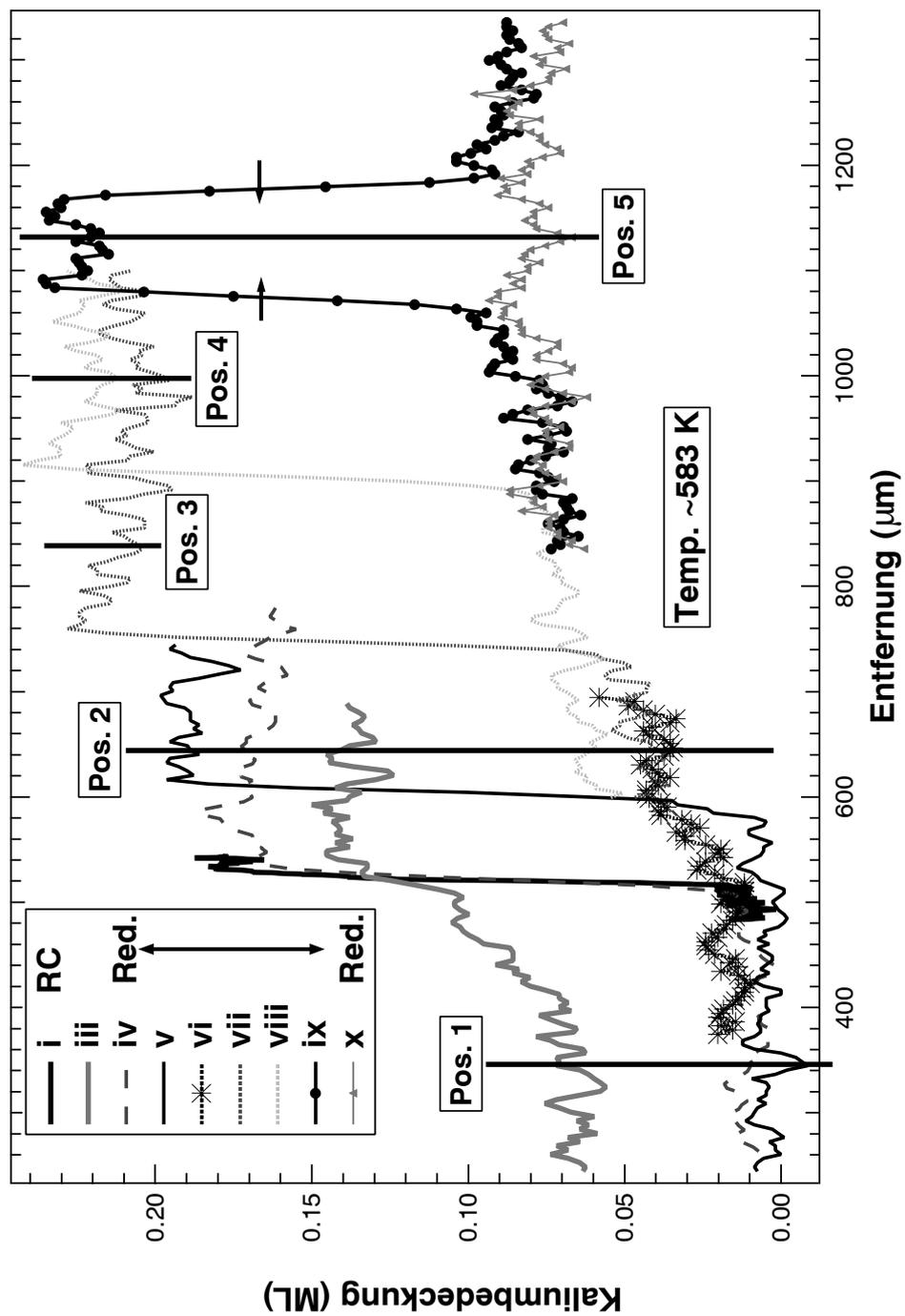


Abbildung 10.10: Experiment E: Entwicklung von Kaliumprofilen bei Variation der Reaktionsbedingungen (vgl. Tab. 10.1).

Profil aus Abb. 10.10	$p_{O_2}$ [ $10^{-7}$ mbar]	$p_{H_2}$ [ $10^{-7}$ mbar]	t [s]
<b>i</b>	1.3	1.65	10014
<b>ii</b>	1.3	0	17512
<b>iii</b>	0	0	19408
<b>iv</b>	0	1.75	20203
<b>v</b>	0	1.75	20894
<b>vi</b>	0	1.75	21756
<b>vii</b>	0	1.75	22172
<b>viii</b>	0	1.75	23437
<b>ix</b>	0	1.75	23921
<b>x</b>	0	1.75	24381

Tabelle 10.1: Experimentelle Parameter der in Abbildung 10.10 dargestellten Kaliumprofile.

Nach dem Einstellen oxidierender Bedingungen **ii** löst sich die Front auf. Die gesamte Oberfläche ist nun sauerstoffbedeckt. Die thermodynamische Triebkraft (Unterschiede der Adsorptionsenergie im reduzierten und oxidierten Bereich der Probe) zur Ausbildung der inhomogenen Kaliumverteilung fällt damit weg. Das Kalium beginnt auf Grund des Kalium-Konzentrationsgefälles verstärkt in den Bereich hinter der aufgelösten Front zu diffundieren. Das resultierende Kaliumprofil ist zum Zeitpunkt  $t=19408$  s (**iii** mit  $p_{O_2} = p_{H_2} = 0$  mbar) in Abbildung 10.10 dargestellt.

Nach Einstellen reduzierender Bedingungen **iv** - **x** von  $p_{H_2} = 1.75 \cdot 10^{-7}$  mbar und  $p_{O_2} = 0$  mbar kommt es wieder zur Ausbildung einer Reduktionsfront (**iv** - **ix** in Abb. 10.10). Die Frontgeschwindigkeiten von **iv** - **viii** wurden als konstant  $0.11 \pm 0.015 \mu\text{m/s}$  ermittelt.

Bis zum Zeitpunkt  $t=20894$  s (**v**) ist der Verlauf der Kaliumprofile, wie bereits unter den Reaktionsbedingungen **i** beobachtet, d.h. eine Kaliumbedeckung von ca. 0.008 ML hinter und maximal 0.19 ML vor der Front.

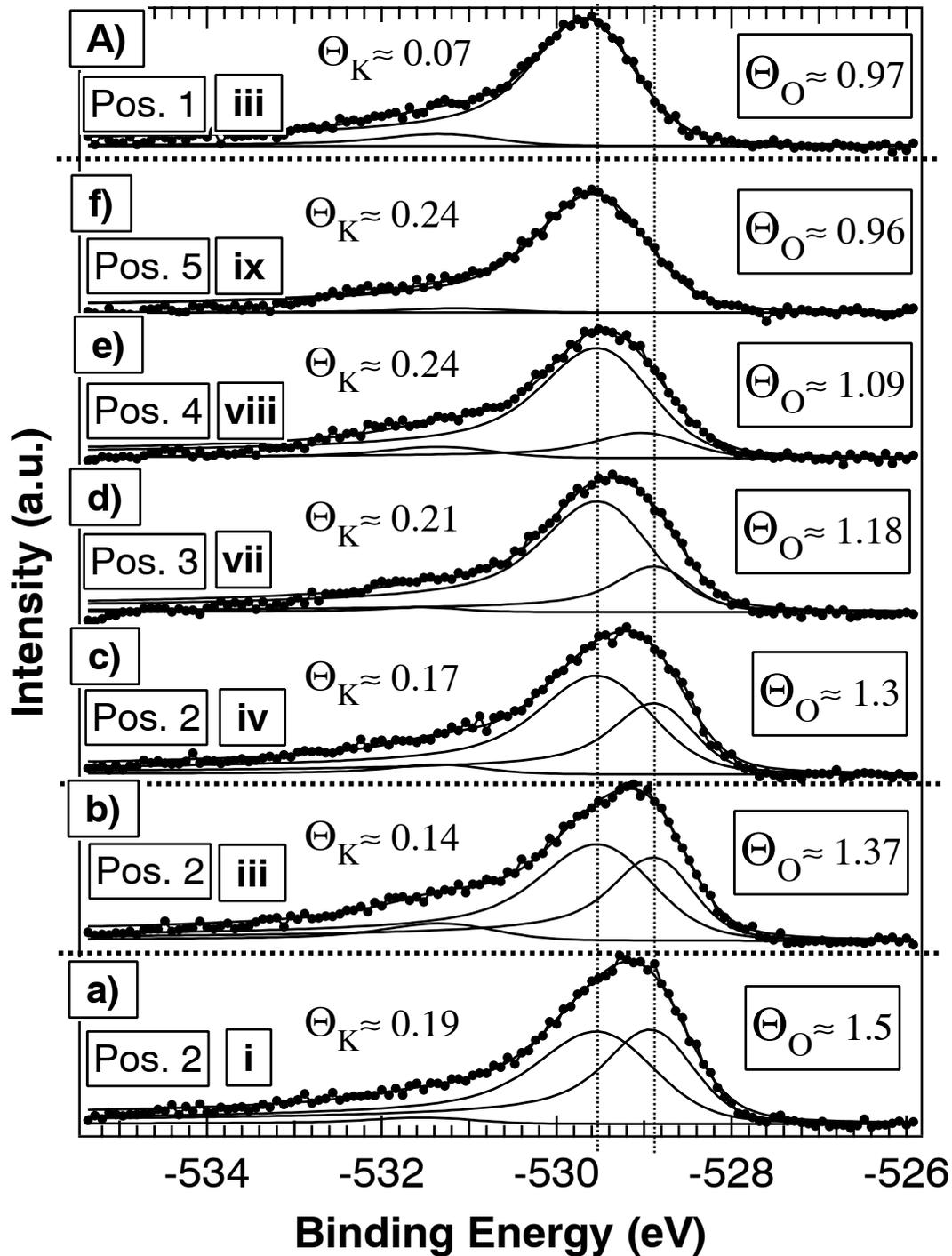


Abbildung 10.11: An den Positionen 1-5 aus Abbildung 10.10 unter den Reaktionsbedingungen i-ix (vgl. Tab. 10.1) aufgenommene Sauerstoffspektren.

Im Profil **vii** in Abbildung 10.10 steigt die Kaliumbedeckung erstmals in diesem Experiment über 0.19 ML. Damit verbunden wird ein Anstieg der Kaliumbedeckung im Bereich hinter der Front in den Profilen **vi** und **vii** beobachtet. Nach Erreichen einer maximalen Kaliumbedeckung von ca. 0.24 ML in Profil **viii** ist kein weiteres Anwachsen der Kaliumbedeckung in Profil **ix** zu beobachten. Das Profil **ix** zeigt analog zu den Beobachtungen in Experiment A, B und D zwei Fronten, die sich ohne Geschwindigkeitsabnahme weiter aufeinander zubewegen. Nachdem beide Fronten an der Position  $\approx 1130 \mu\text{m}$  kollidiert sind und sich dabei ausgelöscht haben, ist die komplette in Abbildung 10.10 betrachtete Oberfläche, reduziert. Das Kalium verteilt sich diffusiv auf der Oberfläche (**x**) bis wieder eine homogen mit Kalium bedeckte Fläche erreicht wird.

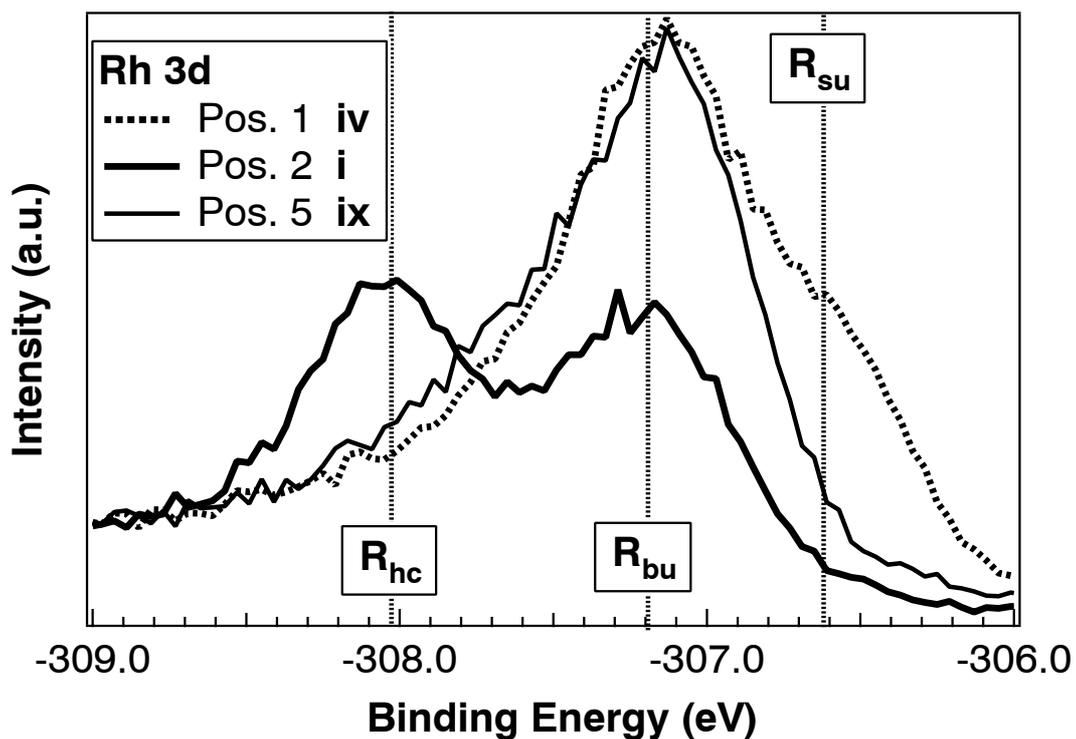


Abbildung 10.12: Rhodiumspektren an den Positionen 1, 2, 5 unter verschiedenen Reaktionsbedingungen **i**, **iv**, **ix**.

In Abbildung 10.11 sind die zu verschiedenen Zeitpunkten an verschiedenen Positionen aufgenommenen Sauerstoffspektren dargestellt. Das Spektrum **a** in Abbildung 10.11 wurde im oxidierten Bereich vor der Reaktionsfront aufgenommen (Profil **i**, Pos. 2,  $\Theta_K \approx 0.19$  ML). Die Reaktionsbedingungen waren bei der Aufnahme dieses Spektrums  $p_{O_2} = 1.3 \cdot 10^{-7}$  mbar und  $p_{H_2} = 1.75 \cdot 10^{-7}$  mbar. Die Sauerstoffgesamtbedeckung beträgt  $\Theta_O \approx 1.5$  ML mit den anteiligen Bedeckungen  $\Theta_{O_{gr}} \approx 0.82$  ML und  $\Theta_{O_{hc}} \approx 0.68$  ML. Das entsprechende Rh 3d-Spektrum ist in Abbildung 10.12 abgebildet. Es zeigt eine große Intensität der R<sub>hc</sub>-Komponente (hier sogar größer als Intensität der R<sub>bu</sub>-Komponente). Diese Fakten zusammengenommen mit der beobachteten hohen Kalium- und Sauerstoffbedeckung ( $\Theta_O \approx 1.5$  ML,  $\Theta_K \approx 0.19$  ML) sowie der relativ hohen anteiligen HC-Sauerstoffbedeckung  $\Theta_{O_{hc}} \approx 0.68$  ML, kann an dieser Stelle eine lokale HC-Phase identifiziert werden.

Die Spektren **a** und **b** in Abbildung 10.11 sind nach Profil **iii** an den Positionen 1 und 2 aufgenommen. Nach dem Oxidieren der Probe (**ii**) ist die Aufnahme dieser Spektren bei  $p_{O_2} = p_{H_2} = 0$  mbar durchgeführt worden. Das Spektrum **A** bei einer Kaliumbedeckung von 0.07 ML zeigt keine Intensität der O<sub>hc</sub>-Komponente. Das Spektrum **b** zeigt bei einer Kaliumbedeckung von 0.07 ML eine anteilige Sauerstoffbedeckung  $\Theta_{O_{hc}} \approx 0.57$  ML. Für das Spektrum **b** entspricht dies einer Abnahme der anteiligen Bedeckung für die Komponente O<sub>hc</sub> verglichen mit dem an gleicher Stelle (Pos. 2) aufgenommenen Spektrum **a** ( $\Theta_K \approx 0.19$  ML) um 0.1 ML. Nach dem Einstellen der reduzierenden Bedingungen **iv -x** wurden die Spektren **c** bis **f** in Abbildung 10.11 aufgenommen. Die Positionen (2, 3, 4, 5) bei der Aufnahme der Spektren waren dabei jeweils im oxidierten Bereich vor der Front. In den so aufgenommenen Spektren **iv -x** beobachtet man mit zunehmender Zeitdauer und damit verbunden zunehmender Kaliumbedeckung (von 0.17 ML bis auf 0.24 ML) eine sukzessive Abnahme der Intensität unter der O<sub>hc</sub>-Komponente von einer anteiligen Sauerstoffbedeckung  $\Theta_{K_{hc}} \approx 0.49$  ML bis  $\Theta_{K_{hc}} \approx 0$  ML.

Die Entwicklung der anteiligen Bedeckungen der Komponenten O<sub>hc</sub> und O<sub>gr</sub> ist in Abbildung 10.13 dargestellt. In dieser Abbildung wird deutlich, dass mit der beschriebenen Abnahme der anteiligen Bedeckung  $\Theta_{K_{hc}}$  eine Zunahme von  $\Theta_{K_{gr}}$  von 0.82 ML bis auf 0.96 ML verbunden ist.

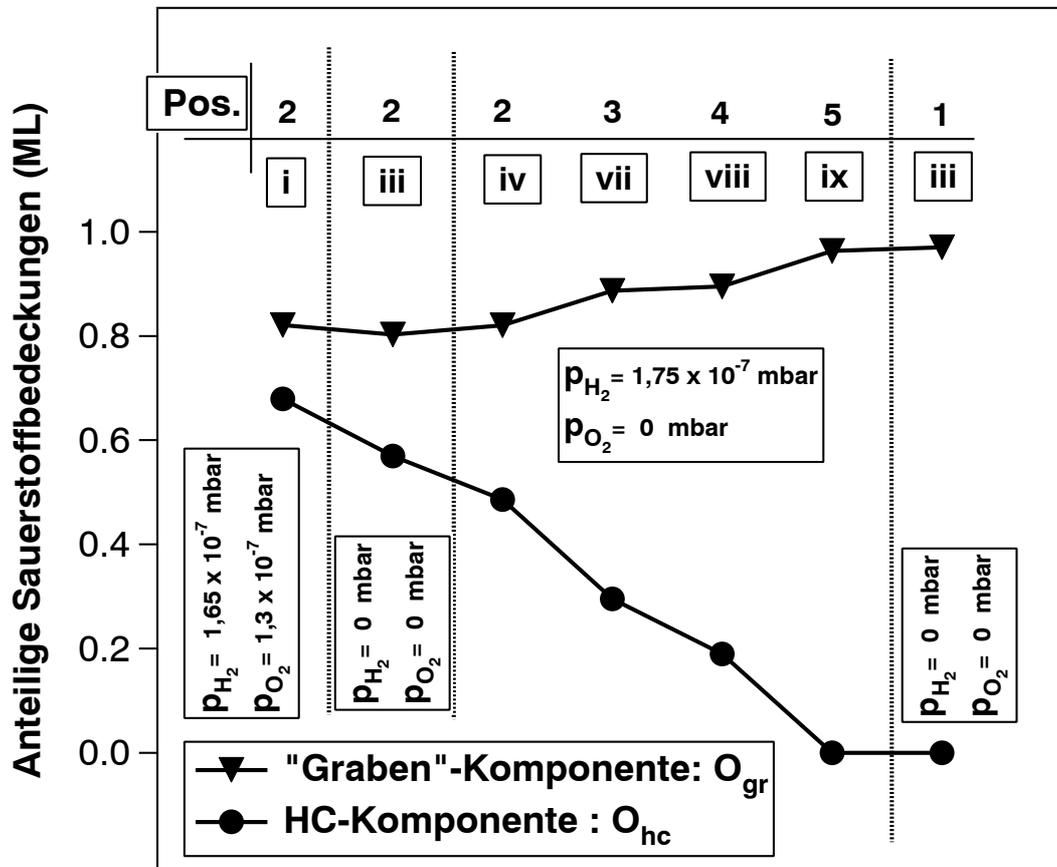


Abbildung 10.13: Entwicklung der Sauerstoffkomponenten bei der Umverteilung von Kalium unter wechselnden Reaktionsbedingungen. Dargestellt sind die Komponenten  $O_{gr}$  und  $O_{hc}$  aus Abbildung 10.11.

Während reduzierender Bedingungen (**iv** - **x**) wurden über einen Zeitraum von ca. 4100 s lokale XPS-Spektren und SPEM-Bilder (Kaliumprofile) aufgenommen. Im betrachteten Zeitraum sinkt die Sauerstoffbedeckung vor der Front nie unter  $\Theta_O \approx 0,96$  ML und es wird zudem eine Zunahme der Intensität unter der Komponente  $O_{gr}$  beobachtet. Offensichtlich wird der mit der  $O_{gr}$ -Komponente assoziierte adsorbierte Sauerstoff nicht durch Wasserstoff aus der Gasphase, sondern über Reduktionsfronten, d.h. durch Wasserstoffdiffusion, abreagiert. Eine Bestätigung

dieser Annahme ist die in Kapitel 9.2.2 beschriebene Beobachtung, dass bei der Abtitration (bei 303 K) der homogen präparierten sauerstoffgesättigten Probe nach homogener Abreaktion (niedrige Kaliumbedeckung) mit zunehmender Kaliumbedeckung zunehmend Reaktionsfronten beobachtet werden. Bei niedriger Kaliumbedeckung wird der Sauerstoff homogen abreagiert, aber ab einer kaliuminduzierten 1x2-Substratrekonstruktion ( $\Theta_K > 0.08$  ML), bei der Titration der Probe, werden bei 303 K immer Reaktionsfronten im PEEM und MEM beobachtet.

Für das beobachtete Verhalten kommen folgende Ursachen in Frage:

- a) Herabgesetzte Reaktivität der mit Sauerstoff und Kalium hochbedeckten Phase.
- b) Niedrigerer Haftkoeffizient für die dissoziative Chemisorption von Wasserstoff auf den mit Sauerstoff und Kalium hochbedeckten Bereich.

Die im vorliegenden Experiment E gemachten Beobachtungen deuten, ebenso wie die in Experiment B (vgl. Kap. 10.2 und Abb. 10.5), auf das Argument **b**) als dominanten Effekt hin.

An der Position 5 **ix** in Abbildung 10.10 wurde neben dem O 1s- (Abb. 10.11 f) auch das in Abbildung 10.12 dargestellte Rh 3d-Spektrum aufgenommen. Dieses Spektrum zeigt trotz der hohen lokalen Kaliumbedeckung von  $\Theta_K \approx 0.24$  ML keine größere Intensität der R<sub>hc</sub>-Komponente. Ebenso wird in dem dazugehörigen Sauerstoffspektrum (Abb. 10.11 f) keine O<sub>hc</sub>-Komponente beobachtet. Dies bestätigt die in Kapitel 9 gemachte Beobachtung, dass die HC-Komponenten von Sauerstoff- und Rhodium-XPS-Spektren zusammen auftreten. Weiterhin zeigt dies, dass eine hohe lokale Kaliumbedeckung alleine nicht zur Ausbildung der HC-Phase ausreicht.

Gemäß den Ausführungen in Kapitel 9 wird die HC-Phase (HC-Komponente sowohl im Sauerstoff als auch im Rhodiumspektrum) mit der c(8x4)-Struktur identifiziert. In Kapitel 9.3 wird ein Strukturmodell dieser c(8x4)-Struktur vorgeschlagen (vgl. Abb. 9.16). Dieses Modell basiert auf der Annahme, dass bei ausreichender Kaliumbedeckung Sauerstoff tief in den Gräben der *missing row*-Substratrekonstruktion adsorbieren kann. Durch repulsive Wechselwirkungen mit den tief in den Gräben adsorbierten Sauerstoffatomen werden nach diesem Mo-

dell die Sauerstoffatome entlang der Rh-Ketten "unter diese geschoben". Dadurch kommt es zu einer abgeschwächten Intensität der  $O_{hc}$ -Komponente. Auf der Grundlage dieses Modells können die wesentlichen spektroskopischen Beobachtungen des vorliegenden Experimentes E erklärt werden:

**i** Pos. 2: Hinter der Front kommt es unter den Reaktionsbedingungen  $p_{O_2} = 1.3 \cdot 10^{-7}$  mbar und  $p_{H_2} = 1.75 \cdot 10^{-7}$  mbar zu einer erhöhten Kaliumbedeckung. Auf Grund der erhöhten Kaliumbedeckung werden "zusätzliche" Sauerstoffatome tief in den *missing row*-Gräben adsorbiert. Diese "schieben" durch repulsive Wechselwirkungen die in der oberen Lage entlang der Gräben adsorbierten Sauerstoffatome unter die Rh-Kettenatome. .

**iii** Pos. 2: Nach kurzfristigem Einstellen oxidierender Bedingungen (**ii**:  $p_{O_2} = 1.3 \cdot 10^{-7}$  mbar,  $p_{H_2} = 0$  mbar) und damit verbundener Kaliumdiffusion aus dem Bereich der Position 2 (nach Auflösen der Front) wird ein Teil der adsorbierten Sauerstoffatome destabilisiert und desorbiert oder diffundiert mit dem Kalium in den Bereich der Position 1.

**iv-ix** Pos. 2,3,4,5: Nach Einstellen reduzierender Bedingungen (**iv-ix**:  $p_{O_2} = 0$  mbar,  $p_{H_2} = 1.75 \cdot 10^{-7}$  mbar) kommt es erneut zur Ausbildung einer Reaktionsfront. Vor der Front wird eine maximale Kaliumbedeckung von  $\Theta_K \approx 0.24$  ML erreicht. Es kommt zur Ausbildung einer zweiten Front, so dass zwei sich aufeinander zubewegende Fronten beobachtet werden (Prof. **ix**). Nachdem eine lokale Kaliumbedeckung von ca. 0.22 ML zwischen den beiden Fronten erreicht ist, verteilt sich "überschüssiges" Kalium im reduzierten Bereich hinter der Front. In den lokalen Sauerstoffspektren vor der Front (Abbildung 10.13) nimmt die Intensität unter der  $O_{gr}$ -Komponente um ca. 17% (von  $\Theta_{O_{gr}} \approx 0.82$  ML bis  $\Theta_{O_{gr}} \approx 0.96$  ML) zu, die Intensität unter der  $O_{hc}$ -Komponente nimmt von  $\Theta_{O_{gr}} \approx 0.49$  ML bis auf  $\Theta_{O_{gr}} \approx 0$  ML ab.

Der Schlüssel zum Verständnis dieser Beobachtungen liegt in der Berücksichtigung des Zustandes der Oberfläche vor dem Einstellen der reduzierenden Bedingungen (**iv-x**). Die Position 5 in Abbildung 10.10 ist zum Zeitpunkt  $t=10014$  s (**i**) von der Front ca.  $650 \mu\text{m}$  entfernt. Wegen der verminderten Diffusivität des Kaliums im oxidierten Bereich sollte die Kaliumbedeckung zum besagten Zeitpunkt an der Position 5 nur wenig über der Startbedeckung von  $\Theta_K \approx 0.12$  ML liegen. Eine solche Bedeckung reicht nach den bisher gemachten Beobachtungen

jedoch nicht aus, um eine größere O<sub>hc</sub>-Komponente auszubilden.

Diese Argumentation kann man nun in ähnlicher Weise auf die Positionen 2,3 und 4 anwenden. Dabei erwartet man zum Zeitpunkt t=10014 s (**i**), ausgehend von einer relativ hohen Kaliumbedeckung an Position 2, eine zunehmend verminderte Kaliumbedeckung an den Positionen 3 und 4. Entsprechend kann man dann von einer zunehmend kleineren Intensität unter der O<sub>hc</sub>-Komponente der lokalen Sauerstoffspektren ausgehen. Nach dem Einstellen reduzierender Bedingungen (t=20203 s) steigt zwar nach und nach die Kaliumbedeckung an den besagten Positionen, aber es wird kein Sauerstoff zur Ausbildung der O<sub>hc</sub>-Komponente angeboten ( $p_{O_2} = 0$  mbar).

Dieser Interpretation folgend ist die Abnahme der Intensität unter der O<sub>hc</sub>-Komponente wie in Abbildung 10.13 dargestellt als Effekt zu verstehen, der durch den Zustand der Probe vor dem Einstellen der reduzierenden Bedingungen **iv-x** bestimmt ist.

Für die Zunahme der Intensität der O<sub>gr</sub>-Komponente wird die Umverteilung von Rhodium und Sauerstoff als Ursache angenommen. Mit einer Abnahme der anteiligen Sauerstoffbedeckung tief in den Gräben (O<sub>gr</sub>-Komponente) der *missing row*-Substratrekonstruktion gibt es auch weniger repulsive Wechselwirkungen mit den entlang der Rhodiumketten in der ersten Lage adsorbierten Sauerstoffatome. Dadurch wird die in Kapitel 9.3 beschriebene Verschiebung der Sauerstoffatome unter die Rhodiumkettenatome teilweise oder ganz aufgehoben. Daraus folgt eine geringere Abschirmung des Sauerstoffsignals und damit eine Erhöhung der Intensität der mit diesen Atomen assoziierten O<sub>gr</sub>-Komponente. Durch diesen Vorgang (vgl. Kap. 9.3) ändert sich auch die Länge der Rhodiumketten und damit die Struktur der Oberfläche. Für das Strukturmodell der c(8x4)-Struktur (vgl. Abb. 9.16) wäre z.B. die anteilige Sauerstoffbedeckung  $\Theta_{O_{gr}} \approx 0.88$  ML. Für eine komplette Rückbildung der Rhodiumketten folgt eine (1x2)-Substratrekonstruktion mit einer theoretischen anteiligen Bedeckung von  $\Theta_{O_{gr}} \approx 1$  ML.

In Abbildung 10.14 sind zwei Sauerstoffspektren hinter der Front (Pos. 1) einmal unter den Reaktionsbedingungen **i** (Abb. 10.14 a) und unter den reduzierenden Bedingungen **iv** (Abb. 10.14 b) dargestellt. In dieser Abbildung wird deutlich, dass die Sauerstoffbedeckung (hier  $\Theta_O = \Theta_{O_{gr}}$ ) unter der Reaktionsbedingung **i**

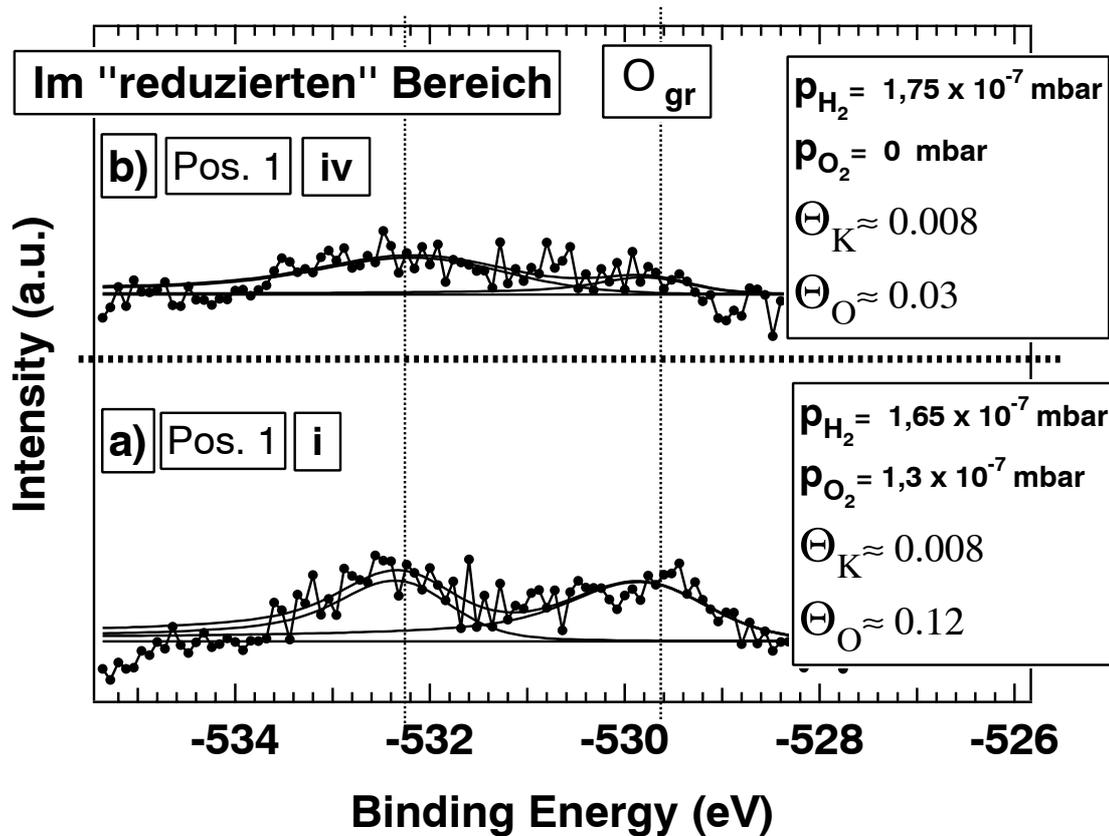


Abbildung 10.14: Veränderung der Sauerstoffbedeckung im Bereich hinter der Front beim Einstellen reduzierender Bedingungen. Dargestellt sind O 1s-XPS-Spektren.

viermal so hoch ist als die unter der reduzierenden Bedingung **iv**. Damit kann man die Bedeckung  $\Theta_O = \Theta_{Ogr} \approx 0.12$  ML aus Abbildung 10.14 a mit dissoziiertem Sauerstoff auf der Rhodiumfläche identifizieren. Die in beiden Spektren in Abbildung 10.14 vorhandene höherenergetische Komponente ( $BE \approx 532.3$  eV) wird mit Kohlenstoffverbindungen von Sauerstoff (Verunreinigungen, z.B.:  $CO_{ad}$ ,  $CO_3^{2-}$ ) assoziiert.

Das vorliegende Experiment E liefert eine Reihe wichtiger Erkenntnisse über die Vorgänge im dynamischen System Rh(110)/K/O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>.

-Es wird eine maximale Kaliumbedeckung von 0.24 ML beobachtet. Mit dem angenommenen Fehler von 15% ergibt sich  $\Theta_{Kmax} = 0.24 \pm 0.036$  ML.

-Kalium bis zur Bedeckung von  $\Theta_{Kmax} = 0.24 \pm 0.036$  ML wird auf dem sauerstoffbedeckten Bereich auch ohne Ausbildung einer O<sub>hc</sub>-Komponente stabilisiert. Mit dieser Beobachtung ist ein tieferes Verständnis der HC-Phase in Experiment B möglich. Ursächlich für die Entstehung der HC-Phase ist die Stabilisierung von "zusätzlichem" Kalium im oxidierten Bereich. Die Adsorption von "zusätzlichem" Sauerstoff (O<sub>hc</sub>) ist demnach eine Folge der erhöhten Kaliumbedeckung in diesem Bereich.

-Die aufgenommenen Rh 3d-XPS-Spektren zeigen bei  $\Theta_K \approx 0.24$  ML und  $\Theta_O \approx 0.96$  ML keine R<sub>hc</sub>-Komponente. Daraus folgt, dass für die Entstehung der HC-Phase (c(8x4)-Struktur) eine erhöhte Sauerstoffbedeckung ursächlich ist.

-Die aufgenommenen Spektren und Profile geben keine Hinweise auf eine Abreaktion des adsorbierten Sauerstoffs durch Wasserstoff aus der Gasphase. Die beobachtete Abreaktion findet durch Fronten, d.h. durch Wasserstoffdiffusion auf der Oberfläche, statt. Im Umkehrschluss sollte eine homogen mit Sauerstoff und Kalium hochbedeckte Rh(110)-Fläche ohne Defektstellen gegenüber Wasserstoff aus der Gasphase inert sein, da die H<sub>2</sub>-Adsorption vollständig inhibiert ist.



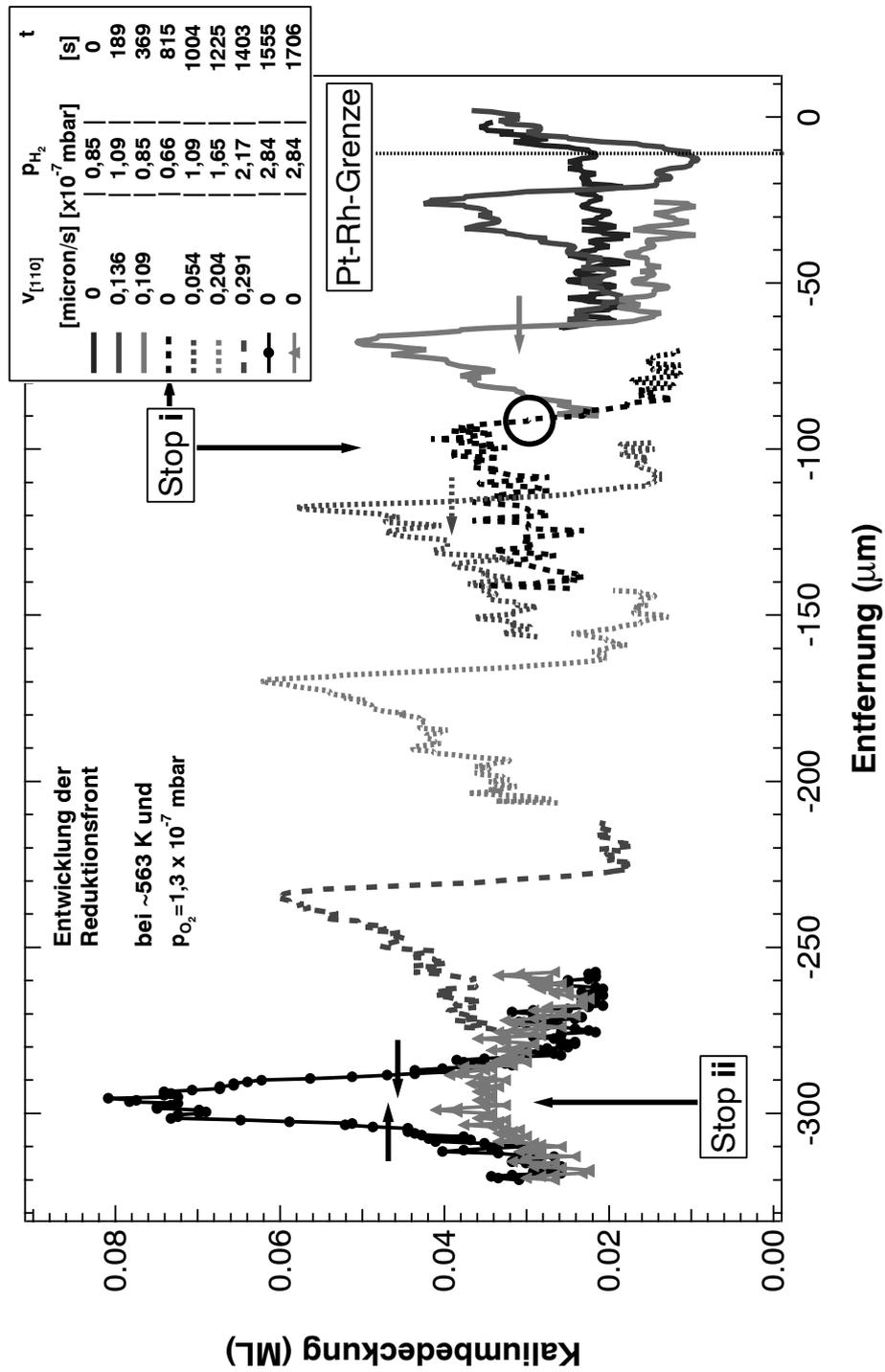


Abbildung 10.15: Experiment F: Kaliumprofile unter Reaktionsbedingungen bei einer Proben temperatur von 563K.

## 10.5 Entwicklung der Konzentrationsprofile und XPS-Spektren bei 563 K

### 10.5.1 Experiment F

#### ”Start-Stop”-Experiment bei niedriger Kalium-Anfangsbedeckung

Im vorliegenden Experiment wurde die Entwicklung der Kaliumprofile bei einer Kalium-Startbedeckung von  $\Theta_K \approx 0.025$  ML studiert. In Abbildung 10.15 sind die Kaliumprofile dargestellt, die die bekannte Umverteilung von Kalium zeigen. Im Frontbereich der laufenden chemischen Welle wird lokal eine stark erhöhte Kaliumbedeckung beobachtet.

Im Folgenden soll geklärt werden, ob die Anreicherung von Kalium im Frontbereich kinetische oder thermodynamische Ursachen hat. Letztere könnte beispielsweise durch eine veränderte Umgebung im Frontbereich gegeben sein. Bei einem Anhalten der Front sollte dann die Anreicherung erhalten bleiben, während bei einer kinetisch bedingten Anreicherung, eine langsame Abnahme der erhöhten Kaliumkonzentration zu beobachten sein sollte.

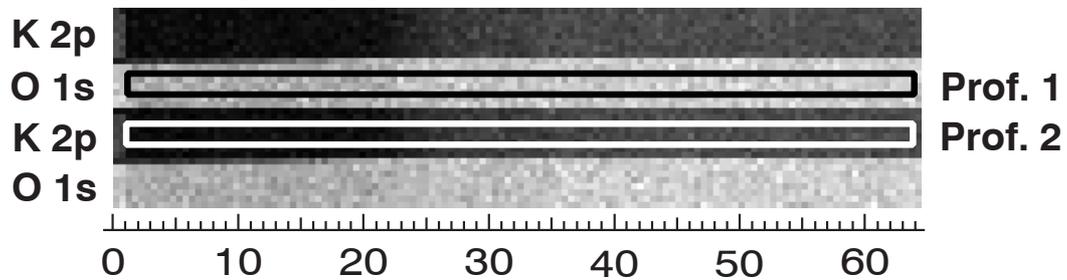
Durch Verringerung des Wasserstoffpartialdruckes auf  $p_{H_2} = 0.66 * 10^{-7}$  mbar ( $t=815$  s) wird die Front zum Stillstand gebracht (Position der Front in Abb. 10.15 mit Stop bezeichnet). Ein Vergleich mit der laufenden Welle ( $t=189$  s -  $819$  s) zeigt eine deutlich niedrigere Kaliumbedeckung im Frontbereich. Nach erneutem Starten der Front (ab  $t=1004$  s) beobachtet man wieder eine erhöhte Kaliumbedeckung im Frontbereich. Dieses Phänomen wurde auch in verschiedenen anderen Experimenten beobachtet.

Diese Beobachtungen zeigen, dass die bei allen durchgeführten Experimenten beobachtete erhöhte Kaliumbedeckung im Frontbereich auf einen kinetischen Effekt zurückzuführen ist.

Zusammenfassend wird festgestellt, dass die Umverteilung von Kalium mit einer Reaktionsfront auch bei niedrigen Kalium-Startbedeckungen ( $>0.02$  ML zu beobachten ist). Weiterhin wurde durch Start-Stop-Experimente gezeigt, dass die ”Aufteilung” der lokalen Kaliumbedeckung im Frontbereich kinetische Ursachen hat.

a)

## Alternierendes K 2p - O 1s - SPEM-Bild



b)

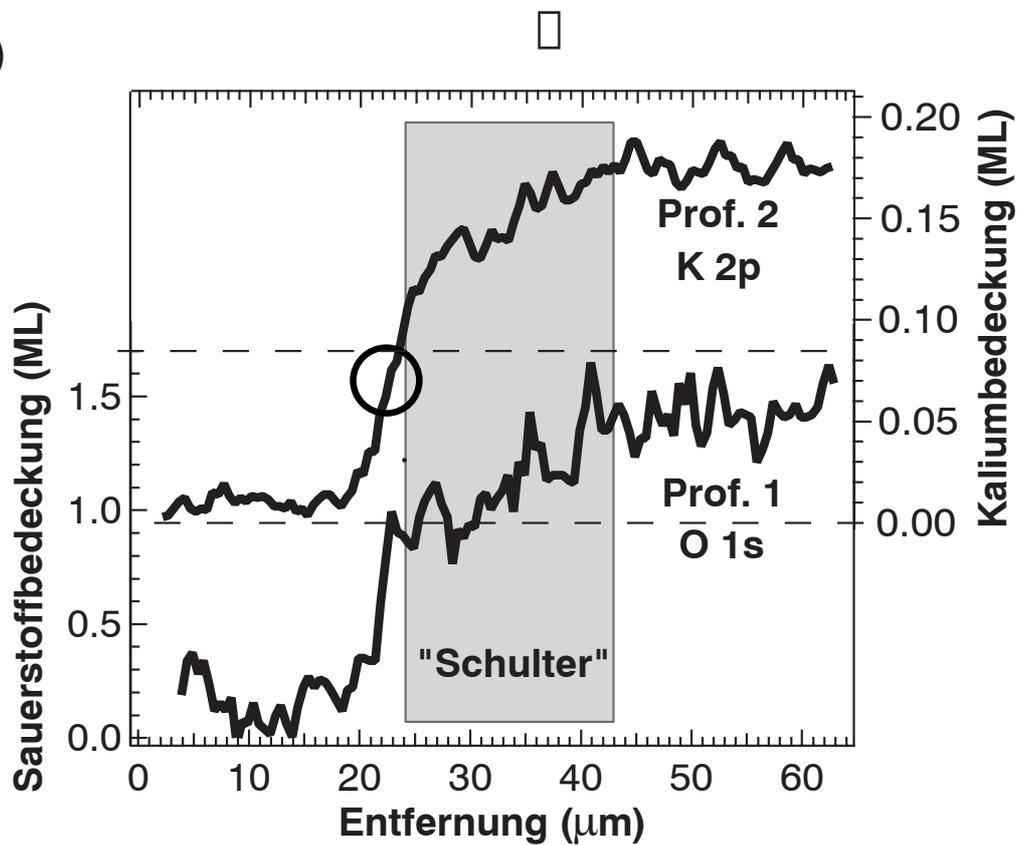


Abbildung 10.16: Korrelation der O- und K-Profile bei einer stehenden Front. Reaktionsbedingungen:  $T = 583 \text{ K}$ ,  $p_{\text{H}_2} = 0.76 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$ ,  $p_{\text{O}_2} = 1.3 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$ .

## 10.6 Korrelation der Kalium- und Sauerstoffprofile

In den bisherigen SPEM-Aufnahmen konnten die Kalium- und Sauerstoffprofile der laufenden Fronten nur ungefähr räumlich miteinander korreliert werden, da die Aufnahmen stets hintereinander aufgenommen wurden.

Um den Zeitversatz von Kalium- und Sauerstoffprofilen gering zu halten, wurde die Aufnahme von alternierenden K 2p-O 1s-SPEM-Bildern gemäß Abbildung 10.16 a implementiert und durchgeführt. In den Abbildungen 10.16 b und 10.17 sind die daraus erhaltenen Kalium- und Sauerstoffprofile dargestellt.

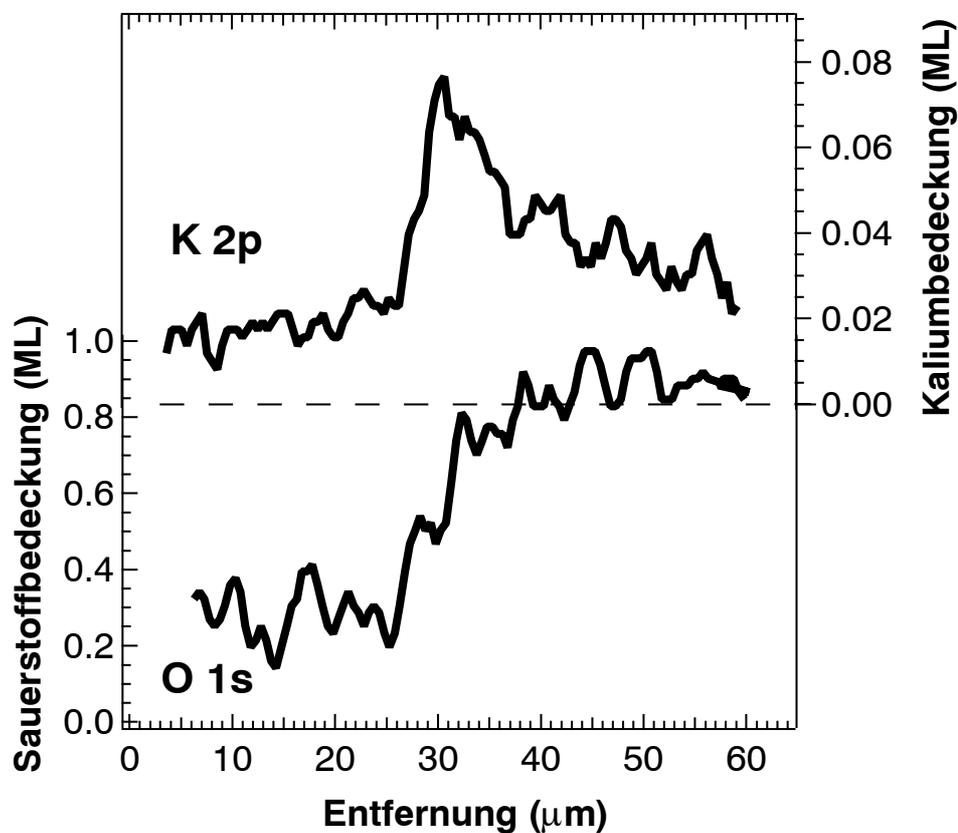


Abbildung 10.17: Korrelation der O- und K-Profile bei einer laufenden Front. Reaktionsbedingungen:  $T = 563 \text{ K}$ ,  $p_{\text{H}_2} = 1.09 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$ ,  $p_{\text{O}_2} = 1.3 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$ .

Die Profile in Abbildung 10.16 b wurden an einer stehenden Front aufgenommen. Der Übergangsbereich vom reduzierten zum Bereich mit einer Sauerstoffbedeckung von  $\Theta_O \approx 1$  ML ist ca.  $8 \mu\text{m}$  breit und damit vergleichsweise steil. Es folgt ein "Schulter-Bereich" mit einem flacheren Anstieg von ca.  $\Delta\Theta_O \approx 0.4$  ML bzw.  $\Delta\Theta_K \approx 0.05$  ML auf einer Länge von ca.  $18 \mu\text{m}$ . Der Bereich vor der Front ist homogen mit  $\Theta_O \approx 1.4$  ML bzw.  $\Theta_K \approx 0.18$  ML bedeckt.

Erhöht man den Wasserstoffpartialdruck, beginnt die Reduktionsfront wieder über die Oberfläche zu laufen und der "Schulter-Bereich" verkleinert sich auf ca.  $9 \mu\text{m}$  (bei  $p_{H_2} = 0.35 \cdot 10^{-7}$  mbar).

Es wird festgestellt, dass Kalium- und Sauerstoffbedeckung im oben angegebenen Fall stark korreliert sind.

In Abbildung 10.17 ist wieder ein zusammengehöriges Kalium-Sauerstoff-Profilpaar dargestellt. Die Kalium-Startbedeckung bei diesem Experiment ist mit ca.  $0.024$  ML relativ niedrig. Die Profile werden an einer laufenden Front (Frontgeschwindigkeit  $\approx 0.068 \mu\text{m/s}$ ) aufgenommen. Der Übergangsbereich vom reduzierten zum oxidierten Bereich ist (wie oben) ca.  $8 \mu\text{m}$  breit. Die Kaliumbedeckung erreicht im Frontbereich lokal einen maximalen Wert von ca.  $0.08$  ML, um danach steil abzufallen. Die Sauerstoffbedeckung bleibt dagegen ab dem Frontbereich konstant bei ca.  $0.94$  ML. Eine starke Korrelation der Kalium- und Sauerstoffbedeckung wird hier nur im reduzierten und im Übergangsbereich festgestellt.

## 10.7 Resultate und Schlussfolgerungen

Die Entstehung und Ausbreitung von Reduktionsfronten im System Rh(110)/K/O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> und die damit verbundene Umverteilung von Kalium wurde mittels kalibrierten Konzentrationsprofilen (aus SPEM-Bildern berechnet) und lokalen XPS-Spektren untersucht.

Auf Grund der experimentellen Ergebnisse können zwei Schlüsselfaktoren für den Transport von Kalium mit einer Reaktionsfront angegeben werden:

- Als thermodynamische Triebkraft des Kaliumtransports wird die unterschiedliche Adsorptionsenergie von Kalium auf der reduzierten und der oxidierten Rhodiumfläche identifiziert.
- Die Umverteilung von Kalium geschieht diffusiv. Die räumliche und zeitliche Entwicklung der Kaliumbedeckung wird auch durch unterschiedliche Diffusivitäten von Kalium im reduzierten und im oxidierten Bereich bestimmt.

Die "Aufsteilung" der Kaliumprofile im Frontbereich wurde als kinetischer Effekt identifiziert. Als aktivierter Prozess hängt die Diffusionsgeschwindigkeit von Kalium auf der Rh(110)-Fläche von der Proben temperatur ab. In Abbildung 10.18 ist eine Zusammenstellung der Kaliumbedeckungen im reduzierten Bereich hinter der Front aus verschiedenen Experimenten, die bei unterschiedlichen Proben temperaturen durchgeführt wurden, dargestellt. Die Verteilung von Kalium sollte kinetisch durch die Mobilität und thermodynamisch durch die Stabilität der verschiedenen Phasen bedingt sein. Der mit 1st Exp. bezeichnete Wert wurde dem in Kapitel 7.2 beschriebenen Experiment entnommen. Erwartungsgemäß nehmen die im reduzierten Bereich verbleibenden Kaliumbedeckungen mit zunehmender Temperatur von 533 K bis 583 K ab, d.h. die Mobilität von Kalium nimmt zu. Die in Abbildung 10.18 mit A,B,C (Mittelwert der angegebenen Experimente) bezeichnete Kaliumbedeckung bei 623 K weist dagegen einen höheren Wert auf (0.02 ML) als die bei 583 K (in Abb. 10.18 mit E bezeichnet).

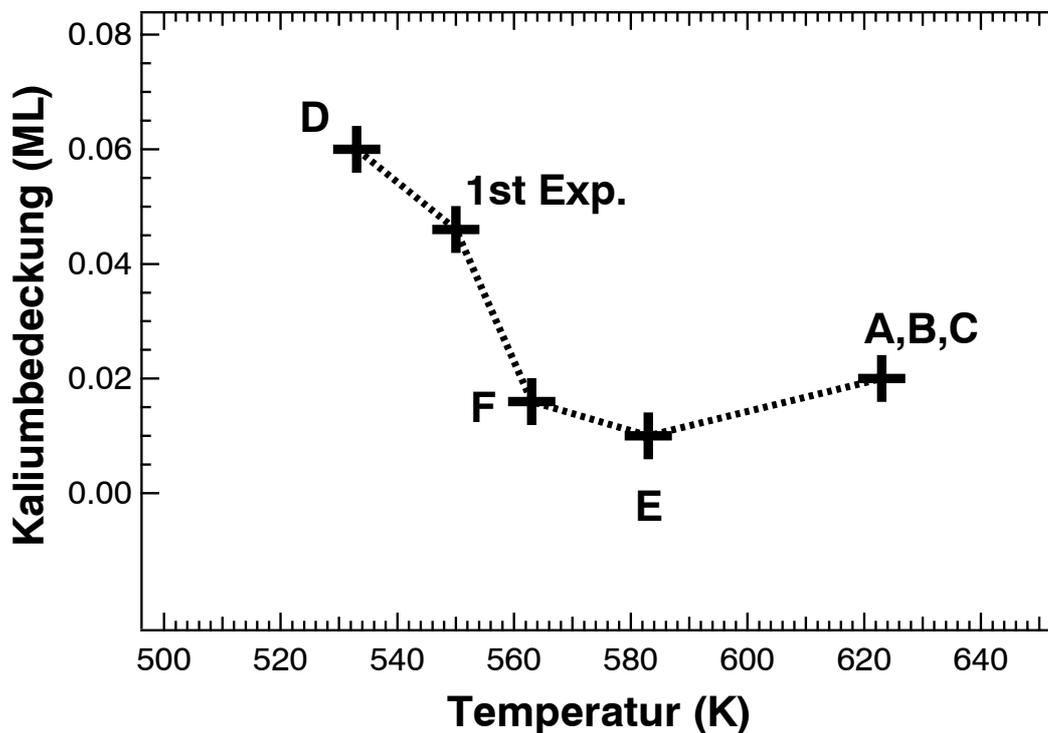


Abbildung 10.18: Kalium-Restbedeckungen hinter der Front in Abhängigkeit von der Proben temperatur.

Der Vergleich von SPEM-Daten mit PEEM-Messungen macht eine Erklärung der in Kapitel 7.1 (vgl. Abb. 7.2) beschriebenen Kontrastumkehr im PEEM möglich. In Abbildung 10.19 sind PEEM-Bilder (a, c) und SPEM-Kaliumprofile (b, d) bei "niedriger" und "hoher" Proben temperatur dargestellt. Die Reaktionsbedingungen in Abbildung 10.19 waren:

a):PEEM (PK),  $T=545 \text{ K}$ ,  $p_{\text{H}_2} = 7.84 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$ ,  $p_{\text{O}_2} = 2.6 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$

b):SPEM (EM),  $T=533 \text{ K}$ ,  $p_{\text{H}_2} = 1.75 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$ ,  $p_{\text{O}_2} = 1.3 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$

c):PEEM (PK),  $T=650 \text{ K}$ ,  $p_{\text{H}_2} = 3.92 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$ ,  $p_{\text{O}_2} = 2.6 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$

d):SPEM (EM),  $T=623 \text{ K}$ ,  $p_{\text{H}_2} = 1.51 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$ ,  $p_{\text{O}_2} = 1.3 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$ .

Die Partialdrücke bei den PEEM-Messungen waren ca. um den Faktor 20 größer im Vergleich zu den SPEM-Messungen; zeigen aber qualitativ das gleiche Verhalten (Kontrastumkehr), wie bei entsprechend niedrigeren Drücken (vgl. Abb. 7.2). Im PEEM-Bild ist bei niedriger Temperatur (545 K, Abb. 7.2 a) der reduzierte

## Vergleich von PEEM- und SPEM-Daten

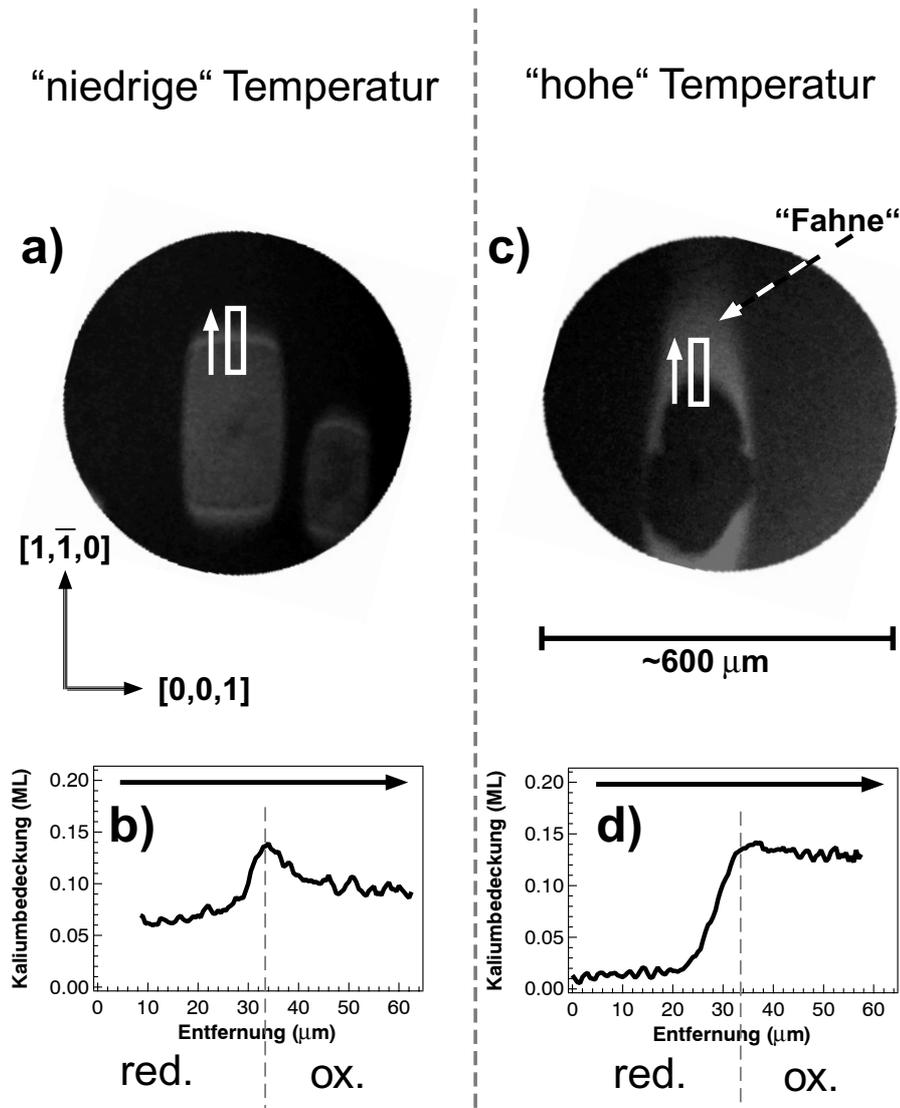


Abbildung 10.19: PEEM-Bilder (a, c) und SPEM-Kaliumprofile (b, d) bei niedriger ( $T < 550 \text{ K}$ ) und hoher Probenoberflächentemperatur ( $T > 623 \text{ K}$ ) im Vergleich (Reaktionsbedingungen siehe Text).

Bereich hinter der Front heller als der oxidierte Bereich der Probe, was zunächst der bekannten Erhöhung der Austrittsarbeit durch adsorbierten Sauerstoff zu widersprechen scheint. Das Kaliumprofil in Abb. 7.2 b zeigt jedoch, dass im reduzierten Bereich immer noch eine erhebliche Kaliumbedeckung zurückbleibt. Die Differenz der Kaliumbedeckung im oxidierten und im reduzierten Bereich bleibt relativ klein (0.04 ML).

Das PEEM-Bild bei hoher Temperatur (650 K, Abb. 7.2 c) zeigt die Ausbildung sehr heller "Fahnen" in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung vor der Front, also im oxidierten Bereich. Das entsprechende SPEM-Kaliumprofil (623 K, Abb. 7.2 d) zeigt eine sehr geringe Kaliumbedeckung im reduzierten Bereich hinter der Front (ca. 0.016 ML) und eine stark erhöhte Kaliumbedeckung im Bereich der hellen "Fahne" (ca. 0.14 ML). Die Ausrichtung der "Fahne" verbunden mit der Identifizierung derselben mit einer erhöhten Kaliumbedeckung, lässt den Schluss zu, dass Kalium auf der oxidierten Probe dominant in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung diffundiert.

Die Austrittsarbeitsänderung der Rhodiumoberfläche wird durch zwei konkurrierende Effekte bestimmt: Erhöhung der Austrittsarbeit durch Sauerstoff und die Erniedrigung der Austrittsarbeit durch Kalium.

Für die niedrigere Temperatur kommt damit, auf Grund der nur geringen Unterschiede der Kaliumbedeckungen, die Erhöhung der Austrittsarbeit durch den adsorbierten Sauerstoff zum tragen, d.h. der sauerstoffbedeckte Teil erscheint dunkler als der reduzierte Teil der Oberfläche. Der schmale, helle Bereich in der Frontregion des PEEM-Bildes in Abbildung 7.2 a kann auf eine Anreicherung von Kalium im Frontbereich (vgl. 7.2 c) und der damit verbundenen Austrittsarbeitserniedrigung erklärt werden.

Bei höherer Temperatur kommt der große Unterschied in den Kaliumbedeckungen vor und hinter der Front zum Tragen. In den Bereichen der stark erhöhten Kaliumbedeckung ist demnach die Austrittsarbeit stark erniedrigt und diese Bereiche erscheinen entsprechend heller, was die Ausbildung der "hellen Fahnen" erklärt.

In den beschriebenen Experimenten konnte gezeigt werden, dass eine Kontrolle der Bewegung der Reaktionsfront (Wechsel der Frontrichtung) und damit der raumzeitlichen Verteilung von Kalium auf der Rh(110)-Fläche möglich war. Durch entsprechende Wahl der Probertemperatur (vgl. Abb. 10.18) kann die Umverteilung von Kalium beeinflusst werden. Zusammen mit der Wahl der Kalium-Startbedeckung kann man so verschiedene Parameter zur Steuerung der raumzeitlichen Entwicklung der Kaliumbedeckung kontrollieren.

Der bereits in Kapitel 7.2 beschriebene Prozess der Ausbildung eines stationären Musters (vgl. Abb. 12.2) wurde anhand von kalibrierten Kaliumprofilen verfolgt. Damit ist eine quantitative Beschreibung des Prozesses möglich.

Es war möglich die in Kapitel 9 beschriebene (homogen präparierte) HC-Phase im Reaktionssystem Rh(110)/K/O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> lokal, durch Umverteilung von Kalium mittels einer Reaktionsfront, zu erzeugen und mit lokalen XPS-Spektren zu identifizieren.

Durch weiterführende Experimente wurde diese HC-Phase tiefergehend in dem zeitlichen Ablauf ihrer lokalen Entstehung und den zu Grunde liegenden Ursachen charakterisiert. So wurde gezeigt, dass eine erhöhte Kaliumbedeckung ursächlich für das Adsorbieren von zusätzlichem Sauerstoff tief in den Gräben der *missing row*-Substratrekonstruktion ist. Ohne diesen zusätzlichen Sauerstoff kommt es jedoch nicht zur Ausbildung der HC-Phase. Weiterhin konnte eine Eingrenzung der minimal benötigten Probertemperatur ( $>533$  K,  $\leq 573$  K) zur Ausbildung der HC-Phase vorgenommen werden.

Es wurde gezeigt, dass eine sauerstoffgesättigte mit ausreichend Kalium vorbelegte (z. B.  $\Theta_K \approx 0.12$  ML) Rh(110)-Fläche gegenüber der Abtitration durch Wasserstoff aus der Gasphase praktisch inert ist.

Als Ursache hierfür wird eine Inhibierung der dissoziativen Chemisorption auf der mit Sauerstoff und Kalium bedeckten Oberfläche angenommen.

Die Ausbildung eines Musters wie in Kapitel 7.2 (Abb. 12.2 e) beschrieben, kann qualitativ wie folgt erklärt werden:

- Ausgangssituation ist eine homogen mit Kalium bedeckte, sauerstoffgesättigte  $\text{Rh}(110)$ -Oberfläche.
- Nach Einstellen der Reaktionsbedingungen kommt es zu einer Frontnukleation.
- Auf Grund unterschiedlicher Adsorptionsenergien des Kaliums auf der reduzierten und der oxidierten Fläche kommt es mit der laufenden Reduktionsfront zu einer zunehmenden Anreicherung von Kalium im oxidierten Bereich.
- Da sich Kalium und Sauerstoff gegenseitig stabilisieren kommt es zu einer zunehmenden Verlangsamung der Reduktionsfront bis zum Stillstand.

Mit den angeführten Ergebnissen ist es möglich ein detailliertes mathematisches Modell des Massentransportes von Kalium mit einer Reaktionsfront zu erstellen und eine entsprechende Simulation durchzuführen. Dieses Modell wird in Kapitel 12 vorgestellt.

## 11 LEEM-Messungen

Die Oberflächenstrukturen der homogen mit Sauerstoff bedeckten Rh(110)-Fläche sind ebenso bekannt (vgl. Kap. 3.1) wie die in Kapitel 7.3 beschriebenen Phasen der homogen mit Kalium und koadsorbiertem Sauerstoff bedeckten Rhodiumoberfläche.

Motivation der im Folgenden vorgestellten LEEM-Messungen war es, die lokalen Substratrekonstruktionen im System Rh(110)/O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> mit und ohne koadsorbiertem Kalium bei Existenz einer Reduktionsfront räumlich aufgelöst zu studieren. Die im Folgenden beschriebenen Experimente wurden an einer Rhodiumprobe ohne Platin-Mikrostrukturen durchgeführt. Es wurde dabei so verfahren, dass ein Ausschnitt der Oberfläche unter Reaktionsbedingungen so lange beobachtet wurde bis eine Reaktionsfront durch diesen Bereich (meist  $\emptyset \approx 80 \mu\text{m}$ ) lief. Ab diesem Zeitpunkt war es dann möglich, die Front in Geschwindigkeit und evtl. Richtung auf "Sicht" zu kontrollieren. Auf Grund der angegebenen Verfahrensweise können weder Entfernungen vom Nukleationspunkt noch die verstrichene Zeit seit der Nukleation angegeben werden.

Für die Nukleation der Reaktionsfronten wurde wie bereits mehrfach beschrieben vorgegangen (Kapitel 7.1, 7.2, 10). Dem Voroxidieren der Probe folgt das Dosieren von Wasserstoff, bis es zur Nukleation einer Reduktionsfront kommt.

### 11.1 Das System Rh(110)/O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> ohne Kalium

#### 11.1.1 Experiment G

Vor der Nukleation von Reduktionsfronten im System Rh(110)/O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> wurde die saubere Rh(110)-Oberfläche bei 550 K bei einem Sauerstoffpartialdruck von  $p_{\text{O}_2} \approx 4 \cdot 10^{-7}$  mbar für ca. 600 s voroxidiert. Nach dieser Präparation zeigte die Rhodiumfläche eine sauerstoffinduzierte c(2x8)-Rekonstruktion (vgl. Kap. 3.1).

Bei konstantem Sauerstoffpartialdruck von  $p_{\text{O}_2} = 4 \cdot 10^{-7}$  mbar wird bei  $T \approx 550$  K Wasserstoff dosiert. Nach kurzfristigem Erhöhen des Wasserstoffpartialdruckes auf  $p_{\text{H}_2} \approx 2.2 \cdot 10^{-7}$  mbar wurde eine Reaktionsfront beobachtet. Nach Einstellen des Wasserstoffpartialdruckes auf  $p_{\text{H}_2} \approx 1.32 \cdot 10^{-7}$  mbar wurde der Stillstand der Front beobachtet (Äquistabilität). Bei den in Abbildung 11.1 dargestellten

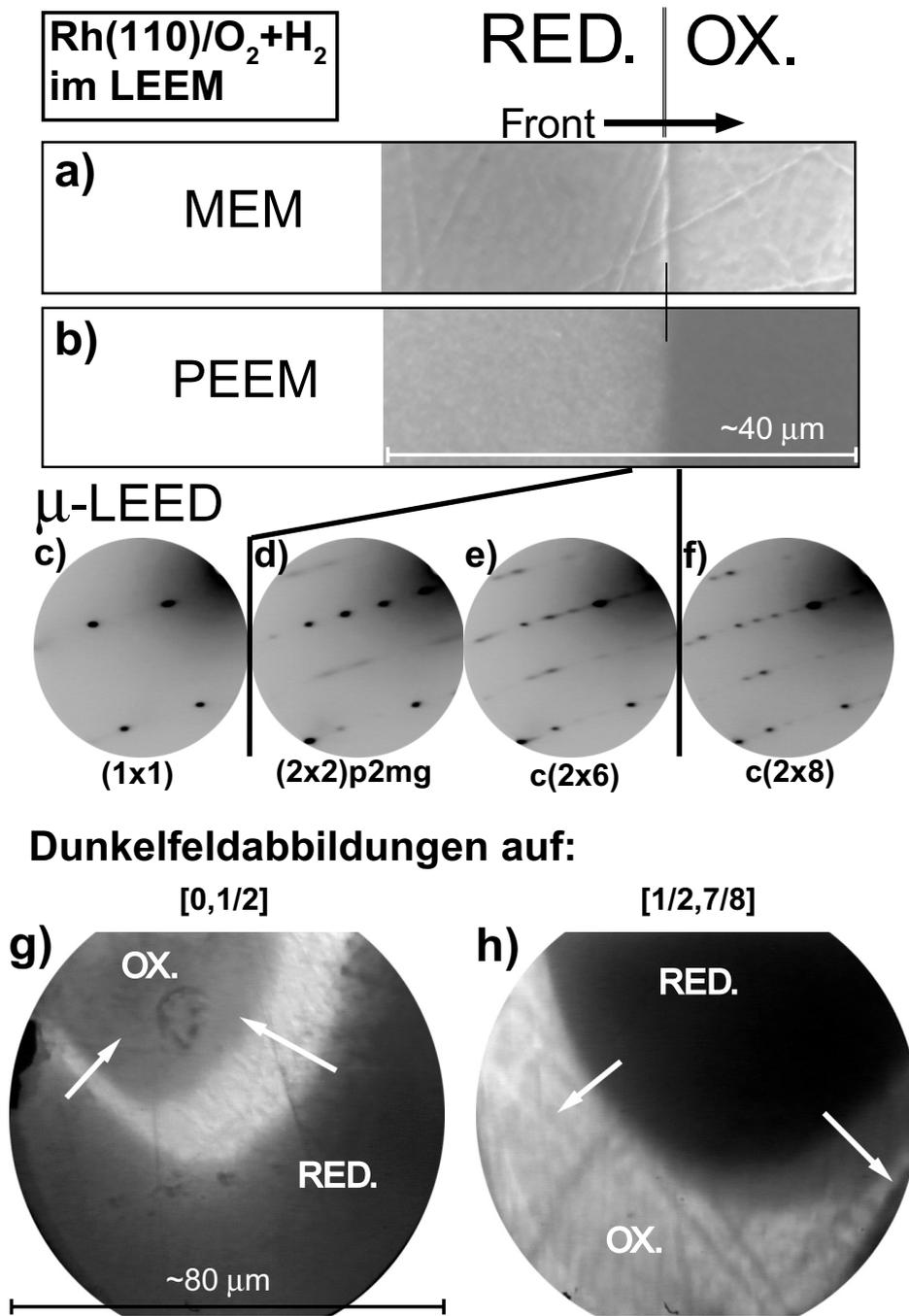


Abbildung 11.1: Abbildung einer Reaktionsfront im System Rh(110)/O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> mit LEEM (Modi: MEM, PEEM, LEED und Dunkelfeld).

Reaktionsbedingungen:  $T \approx 550$  K,  $p_{O_2} \approx 4 \cdot 10^{-7}$  mbar,  $p_{H_2} \approx 1.4 \cdot 10^{-7}$  mbar.

Messergebnissen waren die Reaktionsbedingungen so gewählt, dass sich die Reaktionsfront langsam (ca.  $0.1 \mu\text{m/s}$ ) über die Oberfläche in Richtung oxidierten Bereichs bewegte.

Abbildung 11.1 a zeigt eine Aufnahme der Reaktionsfront im MEM-Modus. Es wird festgestellt, dass in diesem Modus eine gute Abbildung der Front möglich ist. Der direkte Vergleich mit dem in 11.1 b dargestellten Bildes im PEEM-Modus zeigt, dass die Bereiche niedriger Austrittsarbeit (reduzierter Bereich hinter der Front) im MEM-Modus erwartungsgemäß dunkel, die Bereiche hoher Austrittsarbeit (oxidiertes Bereich vor der Front) hell dargestellt werden, d.h. der Kontrast ist entgegengesetzt zu den Abbildungen mittels PEEM.

In Abbildung 11.1 c bis f sind die  $\mu$ -LEED-Bilder dargestellt, die beobachtet werden, wenn sich die Reduktionsfront durch den Aufnahmebereich des  $\mu$ LEEDs (Durchmesser:  $1\mu\text{m}$ ) bewegt. Folgende Strukturabfolge wurde beobachtet:  $c(2\times 8)$  im oxidierten Bereich (ABB. 11.1 f),  $c(2\times 6)$  und  $(2\times 2)p2\text{mg}$  im Frontbereich (ABB. 11.1 e, d),  $(1\times 1)$  im reduzierten Bereich (ABB. 11.1 c).

Beim Übergang vom reduzierten Bereich in den oxidierten Bereich der Probe treten alle in Kapitel 3.1 beschriebenen sauerstoffinduzierten Rekonstruktionen auf. Im Frontbereich wird eine  $(2\times 2)p2\text{mg}$ - und eine  $c(2\times 6)$ -Struktur beobachtet.

In Abbildung 11.1 g und h sind Dunkelfeldaufnahmen der Reduktionsfront dargestellt.

In Abbildung 11.1 g wurde auf den  $[0,1/2]$ -Reflex abgebildet. Die höchste Intensität des  $[0,1/2]$ -Reflexes weist die  $(2\times 2)p2\text{mg}$ -Struktur (Abb. 11.1 d) auf. Dementsprechend kann der hellste Bereich in Abbildung 11.1 g mit dieser Rekonstruktion identifiziert werden. Die unrekonstruierte  $(1\times 1)$ -Fläche (Red. in Abb. 11.1 g) weist keine Intensität im  $[0,1/2]$ -Reflex auf (vgl. Abb. 11.1 c) und erscheint damit in Abbildung 11.1 g dunkler als die  $c(2\times 8)$ -rekonstruierte Fläche die eine geringe Intensität des  $[0,1/2]$ -Reflex aufweist (ABB. 11.1 f).

In Abbildung 11.1 h wurde auf den  $[1/2,7/8]$ -Reflex abgebildet. Dieser Reflex ist mit der  $c(2\times 8)$ -Struktur (ABB. 11.1 f) assoziiert. Dementsprechend wird der oxidierte Bereich der Probe (Ox. in Abb. 11.1 h) am hellsten dargestellt.

Zusammenfassend wird festgestellt, dass mit LEEM eine örtlich aufgelöste Abbildung der lokalen Rekonstruktionen möglich ist. Beim Durchlaufen der Reduktionsfront vom reduzierten in den oxidierten Bereich der Probe werden der Reihe nach folgende Rekonstruktionen, wie sie auch im Phasendiagramm mit steigender Sauerstoffbedeckung vorkommen, beobachtet: (1x1), (2x2)<sub>p2mg</sub>, c(2x6) und c(2x8).



## Kaliumtransport im System Rh(110)/K/O<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> im MEM

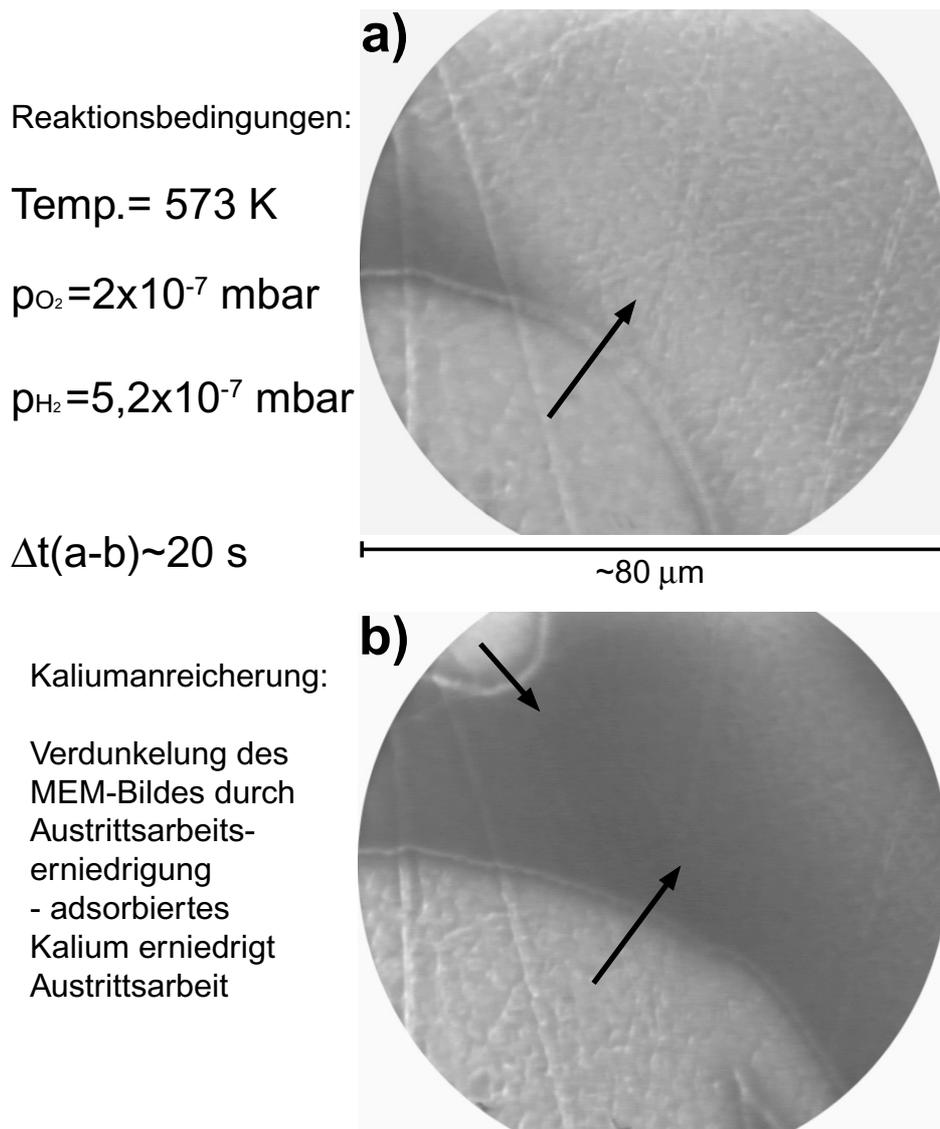


Abbildung 11.2: MEM-Aufnahmen einer Reaktionsfront.

## 11.2 Das System Rh(110)/O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> mit koadsorbiertem Kalium

### 11.2.1 Experiment H

#### Abbildung der Umverteilung von Kalium mit einer Reduktionsfront im LEEM

In Abbildung 11.2 sind zwei MEM-Aufnahmen einer Reaktionsfront im System Rh(110)/K/O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> dargestellt. Der Kontrastmechanismus bei den MEM-Abbildungen beruht auf Unterschieden in der lokalen Austrittsarbeit. Die dunklen Bereiche in Abbildung 11.2 a und b entsprechen damit Gebieten niedrigerer Austrittsarbeit, die auf eine erhöhte Kaliumkonzentration vor der Front zurückzuführen ist.

### 11.2.2 Experiment I

#### $\mu$ -LEED-Messungen an einer laufenden Reduktionsfront

Zur Bestimmung der lokalen Rekonstruktionen wurden an verschiedenen Stellen entlang einer Linie senkrecht zur Front  $\mu$ -LEED-Bilder aufgenommen.

In Abbildung 11.3 a bis f ist eine Serie solcher Bilder dargestellt. Die Aufnahmepositionen der LEED-Bilder relativ zur Reaktionsfront ist in Abbildung 11.3 g dargestellt. Das in Abbildung 11.3 h dargestellte Kaliumprofil wurde aus einem SPEM-Experiment mit ähnlichen Reaktionsbedingungen entnommen und sollte daher grob mit dem Verlauf der Kaliumkonzentration im vorliegenden Experiment übereinstimmen.

Im reduzierten Bereich hinter der Front ist die Fläche unrekonstruiert (Abb. 11.3a). Es ist also von einer weitgehend kaliumfreien Fläche auszugehen.

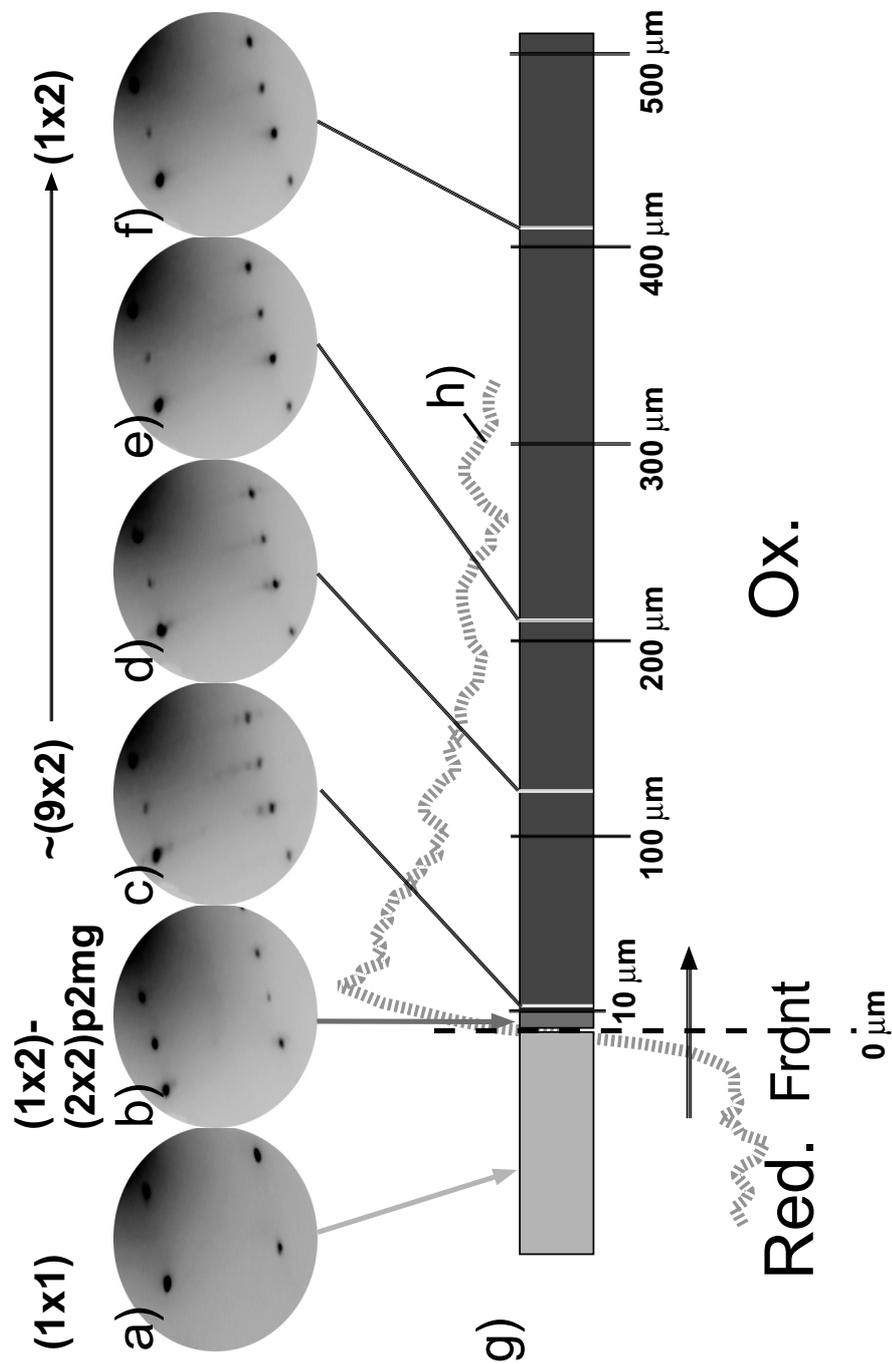


Abbildung 11.3:  $\mu$ -LEED-Bilder aufgenommen an verschiedenen Stellen vor und hinter der Front. Reaktionsbedingungen:  $T \approx 583 \text{ K}$ ,  $p_{\text{O}_2} = 2 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$ ,  $p_{\text{H}_2} = 3.5 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$ .

Im Übergangsbereich der Front ist über eine Distanz von ca.  $10 \mu\text{m}$  eine  $(2 \times 2)_{p2mg}$ - mit stark dominanter  $(1 \times 2)$ -Struktur, d.h. mit sehr intensiven  $[0, 1/2]$ -Reflexen und weniger intensiven  $[1/2, 0]$ -Reflexen (Abb. 11.3 b), vertreten. Der starke  $(1 \times 2)$ -Anteil dieser Struktur wird besonders beim Vergleich mit der  $(2 \times 2)_{p2mg}$ -Rekonstruktion in Abbildung 11.1 d aus dem System ohne Kalium deutlich.

Direkt vor der Front, also nach dem Übergangsbereich wird eine  $(1 \times 2)$ -Grundstruktur mit hoher Periodizität in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung im LEED-Bild in Abbildung 11.3 c beobachtet.

Eine exakte Bestimmung der Periodizität war hier auf Grund von schwach ausgeprägten bzw. gar nicht abgebildeten Reflexen nicht möglich. Eine genaue Untersuchung und Interpolation dieser Struktur lassen mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit auf eine 9-fache Periodizität schließen, aber auch eine 10-fache oder 8-fache Periodizität erscheint noch im Bereich des Möglichen. Im Folgenden wird diese Struktur mit  $(9 \times 2)$ -Rekonstruktion bezeichnet.

Mit zunehmender Entfernung von der Front in Richtung oxidierte Oberfläche wird eine zunehmende Abschwächung der Reflexe in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung beobachtet (Abb. 11.3 d, e) bis ca.  $410 \mu\text{m}$  vor der Front nur noch eine  $(1 \times 2)$ -Struktur zu beobachten ist. Diese Struktur wurde auch zuvor für die homogen voroxidierte Fläche beobachtet.

Nach Reduzieren des Wasserstoffpartialdruckes auf  $p_{H_2} = 0$  mbar wurde die Auflösung der Front mit MEM beobachtet. Anschliessende  $\mu$ -LEED-Messungen zeigten durchgehend eine  $(1 \times 2)$ -Struktur ohne weitere Reflexe in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung. Die geschilderten Beobachtungen können im Rahmen der bisher entwickelten Modellvorstellungen zu den Substratrekonstruktionen im System  $\text{Rh}(110)/\text{K}/\text{O}_2 + \text{H}_2$  plausibel erklärt werden.

So kann der relativ zum System ohne Kalium abgeschwächte  $(2 \times 2)_{p2mg}$  Anteil im Übergangsbereich als Indiz für eine Veränderung der Sauerstoffadatompositionen durch Kalium angesehen werden. Bei Annahme der Besetzung jedes dreifach koordinierte Adsorptionsplatzes der  $(111)$ -Mikrofacetten durch Sauerstoff wird die  $(1 \times 2)$ -Anordnung der O-Atome aufgehoben und damit verbunden sinkt die  $(2 \times 2)_{p2mg}$ -Intensität, während die durch Substratrekonstruktion bedingte  $(1 \times 2)$ -Periodizität erhalten bleibt.

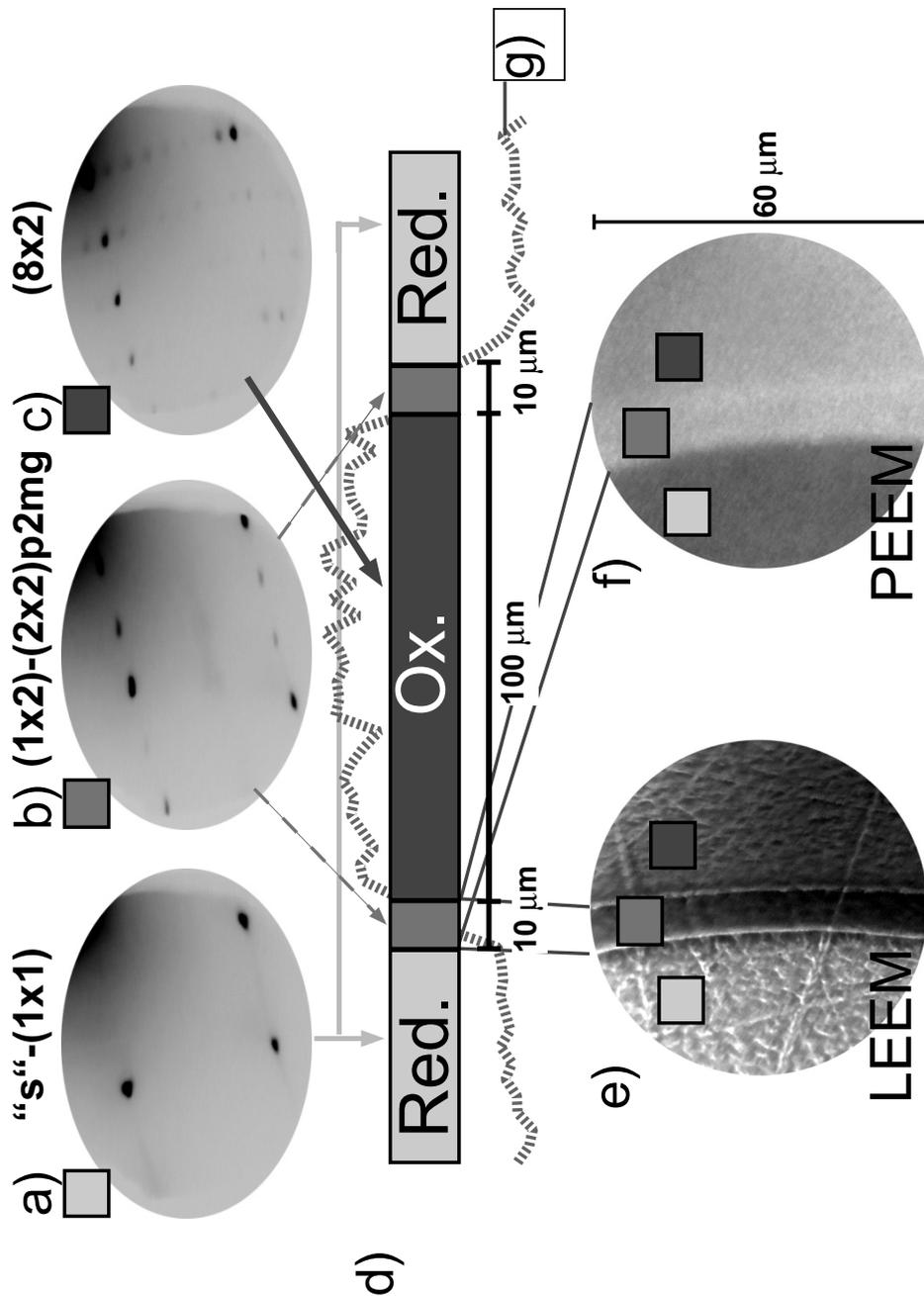


Abbildung 11.4:  $\mu$ -LEED-Bilder aufgenommen an verschiedenen Stellen in und neben einem zusammengeschobenen Bereich zwischen zwei Fronten. Reaktionsbedingungen:  $T \approx 573 \text{ K}$ ,  $p_{\text{O}_2} = 2 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$ ,  $p_{\text{H}_2} = 3.5 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$ .

### 11.2.3 Experiment J

#### $\mu$ -LEED-Messungen an einer lokalen HC-Phase

Im vorliegenden Experiment wurden zwei sich aufeinander zubewegende Reduktionsfronten so kontrolliert, dass sie in einem Abstand von ca. 120  $\mu\text{m}$  zum Stehen kamen (Abb. 11.4). Eine Kontrolle entlang der Richtung senkrecht zu den Fronten zeigte keine weiteren Fronten, so dass von einer weitgehend reduzierten Fläche ausgegangen werden kann.

Ein auf diese Art präparierter, mit Kalium und Sauerstoff hochbedeckter Bereich wurde bereits mehrfach in Kapitel 10 mittels SPEM-Messungen charakterisiert. Auf Grund dieser vorher beschriebenen Messungen kann man im vorliegenden Experiment unter den gegebenen Reaktionsbedingungen ( $T \approx 573 \text{ K}$ ,  $p_{\text{O}_2} = 2 * 10^{-7} \text{ mbar}$ ,  $p_{\text{H}_2} = 3.5 * 10^{-7} \text{ mbar}$ ) von der Ausbildung einer HC-Phase in dem zusammengeschobenen Bereich zwischen den Reaktionsfronten ausgehen. In Abbildung 11.4 a, b und c sind exemplarische  $\mu$ -LEED-Aufnahmen der verschiedenen Bereiche (a: reduzierte Fläche, b: Übergangsbereich, c: oxidiert bzw. zusammengeschobener Bereich) mit unterschiedlichen Grauwerten (hell: reduziert, mittel: Übergang, dunkel: oxidiert) dargestellt. In Abbildung 11.4 d ist eine Zuordnung der LEED-Strukturen dargestellt. Die Abbildung der "linken" Reduktionsfront im LEEM- bzw. PEEM-Modus werden in Abbildung e bzw. f gezeigt. Das in Abbildung 11.4 g dargestellte Kaliumprofil wurde aus einem SPEM-Experiment mit ähnlichen Reaktionsbedingungen entnommen und sollte grob mit dem Verlauf der Kaliumkonzentration im vorliegenden Experiment übereinstimmen.

Im zusammengeschobenen Bereich (dunkelgrau) wird über einen Bereich von  $\approx 100 \mu\text{m}$  eine (8x2)-Struktur im LEED beobachtet (11.4 g). Im Übergangsbereich wird die bereits in Experiment I beschriebene (1x2)-(2x2)p2mg-Struktur, im reduzierten Bereich eine mit "s"-(1x1) bezeichnete (1x1)-Struktur mit schwachen "Streifen" in [001]-Struktur beobachtet. Diese Streifen können mit einer geringen Kaliumbedeckung im Bereich hinter der Front und somit einer beginnenden kaliuminduzierten Substratrekonstruktion ( $< 1 \times 4 \text{ LC}$ ) zugeordnet werden.

Diese "Streifigkeit" im "s"-(1x1)-LEED-Bild wird erst spät im Verlauf des Experiments festgestellt. Vor Ausbildung der (8x2)-Struktur im zusammengeschobenen Bereich wird hinter der Front ein (1x1)-LEED-Bild gemessen. Dieses lässt darauf schliessen, dass sich die Reduktionsfronten nach dem Erreichen einer maximalen Kaliumbedeckung zwischen den Fronten sich diese weiter aufeinander zubewegen und somit überschüssiges Kalium vermehrt in den reduzierten Bereich diffundiert (vgl. Exp. E).



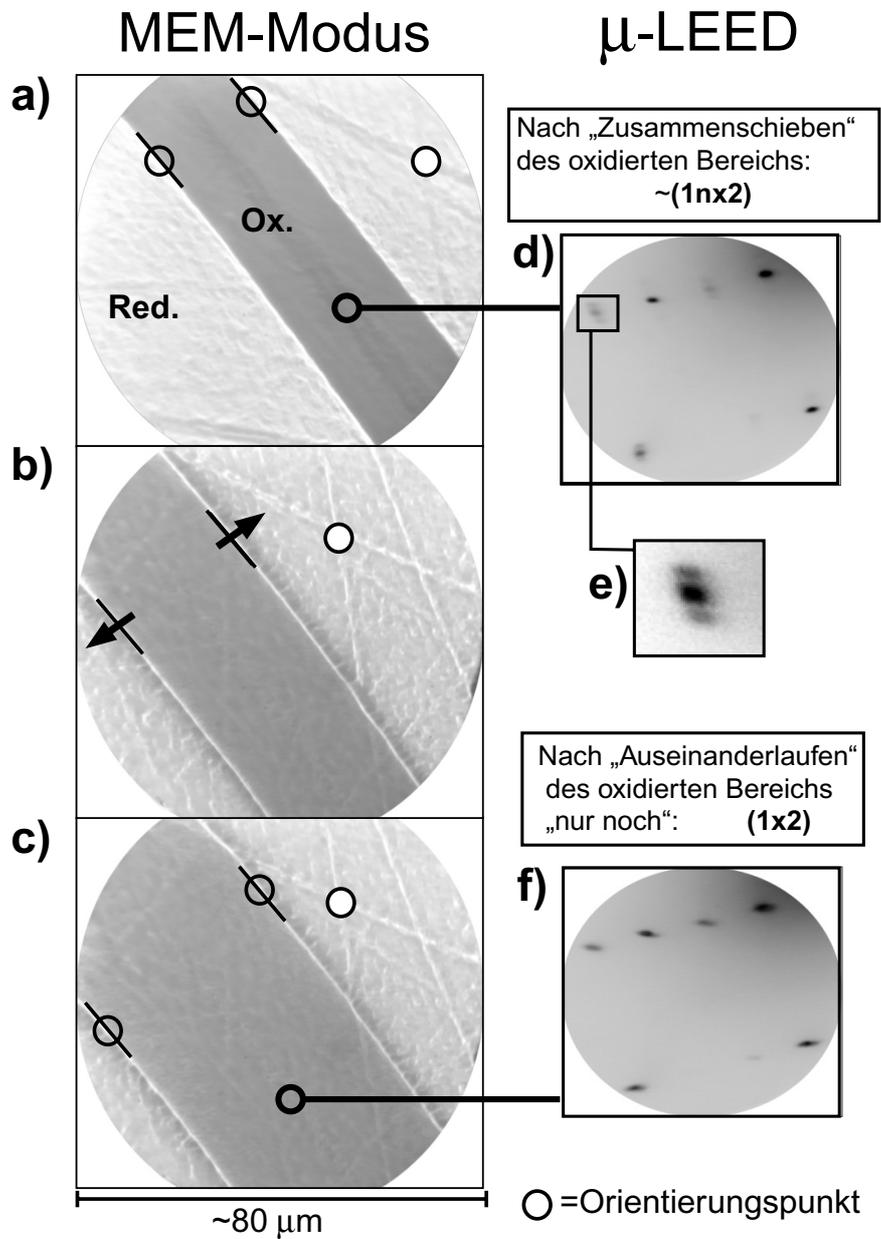


Abbildung 11.5: LEEM und  $\mu$ -LEED-Aufnahmen der  $\text{Rh}(110)$ -Oberfläche mit folgenden Reaktionsbedingungen:

a, d:  $T \approx 573 \text{ K}$ ,  $p_{\text{O}_2} = 2 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$ ,  $p_{\text{H}_2} = 1.94 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$ ;

b, c, e:  $T \approx 573 \text{ K}$ ,  $p_{\text{O}_2} = 2 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$ ,  $p_{\text{H}_2} = 1.84 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$ .

#### 11.2.4 Experiment K

Im vorliegenden Experiment wurden zwei sich aufeinander zubewegende Reduktionsfronten so kontrolliert, dass sie zunächst in einem Abstand von ca.  $22 \mu\text{m}$  zum Stillstand kamen (Abb. 11.5 a, d, e). Anschließend wurde der Wasserstoffpartialdruck reduziert, so dass die Fronten sich wieder voneinander entfernen (Abb. 11.5 b) und zum Stillstand kommen (Abb. 11.5 c, f).

In Abbildung 11.5 a ist eine MEM-Aufnahme des bis auf ca.  $22 \mu\text{m}$  zusammengeschobenen Bereichs dargestellt. In der Mitte zwischen den Fronten zeigt das MEM-Bild einen dunkleren Bereich über eine Breite von ca.  $4 \mu\text{m}$ . Dieser dunklere Bereich kann mit einer geringeren Austrittsarbeit und damit mit einer höheren Kaliumbedeckung assoziiert werden. Bei bisherigen Messungen im SPEM und LEEM war der Übergangsbereich von der reduzierten Fläche bis in die vollständig oxidierte Fläche zwischen  $8 \mu\text{m}$  und  $10 \mu\text{m}$  breit. Daraus folgt ein vollständig oxidiertes Bereich in Abbildung 11.5 a von ca.  $4 \pm 2 \mu\text{m}$ . Durch Vergleich mit SPEM-Daten bei ähnlichen Reaktionsbedingungen (vgl. z.B. Abb. 10.16) kann man in diesem Bereich von einer Kaliumbedeckung von etwa  $\Theta_K \approx 0.14 \pm 0.03$  ML ausgehen. In Abbildung 11.5 d ist ein  $\mu$ -LEED-Bild dieses Bereiches dargestellt. Im Detailausschnitt in Abbildung 11.5 e wird deutlich, dass das LEED-Bild eine hohe Periodizität in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung aufweist. Eine weitere Auswertung dieser LEED-Aufnahme ergab eine Periodizität  $\geq 12$ . Im Folgenden wird diese Struktur mit  $(1 \times 2)$  bezeichnet. Der Vergleich mit den Experimenten I und J liefert für das vorliegende Experiment K die höchste Periodizität in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung bei der niedrigsten Kaliumbedeckung. Diese Beobachtung steht in Einklang mit dem bisher entwickelten Strukturmodell, nach dem sich mit zunehmender Sauerstoffbedeckung (induziert durch erhöhte Kaliumbedeckung) Ketten von Rhodiumatomen in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung mit abnehmender Länge ausbilden.

Nach entsprechender Einstellung der Reaktionsbedingungen wurde nach einem Auseinanderlaufen (Abb. 11.5 b) ein Anhalten (Abb. 11.5 c) der Fronten beobachtet. Der Bereich zwischen den Fronten ist nun von ca.  $22 \mu\text{m}$  auf ca.  $35 \mu\text{m}$  expandiert und zeigt im LEED-Bild "nur noch" eine  $(1 \times 2)$ -Struktur (Abb. 11.5 f).

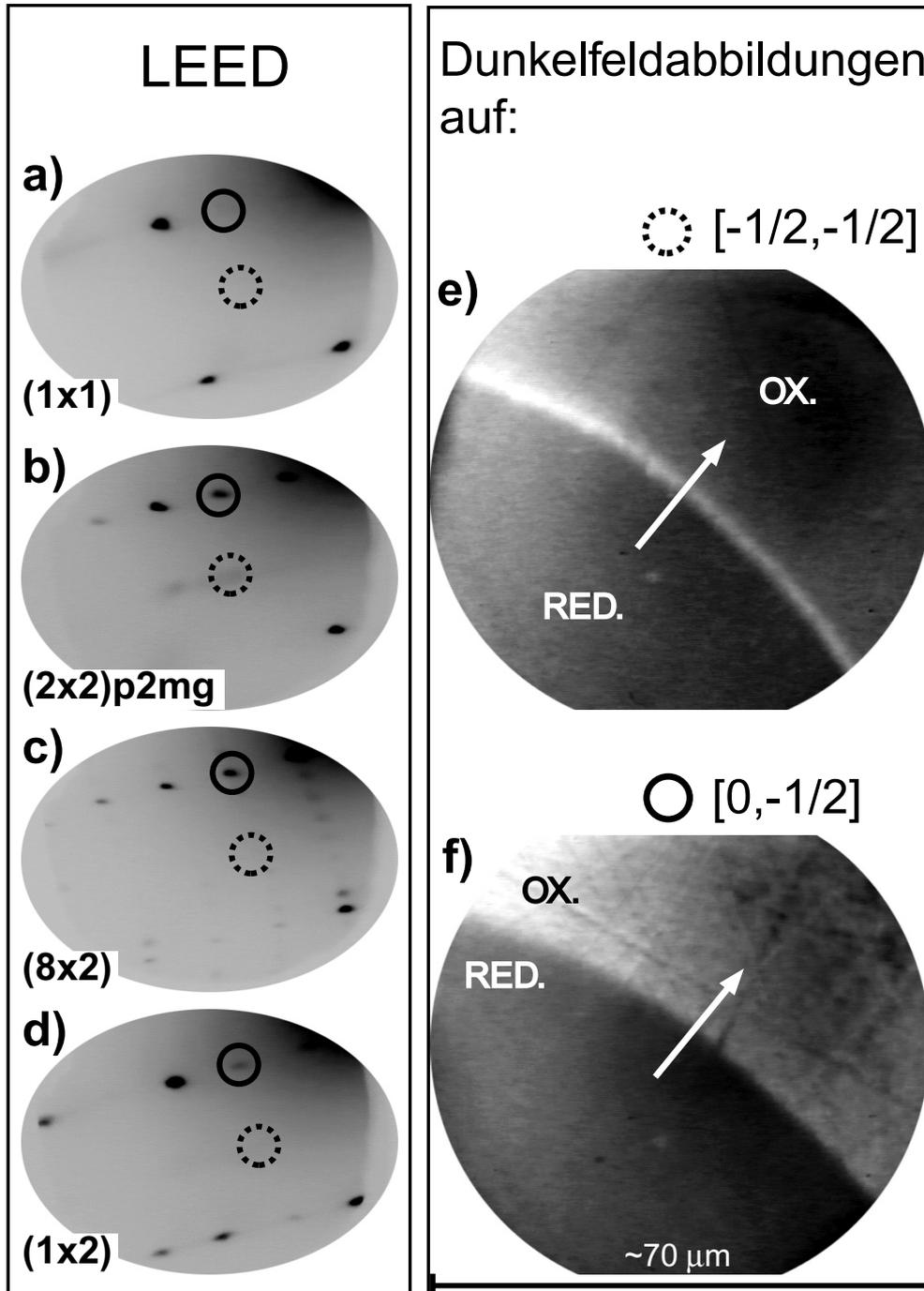


Abbildung 11.6: Dunkelfeldaufnahmen einer laufenden Front bei  $T \approx 583$  K,  $p_{O_2} = 2 \cdot 10^{-7}$  mbar und  $p_{H_2} = 3.5 \cdot 10^{-7}$  mbar.

### 11.2.5 Experiment L

#### Dunkelfeldaufnahmen einer laufenden Reduktionsfront

In Abbildung 11.6 e und f sind Dunkelfeldaufnahmen einer laufenden Reduktionsfront dargestellt.

Die Abbildungen 11.6 a bis d zeigen exemplarische  $\mu$ -LEED-Aufnahmen aus verschiedenen Experimenten. Die Reflexe der Dunkelfeldabbildungen in Abbildung 11.6 e und f sind in den LEED-Bildern markiert.

In Abbildung 11.6 e wurde auf den  $[-1/2, -1/2]$ -Reflex abgebildet. Die höchste Intensität des  $[-1/2, -1/2]$ -Reflexes weist die  $(2 \times 2) p2mg$ -Struktur (Abb. 11.6 b) auf. Dementsprechend kann der hellste Bereich in Abbildung 11.6 e mit dieser Rekonstruktion identifiziert werden. Die Breite dieses Bereiches beträgt dabei ca.  $3 \mu\text{m}$ .

In Abbildung 11.6 f wurde auf den  $[0, -1/2]$ -Reflex abgebildet. Dieser Reflex ist mit einer zweifachen Periodizität in  $[001]$ -Richtung also mit einer  $(n \times 2)$ -Struktur ( $n=1,2,3\dots$ ) assoziiert. Der gesamte oxidierte und kaliumbedeckte Teil des abgebildeten Bereichs der Probe erscheint in Abbildung 11.6 f hell und kann somit im Wesentlichen mit einer  $(1 \times 2)$ -Substratrekonstruktion (mit zunächst beliebiger Periodizität in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung) assoziiert werden. Diese Beobachtung speziell im Vergleich mit den Dunkelfeldaufnahmen des unpromotierten Systems (vgl. Abb. 11.1) bestätigt die bereits in Kapitel 9 gemachte Feststellung, dass mit koadsorbiertem Kalium die Tendenz zur Bildung von *missing row*-Gräben besteht.

### 11.3 Resultate und Schlussfolgerungen

Mit dem LEEM-Instrument ist es möglich, Reduktionsfronten im System Rh(110)/O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> mit und ohne koadsorbierten Kalium abzubilden. Ebenso kann die Umverteilung von Kalium mit einer Reaktionsfront im System Rh(110)/K/O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> abgebildet werden.

Die lokalen Rekonstruktionen wurden mittels  $\mu$ -LEED- und Dunkelfeld-Abbildungen beobachtet und konnten mit SPEM-Experimenten bei ähnlichen Reaktionsbedingungen verglichen werden. Dadurch ist eine Zuordnung von einer lokalen Kalium- und Sauerstoffbedeckung zu den lokalen Rekonstruktionen des Substrats möglich. Die bestimmten Rekonstruktionen stehen im Einklang mit dem Zustandsdiagramm des Koadsorbatsystems K-O auf Rh(110). Somit bestätigt die strukturelle Information aus den LEEM-Messungen die chemische Charakterisierung durch die SPEM-Daten. Insgesamt ergibt sich also ein konsistentes Bild in der Beschreibung der aufgetretenen Koadsorbatsphasen im System Rh(110)/O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> unter Reaktionsbedingungen.

## 12 Mathematische Simulation des Reaktionssystems Rh(110)/K/O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>

Die Entstehung und Ausbreitung von Reduktionsfronten im System Rh(110)/K/O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> und die damit verbundene Umverteilung von Kalium wurden mittels PEEM, kalibrierten Konzentrationsprofilen (aus SPEM-Bildern berechnet), lokalen XPS-Spektren, lokalen  $\mu$ -LEED-Aufnahmen und mit anderen räumlich auflösenden LEEM-Methoden (z.B. MEM, Dunkelfeld) untersucht. Mit den Ergebnissen dieser Untersuchungen lässt sich ein detailliertes Bild der Ursachen und quantitativen Aspekte der Umverteilung von Kalium mit einer chemischen Welle im System Rh(110)/K/O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> erstellen.

### 12.1 Modell des Kaliumtransportes mit einer Reduktionsfront

Aus den durchgeführten Experimenten ließen sich folgende Schlüsselfaktoren für den Transport von Kalium mit einer Reaktionsfront bestimmen:

- **Thermodynamik:**

Unterschiede in den Adsorptionsenergien von Kalium auf der reduzierten und der oxidierten Rhodiumunterlage.

- **Kinetik:**

Unterschiedliche Mobilität von Kalium auf der reduzierten und der oxidierten Rhodiumunterlage.

Auf der Grundlage dieser Faktoren wird zunächst das in Abbildung 12.1 dargestellte Modell vorgeschlagen.

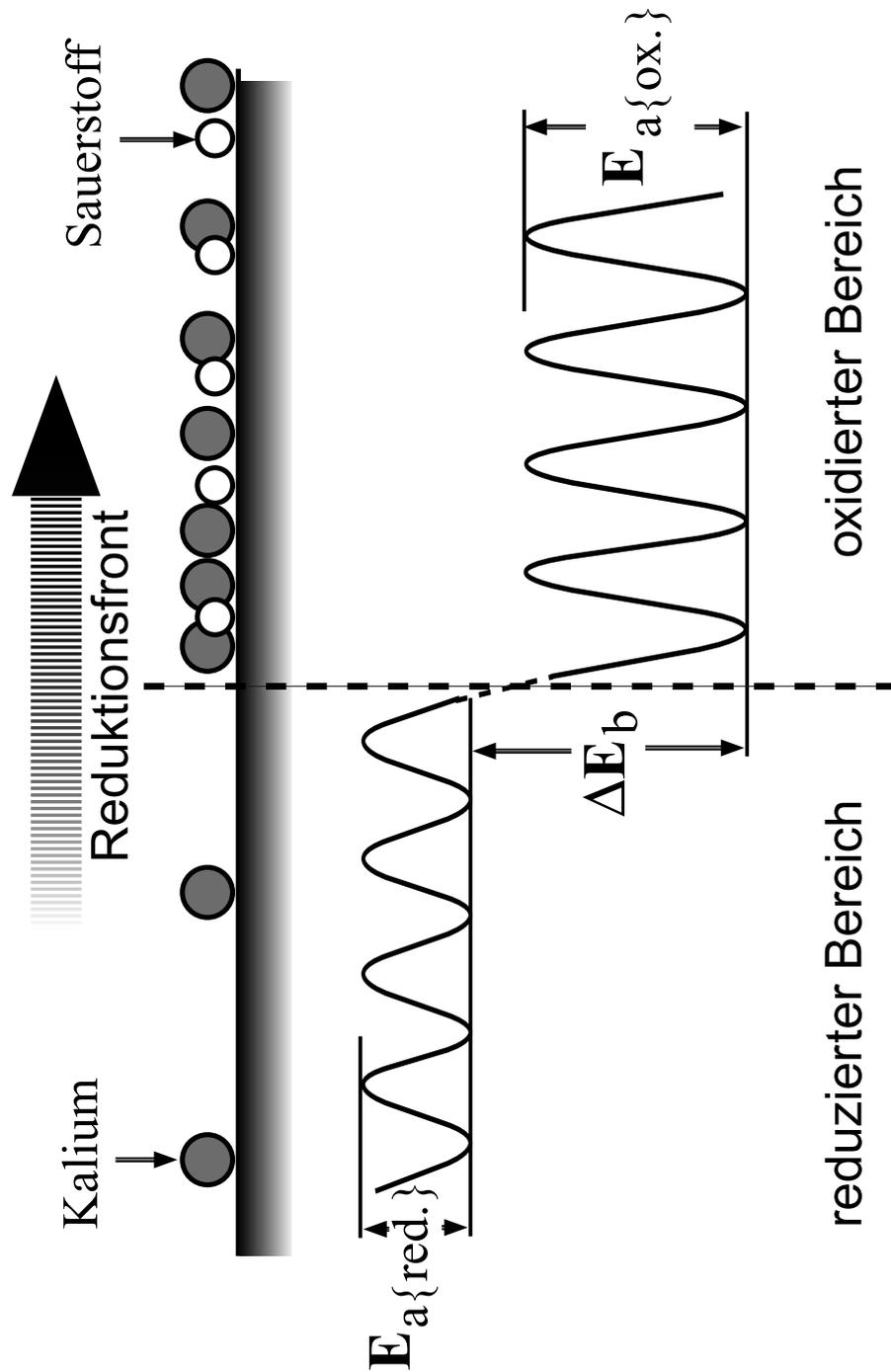


Abbildung 12.1: Skizze der Sauerstoff- und Kaliumatome auf der Rh(110)-Oberfläche und Diagramm der potentiellen Energie eines Kaliumteilchens an einer Reduktionsfront.

In Abbildung 12.1 ist ein Diagramm der potentiellen Energie eines Kaliumteilchens sowie die Verteilung der Sauerstoff- und Kaliumatome auf der Rh(110)-Oberfläche an einer Reduktionsfront skizziert.

Die thermodynamische Triebkraft für die Umverteilung von Kalium ist die niedrigere Adsorptionsenergie von Kalium im oxidierten gegenüber dem reduzierten Bereich. Die Differenz der Adsorptionsenergien ist in Abbildung 12.1 als  $\Delta E_b$  dargestellt.

Auf Grund der periodischen Struktur der Unterlage resultiert ein periodisches Wechselwirkungspotential der Kaliumatome mit dem Substrat. Diese Wechselwirkung wird in Abbildung 12.1 durch den wellenförmigen Verlauf der potentiellen Energie eines Kaliumatoms auf der Rhodiumfläche dargestellt. Die Höhe dieses Potentials wirkt als Barriere und wird als Aktivierungsenergie der Oberflächendiffusion  $E_a$  bezeichnet.  $E_a$  bestimmt demnach die Mobilität des Kaliums auf der Oberfläche. Entsprechend der Vorgabe, dass die Mobilität der Kaliumatome im reduzierten Bereich höher als im oxidierten Bereich ist, ist die Aktivierungsenergie  $E_{a\{red.\}}$  kleiner als  $E_{a\{ox.\}}$ . Die Diffusion von Kalium ist somit durch die jeweilige lokale Aktivierungsenergie der Oberflächendiffusion und der Proben temperatur vorgegeben.

Die dynamischen Prozesse auf der Oberfläche können auf der Grundlage des in Abbildung 12.1 dargestellten Modells wie folgt beschrieben werden:

Die Reduktionsfront teilt die Oberfläche in einen oxidierten und einen reduzierten Bereich. Im reduzierten Bereich werden die Kaliumatome auf Grund der niedrigen Aktivierungsenergie  $E_{a\{red.\}}$  bei ausreichender Proben temperatur sehr mobil. Als Folge findet auch eine verstärkte Diffusion von Kalium in den oxidierten Bereich vor der Reduktionsfront statt. In diesem Bereich werden die Kaliumatome auf Grund der höheren Adsorptionsenergie ( $\Delta E_b$ ) energetisch stabilisiert. Da die Kaliumatome im oxidierten Bereich weniger mobil sind (großes  $E_{a\{ox.\}}$ ), kommt es im Frontbereich zu einem regelrechten Stau der Kaliumatome.

## 12.2 Mathematische Simulation des Kaliumtransportes mit einer Reduktionsfront

Die im Folgenden präsentierte mathematische Modellierung und Simulation des Systems wurde von Monika Hinz im Rahmen ihrer Dissertation an der Universität Hannover durchgeführt.

Basierend auf dem oben beschriebenen Modell und den bereits bekannten Gleichungen für das unpromotierte System (vgl. Kap. 4.2.1, Gl. 4.4 und 4.5) wurde folgendes Differentialgleichungssystem aufgestellt:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \theta_H}{\partial t} = & \tilde{k}_1 p_{H_2} (1 - \theta_H - \beta \theta_O)^2 + \gamma \tilde{k}_1 p_{H_2} (1 - \theta_H)^2 \\ & - k_2 \theta_H^2 - 2k_3 \theta_O \theta_H + D_H \frac{\partial^2 \theta_H}{\partial x^2} \end{aligned} \quad (12.1)$$

$$\frac{\partial \theta_O}{\partial t} = k_4 p_{O_2} (1 - \theta_H - \theta_O)^2 - k_5 \theta_O^2 - k_3 \theta_O \theta_H + D_O \frac{\partial^2 \theta_O}{\partial x^2} \quad (12.2)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \theta_K}{\partial t} = & \frac{\partial}{\partial x} \left\{ D_K \cdot \frac{\partial \theta_K}{\partial x} \right\} \\ & - \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \frac{D_K \cdot \tilde{\theta}_K \cdot (1 - \tilde{\theta}_K)}{RT} \cdot \Delta E_b \cdot \frac{\partial \theta_O}{\partial x} \right\} \end{aligned} \quad (12.3)$$

Die experimentell gefundene Inhibierung der Wasserstoffadsorption auf mit Kalium und Sauerstoff hochbedeckten Bereichen (vgl. Kap. 10.4), wird durch den besonderen Ansatz für  $\tilde{k}_1$  in Gleichung 12.4 implementiert.

Die Änderung der Aktivierungsenergie der Oberflächendiffusion wurde in Gleichung 12.6 als direkt proportional zur Sauerstoffbedeckung angesetzt.

Simuliert wurde räumlich eindimensional in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung. Die Werte der Sauerstoff- bzw. Wasserstoffdiffusion auf Rh(110) in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung sowie die Werte für  $k_i$  mit  $i=1,2,3,4,5$  wurden aus [50] entnommen. Da bisher keine Werte für die Kaliumdiffusion auf Rh(110) in der Literatur bekannt sind, wurden die Parameter der Kaliumdiffusion auf Pd(111) aus [81] angesetzt.

Beschreibung	$\nu_i$ bzw. $D_j^0$ j=O, H, K	$E_i, j$ [kJ/mol]
H <sub>2</sub> -Adsorption	$k_1$	$2.186 \times 10^6 \text{MLs}^{-1} \text{mbar}^{-1}$
H <sub>2</sub> -Desorption	$k_2$	$10^{13} \text{s}^{-1}$ 72.
H <sub>2</sub> O -Reaktion	$k_3$	$10^{13} \text{s}^{-1}$ 90.
O <sub>2</sub> -Adsorption	$k_4$	$0.546 \times 10^6 \text{MLs}^{-1} \text{mbar}^{-1}$
O <sub>2</sub> -Desorption	$k_5$	$10^{12} \text{s}^{-1}$ 205.
H -Diffusion	$D_{\text{H}}$	$4 \times 10^{-3} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ 18.
O -Diffusion	$D_{\text{O}}$	$2.5 \times 10^1 \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ 120.
K -Diffusion	$D_{\text{K}}$	$1.3 \times 10^{-4} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ Gleichung 12.6.

$k_1, k_4$  : konst.

$$k_i = \nu_i \cdot \exp(-E_i/RT), \quad i = 2, 3, 5$$

$$\tilde{k}_1 = k_1 \cdot \exp(-\delta \cdot \theta_{\text{K}}) \quad (12.4)$$

$$\tilde{\theta}_{\text{K}} = \frac{\theta_{\text{K}}}{\theta_{\text{K}}^{\text{max}}}, \quad \theta_{\text{K}}^{\text{max}} = 0.22$$

Die Oberflächendiffusion als aktivierter Prozess wird allgemein wie folgt beschrieben (z.B. [80]):

$$D_j = D_j^0 \cdot \exp(-E_j/RT) \quad j = O, H, K \quad (12.5)$$

Die Aktivierungsenergie der Kaliumdiffusion wird wie folgt angesetzt:

$$E_{a-K} = E_{a\{\text{red.}\}} + \theta_O \cdot \Delta E_{a-K} \quad (12.6)$$

$$\text{mit } \Delta E_{a-K} = E_{a\{\text{ox.}\}} - E_{a\{\text{red.}\}} \quad (12.7)$$

Die übrigen Parameter sind:

$$\begin{array}{lll} E_{a\{\text{red.}\}} = 6.3 \text{ kJ/mol} & \beta = 1.1 & T = 550\text{K} \\ \Delta E_{a-K} = 47.0 \text{ kJ/mol} & \gamma = 4 \times 10^{-4} & p_{\text{O}_2} = 1.3 \times 10^{-7} \text{ mbar} \\ \Delta E_b = 15.0 \text{ kJ/mol} & \delta = 30.0 & p_{\text{H}_2} = 1.3 \times 10^{-7} \text{ mbar} \end{array}$$

Die Werte für  $\beta$  und  $\gamma$  wurden aus [50] entnommen,  $\delta$  wurde als einziger Wert in der Simulation angepasst. Die Anpassung erfolgte an die experimentellen Daten aus Kapitel 7.2 (vgl. Abb. ).

$\Delta E_b$  wurde aus experimentellen Werten (TDS) der Aktivierungsenergien der Desorption für Kalium mit und ohne koadsorbierten Sauerstoff aus [41] bestimmt.  $\Delta E_{a-K}$  wurde durch die Anpassung an zu diesem Zweck durchgeführten Experimenten bestimmt. Bei diesen Experimenten wurden nach dem Zusammenschieben von Kalium zwischen zwei Fronten oxidierende Bedingungen eingestellt ( $p_{\text{H}_2} = 0$  mbar). Auf Grund der oxidierenden Bedingungen kann man von einer homogenen Sauerstoffbedeckung ausgehen, damit bleibt in Gleichung 13.3 nur noch der Term übrig, der die Ficksche Diffusion beschreibt.

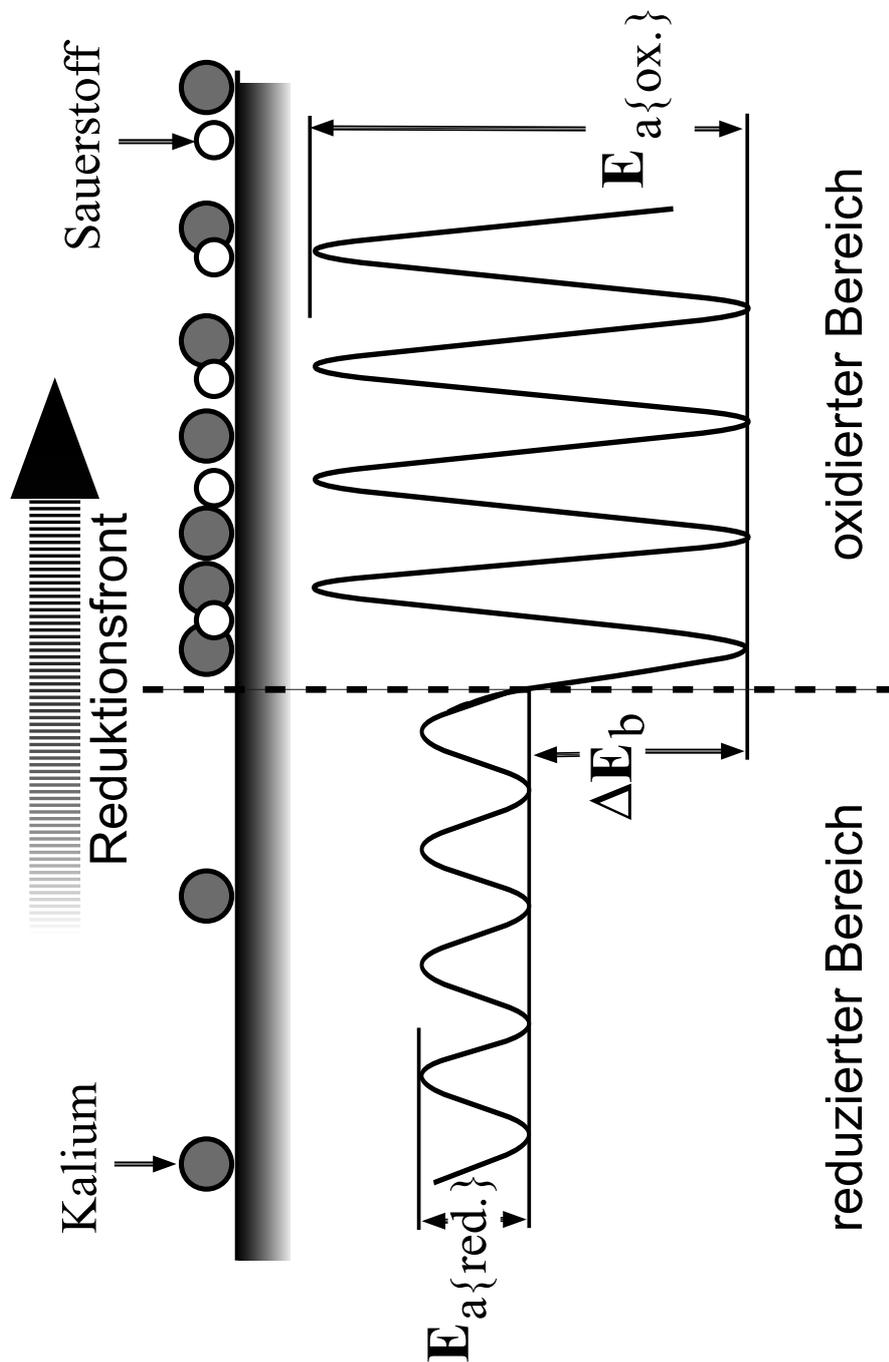


Abbildung 12.2: Skizze der Sauerstoff- und Kaliumatome auf der  $\text{Rh}(110)$ -Oberfläche mit modifiziertem Diagramm der potentiellen Energie eines Kaliumteilchens an einer Reduktionsfront.

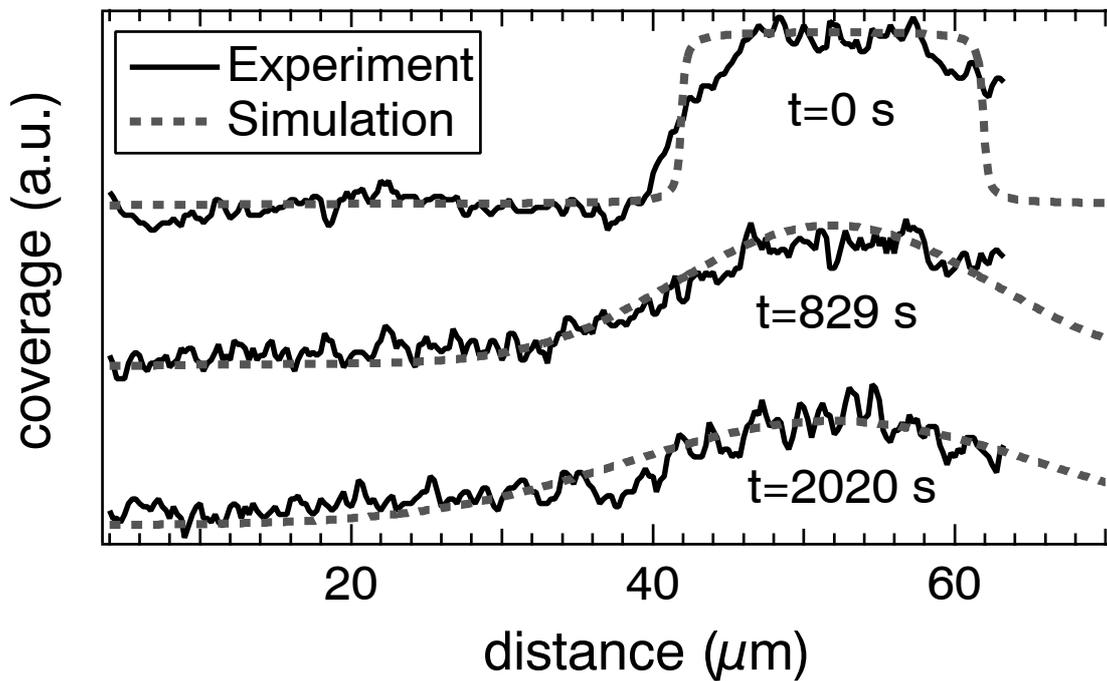


Abbildung 12.3: Experimentelle und angepasste Daten für Diffusionsexperiment bei  $p_{\text{H}_2} = 0$  mbar,  $p_{\text{O}_2} = 1.3 \cdot 10^{-7}$  mbar,  $T = 533$  K.

Durch Variation von  $\Delta E_{a-K}$  kann dann der simulierte Verlauf der Kaliumkonzentration an die experimentellen Werte angepasst werden (siehe Abb. 12.3).

Nach Bestimmung von  $E_{a\{\text{red.}\}}$ ,  $E_{a\{\text{ox.}\}}$  und  $\Delta E_b$  wird das vorgeschlagene Modell aus Abbildung 12.1 entsprechend qualitativ modifiziert. Das modifizierte Modell ist in Abbildung 12.2 dargestellt.

In Abbildung 12.4 a ist das Ergebniss der mit den oben angegebenen Parametern durchgeführten Simulation dargestellt. Als Startbedingung wurde hier ein sauerstoffgesättigter homogen mit Kalium bedeckter Bereich von  $300 \mu\text{m}$  Länge gewählt. Die Übergänge von der Fläche ohne Kalium- und Sauerstoffbedeckung zum beschriebenen Bereich wurden mit einer Kombination trigonometrischer Funktionen, die an der Frontposition einen relativ steilen Gradienten erzeugen, implementiert. Durch diese Übergänge werden in der Simulation zwei aufeinander zulaufende Reduktionsfronten initiiert. Mit dem Start der Simulation beobachtet man entsprechend zwei laufende Fronten mit einer starken Kaliumanreicherung in der Frontregion.

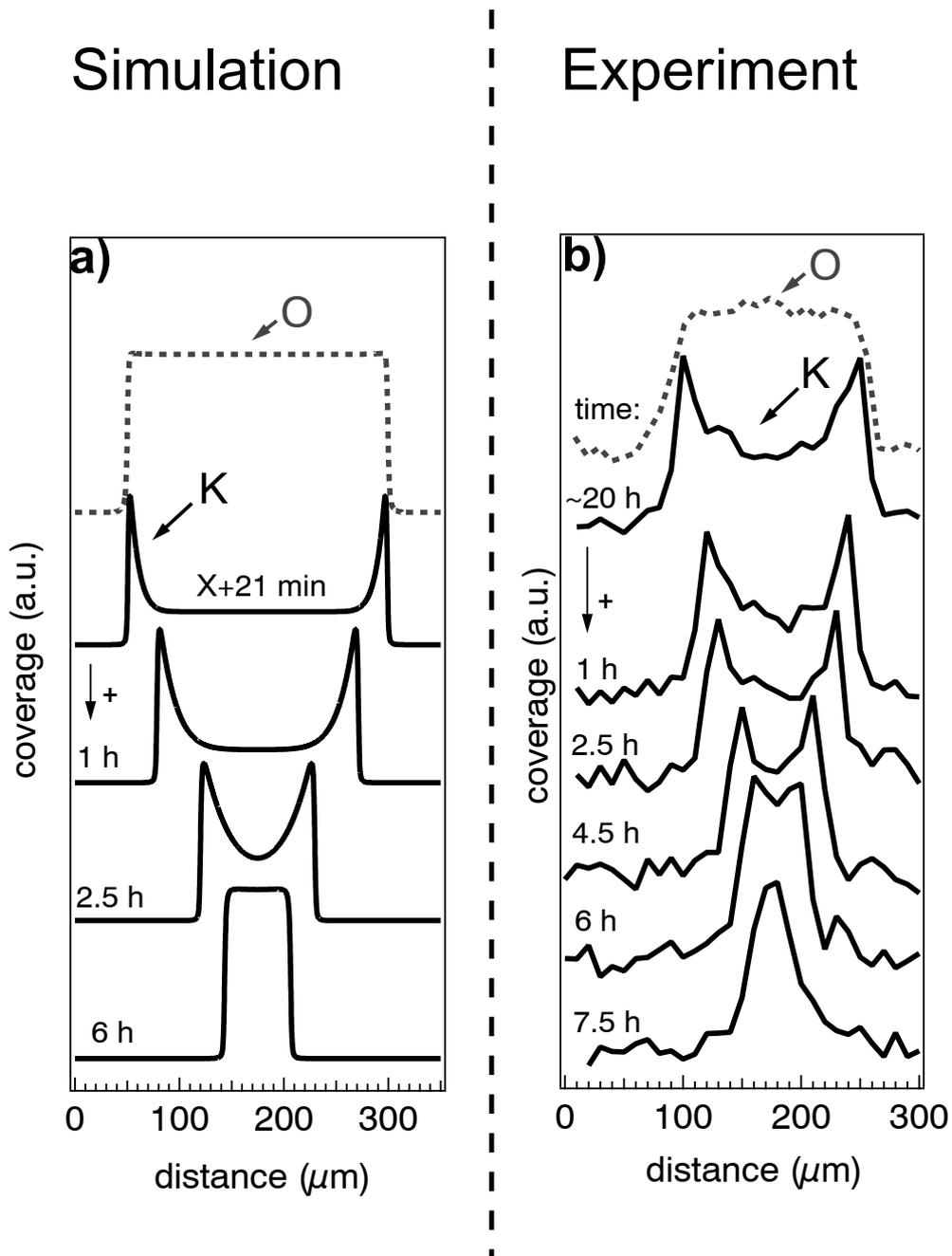


Abbildung 12.4: Vergleich von Simulation und experimentellen Daten (vgl. Abb. 12.2).

Dies wird im Kaliumprofil zum Zeitpunkt  $t=X+21$  min in Abbildung 12.4 a deutlich. Das entsprechende Sauerstoffprofil ist ebenfalls abgebildet. Im weiteren Verlauf der Simulation beobachtet man das aus verschiedenen Experimenten bekannte qualitative Verhalten. Es kommt zur massiven Umverteilung von Kalium mit der Reduktionsfront. Nach Zusammenschieben des Kaliums bis zur maximalen Kaliumbedeckung  $\theta_K^{max}$  kommt es zum Stillstand der Fronten.

In Abbildung 12.4 b sind die entsprechenden experimentellen Daten dargestellt. Allgemein wird festgestellt, dass es mit der beschriebenen mathematischen Modellierung möglich ist, die experimentellen Ergebnisse qualitativ sehr gut zu simulieren.

Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment wurde in folgenden Punkten beobachtet:

- Transport von Kalium mit der Reduktionsfront mit starker Kaliumanreicherung im Frontbereich.
- Homogene Sauerstoffbedeckung im mit Kalium bedeckten Bereich der Oberfläche.
- Verlangsamung der Fronten mit zunehmender Kaliumbedeckung im oxidierten Bereich bis zum Stillstand.
- Ausbildung einer stationären Kalium-Sauerstoff-Insel.

Die gute Übereinstimmung wird als Bestätigung des angenommenen Modells gewertet.

## 13 Turingartige Muster im System Rh(110)/K/O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>

Die dynamische Ausbildung von stationären Kalium-Sauerstoffmustern im System Rh(110)/K/O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> wurde ausführlich studiert (vgl. z.B. Kap. 7.1, 12). Bisher wurde keine Klassifizierung der zu Grunde liegenden Selbstorganisationsphänomene vorgenommen. Allgemein liefert ein Turing-Mechanismus, wie in Abschnitt 4.1.2 beschrieben, eine theoretische Grundlage zur Ausbildung von stationären Strukturen aus einem anfänglich räumlich homogenen Zustand. Es soll diskutiert werden, ob die beobachteten Selbstorganisationsprozesse im System Rh(110)/K/O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> prinzipiell mit einem Turing-Mechanismus in Verbindung gebracht werden können.

Der Schlüssel hierzu liegt in der Identifizierung der beteiligten funktionalen Elemente, wie Aktivator, Inhibitor und des autokatalytischen Schrittes (vgl. Abb. 4.3).

Bei den bisher vorgestellten Experimenten existiert der räumlich homogene Anfangszustand in der sauerstoffgesättigten, homogen mit Kalium bedeckten Rh(110)-Fläche. Eine Störung initiiert die Ausbildung einer Reaktionsfront verbunden mit einer verstärkten Diffusion des Alkalimetalls in die sauerstoffbedeckten Bereiche. Mit zunehmender Kaliumbedeckung werden die oxidierten Bereiche der Probe zunehmend katalytisch inaktiver (Inhibierung der dissoziativen Wasserstoffadsorption). Das resultierende Muster besteht am Ende dieser Entwicklung aus zwei räumlich getrennten Zuständen. Der weitgehend sauerstofffreie und kaliumverarmte Zustand kann mit der katalytisch aktiven Fläche, der mit Sauerstoff und Kalium hochbedeckte Zustand mit der katalytisch inaktiven Fläche assoziiert werden. Auf dieser Grundlage wird das in Abbildung 13.1 gezeigte Schema vorgeschlagen.

In diesem Schema bedeutet:

- **Aktivator:** freie Adsorptionsplätze auf der Rhodiumoberfläche
- **Inhibitor:** Koadsorbatphase von Kalium und Sauerstoff

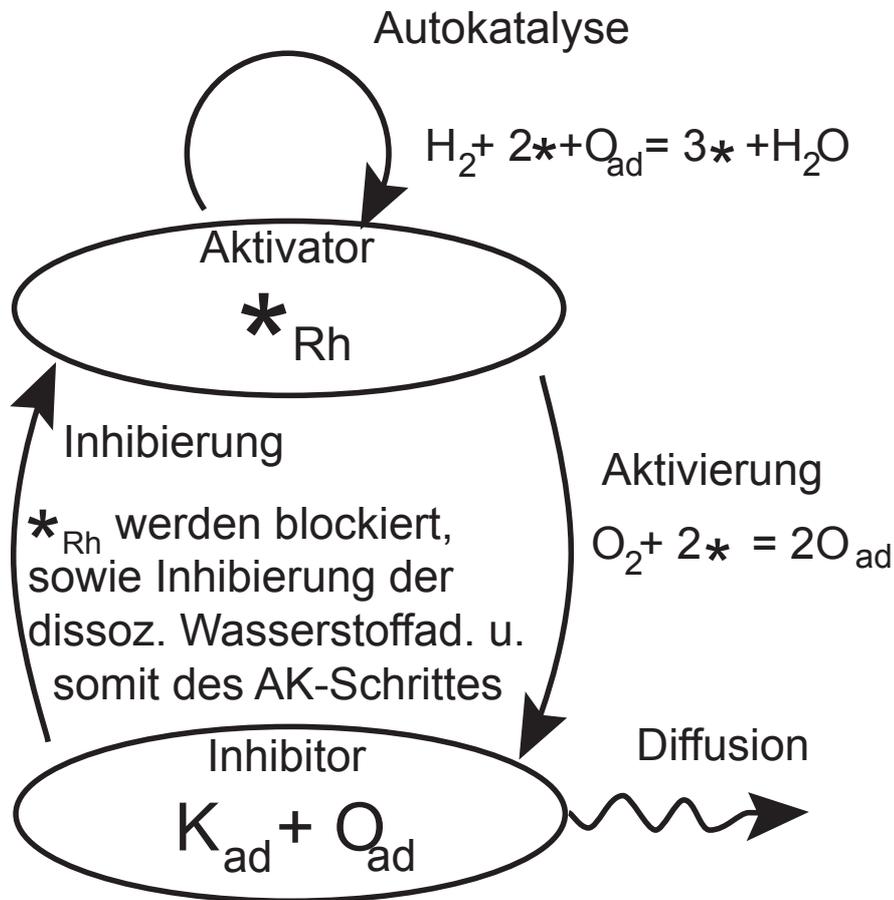


Abbildung 13.1: Vorschlag eines Aktivator-Inhibitor-Schemas für das System Rh(110)/K/ O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>.

- **der autokatalytische Schritt** besteht in der Bildung von Wasser über die dissoziative Wasserstoffadsorption. Der Aktivator, d.h. freie Adsorptionsplätze werden autokatalytisch produziert
- Die **Aktivierung der Inhibitorproduktion** erfolgt in der dissoziativen Adsorption von Sauerstoff, die zur Ausbildung der Kalium-Sauerstoff-Koadsorbatphase führt .
- Die **Inhibierung der Aktivatorproduktion** findet durch die Blockierung der Rhodium-Adsorptionsplätze und die Inhibierung der dissoziativen Wasserstoffadsorption durch die mit Kalium und Sauerstoff hochbedeckte Fläche statt.

Bemerkenswert ist bei diesem Schema, dass dem Inhibitor zwei Spezies (K, O) zugeordnet werden, da grössere Mengen Kalium unter Reaktionsbedingungen immer mit einer Sauerstoffbedeckung einhergehen. Im Turing-Mechanismus ist eine schnell diffundierende Inhibitor-Spezies notwendig, was zunächst dem bei ca. 500 K nahezu immobilen Sauerstoff zu widersprechen scheint. Jedoch adsorbiert Sauerstoff unter Reaktionsbedingungen permanent aus der Gasphase auf der (nicht inhibierten) Rh(110)-Fläche und ist somit prinzipiell auf der ganzen Probe zur Bildung des Inhibitors (K+O) verfügbar. Damit sollten bei der Musterbildung die diffusiven Eigenschaften von Kalium zum Tragen kommen. Die Diffusivität von Kalium ist sehr hoch, hängt jedoch sehr stark von der chemischen Umgebung ab. Mit den in Kapitel 12 angegebenen Werten ergibt sich bei einer Temperatur von 620 K eine um den Faktor 4200 größere Diffusivität  $D_K$  für eine sauerstofffreie Probe, als für die homogen mit  $\Theta_O = 1\text{ML}$  bedeckte Fläche.

Bei den bisherigen Experimenten wurde von einer homogen oxidierten Fläche, mit entsprechend niedriger Mobilität des Kaliums, ausgegangen. Die resultierenden Muster zeigten dabei im Wesentlichen Streifen in [001]-Richtung mit einem Abstand von einigen hundert Mikrometern in  $[\bar{1}0]$ -Richtung. Würde man ein solches Experiment ausgehend von einer reaktiven also reduzierten Oberfläche durchführen, wäre das Kalium um Größenordnungen mobiler, als bei oxidierten Proben. Da angenommen wird, dass die Mobilität des Kaliums die Diffusivität des Inhibitors bestimmt, muss dies Einfluss auf die Musterbildungsphänomene haben wenn ein Turing-Mechanismus zu Grunde liegt. Im Experiment kann eine hohe K-Mobilität wie folgt realisiert werden:

- **i)** Voroxidieren der Probe.
- **ii)** Einstellen von Reaktionsbedingungen, so dass es zur Ausbildung von Reduktionsfronten kommt.
- **iii)** Nach Reduktion eines Teils oder der gesamten Probe: sukzessives Einstellen mehr oxidierender Reaktionsbedingungen, durch Erhöhung des Sauerstoffpartialdruckes bzw. Reduzierung der Wasserstoffpartialdruckes.

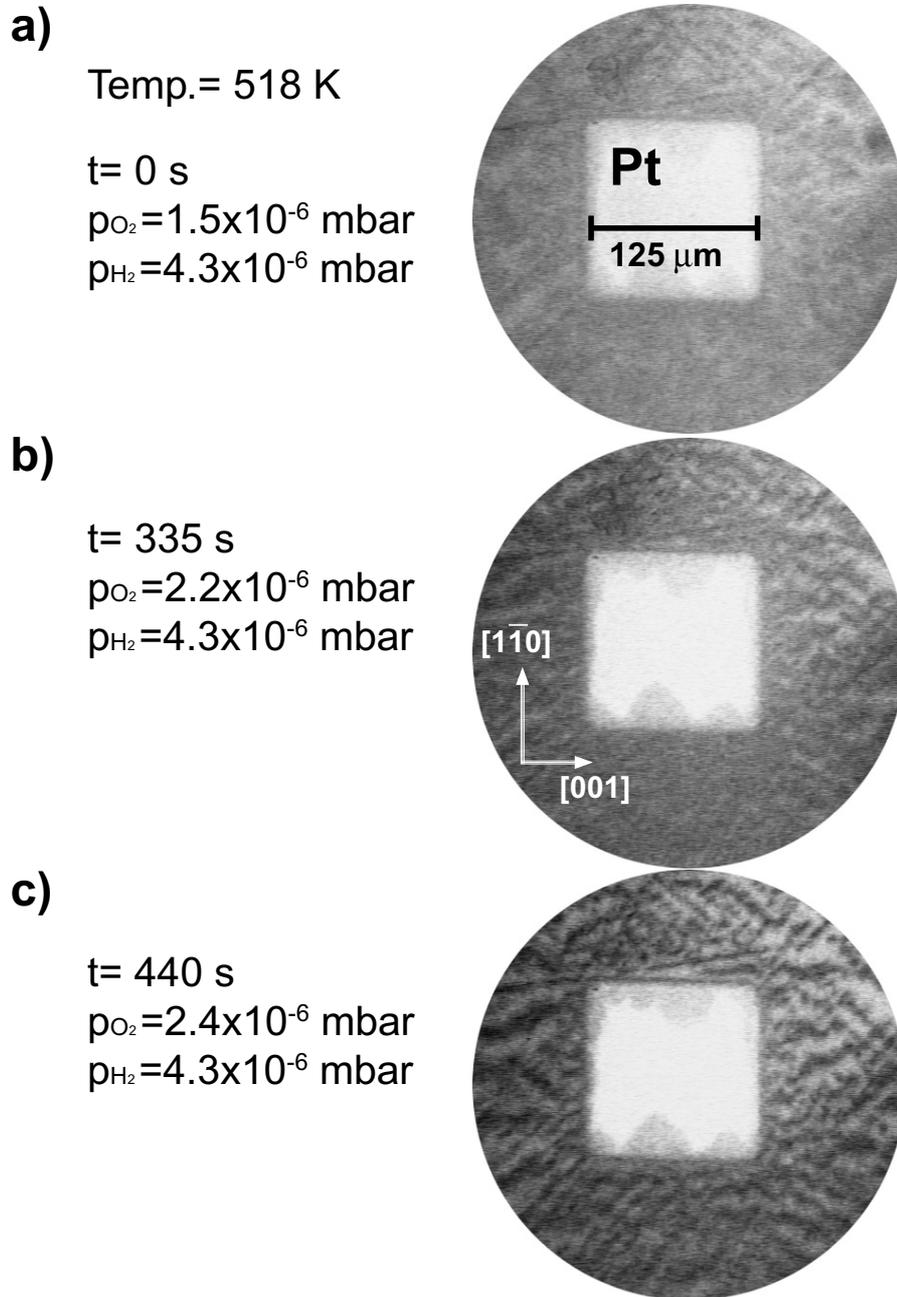
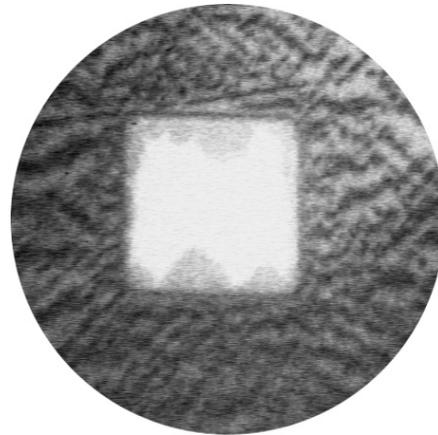


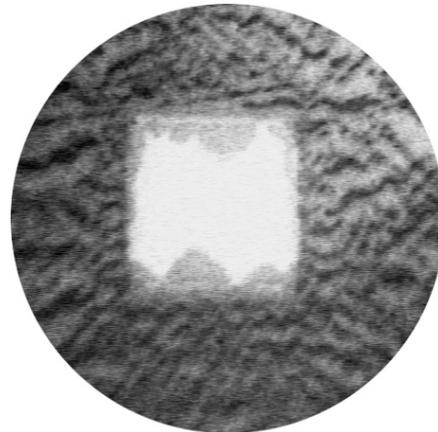
Abbildung 13.2: Teil 1: Musterbildung im System Rh(110)/K/O<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> beim Übergang von reduzierenden in oxidierende Bedingungen.

**d)**

$t = 640 \text{ s}$   
 $p_{\text{O}_2} = 2.4 \times 10^{-6} \text{ mbar}$   
 $p_{\text{H}_2} = 3.4 \times 10^{-6} \text{ mbar}$

**e)**

$t = 745 \text{ s}$   
 $p_{\text{O}_2} = 2.4 \times 10^{-6} \text{ mbar}$   
 $p_{\text{H}_2} = 3.0 \times 10^{-6} \text{ mbar}$

**f)**

$t = 1040 \text{ s}$   
 $p_{\text{O}_2} = 2.0 \times 10^{-6} \text{ mbar}$   
 $p_{\text{H}_2} = 2.2 \times 10^{-6} \text{ mbar}$

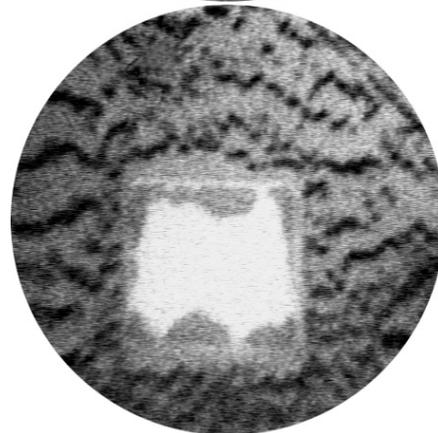


Abbildung 13.3: Teil 2: Musterbildung im System Rh(110)/K/O<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> beim Übergang von reduzierenden in oxidierende Bedingungen.

In den Abbildungen 13.2, 13.3 und 13.4 sind PEEM-Bilder der entsprechenden Experimente gezeigt, die eine Ausbildung von regelmäßigen Mustern zeigen. In den Abbildungen 13.2 a bis 13.3 f ist die Ausbildung eines Streifenmusters in [001]-Richtung zu beobachten. Zum Zeitpunkt  $t = 1040$  s (Abb. 13.3 f) ist der Abstand dieser Streifen in der Größenordnung von ca.  $25 \mu\text{m}$ . Vergleicht man dies mit den Musterbildungsprozessen in den Kapiteln 7.2, 15 und 16 (vgl. Abb. 16.1) so ist die Längenskala der dort beobachteten Muster um ca. zwei Größenordnungen größer. Die veränderten Startbedingungen führen also zu einer stark veränderten Längenskala der Muster. In Abbildung 13.4 sind weitere Muster gezeigt, die jeweils aus reduzierenden Startbedingungen entstanden sind.

Die Beobachtung periodischer Strukturen unterstützt die Interpretation der beobachteten Muster als Turingstrukturen. Kritisch angemerkt werden muss die Rolle der Platindomänen, da nicht klar ist, ob sich die entstandenen Muster im Millimeter-Bereich auch ohne diese definierten Nukleationspunkte gebildet hätten. Bei den in den Abbildungen 13.2 bis 13.4 gezeigten Mustern kann man einen wesentlichen Einfluss der Pt-Mikrostrukturen ausschließen, da diese sich auch weit entfernt von den Pt-Domänen spontan ausbilden. Abschließend lässt sich feststellen, dass es starke Indizien, wie die periodischen Strukturen und auch das plausible Schema in Abbildung 13.1, für einen zu Grunde liegenden Turing-Mechanismus gibt. Eine endgültige Zuordnung ist mit den verfügbaren Ergebnissen jedoch noch nicht möglich.

**a)**

Temp.= 565 K

t= 0 s

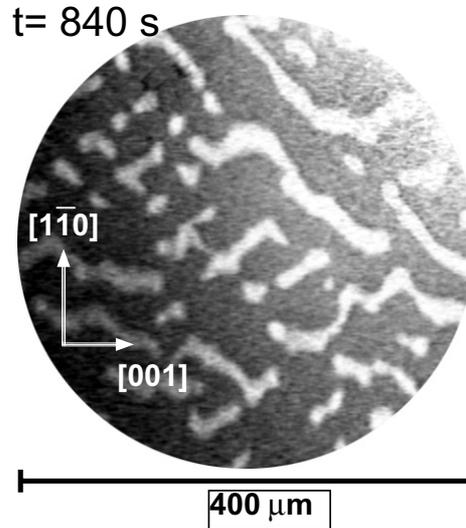
p<sub>O<sub>2</sub></sub>=0 mbar

p<sub>H<sub>2</sub></sub>=13x10<sup>-7</sup> mbar

t= 840 s

p<sub>O<sub>2</sub></sub>=2x10<sup>-7</sup> mbar

p<sub>H<sub>2</sub></sub>=1.8x10<sup>-7</sup> mbar



**b)**

Temp.= 518 K

p<sub>H<sub>2</sub></sub>=2.2x10<sup>-6</sup> mbar

t= 0 s

p<sub>O<sub>2</sub></sub>=1x10<sup>-6</sup> mbar

t= 175 s

p<sub>O<sub>2</sub></sub>=1.5x10<sup>-6</sup> mbar

t= 285 s

p<sub>O<sub>2</sub></sub>=2x10<sup>-6</sup> mbar

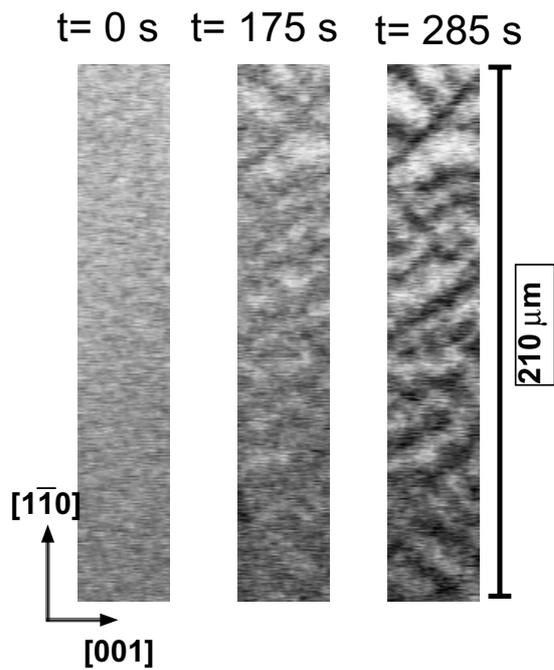


Abbildung 13.4: Teil 3: Musterbildung im System Rh(110)/K/O<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> beim Übergang von reduzierenden in oxidierende Bedingungen.

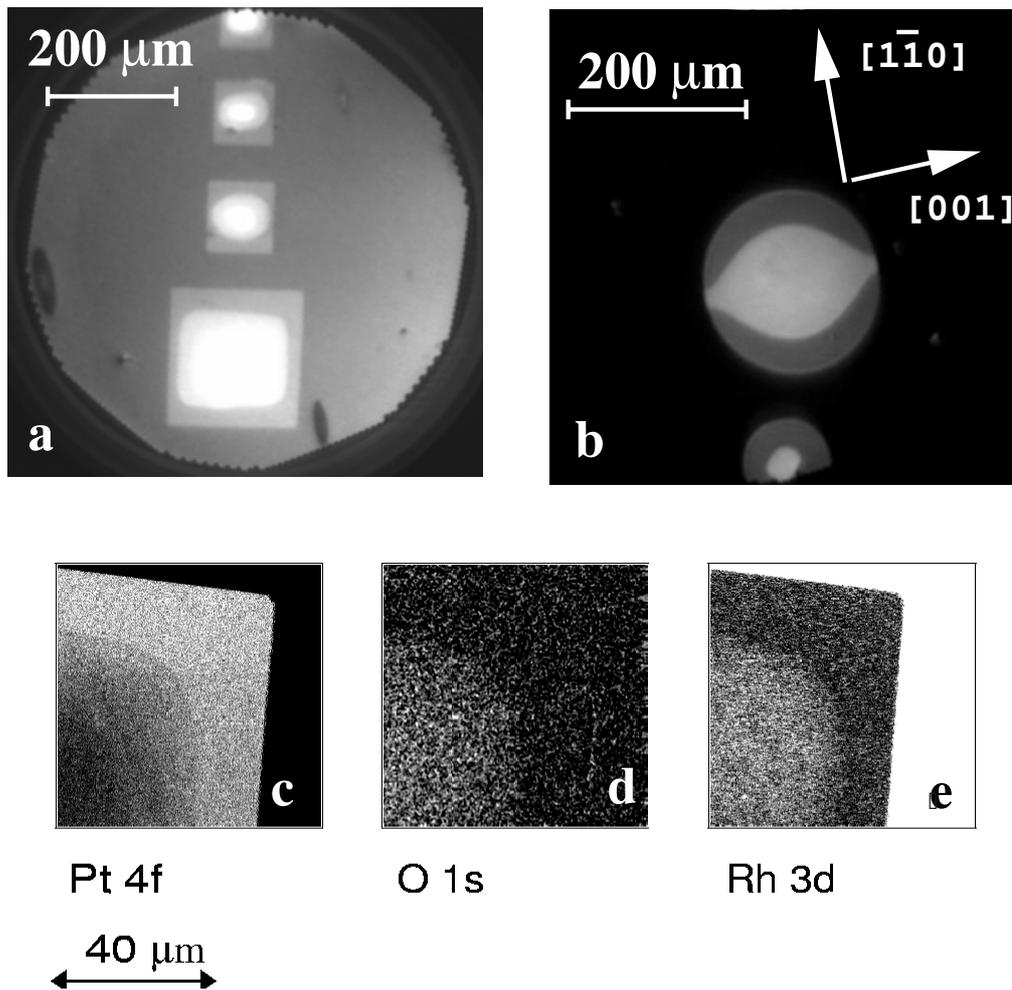


Abbildung 13.5: PEEM-Bilder von stationären Konzentrationsmustern während der O<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>-Reaktion an einer mikrostrukturierten Rh(110)/Pt-Oberfläche. Die Quadrate und Kreise repräsentieren von einer Rh(110)-Oberfläche umgebene Pt-Domänen.

**a:** stationäre Muster innerhalb von Pt-Quadraten. Experimentelle Bedingungen:

$$p_{O_2} = 2 * 10^{-6} \text{ mbar}, p_{H_2} = 1.7 * 10^{-6} \text{ mbar}, T = 551 \text{ K.}$$

**b:** Zielscheibenartige Muster innerhalb eines Pt-Quadrates. Experimentelle Bedingungen:

$$p_{O_2} = 2 * 10^{-6} \text{ mbar}, p_{H_2} = 1.2 * 10^{-6} \text{ mbar}, T = 526 \text{ K.}$$

**c-d:** SPEM-2D-Abbildungen der Verteilung der Elemente Pt, Rh und O in einem stationären Muster wie es in Abbildung a gezeigt ist. Experimentelle Bedingungen:

$$p_{O_2} = 2 * 10^{-7} \text{ mbar}, p_{H_2} = 1.7 * 10^{-7} \text{ mbar}, T = 600 \text{ K.}$$

Die Abbildungen wurden aus [42] entnommen.

## 14 Musterbildung auf Platin-Mikrostrukturen im System Rh(110)/K/O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>

An dieser Stelle wird in einer knappen Form die Musterbildung auf Platin-Mikrostrukturen im System Rh(110)/K/O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> dargestellt. Eine besondere Stellung nimmt dieses Phänomen innerhalb der vorliegenden Arbeit deshalb ein, weil hier die ursprüngliche Motivation zur Untersuchung von Kalium auf der katalytisch aktiven Rhodiumfläche lag.

Ein Ziel dieser Arbeit war, die Reproduktion von Musterbildungsphänomenen auf Platin-Mikrostrukturen im System Rh(110)/O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>, wie sie von Eckart Schütz [42] dokumentiert wurden. Die in dieser Arbeit untersuchten Pt-Domänen wurden mittels eines lithographischen Verfahrens präpariert. E. Schütz [42] stellte im Rahmen von SPEM-Untersuchungen Kalium-Verunreinigungen fest, die vermutlich aus Rückständen des lithographischen Verfahrens herrührten.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde daher eine *in situ* Präparation (vgl. Kap. 6.1.3) von Platinstrukturen auf Rh(110) unter UHV-Bedingungen durchgeführt, mit dem Ziel der Reproduktion der Ergebnisse aus [42] an der sauberen Probe.

In Abbildung 13.5 sind PEEM- und SPEM-Aufnahmen von stationären Mustern aus [42] dargestellt. Im PEEM-Bild der Abbildung 13.5 a ist nach Schütz die Rhodiumfläche ebenso reduziert, wie die dunklen Randbereiche der Platindomänen. Die entsprechend reduzierten Platinbereiche erscheinen dabei heller, als die reduzierte Rhodiumfläche. In der Literatur wird aber die Austrittsarbeit von Rh(110) mit 4.85 eV [24] und die von amorphen Platin mit 5.3 eV [82] angegeben. Demnach sollte eine reduzierte Pt-Fläche im PEEM-Bild dunkler als eine ebenfalls reduzierte Rh-Oberfläche erscheinen. Dies steht im Widerspruch zur Darstellung in Abbildung 13.5 a.

Tatsächlich zeigen Platin-Mikrostrukturen, die *in situ* unter UHV Bedingungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit präpariert wurden, das den Literaturwerten entsprechende Verhalten im PEEM. Auf den derart präparierten Proben gelang es nicht, die in [42] beschriebenen Musterbildungsphänomene im System Rh(110)/O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> zu beobachten.

Um den Einfluss der dokumentierten Kaliumverunreinigungen zu überprüfen,

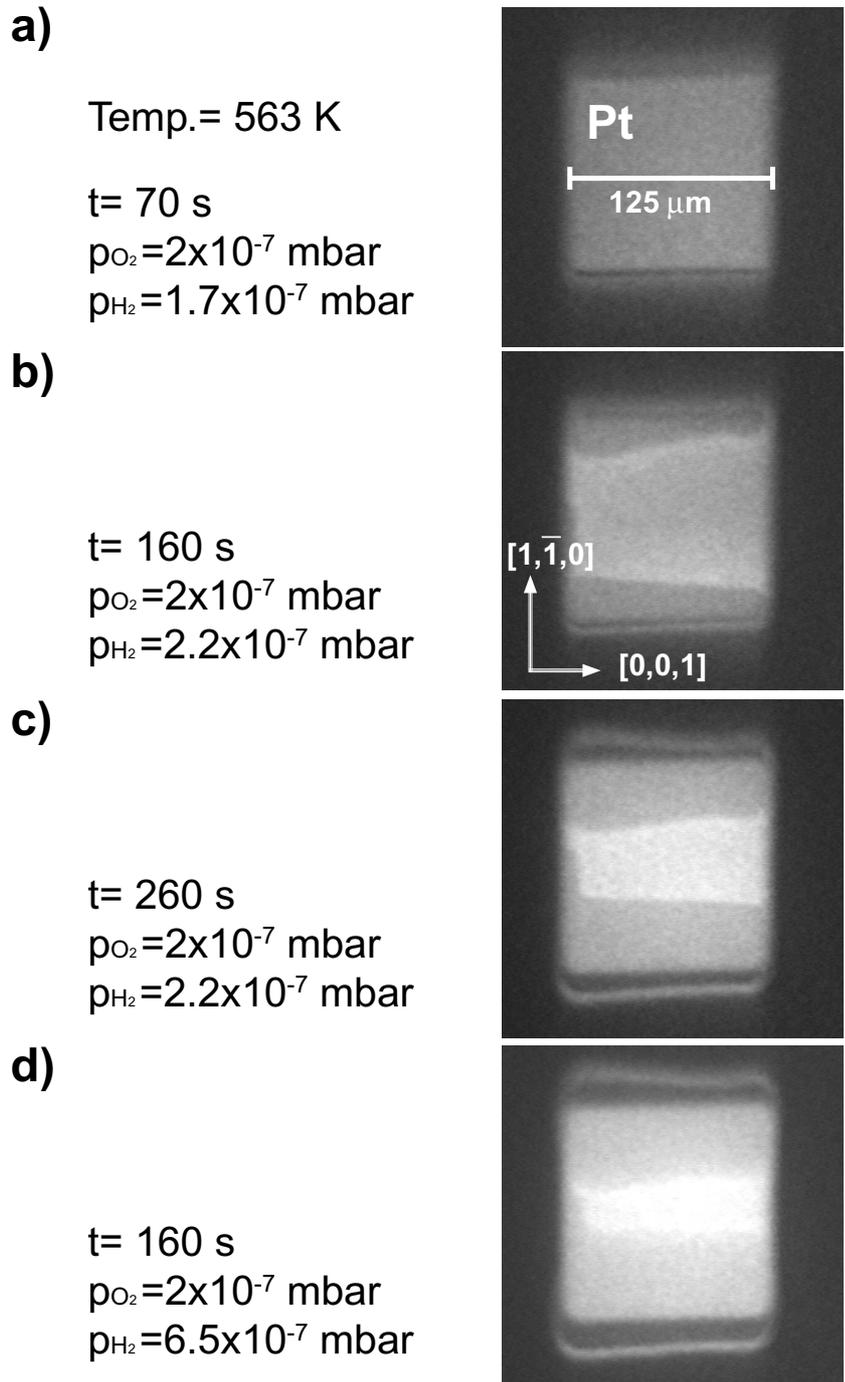


Abbildung 14.1: Mit PEEM abgebildete Frontausbreitung auf Pt-Mikrostruktur.

wurde Kalium auf die Fläche dosiert. Nach dem Aufdampfen von Kalium (vgl. Kap. 6.1.2) erschienen die Platinstrukturen analog zu den Darstellungen in [42] heller als die Rh(110)-Fläche. Unter Reaktionsbedingungen wurden in dem System Rh(110)/O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> mit Kalium Musterbildungsphänomene auf den Platinstrukturen beobachtet. Damit ist dem koadsorbierten Kalium ein ursächlicher Einfluss auf die Musterbildung auf den Pt-Domänen zuzuschreiben.

Die Entstehung eines Musters, ähnlich dem in Abbildung 13.5 a ist in Abbildung 14.1 a bis d dargestellt. Die Musterbildung erfolgt wie auch von E. Schütz berichtet über Fronten. Die Fronten auf den Pt-Mikrostrukturen in dem System mit koadsorbierten Kalium wurden auch im SPEM untersucht. Die Beobachtungen waren hierbei prinzipiell die Gleichen wie auch für die Rhodiumfläche. Es wurde ein Transport von Kalium mit der Reduktionsfront beobachtet, der zur Ausbildung von Kalium-Sauerstoff-Strukturen führte (siehe Abb. 14.2). Eine ausführliche Schilderung der Ergebnisse findet man in [83].

Die entstandenen Muster auf den Pt-Domänen wurden sowohl von E. Schütz (vgl. Abb. 13.5 c-e) als auch im Rahmen der vorliegenden Arbeit (siehe Abb. 14.2 und [83]) mit SPEM charakterisiert. Dabei liefern beide Messungen im Wesentlichen die gleichen Ergebnisse, nämlich eine stark erhöhte Sauerstoffbedeckung in dem Bereich der Pt-Domäne, die im PEEM-Bild hell erscheint (Abb. 13.5 d bzw. 14.2 b, d). E. Schütz berichtet von einer starken Anreicherung von Rhodium in den beobachteten Strukturen (Abb. 13.5 e). Diese Anreicherung ist auf Segregation von Rhodium an die Oberfläche zurückzuführen [42]. Der Mechanismus, den E. Schütz zur Erklärung der beobachteten Muster vorschlägt, basiert auf diesem Effekt. Die reversible Segregation von Rhodium in den Pt-Domänen wurde, wenn auch nicht so stark ausgeprägt, ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Arbeit gefunden (siehe auch [83]). Es wurden auch Experimente durchgeführt, in denen keine Segregation von Rhodium in den Pt-Domänen zeigten. Die Muster bildeten sich bei diesen Experimenten ohne erkennbaren Unterschied zu denen mit Segregation aus. Damit muss davon ausgegangen werden, dass die Segregation von Rhodium hier keinen ursächlichen Einfluss auf die beobachteten Musterbildungsphänomene hat, sondern vielmehr die Rolle eines sekundären Effektes spielt.

## Chemische Zusammensetzung der Muster auf den Platin Domänen

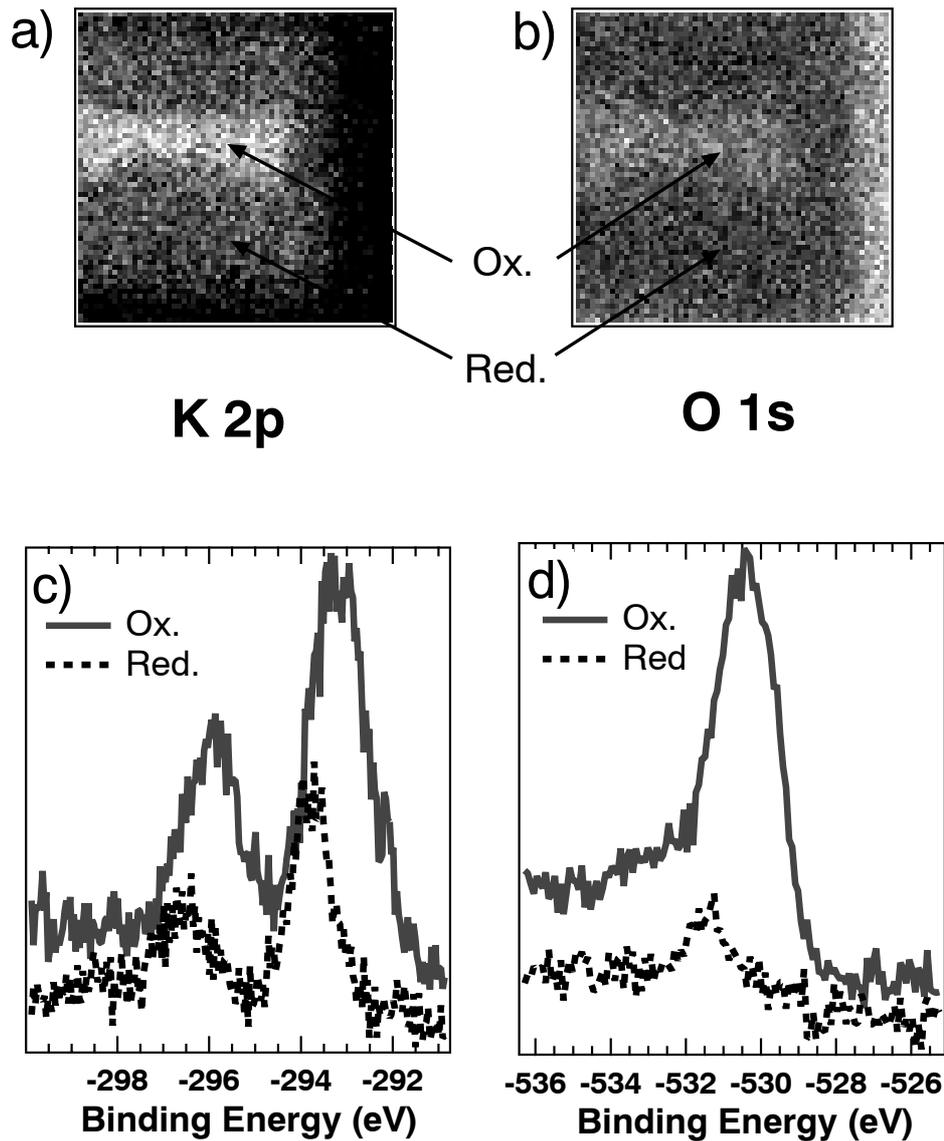


Abbildung 14.2: SPEM-Bilder und lokale XPS-Spektren eines stationären Musters auf einer Pt-Mikrostruktur .

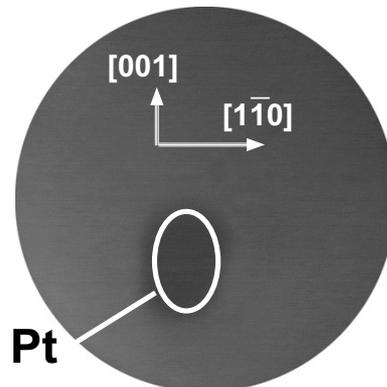
Die Prozesse auf den Platindomänen gleichen vielmehr den bereits ausführlich untersuchten Phänomenen auf der Rhodiumfläche. Eine ausführliche Schilderung der Prozesse findet man in [83]. Im Wesentlichen kommt es zu einer Reduktionsfrontausbreitung auf den Platindomänen analog zu den Beobachtungen auf der Rhodiumoberfläche. Die resultierenden stationären Strukturen können als mit Kalium und Sauerstoff hochbedeckte Phase charakterisiert werden. Die entsprechenden SPEM-Bilder und lokalen XPS-Spektren sind in Abbildung 14.2 dargestellt.

Diese Ergebnisse zeigen auch, dass der Transport und die damit verbundene Musterbildung von Alkalimetallen unter Reaktionsbedingungen nicht auf die Rh(110)-Fläche beschränkt ist.

## PEEM-Aufnahmen des Systems $\text{Rh}(110)/\text{Cs}/\text{O}_2 + \text{H}_2$

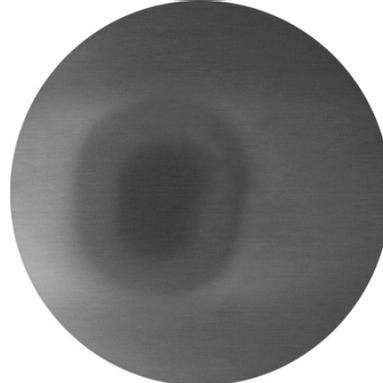
a)

Temp.= 643 K  
 $p_{\text{O}_2} = 1.3 \times 10^{-7}$  mbar  
 $p_{\text{H}_2} = 0$  mbar  
 $t = 0$  s



b)

Temp.= 643 K  
 $p_{\text{O}_2} = 1.3 \times 10^{-7}$  mbar  
 $p_{\text{H}_2} = 1.51 \times 10^{-7}$  mbar  
 $t = 266$  s



c)

Temp.= 643 K  
 $p_{\text{O}_2} = 1.3 \times 10^{-7}$  mbar  
 $p_{\text{H}_2} = 1.51 \times 10^{-7}$  mbar  
 $t = 475$  s

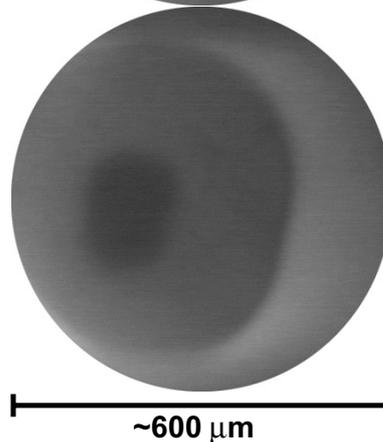


Abbildung 14.3: Mit PEEM abgebildete Frontausbreitung im System  $\text{Rh}(110)/\text{Cs}/\text{O}_2 + \text{H}_2$ .

## 15 In situ Charakterisierung des Reaktionssystems Rh(110)/Cs/O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>

Der Mechanismus des Kaliumtransportes mit einer chemischen Welle im Reaktionssystem Rh(110)/K/O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> basiert auf den allgemeinen Eigenschaften eines Alkalimetalls. Dem zu Folge sollten die beschriebenen Phänomene nicht auf Kalium beschränkt sein, sondern auch für andere Alkalimetalle beobachtbar sein. Um diese Annahme zu überprüfen, wurden PEEM und SPEM Messungen im System Rh(110)/O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> mit koadsorbierten Cäsium durchgeführt.

Die Dosierung des Cäsiums erfolgte analog zu der des Kaliums mit handelsüblichen Gettermaterialien im UHV. Die adsorbierte Cäsiummenge kann auf Grund bisher fehlender Kalibrierungen des Adsorbatsystems Rh(110)/Cs nur geschätzt werden. Die Aufdampfparameter (Abstand Getter-Probe, angelegter Heizstrom, Aufdampfzeit) wurden so gewählt, dass nach den Herstellerangaben von SAES-Getters eine Cäsiumdosis aufgedampft wurde, deren Kaliumäquivalent einer Bedeckung von ca. 0.1 ML entsprechen hätte. Im LEED wurde für diese Cs-Bedeckung eine (1x2)-Rekonstruktion beobachtet.

### 15.1 PEEM

In Abbildung 14.3 sind PEEM-Bilder (EM) des Systems Rh(110)/Cs/O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> dargestellt. Für die sauerstoffgesättigte Rhodiumfläche mit koadsorbierten Cäsium in Abbildung 14.3 a wird erwartungsgemäss eine starke Aufhellung des PEEM-Bildes gegenüber der sauberen sauerstoffgesättigten Probe festgestellt. Nach Einstellen der Reaktionsbedingungen wird die Nukleation und Ausbreitung einer Reduktionsfront in Abbildung 14.3 b und c beobachtet. Es kommt zur Ausbildung der bereits in Kapitel 10.7 (z.B. Abb. 7.2) für das System mit Kalium beschriebenen hellen Fahnen in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung. Im Wesentlichen sind die Beobachtungen im System Rh(110)/O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> mit koadsorbierten Cäsium identisch mit denen im gleichen System mit Kalium. Es kann somit auch von einem Cäsiumtransport mit der Reduktionsfront ausgegangen werden.

## 15.2 SPEM

Zur weiteren Charakterisierung des Systems Rh(110)/Cs/O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> wurden SPEM Messungen analog zu dem in Kapitel 10 beschriebenen Verfahren durchgeführt. Eine Kalibrierung der Cäsiumbedeckung war dabei auf Grund der fehlenden Eichung nicht möglich.

Nach dem Voroxidieren der Probe für ca. 1000s mit  $T = 583$  K und  $p_{O_2} = 1.3 \cdot 10^{-7}$  mbar wurde zusätzlich Wasserstoff mit  $p_{H_2} = 0.85 \cdot 10^{-7}$  mbar dosiert. Im Folgenden wird die Nukleation einer Reduktionsfront an der Pt-Rh-Domänengrenze beobachtet. In Abbildung 15.1 sind resultierende Cäsiumprofile dargestellt.

Nach Reduzierung des Wasserstoffpartialdruckes zum Zeitpunkt  $t = 11320$  s auf  $p_{H_2} = 0.54 \cdot 10^{-7}$  mbar wird die Umkehrung der Ausbreitungsrichtung der Front, also eine Oxidationsfront (vgl. Kap. 10.2 Experiment C) beobachtet (nicht dargestellt). Bei den angegebenen Bedingungen hatte die Oxidationsfront eine Geschwindigkeit von  $0.05 \mu\text{m/s}$ . Nach direkt anschließender Erhöhung des Wasserstoffpartialdruckes auf  $p_{H_2} = 0.66 \cdot 10^{-7}$  mbar wird die Frontausbreitung wieder umgekehrt bis die Front zum Zeitpunkt  $t = 13380$  s um Stillstand kommt. Das entsprechende Cäsiumprofil in Abbildung 15.1 zeigt eine homogene Cäsiumbedeckung zwischen zwei Reduktionsfronten. Nach erneuter Erhöhung des Wasserstoffpartialdruckes auf  $p_{H_2} = 0.75 \cdot 10^{-7}$  mbar laufen die beiden Reduktionsfronten wieder aufeinander zu, um zum Zeitpunkt  $t = 18000$  s erneut zum Stillstand zu kommen. Zwischen den Fronten ist die Cäsiumbedeckung stark angestiegen. Bei vergleichbaren Situationen im System Rh(110)/O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> mit koadsorbierten Kalium wurde in dem mit Alkalimetall hochbedeckten Bereich mittels lokaler XPS-Spektroskopie die HC-Phase identifiziert (vgl. Kap. 10.2 Experiment B).

In Abbildung 15.2 sind lokale Cs 4d, O 1s und Rh 3d Spektren dargestellt. Diese Spektren wurden an den in Abbildung 15.1 mit Pos. Red. und Pos. HC bezeichneten Positionen sowie auf der sauerstoffgesättigten, homogen mit Cäsium bedeckten Rh(110)-Fläche (in Abb. 16.3 mit Start bezeichnet) aufgenommen.

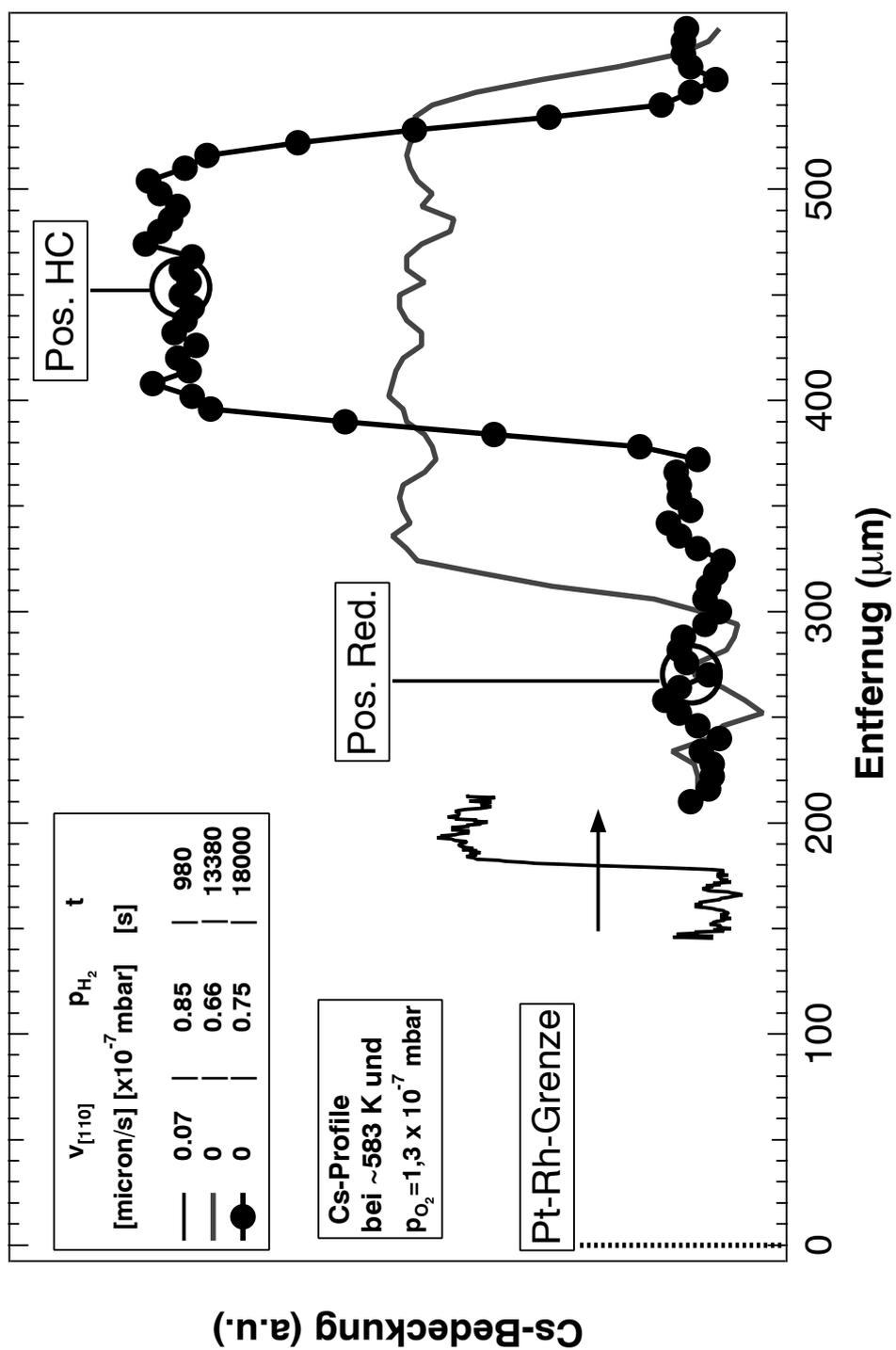


Abbildung 15.1: Mit SPEM aufgenommene Cäsiumprofile im System Rh(110)/Cs/O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>.

Die Cs 4d Spektren in Abbildung 15.2 a zeigen eine verschwindend geringe Cäsiumbedeckung im reduzierten Bereich der Probe. Damit ist die Höhendifferenz der Cäsiumprofile zum Niveau des reduzierten Bereichs der Probe direkt proportional zur Cäsiumbedeckung. Das Cäsiumspektrum an der Position Pos. HC weist eine um den Faktor 4.5 höhere Intensität auf als das Spektrum der Startbedeckung. Dies bestätigt die mittels SPEM-Profilen beobachtete massive Umverteilung von Cäsium.

Die Sauerstoffspektren in Abbildung 15.2 b zeigen praktisch keine Sauerstoffbedeckung hinter der Front im reduzierten Bereich der Probe. Das O 1s Spektrum des mit Cäsium hochbedeckten Bereichs (Pos. HC) hat eine um den Faktor 1.4 größere Intensität als das Start-Spektrum der oxidierten Probe. Geht man von einer Sauerstoffstartbedeckung von  $\Theta_{OStart} \approx 1$  ML aus, wäre die entsprechende Sauerstoffbedeckung  $\Theta_{OPos.HC} \approx 1.4$  ML. Ausserdem erkennt man eine starke Verschiebung des Sauerstoffpeaks in Richtung niedriger Bindungsenergie. Nach Vergleich mit den Sauerstoffspektren aus dem System mit Kalium (z.B. Abb. 10.5) können die Komponenten O<sub>gr</sub> und O<sub>hc</sub> grob identifiziert werden.

In Abbildung 15.2 c sind die Rh 3d Spektren der cäsiumhochbedeckten und der reduzierten, also cäsiumverarmten Oberfläche, dargestellt. Es werden die aus dem System mit Kalium bekannten Komponenten R<sub>hc</sub>, R<sub>bu</sub> und R<sub>cs</sub> (cs: *clean surface*) identifiziert.

Damit sind alle Kriterien zur Bestimmung der HC-Phase gegeben. Es wird festgestellt, dass die Ausbildung einer lokalen HC-Phase im System Rh(110)/Cs/O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> beobachtet werden kann. Bei den vorliegenden PEEM- und SPEM-Untersuchungen des Systems Rh(110)/O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> mit koadsorbiertem Cäsium wurden keine prinzipiellen Unterschiede zu den Ergebnissen des Systems Rh(110)/O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> mit koadsorbierten Kalium festgestellt. Die im System mit Kalium gemachten Beobachtungen wurden im Wesentlichen auf Eigenschaften des Kaliums zurückgeführt, die es mit den anderen Alkalimetallen gemeinsam hat. Aus diesen Gründen ist es plausibel, die im System beobachteten Phänomene auf alle Systeme Rh(110)/O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> mit einem koadsorbierten Alkalimetall zu generalisieren.

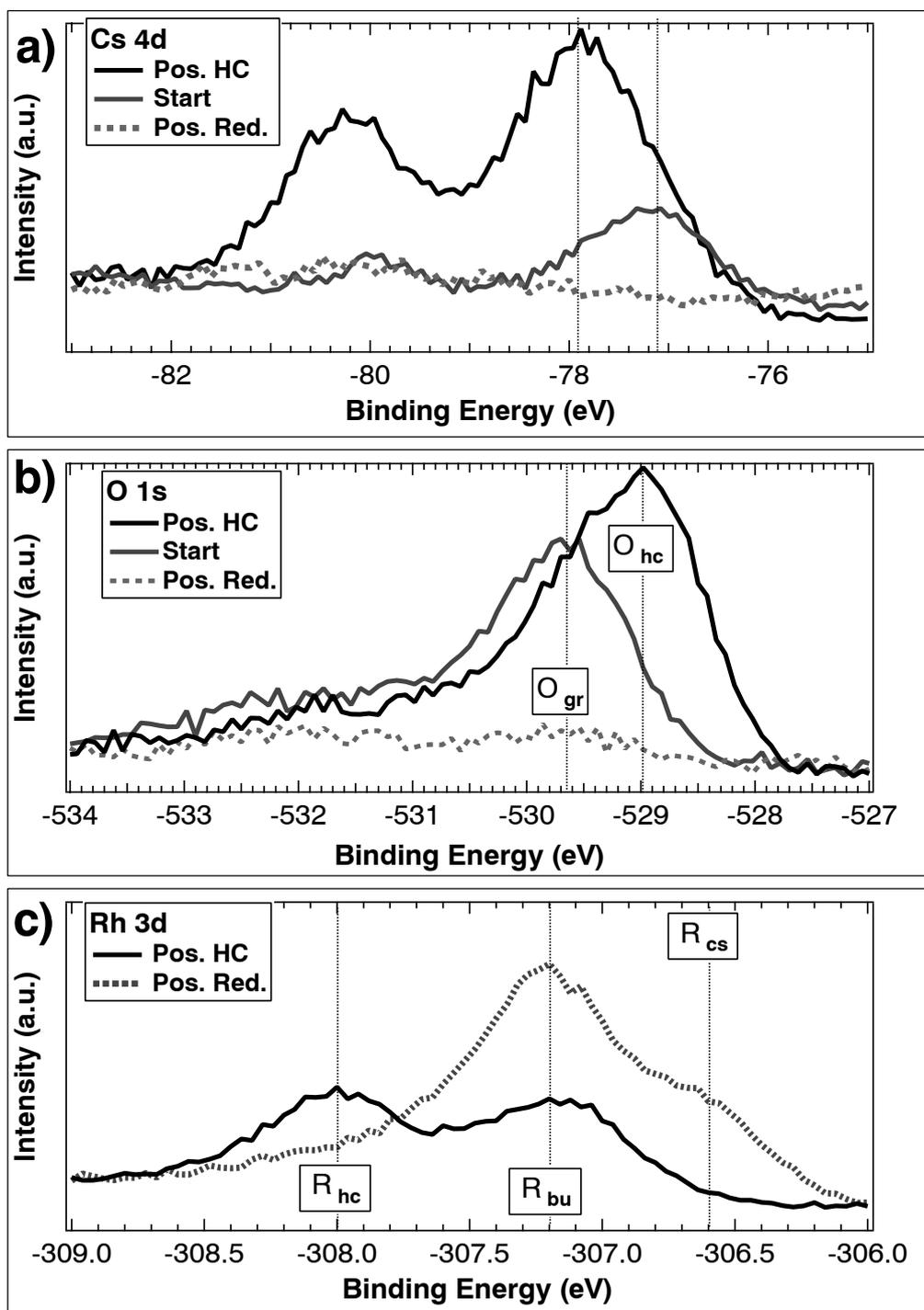


Abbildung 15.2: Lokale XPS-Spektren im System Rh(110)/Cs/O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>, die Positionsangaben beziehen sich auf Abbildung 15.1.

## 16 Musterbildung im Reaktionssystem $\text{Rh}(110)/\text{K}/\text{Cs}/\text{O}_2 + \text{H}_2$

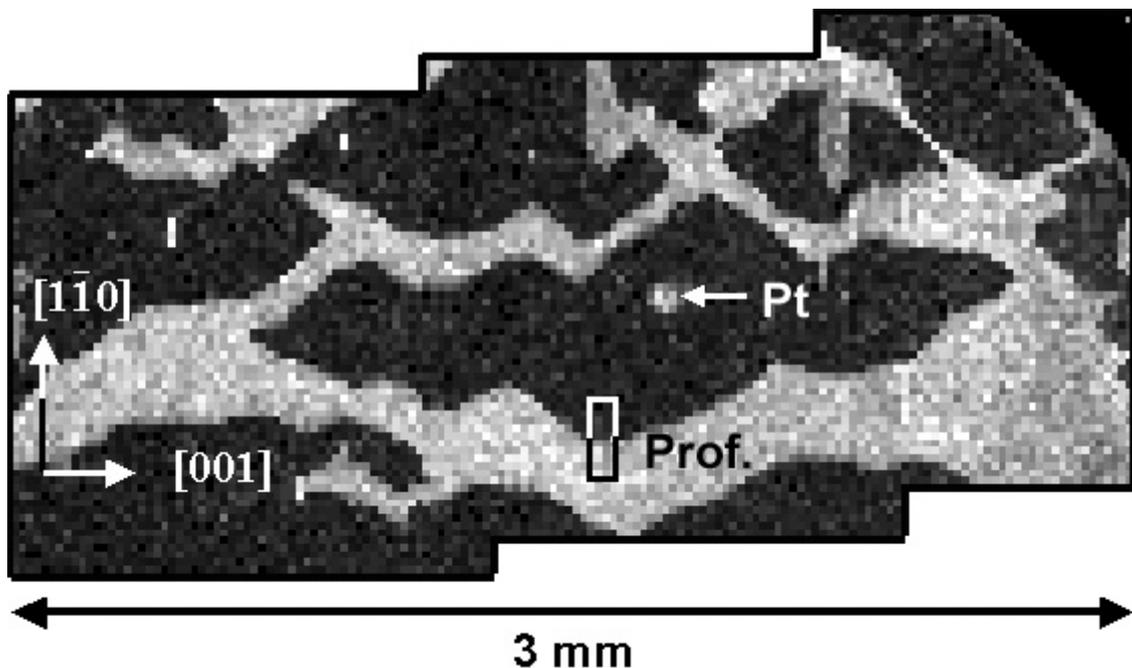


Abbildung 16.1: K 2p SPEM-Aufnahme eines im System  $\text{Rh}(110)/\text{K}/\text{Cs}/\text{O}_2 + \text{H}_2$  ausgebildeten Musters. Reaktionsbedingungen:  $p_{\text{O}_2} = 1.3 \cdot 10^{-7}$  mbar,  $p_{\text{H}_2} = 0.43 \cdot 10^{-7}$  mbar,  $T = 623$  K,  $t \approx 10800$  s. Oben rechts im Bild ist der Rand der abgerundeten Probe zu erkennen.

Was passiert mit zwei oder mehr koadsorbierten Alkalimetallen im System  $\text{Rh}(110)/\text{O}_2 + \text{H}_2$ ? Nach den bisher gewonnen Erkenntnissen ist ein Transport beider Alkalimetalle mit einer Reaktionsfront zu erwarten. Wie die Umverteilung in solch einem System geschieht, ist offen.

Zur Klärung dieses Punktes wurde die  $\text{Rh}(110)$ -Probe mit Kalium und Cäsium präpariert. Beide Alkalimetalle waren dabei anfangs homogen auf der Probenfläche verteilt, wobei die Kaliumbedeckung ca. 0.07 ML betrug. Die Cäsiumbedeckung betrug ca. ein Viertel der Startbedeckung des in Kapitel 15 geschilderten Experiments. Nach Voroxidieren und anschließendem Einstellen der Reaktionsbedingungen wurde im SPEM die Nukleation von Reaktionsfronten an den Pt-Domänengrenzen beobachtet. Im Folgenden breiteten sich diese Fronten auf die

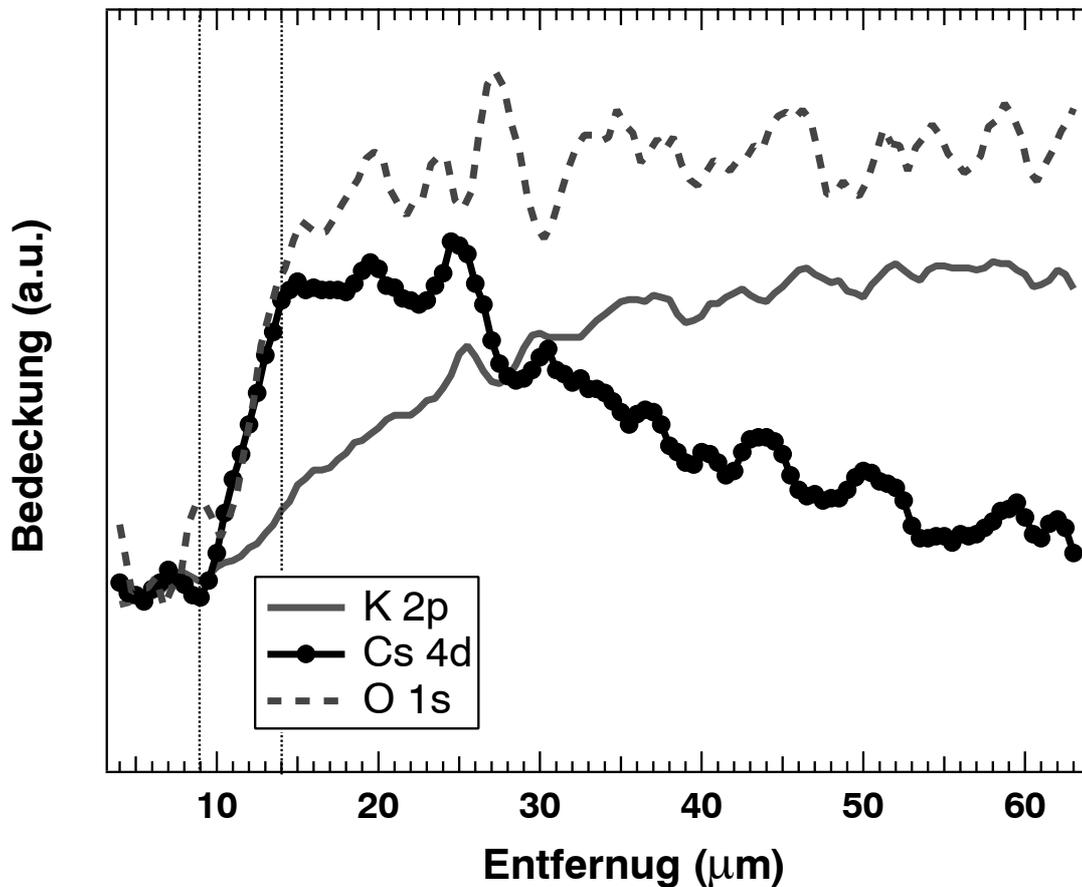


Abbildung 16.2: An der in Abbildung 16.1 mit Prof. bezeichneten Position aufgenommene Kalium-, Cäsium und Sauerstoffprofile. Reaktionsbedingungen:  $p_{O_2} = 1.3 \cdot 10^{-7}$  mbar,  $p_{H_2} = 0.43 \cdot 10^{-7}$  mbar,  $T = 623$  K,  $t \approx 10800$  s.

bereits bekannte Weise über die Rhodiumoberfläche aus. Es wird dabei sowohl ein Transport von Kalium, als auch von Cäsium festgestellt. Nach dem Einstellen verschiedener Reaktionsbedingungen beobachtet man ca. 10800 s nach der Frontnukleation das in Abbildung 16.1 dargestellte K 2p-SPEM-Bild. Das entstandene Muster zeigt eine dominante Anisotropie in [001]-Richtung.

An der mit Prof. bezeichneten Position (Frontbereich) wurden die in Abbildung 16.2 dargestellten Konzentrationsprofile aufgenommen. Das Sauerstoffprofil zeigt dabei den aus den Untersuchungen am System Rh(110)/K/O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> bekannten Verlauf (vgl. Kap. 10). Der Übergangsbereich vom reduzierten zum oxidierten

Bereich ist ca.  $10 \mu\text{m}$  breit. Die Profile der beiden koadsorbierten Alkalimetalle zeigen einen stark unterschiedlichen Verlauf. Das Cäsiumprofil zeigt von der minimalen zur maximalen Bedeckung den qualitativ gleichen Verlauf wie das Sauerstoffprofil. Dieses Verhalten entspricht den Beobachtungen, die man für ein koadsorbiertes Alkalimetall erwarten würde. Das Kaliumprofil zeigt dagegen einen anderen Verlauf. So ist der Übergangsbereich von der minimal bedeckten zur maximal bedeckten Fläche mindestens  $20 \mu\text{m}$  breit. Offensichtlich hat eine Entmischung der vormals homogen verteilten Alkalimetalle stattgefunden. Es fällt auf, dass die Form der in Abbildung 16.1 gezeigten Kaliumstruktur sehr scharf abgegrenzt erscheint. Als Ursache dieser Beobachtung ist eine saumartige Wirkung der umgebenden Cäsiumbedeckung denkbar. Erklärungen für diese Beobachtungen müssen im Rahmen der durchgeführten Messungen spekulativ bleiben. Eine naheliegende Ursache der Entmischung könnten repulsive Wechselwirkungen zwischen den beiden Alkalimetallen sein, aber auch kinetische Faktoren wie unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeit der beiden Alkalimetalle könnten eine Rolle spielen.

# TEIL V

MUSTERBILDUNG IN  $\text{Rh}(110)/\text{K}/\text{NO} + \text{H}_2$



## 17 Wellenmuster im System Rh(110)/K/NO + H<sub>2</sub>

Für die Reaktion NO + H<sub>2</sub> auf Rh(110) ist u.a. bistabiles und anregbares Verhalten bekannt (siehe Kap. 4.2.2). Der Einfluss von Kalium auf den sonst bistabilen Bereich des Reaktionssystems Rh(110)/O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> wurde bereits ausgiebig untersucht. Von besonderem Interesse ist daher die Untersuchung des Einflusses von einem koadsorbierten Alkalimetall auf den anregbaren Bereich des Reaktionssystems Rh(110)/NO + H<sub>2</sub>. Zunächst ist die Frage zu klären, welchen Einfluss das Kalium auf die Ausbreitung der Pulse hat bzw. ob es in diesem System auch zu einer bisher unbekanntenen Musterausbildung kommt.

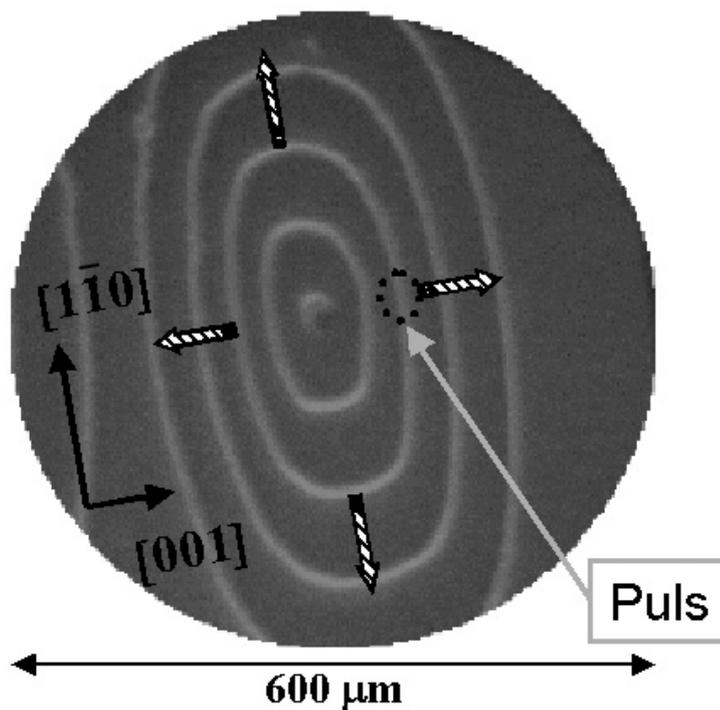
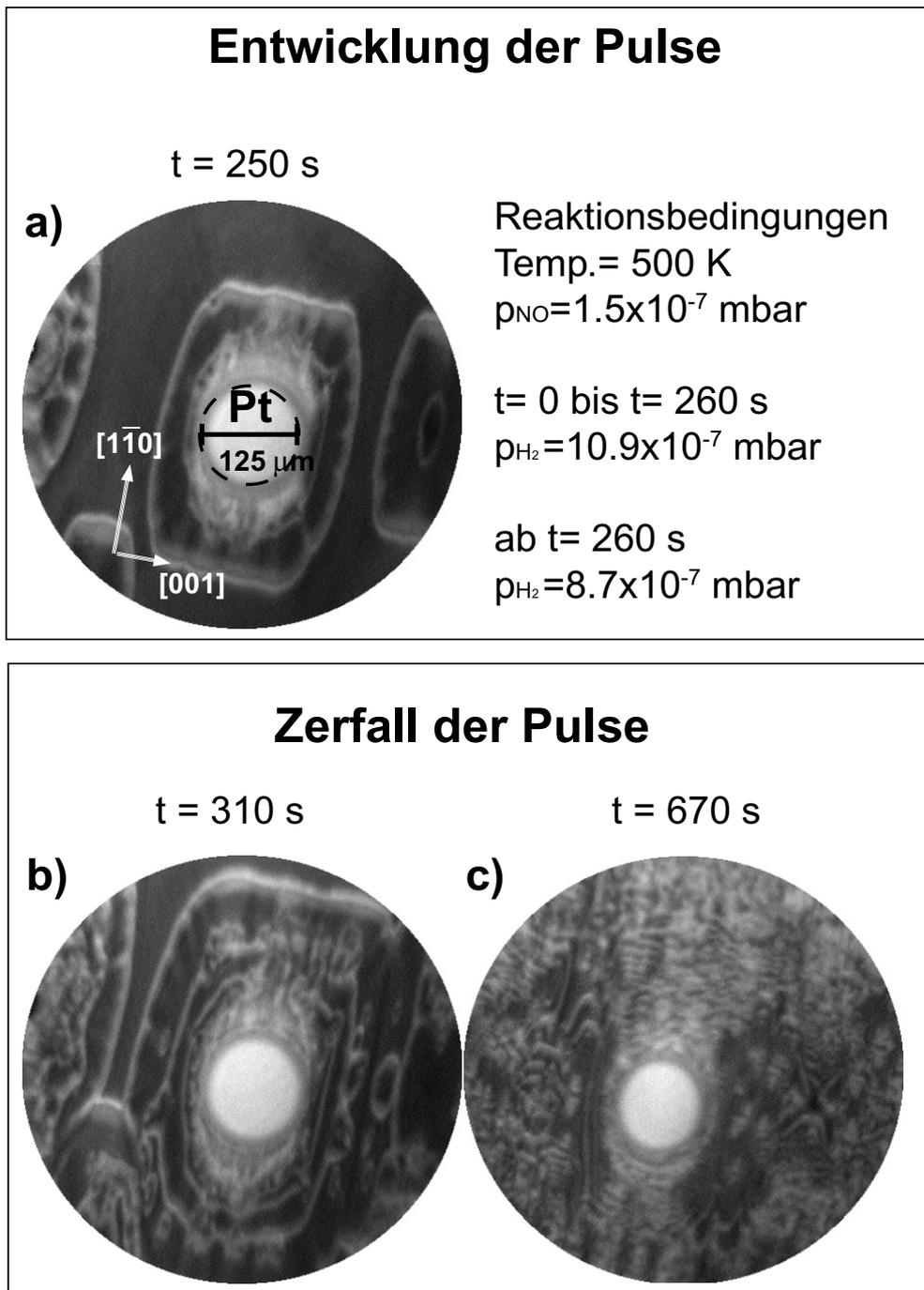
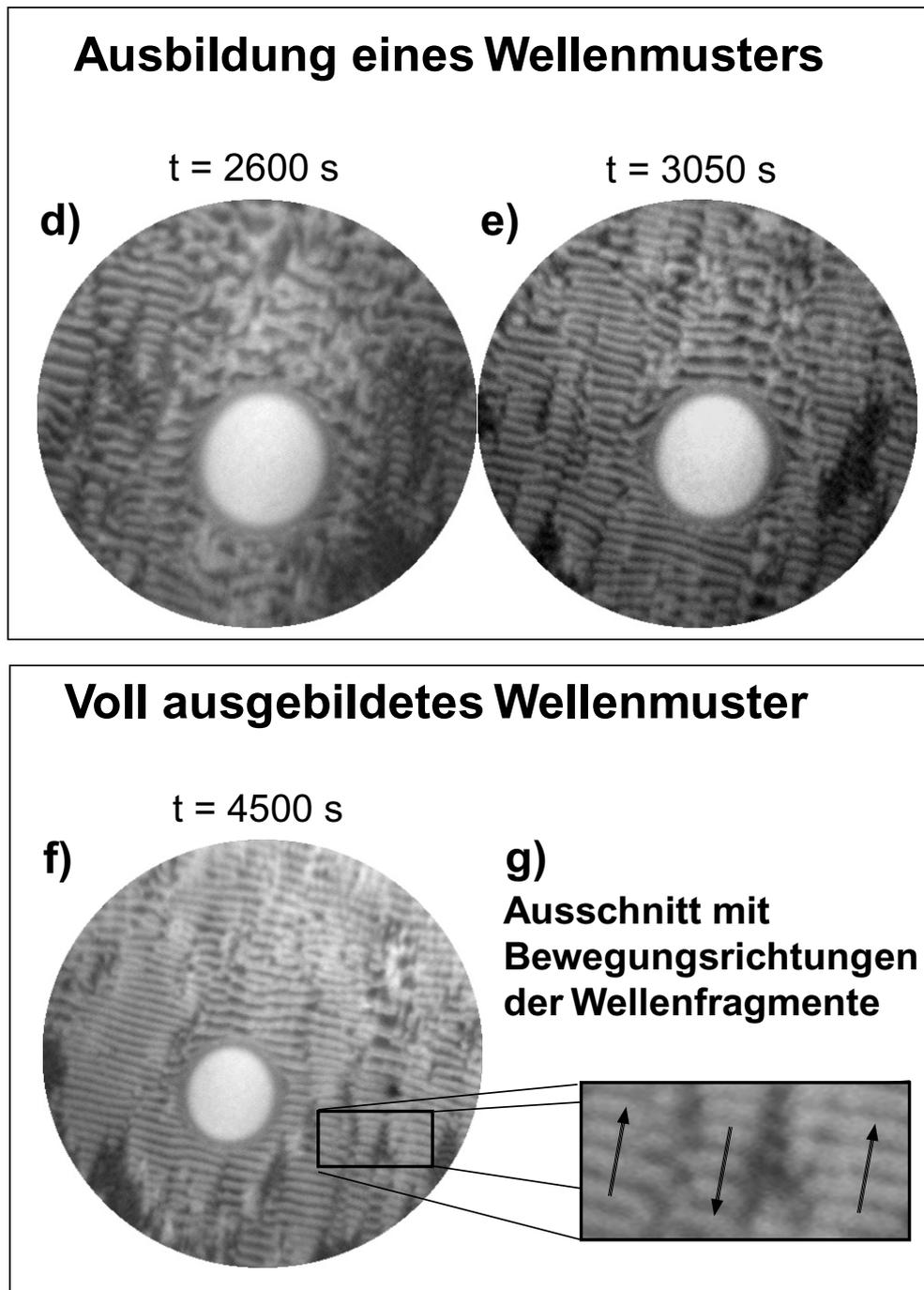


Abbildung 17.1: Typisches PEEM-Bild von Pulsen im System Rh(110)/NO + H<sub>2</sub>. Reaktionsbedingungen T=530 K,  $p_{H_2} = 8 \cdot 10^{-6}$  mbar,  $p_{NO} = 1.6 \cdot 10^{-6}$  mbar.

In Abbildung 17.1 ist ein PEEM-Bild der typischen Pulsausbreitung in dem System  $\text{Rh}(110)/\text{NO} + \text{H}_2$  ohne Alkalimetall dargestellt (vgl. Abb. 4.7). Die Abbildung zeigt ein sogenanntes Zielscheibenmuster. An dem zentral befindlichen Defekt nukleieren periodisch Pulse, die sich (vgl. Kap. 4.2.2) über die Oberfläche ausbreiten. Da die Frontgeschwindigkeit der Pulse unter den gegebenen Reaktionsbedingungen in  $[\bar{1}\bar{1}0]$ -Richtung größer ist, bildet sich eine elliptische Form der Pulse aus. Die im PEEM hell dargestellten Pulse können mit der stickstoffbedeckten Fläche, die dunklen Bereiche mit der sauerstoffbedeckten Oberfläche, assoziiert werden.

Zur Untersuchung des Einflusses von Alkalimetallen wurde auf die saubere  $\text{Rh}(110)$ -Fläche Kalium dosiert. Die Startbedeckung von Kalium lag bei ca. 0.08 ML. Als definiertes Nukleationszentrum diente wieder eine *in situ* präparierte Pt-Mikrostruktur. Bei der Pulsausbreitung wurde jeweils ein zunehmender Zerfall der Pulse beobachtet. Erstaunlicherweise entwickelte sich aus dem scheinbar ungeordneten Zustand der zerfallenen Pulse nach einiger Zeit ohne weitere Änderung der Reaktionsbedingungen wieder ein geordnetes Muster an Pulsen. Diese Entwicklung ist in den Abbildungen 17.2 und 17.3 dargestellt.

Abbildung 17.2: PEEM-Aufnahmen des Systems Rh(110)/K/NO + H<sub>2</sub>.

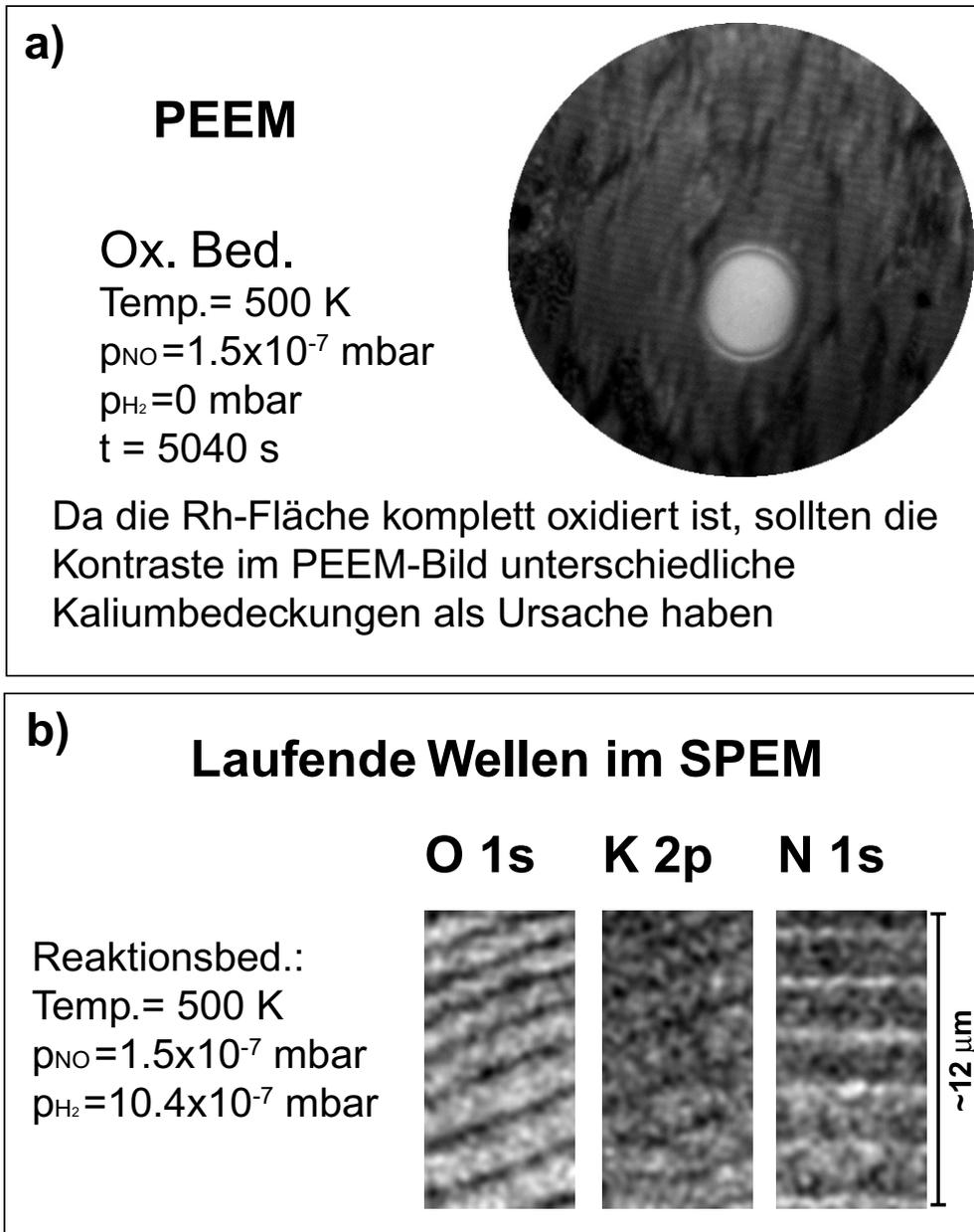
Abbildung 17.3: PEEM-Aufnahmen des Systems  $\text{Rh}(110)/\text{K}/\text{NO} + \text{H}_2$ .

Der zeitliche Verlauf wird in vier Abschnitte gegliedert:

- **Entwicklung der Pulse:** nach Einstellen der Reaktionsbedingungen beobachtet man die gleiche Pulsausbreitung wie in dem System ohne koadsorbierten Kalium (Abb. 17.2 a).
- **Zerfall der Pulse:** die Pulse zerfallen ohne ursächliche äussere Einflüsse und ein ungeordneter Zustand entsteht (Abb. 17.2 b, c).
- **Ausbildung eines Wellenmusters:** nach einiger Zeit bildet sich spontan ein Wellenmuster aus (Abb. 17 d, e).
- **Voll ausgebildetes Wellenmuster:** Im PEEM-Bild werden helle Streifen (Wellenfragmente) in [001]-Richtung beobachtet (Abb. 17 f). Diese Wellenfragmente bilden benachbarte Domänen die sich in jeweils entgegengesetzte Richtung mit einer Geschwindigkeit in der Grössenordnung von  $0.17 \mu\text{m/s}$  in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung bewegen (Abb. 17 g).

Um die Ursachen dieser Vorgänge zu verstehen, muss zunächst die chemische Zusammensetzung der Pulse, während der Reaktion geklärt werden. Besonders wichtig ist hier die Frage, ob es auch bei dieser Reaktion zu einer Umverteilung von Kalium kommt.

Einen ersten Hinweis hierzu liefert bereits die PEEM-Aufnahme in Abbildung 17.4 a. Ausgehend von der Situation des voll ausgebildeten Wellenmusters in Abbildung Abb. 17 f wird der Wassestoffpartialdruck auf  $p_{H_2} = 0$  mbar geregelt. Die Oberfläche wird komplett oxidiert. Man beobachtet insgesamt eine Verdunkelung des PEEM-Bildes unter Beibehaltung des prinzipiellen Kontrastes, d.h. man kann die angehaltenen Wellenfragmente als hell abgehoben erkennen. Nach kurzer Dauer werden die Kontraste zunehmend undeutlicher. Diese Beobachtung lässt die Deutung zu, dass die hellen Wellenfragmente mit einer erhöhten Kaliumbedeckung assoziiert sind.

Abbildung 17.4: Umverteilung von Kalium im System  $\text{Rh}(110)/\text{K}/\text{NO} + \text{H}_2$ .

Bestätigt wird dies durch die in Abbildung 17.4 b dargestellten O 1s-, K2p- und N1s-SPEM-Bilder. Hier können die sauerstoffbedeckten Bereiche mit einer erhöhten Kaliumbedeckung assoziiert werden. Zwischen den Wellenfragmenten, die Gebieten erhöhter Sauerstoff- und Kaliumbedeckung entsprechen, ist die Fläche stickstoffbedeckt und weitgehend kaliumfrei. Es kommt also auch im System Rh(110)/K/NO + H<sub>2</sub> zur Umverteilung von Kalium. Die Triebkraft zur Umverteilung von Kalium kann hier wieder in der gegenseitigen Stabilisierung von Kalium und Sauerstoff angenommen werden.

Im PEEM-Bild erscheinen diese Pulse auf Grund der erhöhten Kaliumkonzentration heller als die stickstoffbedeckte Fläche. Nachdem die chemische Zusammensetzung der Oberfläche geklärt ist, stellt sich die Frage nach den Ursachen der speziellen Musterbildung.

Ein einfaches Experiment zeigt die Anisotropie der Oberflächendiffusion von Kalium im oxidierten Bereich der Probe. In Abbildung 17.5 a ist die PEEM-Abbildung einer reduzierten Probenoberfläche dargestellt. SPEM-Untersuchungen zeigen eine erhöhte Kaliumkonzentration auf der Pt-Mikrostruktur. In Abbildung b und c ist die Entwicklung im PEEM-Bild nach Dosieren von Stickstoffmonoxid gezeigt. Man erkennt deutlich eine helle Fahne, die sich, ausgehend von der Pt-Domäne, in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung auf der Rhodiumfläche ausbreitet. Gleichzeitig nimmt die Helligkeit der Platindomäne im PEEM-Bild stark ab ( c). In SPEM Untersuchungen konnte dieses Verhalten reproduziert werden und die hellen Bereiche eindeutig mit einer erhöhten Kaliumbedeckung assoziiert werden. Auf der Platinstruktur wird gleichzeitig eine starke Abnahme der Kaliumbedeckung festgestellt. Nach Dosieren von NO auf eine reduzierte Fläche diffundiert Kalium von der Platindomäne auf die Rhodiumfläche. Dabei findet die Diffusion von Kalium stark anisotrop in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung statt.

## Diffusionsrichtung von Kalium auf der oxidierten $\text{Rh}(110)$ -Fläche

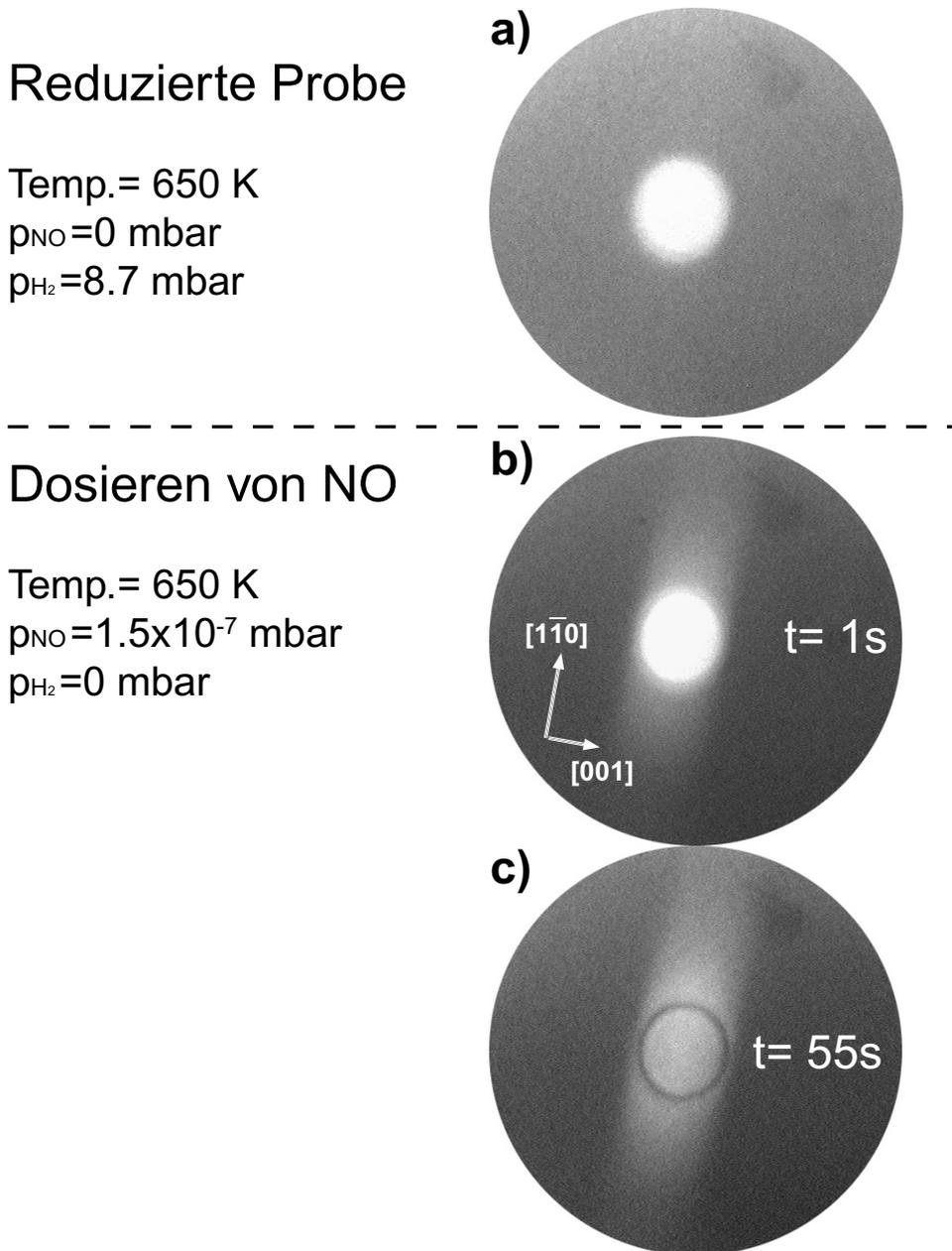


Abbildung 17.5: Anisotropie der Kaliumdiffusion auf dem oxidierten Bereich der Probe, abgebildet mit PEEM.

Lokale Photoelektronen-Spektren (EM, hier nicht dargestellt) der Platin-Domäne zeigen bei der alleinigen Dosierung von Stickstoffmonoxid praktisch keinen adsorbierten Sauerstoff (O 1s). Auf der Rhodium-Fläche wird dagegen eine zunehmende Sauerstoffbedeckung gemessen (vgl Kap. 4.2.2). Damit entsteht eine thermodynamische Triebkraft für die Kaliumdiffusion von der Pt-Domäne in den sauerstoffbedeckten Bereich. Ähnlich wie im System Rh(110)/K/O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> bildet sich eine stabile K-O-Phase auf der Rhodiumfläche.

Ein wichtiger Aspekt für die beobachteten Musterbildungsprozesse ist die bevorzugte Kaliumdiffusion in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung auf der sauerstoffbedeckten Rhodiumfläche. Diese Diffusionsrichtung scheint durch die starke gegenseitige Stabilisierung von Kalium und Sauerstoff, die Bewegungsrichtung der entsprechend mit Sauerstoff und Kalium assoziierten (s.o.) Pulse zu beeinflussen. Mit zunehmender Zeitdauer bewegen sich schließlich alle Pulse in die durch Kalium vorgegebene  $[1\bar{1}0]$ -Richtung (vgl. Abb. f). Um ein genaueres Bild der Musterbildungsprozesse zu erhalten, müssen weitere Experimente durchgeführt werden.

Neben dem beschriebenen Wellenmuster wurde in dem System Rh(110)/K/NO + H<sub>2</sub> eine Anzahl weiterer Muster beobachtet, die ein großes musterbildendes Potential des Systems deutlich machen. In Abbildung 17.6 ist eine Auswahl solcher Muster dargestellt.

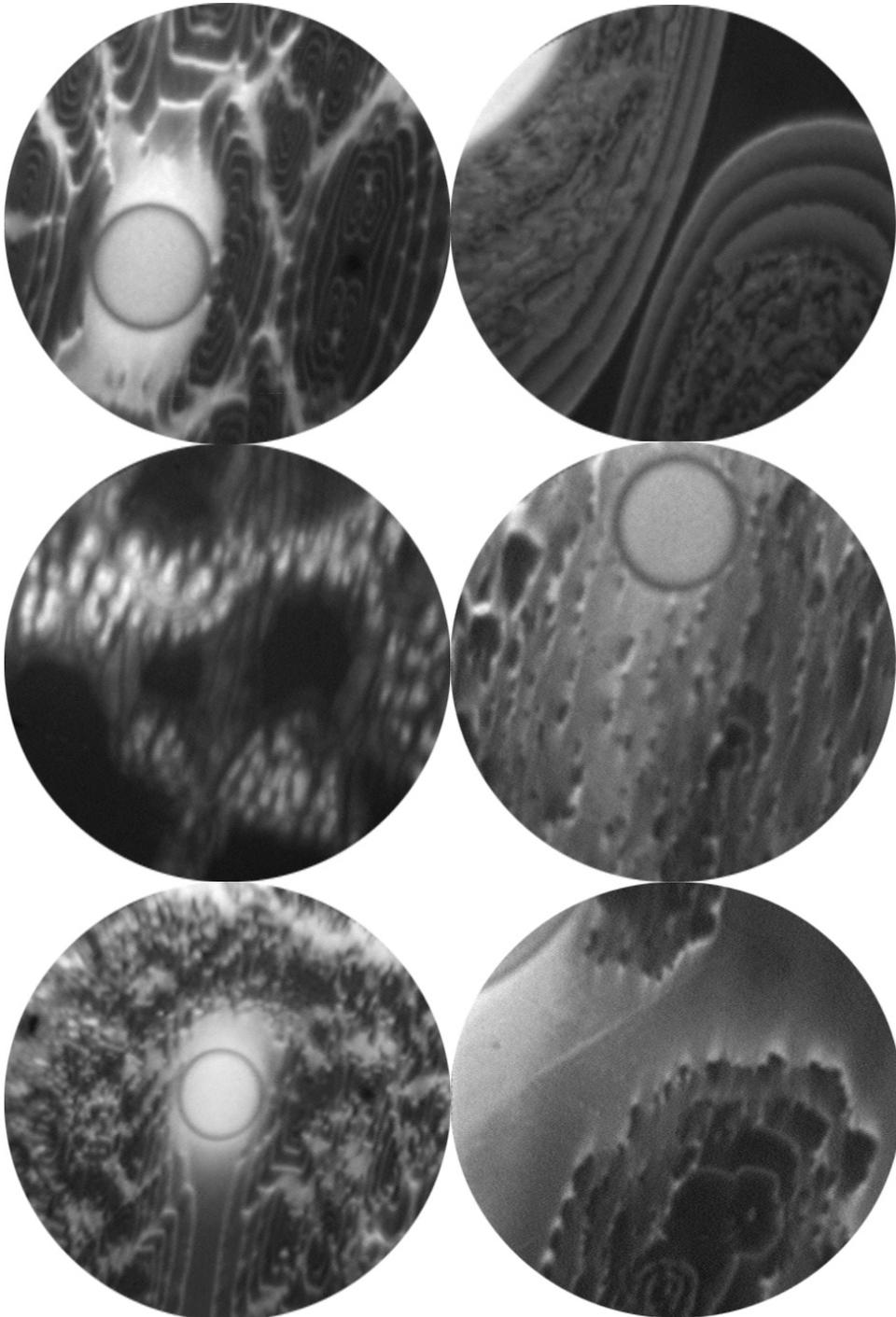


Abbildung 17.6: Muster im System  $\text{Rh}(110)/\text{K}/\text{NO} + \text{H}_2$  bei verschiedenen Reaktionsbedingungen. Die Proben­temperatur lag bei den Aufnahmen zwischen 500 K und 600 K, die Partialdrücke lagen im  $10^{-7}$  mbar-Bereich.

# TEIL VI



## 18 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluss von Alkalimetallen (K, Cs) auf die musterbildenden Reaktionen  $\text{Rh}(110)/\text{O}_2 + \text{H}_2$  und  $\text{Rh}(110)/\text{NO} + \text{H}_2$  untersucht. Nach einer anfänglich homogenen AM-Bedeckung auf der  $\text{Rh}(110)$ -Oberfläche führte die Ausbildung von chemischen Wellen (Reduktionsfronten, Pulse) zu einer massiven Umverteilung der Alkalimetalle. *In situ*-Experimente zeigen eine starke zeitliche und räumliche Korrelation der Umverteilungsprozesse der AM mit den auftretenden Reaktionsfronten, so dass ein Transport der AM mit einer chemischen Welle festgestellt werden konnte. Als thermodynamische Triebkraft für dieses Phänomen konnten unterschiedliche Adsorptionsenergien der AM im reduzierten und oxidierten Bereich der Probe identifiziert werden.

Besonders intensiv wurde das Reaktionssystem  $\text{Rh}(110)/\text{O}_2 + \text{H}_2$  mit koadsorbiertem Kalium untersucht. Photoelektronenspektroskopie (XPS) und die Beugung langsamer Elektronen an dem homogen präparierten Teilsystem  $\text{Rh}(110)/\text{K}/\text{O}$  lieferten Erkenntnisse über Reaktivitäten und das Phasendiagramm der Koadsorbentphasen von Sauerstoff und Kalium. Aus Modellen der jeweiligen Substratrekonstruktionen war eine Zuordnung der Komponenten der XPS-Spektren zu verschiedenen Adsorptionsplätzen möglich. Die Bestimmung der anteiligen Bedeckungen an den Adsorptionsplätzen macht es möglich, detaillierte Strukturmodelle der entsprechenden Phasen vorzuschlagen. Unter anderem wurde eine mit Kalium und Sauerstoff hochbedeckte HC-Phase charakterisiert. Für diese HC-Phase wurde ein Strukturmodell vorgeschlagen, dass u.a. die Adsorption von Sauerstoff an allen (111)-Mikrofacetten in einem *missing row*-Graben der Substratrekonstruktion beinhaltet. Damit wird eine Sauerstoffbedeckung von  $> 1$  ML realisiert.

Das System  $\text{Rh}(110)/\text{O}_2 + \text{H}_2$  zeigte unter Reaktionsbedingungen die Ausbildung von stationären Mustern.

Die Entstehung dieser Muster wurde mit Hilfe von PEEM, SPEM und LEEM lokal abgebildet und charakterisiert. Dabei konnten die auf der homogen präparierten Probe gefundenen Kalium-Sauerstoff-Koadsorbentphasen mit auf den inhomogen auf der Oberfläche unter Reaktionsbedingungen korreliert werden.

Mit diesen Ergebnissen war es möglich, ein Modell des Kaliumtransportes mit

einer Reduktionsfront zu entwickeln. Auf der Basis dieses Modells wurde eine realistische mathematische Simulation durchgeführt, die eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen erbrachte.

Viele Eigenschaften des Systems Rh(110)/O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> mit koadsorbierten Kalium, wie der Transport des Alkalimetalls mit einer Reaktionsfront und die Existenz der HC-Phase, waren ebenfalls zu beobachten, wenn anstelle von Kalium Cäsium als Koadsorbat verwendet wurde.

Die Untersuchung des Reaktionssystems Rh(110)/O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> mit koadsorbiertem Kalium und Cäsium zeigte eine Entmischung der beiden Alkalimetalle unter Reaktionsbedingungen.

Im System Rh(110)/NO + H<sub>2</sub> mit koadsorbierten Kalium wurde unter Reaktionsbedingungen die Entstehung eines neuen dynamischen Wellenmusters beobachtet, nachdem die anfängliche Phase der Pulsausbreitung, ähnlich des Systems ohne Alkalimetall, durchlaufen wurde.

In allen untersuchten Systemen wurde ein starker Einfluss der koadsorbierten Alkalimetalle auf die Musterbildung festgestellt. Die Ergebnisse dieser Arbeit lassen vermuten, dass AM auch auf andere musterbildende Oberflächenreaktionen starken Einfluss haben.

Für das System Rh(110)/K/O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> wurde ein Turing-Mechanismus vorgeschlagen.

Im Detail konnten zwei für die Musterbildung wichtige Prozesse nachgewiesen werden:

-Unter Reaktionsbedingungen gerichtete Kaliumdiffusion von dem Bereich der reduzierten Oberfläche findet zu den energetisch günstigeren Adsorptionsplätzen in die K-O-Koadsorbatphase statt.

-Dabei nimmt die Mobilität der Alkalimetalle in der sauerstoffgesättigten gegenüber der reduzierten Phase ab.

Es wurde festgestellt, dass die katalytische Aktivität der Rh(110) mit hoher Sauerstoff- und AM-Bedeckung abnimmt. So ist die dissoziative Wasserstoffadsorption an der HC-Phase vollständig inhibiert. Die homogen mit Sauerstoff und größeren Mengen AM (>0.08 ML) bedeckte Rh(110) Fläche ist somit für die

Wasserreaktion praktisch vergiftet. Der unter Reaktionsbedingungen beobachtete Kaliumtransport mit einer Reduktionsfront und die damit verbundene Ausbildung kaliumverarmter Bereiche im System Rh(110)/K/O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>, kann daher als Selbstreinigung der Oberfläche gewertet werden. Die untersuchten Reaktionssysteme können als Modellsysteme für das raumzeitliche Verhalten von koadsorbierten Alkalimetallen unter Reaktionsbedingungen betrachtet werden.

## A Liste der verwendeten Abkürzungen

AA	Austrittsarbeit
AES	Auger-Elektronen-Spektroskopie
AM	Alkalimetall
AS	Asymetrie
EM	ESCA-Microscopy-Kammer, Triest
L	Einheit: Langmuir, $1 \text{ L} = 10^{-6} \text{ Torr} \cdot \text{s}$
LEED	Low-Energy-Electron-Diffraction
LEEM	Low-Energy-Electron-Microscopy
LM	LEEM-Kammer, Claustal
MCP	Multi-Channel-Plate
ML	Monolage
NK	Nullkline
PEEM	Photo-Electron-Emission-Microscopy
PK	PEEM-Kammer, Hannover
QMS	Quadropol-Massenspektrometer
SAES	Scanning-Auger-Elektron-Spektroskopie
SE	SuperESCA-Kammer, Triest
SPEM	Scanning-Photoelectron-Microscopy
STM	Scanning-Tunnelling-Microscopy
TS	Turing Struktur
TDS	Thermal-Desorption-Spectroscopy
UF	Unrekonstruierte Fläche
UHV	Ultra-Hoch-Vakuum
ÜM	Übergangsmetall
XPS	X-Ray-Photoelectron-Spectroscopy

## B Nomenklatur der XPS Komponenten

K 2p	
K <sub>red</sub>	Kalium auf der sauberen (reduzierten) Rh-Fläche
K <sub>CO</sub>	Kalium in der Gegenwart von Kohlenstoffkontamination
K <sub>gr</sub>	Im Graben einer (1xn)-Rh-Rekonstruktion adsorbiertes Kalium mit koadsorbiertem Sauerstoff
K <sub>ur</sub>	Auf unrekonstruierter Rh-Fläche adsorbiertes Kalium mit koadsorbiertem Sauerstoff
K <sub>hc</sub>	Kalium in hochbedeckter K-O-Phase
O 1s	
O <sub>ur</sub>	Sauerstoff auf unrekonstruierter Rh-Fläche
O <sub>gr</sub>	Sauerstoff adsorbiert in (111)-Mikrofacette in Grabenwand einer (1xn)-Rh-Rekonstruktion
O <sub>co</sub>	Sauerstoff in Kohlenstoffverbindug (z.B. Kohlenmonoxid)
O <sub>hc</sub>	Sauerstoff in hochbedeckter K-O-Phase
Rh 3d	
R <sub>bu</sub>	Volumen- oder <i>bulk</i> -Komponente von Rhodium
R <sub>cs</sub>	Oberflächen- oder <i>surface</i> -Komponente der sauberen Rh-Fläche
R <sub>Ks</sub>	Oberflächen- oder <i>surface</i> -Komponente der kaliumbedeckten Rh-Fläche
R <sub>1s, 2s</sub>	Nicht näher spezifizierte Oberflächen- oder <i>surface</i> -Komponenten der K-O-bedeckten Rh-Fläche
R <sub>hc</sub>	Rh- Oberflächen- oder <i>surface</i> -Komponente der hochbedeckten K-O-Phase

## C Danksagung

Bei Prof. Dr. Ronald Imbihl bedanke ich mich herzlich für die optimale Unterstützung bei der Durchführung der vorliegenden Arbeit.

Prof. Dr. Helmut Weiss danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferats.

Die enge und freundschaftliche Zusammenarbeit mit Dr. Sebastian Günther trug maßgeblich zum Gelingen der vorliegenden Arbeit bei. Mein besonderer Dank gilt ihm nicht nur, weil ohne ihn viele der durchgeführten Experimente sicher nur halb so erfolgreich gewesen wären, sondern vor allem, weil die Messungen und das Drumherum nur halb so viel Freude gemacht hätten.

Für die sehr gute Zusammenarbeit bedanke ich mich bei folgenden (Ex)Mitgliedern der Arbeitsgruppe in Hannover:

Monika Hinz trug mit den mathematischen Simulationen des Reaktionssystems  $\text{Rh}(110)/\text{K}/\text{O}_2 + \text{H}_2$  zum Gelingen der Arbeit bei.

Dr. Eckart Schütz führte mich freundlich in die Geheimnisse der von ihm aufgebauten PEEM-Kammer ein.

Tobias Neubrand, Rüdiger Hoyer und Björn Lürßen waren mit in Triest und halfen bei den SPEM-Messungen.

Für die gute Stimmung in der Gruppe trugen Frau C. Gatzen, Axel Scheibe, Lin Chou und Dr. Andreas Schaak ihren Teil bei.

Den Mitarbeitern der mechanischen und der elektronischen Werkstatt des Institutes für Physikalische Chemie und Elektrochemie bin ich für viele prompt und gut ausgeführte Reparaturen bzw. Konstruktionen dankbar.

Für die Unterstützung bei den Messungen an der LEEM-Apparatur in Claustal bedanke ich mich bei Dr. Gerhard Lilienkamp, Dr. habil. Yuri Suchorski und Han Wei.

Elektronen schlafen nicht....die insgesamt fünf Messzeiten am ELETTRA-Synkrotron in Triest forderten von allen Beteiligten einen Einsatz, der nicht selbstverständlich ist.

Besonders möchte ich mich bei den Mitgliedern der Arbeitsgruppe an dem ESCA-Mikroskopie-Strahlrohr für die fruchtbare Zusammenarbeit bedanken. Namentlich sind dies: Dr. Maja Kiskinova, Luca Gregoratti, Dr. Alexei Barinov und Diego Lonza.

Dr. Silvano Lizzit und Dr. Alessandro Baraldi danke ich für die angenehme Zusammenarbeit an dem SuperESCA-Strahlrohr.

Für die Zusammenarbeit im Bereich der geordneten Strukturen im System Rh(110)/K/O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> danke ich Dr. Friedrich Esch.



## Literaturverzeichnis

- [1] H. Haken, *Synergetik*, Springer-Verlag, 1990.
- [2] D. Goetz (Hrsg.), *Selbstorganisation chemischer Strukturen; Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften, Band 272*, Akademische Verlagsges., 1987.
- [3] R. J. Field und F. W. Schneider, *Oszillierende chemische Reaktionen und nichtlineare Dynamik* Chemie in unserer Zeit **22**, 17 – 29 (1988).
- [4] P. Hugo, *Stabilität und Zeitverhalten von Durchfluß-Kreislauf-Reaktoren* Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **74**, 121 – 127 (1970).
- [5] H. Beusch, P. Fieguth und E. Wicke, *Thermisch und kinetisch verursachte Instabilitäten im Reaktionsverhalten einzelner Katalysatorkörner* Chem. Ing. Tech. **44**, 445 – 496 (1972).
- [6] E. Wicke, *Instabile Reaktionszustände bei der heterogen Katalyse* Chem. Ing. Tech. **46**, 365 – 404 (1974).
- [7] G. Ertl, *Oscillatory Kinetics and Spatio-Temporal Self-Organization in Reactions at Solid Surfaces* Science **254**, 1750 – 1755 (1991).
- [8] R. Imbihl, *Oscillatory Reactions on Single Crystal Surfaces* Prog. Surf. Sci. **44**, 185 – 343 (1993).
- [9] R. Imbihl und G. Ertl, *Oscillatory Kinetics in Heterogeneous Catalysis* Chem. Rev. **95**, 697 – 733 (1995).
- [10] M. Eiswirth und G. Ertl, in *Chemical Waves and Patterns*, R. Kapral und K. Showalter, Ed., Kluwer Acad. Publ., 1995, Chap. 14.
- [11] Eberhardt W., Hoffmann F. M., DaPaola R., Heskett D., Strathy I., Plummer W. und Moser H. R., *New Look at the Mechanism for Alkali-Metal Promotion* PRL **54**, 1856 – 1859 (1985).
- [12] G. Ertl, in *Physics and Chemistry of Alkali Metal Adsorption*, H. P. Bonzel, A. M. Bradshaw und G. Ertl, Ed., p. 1, Elsevier, 1989.
- [13] M. P. Kiskinova, *Poisoning and Promotion in Catalysis based on Surface Science Concepts and Experiments*, Elsevier, 1992.
- [14] nach Fluck und Heumann, *Periodensystem der Elemente*, Wiley-VCH, 1999.
- [15] M. Snabl, M. Ondrejcek, V. Chab, W. Senzel, H. Conrad und A. M. Bradshaw, *Temperature Dependence of the Surface Diffusion Coefficient of K Atoms on Pd(111) Measured with PEEM* SS **352 - 354**, 546 – 551 (1995).

- [16] A. G. Naumovets, M. V. Paliy und Yu. S. Veluda, *Spreading of a Rare-field Phase and Nonmonotonic Concentration Profiles in Surface Diffusion of Lithium on the (112) Plane of Molybdenum* PRL **71**, 105 –108 (1993).
- [17] J. B. Taylor und I. Langmuir, *Physical Review* **44**, (1933).
- [18] K. Wandelt, in *Physics and Chemistry of Alkali Metal Adsorption*, H. P. Bonzel, A.M. Bradshaw und G. Ertl, Ed., p.25 , Elsevier, 1989.
- [19] R. L. Gerlach und T. N. Rhodin, *Binding and Charge Transfer Associated with Alkali Metal Adsorption on Single Crystal Nickel Surfaces* Surface Science **1**, (1970).
- [20] N. D. Lang, in *Physics and Chemistry of Alkali Metal Adsorption*, H. P. Bonzel, A. M. Bradshaw und G. Ertl, Ed., p.11 , Elsevier, 1989.
- [21] N. D. Lang und A. R. Williams, *Theory of Atomic Adsorption on Simple Metals* Physical Review B **18**, (1978).
- [22] R. Gurney, *Physical Review* **47**, (1935).
- [23] M. Kiskinova, *Surface Structure and Reactivity: Reactions on Face-Centered Cubic (110) Metal Surfaces Involving Adatom-Induced Reconstructions* CR **96**, 1431 – 1447 (1996).
- [24] H. Wohlgemuth, Dissertation, Freie Universität Berlin, 1994.
- [25] G. Comelli, V. R. Dhanak, M. Kiskinova, G. Paolucci, K. C. Prince und R. Rosei, *Adsorption of oxygen on Rh(110) and reactivity of different over-layer structures* Surf. Sci. **269/270**, 360 – 364 (1992).
- [26] G. Comelli, V. R. Dhanak, M. Kiskinova, N. Pangher, G. Paolucci, K. C. Prince und R. Rosei, *Adsorption of oxygen on Rh(110): a LEED, Auger electron spectroscopy and thermal desorption study* Surf. Sci. **260**, 7 – 13 (1992).
- [27] M. Bowker, Q. Guo und R. Joyner, *CO and O<sub>2</sub> adsorption on Rh(110)* Surf. Sci. **253**, 33 –43 (1991).
- [28] H. Over, *Progress in Surface Science*, Pergamon, 1998.
- [29] E. Schwarz, J. Lenz, H. Wohlgemuth und K. Christman, *The Interaction of Oxygen with a Rhodium (110) Surface* V **41**, 167 – 170 (1990).
- [30] H. Marbach, S. Günther, R. Hoyer und R. Imbihl, LEED-Daten, 1997-2001, eigene Beobachtungen.
- [31] E. Vesselli, C Africh, A. Baraldi, C. Comelli, F. Esch und R. Rosei, *(10x2) strained reconstruction induced by oxygen adsorption on the Rh(110) surface* J. Chem. Phys. **114**, 4221 – 4225 (2001).

- [32] R. L. Gerlach und T. N. Rhodin, *Surface Science* **10**, (1968).
- [33] R. L. Gerlach und T. N. Rhodin, *Surface Science* **17**, (1969).
- [34] R. D. Diehl und R. McGrath, *Structural studies of alkali metal adsorption and coadsorption on metal surfaces* Surface Science Reports (1996).
- [35] R. J. Behm, D. K. Flynn, K. D. Jamison, G. Ertl und P. A. Thiel, *Structure and mechanism of alkali-metal-induced reconstruction of fcc (110) surfaces* Physical Review B (1987).
- [36] W. C. Fan und A. Ignatiev, *Phase transition and phase diagrams of K and Cs overlayers on a reconstructed and unreconstructed Cu(110) surface* Physical Review B (1988).
- [37] R. Schuster, J. V. Barth, G. Ertl und R. J. Behm, *Mechanism of the K-induced reconstruction of Cu(110)* Surface Science Letters (1991).
- [38] F. Moresco, M. Rocca, T. Hildebrandt, V. Zielasek und M. Henzler, *K adsorption on Ag(110): effect on surface structure and surface electronic excitations* Surface Science (1999).
- [39] R. Schuster, Dissertation, FU Berlin, 1992.
- [40] F. Esch, S. Günther, M. Del Turco, C. Africh, G. Comelli, M. Kiskinova und R. Rosei, *Rh(110) Surface Reconstructions under K/O Coadsorption* Poster, ECOSS-19, Madrid (2000).
- [41] R. Hoyer, Diplomarbeit, Universität Hannover, 2000.
- [42] E. Schütz, Dissertation, Universität Hannover, 1999.
- [43] A. S. Mikhailov, *Foundation of Synergetics I — Distributed Active Systems*, Springer, 1990.
- [44] A. M. Turing, *The Chemical Basis of Morphogenesis* Phil. Trans. R. Soc. **237**, 37 – 72 (1952).
- [45] V. Castets, E. Dulos, J. Boissonade und P. De Kepper, *Experimental Evidence of a Sustained Standing Turing-Type Nonequilibrium Chemical Pattern* Phys. Rev. Lett. **64**, 2953 – 2955 (1990).
- [46] Q. Ouyang und H. L. Swinney, *Transition from a uniform state to hexagonal and striped Turing patterns* Nature **352**, 610 – 612 (1991).
- [47] R. Imbihl, *Turing structures in catalytic surface reactions: The faceting of Pt(110) in CO+O<sub>2</sub>* Mod. Phys. Lett. B **6**, 493 – 505 (1992).

- [48] R. Imbihl, A. E. Reynolds und D. Kaletta, *Model for the Formation of a Microscopic Turing Structure: The Facetting of Pt(110) during Catalytic Oxidation of CO* Phys. Rev. Lett. **67**, 275 – 278 (1991).
- [49] J. Falta, R. Imbihl und M. Henzler, *Spatial Pattern Formation in a Catalytic Surface Reaction: The Facetting of Pt(110) in CO+O<sub>2</sub>* Phys. Rev. Lett. **64**, 1409 – 1412 (1990).
- [50] A. G. Makeev und R. Imbihl, *Simulations of anisotropic front propagation in the H<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> reaction on aRh(110) surface* J. Chem. Phys. **113**, 3854 – 3863 (2000).
- [51] F. Mertens und R. Imbihl, *Parameter-dependent anisotropy of front propagation in the H<sub>2</sub>+O<sub>2</sub> reaction on Rh(110)* Chem. Phys. Lett. **242**, 221 – 227 (1995).
- [52] F. Mertens, Dissertation, Freie Universität Berlin, 1995.
- [53] A. Schaak, Dissertation, Universität Hannover, 1999.
- [54] Ch. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, Oldenbourg, 1993.
- [55] K. Christmann, in *Introduction to Surface Physical Chemistry*, , Ed., Steinkopf/Springer, 1991.
- [56] W. Engel, M. E. Kordesch, H. H. Rotermund, S. Kubala und A. v. Oertzen, *A UHV-compatible photoelectron emission microscope for applications in surface science* Ultramicroscopy **36**, 148 – 153 (1991).
- [57] M. Henzler und Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, B. G. Teubner, 1994.
- [58] G. K. Wertheim, *Shape of core-electron photoemission spectra from metals* Phys. Rev. B **25**, 1987 – 1989 (1982).
- [59] G. K. Wertheim und P. H. Citrin, in *Photoemission in Solids, Vol. I, Topics in Applied Physics, No. 26*, M Cardona und L Ley, Ed., p.197 , Springer-Verlag, 1978, Chap. 5.
- [60] S. Doniach und Šunjić, *Many-electron singularity in X-ray photoemission and X-ray line spectra from metals* J. Phys. C **3**, 285 – 291 (1970).
- [61] D. A. Shirley, *High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold* Phys. Rev. B **5**, 4709 – 4714 (1972).
- [62] H. E. Bishop, *Practical Peak Area Measurements in X-Ray Photoelectron Spectroscopy* Surf. Interface Anal. **3**, 272 – 274 (1981).

- [63] R. M. Friedman, J. Hudis und M. L. Perlman, *Chemical Effects on Line-width Observed in Photoelectron Spectroscopy* Phys. Rev. Lett. **29**, 692 – 695 (1972).
- [64] Börje J. und N. Mårtensson, *Core-level binding-energy shifts for the metallic elements* Phys. Rev. B **21**, 4427 – 4457 (1980).
- [65] Ernst Bauer, *LEEM Basics* Surface Review and Letters **5**, 1275 – 1286 (1998).
- [66] Schmidt Th., Heun S., Slezak J., Diaz J., Prince K.C., Lilenkamp G. und Bauer E., *SPELEEM: Combining LEEM and Spectroscopic Imaging* Surface Review and Letters **5**, 1287 – 1296 (1998).
- [67] L. Casalis, W. Jark, M. Kiskinova, D. Lonza, P. Melpignano, D. Morris, R. Rosei, A. Savoia, A. Abrami, C. Fava, P. Furlan, R. Pugliese, D. Vivoda, G. Sandrin, F.-Q. Wei, S. Contarini, L. DeAngelis, C. Gariazzo, P. Nataletti und G. R. Morrison, *ESCA microscopy beamline at ELLETRA* Rev. Sci. Instrum. **66**, 4870 – 4875 (1995).
- [68] M. Marsi, L. Casalis, L. Gregoratti, S. Günther, A. Kolmakov, J. Kovac, D. Lonza und M. Kiskinova, *ESCA Microscopy at ELETTRA: what it is like to perform spectromicroscopy experiments on a third generation synchrotron radiation source* Journ. El. Spect. and rel. Phenom. **84**, 73 – 83 (1997).
- [69] Abrami A. et Al., *Super ESCA: First Beamline Operating at ELETTRA* Review of Scientific Instruments **66**, 1618 – 1620 (1995).
- [70] O. H. Griffith und W. Engel, *Historical perspective and current trends in emission microscopy, mirror electron microscopy and low-energy electron microscopy* Ultramicrosc. **36**, 1 – 28 (1991).
- [71] Varian/Vacuum Products, *Manual, Ionisation Gauge-Type 580* Manual No. 6999-05-580, rev. B (1989).
- [72] F. Esch, S. Günther, C. Africh, E. Vesselli, M. del Turco und G. Comelli, *Die Phasendiagramme der Systeme K/Rh(110) und K/O/Rh(110) bei verschiedenen Kaliumbedeckungen wurden mittels LEED erstellt und die Strukturen mit STM bestimmt* mündliche Mitteilung (2000).
- [73] N. Hartmann, Dissertation, Freie Universität Berlin, 1997.
- [74] M. Kiskinova, L. Surnev und G. Bliznakov, Surface Science **104**, (1981).
- [75] M. Kiskinova, G. Rangelov und L. Surnev, Surface Science **150**, (1985).
- [76] L. Surnev, G. Rangelov und M. Kiskinova, Surface Science **179**, (1987).

- [77] G. Comelli, A. Baraldi, S. Lizzit, D. Cocco, G. Paolucci, R. Rosei und M. Kiskinova, *Real-Time X-Ray Photoelectron Spectroscopy Study of Dissociative Oxygen Adsorption on Rh(110)* CPL **261**, 253–260 (1996).
- [78] A. Baraldi, S. Lizzit, D. Cocco, G. Comelli, G. Paolucci, R. Rosei und M. Kiskinova, *Oxygen and carbon monoxide interactions on Rh(110) studied by real-time X-ray spectroscopy* Surf. Sci. **385**, 376 – 385 (1997).
- [79] G. Benesh und D. King, *Core-Level Shift Spectroscopy for Adsorbates: Ionic, Covalent or Metallic Bonding?* CPL **191**, 315 –319 (1992).
- [80] A. Zangwill, *Physics at Surfaces*, Cambridge University Press, 1988.
- [81] M. Snabl, M. Ondrejcek, V. Chab, W. Stenzel, H. Conrad und A.M. Bradshaw, *Temperature Dependence of the Surface Diffusion Coefficient of K Atoms on Pd(111) Measured with PEEM* SS pages 352–354 (1996).
- [82] Goodfellow, Catalogue, 2000.
- [83] Günther S., Marbach H., Hoyer R., Imbihl R., Gregoratti L., Barinov A. und Kiskinova M., *On the Origin of Stationary Concentration Patterns of the  $O_2 + H_2$  Reaction on a Microstructured Rh(110)/Pt Surface with Potassium* JCP **in press**, (2002).

# Lebenslauf

## Personalien

Geburtsdatum: 13.10.1968  
Geburtsort: Bad Godesberg heute Bonn  
Familienstand: verheiratet mit Zeynep Marbach, geb. Çetinkaya

## Ausbildung

16. Mai 1988 Erlangung der Allgemeinen Hochschulreife an der Ricarda-Huch-Schule, Hannover  
1991 - 1997 Studium der Physik an der Universität Dortmund mit dem Abschluss Diplom Physiker  
1996 - 1997 Diplomarbeit am Institut für Neuroinformatik der Ruhr-Universität-Bochum (Ltg. Prof. Dr. W. Selen) Thema: Objekterkennung mittels Methoden fraktaler Geometrie und nichtlinearer Dynamik  
1997 - 2002 Arbeiten zur Dissertation am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Universität Hannover unter der Anleitung von Prof. Dr. R. Imbihl  
seit Juni 2002 Anstellung als *postdoctoral research associate* am Surface Science Center der University of Pittsburgh unter der Leitung von Prof. Dr. J. T. Yates Jr.

