

Umstrukturierung ultradünner Nickelschichten auf Rh(111) und Rh(110)

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation

von

Mathias Homann, M. Sc.

2021

Referent: Prof. Dr. rer. nat. Ronald Imbihl
Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. Herbert Pfnür
Tag der Promotion: 11.12.2020

Abstract

The restructuring of ultrathin Ni-layers was studied on two different rhodium single crystal surfaces: Rh(111) and Rh(110). On both the oxidation of nickel with O₂ and subsequent reduction of NiO with H₂ was studied at 300 – 850 K and 10⁻⁸ – 10⁻⁴ mbar, respectively.

On Ni/Rh(111) *in situ* low-energy electron microscopy (LEEM), X-ray photoemission electron microscopy (XPEEM) and low-energy electron diffraction (LEED) were used to follow the oxidation/reduction processes. Laterally resolved X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and micro-spot LEED provided additional chemical and structural information.

At $p(\text{O}_2) = 5 \cdot 10^{-8}$ mbar and $T = 770$ K oxidation of ultrathin Ni-films on Rh(111) leads to a dewetting of the nickel film and formation of 3D-NiO nanocrystallites with different size. 2D-NiO with a (6 × 1)-LEED-pattern appears as a precursor. The process is nearly completely reversible through reduction with H₂. Spectroscopically, a substantial decrease of the Ni-signal is related to the formation of 3D-NiO, which is nearly completely restored during reduction.

Oxidation experiments under varying conditions show, that the tendency to form 3D-NiO-phases seems to be strongly depended on the oxidation temperature and pressure. High temperature favours the formation of a low number of high 3D-particles which barely cover the surface. Lower temperature instead, lead to the formation of 2D-NiO and flat oxides with < 1 nm in height. In the same way a high pressure leads to the formation of a large number of flat NiO particles. On Ni/Rh(110) the oxidation/reduction was followed *in situ* with Auger electron spectroscopy (AES) and *ex situ* with LEED, AES, XPS and scanning photoemission electron microscopy (SPEM). The surface showed a similar behavior as Ni/Rh(111): during oxidation a major decrease of the Ni-signal was observed and restored during reduction.

Additionally, the pattern formation during the O₂ + H₂ reaction was studied on Ni/Rh(111) and Ni/Rh(110). The reaction dynamics were followed *in situ* with LEEM/XPEEM (Rh(111)) and PEEM (Rh(110)). On Rh(110) the deposition of Ni to the surface leads to a similar change of the behavior of the system as on Rh(111): the system O₂ + H₂/Ni/Rh(110) is excitable and exhibits complex spatiotemporal patterns, as well as stationary patterns such as stripes and islands. For O₂ + H₂/Ni/Rh(110) a bifurcation diagram was proposed.

The microstructuring of ultrathin Ni-layers during chemical waves in the system O₂ + H₂/Ni/Rh(111) were studied with LEEM, XPEEM and XPS. Under pattern forming conditions, Nanoparticles were observed and a stripe pattern with three-fold symmetry occurred during chemical waves, which indicates the periodic formation of the (6 × 1)-2D-NiO. On the basis of the experimental results, an excitation mechanism for chemical waves was proposed, which is based on the periodic transition between 2D- and 3D-NiO.

Key words: bimetallic model catalyst, rhodium, nickel oxide, PEEM, LEEM, XPS, self-organization, restructuring, reversible wetting, reactive phase separation, chemical wave patterns.

Kurzzusammenfassung

Die Umstrukturierung ultradünner Nickelschichten wurde auf zwei unterschiedlichen Rhodium Einkristalloberflächen untersucht: Rh(111) und Rh(110). Auf beiden wurde die Oxidation von Nickel mit O_2 und die anschließende Reduktion von NiO durch H_2 bei in einem Temperatur- und Druckbereich von 300 – 850 K bzw. $10^{-8} - 10^{-4}$ mbar studiert.

Für Ni/Rh(111) wurde *in situ* Niederenergie Elektronenmikroskopie (LEEM), Röntgenphotoemissionselektronenmikroskopie (XPEEM) und Niederenergie Elektronenbeugung (LEED) genutzt um Oxidations-/Reduktionsprozesse zu verfolgen. Ortsaufgelöste Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) und Micro-spot LEED lieferten zusätzlich chemische und strukturelle Informationen.

Auf Rh(111) führt die Oxidation ultradünner Ni-Schichten bei $p(O_2) = 5 \cdot 10^{-8}$ mbar und $T = 770$ K zu einer Entnetzung und der Bildung von 3D-NiO Nanokristallen unterschiedlicher Größe. 2D-NiO mit einem (6×1) -LEED-Muster tritt dabei als Vorstufe auf. Der Prozess ist nahezu vollständig reversibel, wenn die Oberfläche in H_2 reduziert wird. Spektroskopisch ist die Bildung von 3D-NiO mit einer erheblichen Verringerung des Ni-Signals verbunden, während der Reduktion wird dieses fast vollständig wiederhergestellt.

Oxidationsexperimente bei verschiedenen Bedingungen haben gezeigt, dass die Bildung von 3D-NiO-Phasen stark von der Temperatur und dem Sauerstoffdruck beeinflusst wird. Hohe Temperaturen begünstigen die Bildung weniger 3D-Partikel mit einer großen Höhe und einem geringen Bedeckungsgrad. Geringere Temperaturen hingegen führen zu 2D-NiO und flachen Oxiden mit einer Höhe von < 1 nm.

In ähnlicher Weise begünstigen höhere Drücke die Bildung einer großen Anzahl von flachen NiO-Partikeln.

Auf Ni/Rh(110) wurde die Oxidation/Reduktion *in situ* mit Auger-Elektronenspektroskopie (AES) und *ex situ* mit LEED, AES, XPS und Rasterphotoemissions-Elektronenmikroskopie (SPEM) untersucht. Die Oberfläche zeigt ein ähnliches Verhalten wie Ni/Rh(111): während der Oxidation ist ein großer Verlust des Ni-Signals zu beobachten, das Signal wird durch Reduktion wiederhergestellt.

Zusätzlich wurde die Musterbildung der $O_2 + H_2$ Reaktion auf Ni/Rh(111) und Ni/Rh(110) untersucht. Die Reaktionsdynamik wurde *in situ* mit LEEM/XPEEM (Rh(111)) und PEEM (Rh(110)) verfolgt.

Auf Rh(110) führt Nickel zu einer ähnlichen Veränderung des Verhaltens wie auf Rh(111): das System $O_2 + H_2$ /Ni/Rh(110) ist anregbar und zeigt komplexe Raum-Zeit-Muster, sowie Streifen und Inseln als stationäre Muster. Für $O_2 + H_2$ /Ni/Rh(110) wurde ein Bifurkationsdiagramm erstellt.

Im System $O_2 + H_2$ /Ni/Rh(111) wurde die Mikrostruktur ultradünner Ni-Schichten während chemischer Wellen mit LEEM, XPEEM und XPS studiert. Unter musterbildenden Bedingungen konnten Nanopartikel und ein Streifenmuster mit dreizähliger Symmetrie beobachtet werden, dass die periodische Bildung von (6×1) -2D-NiO zeigt.

Auf der Basis der Experimente konnte ein Anregungsmechanismus aufgestellt werden, das auf dem Übergang zwischen 2D- und 3D-NiO basiert.

Stichwörter: bimetallischer Modellkatalysator, Rhodium, Nickeloxid, PEEM, LEEM, XPS, Selbstorganisation, Umstrukturierung, reversible Benetzung, Reaktive Phasenseparation, chemische Wellenmuster

Abkürzungsverzeichnis

UHV	Ultrahochvakuum
PEEM	engl. photoemission electron microscopy, Photoelektronenemissionsmikroskopie
XPEEM	engl. X-ray photoemission electron microscopy, Röntgenphotoemissionselektronenmikroskopie
LEEM	engl. Low-energy electron microscopy, Niederenergetische Elektronenmikroskopie
XPS	engl. X-ray photoelectron spectroscopy, Röntgenphotoelektronenspektroskopie
XAS	engl. X-ray photoelectron absorption spectroscopy, Röntgenphotoelektronenabsorptionsspektroskopie
DP	engl. dispersive plane
ZP	engl. zone plate
OSA	engl. order selcting aperture
SPEM	engl. scanning photoemission electron micoscopy, Rasterphotoemissionselektronenmikroskopie
LEED	engl. Low-energy electron diffraction, Niederenergetische Elektronenbeugung
AES	Augerelektronenspektroskopie
MEM	engl. mirror electron microscopy, Spiegelektronenmikroskopie
QMS	Quadrupolmassenspektrometrie
S/N	Signal-zu-Rausch-Verhältnis
RT	Raumtemperatur, entspricht 300 K
<i>T</i>	Temperatur
<i>p</i>	Druck
ML	Monoatomare Lage
fcc	kubisch flächenzentriert, engl. face-centered cubic
bcc	kubisch raumzentriert, engl. body-centered cubic
HOMO	engl. highest occupied molecular orbital, höchstes besetztes Orbital
LUMO	engl. lowest unoccupied molecular orbital, niedrigstes unbesetztes Orbital

Inhaltsverzeichnis

Abstract	III
Kurzzusammenfassung	V
Abkürzungsverzeichnis	VIII
I Theoretische Grundlagen	1
1 Einleitung	3
1.1 Motivation	4
2 Nichtlineare Dynamik und musterbildende Systeme	7
2.1 Mathematische Beschreibung	7
2.2 Wasserbildung auf Rh(111) und Rh(110)	10
2.2.1 O ₂ + H ₂ /Ni/Rh(111)	11
2.2.2 Ni und NiO auf Rh(111)	12
3 Struktur und Adsorptionseigenschaften der Einkristalloberflächen von Rh und Ni	13
3.1 Struktur von (111)- und (110)-fcc-Oberflächen	13
3.2 Wachstumsverhalten dünner Metallschichten	15
3.3 Adsorption von Gasen	18
3.3.1 Sauerstoffadsorption auf Rh(111) und Ni(111)	18
3.3.2 Sauerstoffadsorption auf Rh(110) und Ni(110)	18
3.3.3 Sauerstoffadsorption auf Ni/Rh(111)	20
II Experimentelle Grundlagen	21
4 Methoden zur Oberflächenanalytik	23
4.1 Chemische Charakterisierung von Oberflächen	23
4.1.1 Auger-Elektronenspektroskopie (AES)	23
4.1.2 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	27
4.1.3 Bestimmung von Schichtdicken	29
4.2 Elektronenbeugung (LEED)	31
4.2.1 Beugungstheorie	31
4.2.2 Instrumenteller Aufbau einer LEED-Optik	35
4.3 Abbildende Techniken	35

4.3.1	Niederenergie-Elektronenmikroskopie (LEEM)	36
4.3.2	Photoelektronenmikroskopie (PEEM, XPEEM, SPEM)	37
4.4	Messapparaturen	38
4.5	Proben und Probenpräparation	40
4.5.1	Probenpräparation	40
4.5.2	Präparation dünner Nickelschichten	40
5	Präparation dünner Nickelschichten	43
5.1	Monolagenkalibration für Rh(111) und Rh(110)	43
5.2	Mikrostrukturen dünner Nickelschichten auf Rh(111)	47
5.3	Zusammenfassung	49
III	Strukturbildung dünner Nickelschichten auf Rh(111)	51
6	Entnetzung und Bildung von NiO-Partikeln durch Oxidation	55
6.1	Oxidation von 0,8 ML Ni/Rh(111)	55
6.1.1	<i>in situ</i> Experimente	58
6.2	Oxidation von dickeren Schichten	73
6.2.1	3-4 ML Ni/Rh(111)	73
6.2.2	> 4 ML Ni/Rh(111)	74
6.3	Oxidation bei 670 K in sauerstoffreichen Bedingungen	79
6.3.1	0,8 ML Ni/Rh(111)	79
6.3.2	1,5 ML Ni/Rh(111)	80
6.4	Zusammenfassung	82
7	Reduktion oxidierten Oberflächen	85
7.1	Reduktion von NiO-Partikeln und Benetzung	85
7.1.1	<i>In situ</i> LEEM	85
7.1.2	<i>in situ</i> LEED	91
7.1.3	Reoxidation und Reduktion bei 620 K	92
7.2	Reduktion von 1,5 ML Ni/Rh(111)	96
7.3	Zusammenfassung	101
8	Mikrostrukturierung unter Reaktionsbedingungen	103
8.1	Außerhalb des anregbaren Bereichs	103
8.2	Chemische Wellen	105
8.2.1	Induktion chemischer Wellen	105
8.2.2	Charakterisierung chemischer Wellen mit LEEM	106
8.3	Interpretation der Pulsprofile	115
8.4	<i>Ex situ</i> -Charakterisierung der ($n \times 1$)-Mikrostruktur	116
8.5	Chemische Wellen in XPEEM/XAS-PEEM	118
8.5.1	Sauerstoff	119
8.5.2	Nickel	122
8.6	Zusammenfassung	125

IV	Dünne Nickelschichten auf Rh(110)	127
9	Oxidation und Reduktion dünner Nickelschichten auf Rh(110)	131
9.1	Titrationsexperimente auf Ni/Rh(110)	131
9.1.1	Titrationsexperimente bei 570 K	131
9.1.2	Titrationsexperimente bei 770 K	135
9.1.3	<i>In situ</i> Titrationsen bei 770 K	136
9.1.4	Einfluss der Temperatur	140
9.2	Charakterisierung der Oberfläche mit SPEM, XPS	144
9.2.1	Experimente mit einer dicken Ni-Schicht	146
9.3	Zusammenfassung	150
10	Chemische Wellen und stationäre Muster auf O₂+H₂/Ni/Rh(110)	151
10.1	Einfluss der Bedeckung auf die Musterbildung	151
10.1.1	Reine Rh(110)-Oberfläche	151
10.1.2	0,3-0,5 ML Nickel	152
10.1.3	1-3 ML Nickel	154
10.1.4	Bifurkationsdiagramm	155
10.2	Musterbildung im Detail	156
10.2.1	Streifen	156
10.2.2	Chemische Wellen	156
10.3	Musterbildung auf einer legierten Ni/Rh(110)-Oberfläche	159
10.3.1	Inseln	159
10.3.2	Chemische Wellen	162
10.3.3	Streifen	165
10.4	Zusammenfassung	166
10.5	Vergleich der Musterbildung Ni/Rh(111) und Ni/Rh(110)	166
V	Schlussfolgerungen und Diskussion	169
11	Diskussion und Schlussfolgerungen	171
11.1	Bildung und Reduktion von NiO/Rh	171
11.1.1	Oxidation	171
11.1.2	Reduktion	173
11.2	Legierungsbildung	173
11.3	Musterbildung	174
11.4	Alterung der Oberfläche	175
12	Übersicht und Ausblick	177
	Literatur	179
	Danksagung	185
	Lebenslauf	186

Teil I

Theoretische Grundlagen

Kapitel 1

Einleitung

Die heterogene Katalyse beschreibt Reaktionen, bei denen Katalysator und Reaktanden in unterschiedlichen Aggregatzuständen vorliegen, dabei sind die Katalysatoren zumeist Feststoffe und die Reaktanden gasförmig. Da Katalysatoren die Aktivierungsenergie von Reaktionen herabsetzen und neue Reaktionspfade ermöglichen, sind sie für viele chemische und großtechnische Prozesse von entscheidender Bedeutung. So werden beispielsweise in den Verfahren zur Herstellung der, für die Düngemittelproduktion wichtigen Chemikalien Schwefelsäure und Ammoniak Feststoffe als Katalysatoren eingesetzt um die gasförmigen Edukte zur Reaktion zu bringen.

Bei der Herstellung von Ammoniak wird ein Stickstoff-Wasserstoff-Gasgemisch an einem Eisenoxid-Katalysator zur Reaktion gebracht ('Haber-Bosch-Verfahren'). Bei der technischen Synthese von Schwefelsäure wird über das Kontaktverfahren aus den Gasen Schwefeldioxid und Sauerstoff an Vanadiumoxid-Katalysatoren zunächst Schwefeltrioxid gebildet, welches durch eine Reaktion mit Wasser Schwefelsäure bildet [1](S. 583ff.).

Rhodium wird als Legierungsbestandteil eines Rh/Pt-Katalysators bei der Herstellung von Salpetersäure über den Ostwald-Prozess, bei der katalytischen Verbrennung von Ammoniak eingesetzt [1](S. 730, 1697).

Bei den allermeisten technisch verwandten Katalysatoren, sind katalytisch aktive Metallnanopartikel auf Stoffen mit großer spezifischer Oberfläche aufgebracht (geträgerte Katalysatoren). Ein Beispiel eines solchen Katalysators ist der Autoabgaskatalysator, bei dem die Produkte der Verbrennung in weniger schädliche umgesetzt werden [2][1](S. 711f).

Um die Funktionsweise solcher Katalysatoren zu verstehen, helfen Untersuchungen der sehr komplexen realen Katalysatoren nur sehr bedingt weiter, da Struktur-Funktions-Beziehungen auf Grund der Komplexität der Systeme nur sehr schwer herzustellen sind. Stattdessen werden systematische Studien an Modellsystemen durchgeführt, bei denen die komplexen Realsysteme soweit reduziert werden, dass einzelne Aspekte herausgelöst untersucht werden können, wie z.B. die Struktur der Katalysatoroberfläche oder Adsorptionseigenschaften.

Für die Experimente werden gut definierte Systeme eingesetzt, wie z.B. einkristalline Metalloberflächen, die im Ultrahochvakuum untersucht werden. Letzteres ist von Vorteil, da dabei für die Charakterisierung eine Vielzahl von Messmethoden, die auf dem Einsatz von Elektronen beruhen, zur Verfügung stehen.

Studien im Ultrahochvakuum ($p \leq 10^{-8}$ mbar) finden bei Drücken statt, die nicht selten zehn oder mehr Größenordnungen unterhalb der Drücke liegen, bei denen reelle Katalysatoren eingesetzt werden. Dies und die Tatsache, dass reelle Katalysatoren deutlich komplexer sind als die untersuchten Einkristalloberflächen führt dazu, dass die Ergebnisse von Studien auf Modellsystemen nur sehr eingeschränkt auf reelle Systeme anwendbar sind (Druck- und Materiallücke).

Untersuchungen von Modellsystemen dienen weiterhin der Aufklärung dynamischer Prozesse, die auf katalytischen Oberflächen unter Reaktionsbedingungen zu Veränderungen der Struktur und Zusammensetzung führen. Dazu zählen reaktions-induzierte Umstrukturierungen, wie Rekonstruktionen auf atomarer oder Veränderungen der Morphologie auf makroskopischer Ebene. Auch die Bildung von Oxid- oder *Subsurface*-Phasen, Segregationsprozesse und Phänomene der Selbstorganisation, wie die Bildung von Adsorbatinseln oder chemischen Wellen, können auftreten. Die Aufklärung solcher Prozesse ist nur durch den Einsatz von *in situ*- oder *operando*-Methoden möglich.

Die meisten der großtechnisch angewendeten metallischen Katalysatoren sind Multikomponentensysteme, die aus mindestens zwei Metallen bestehen. Durch die Mischung verschiedener metallischer Komponenten sollen synergetische Effekte erzielt werden, d.h. die Eigenschaften der legierten Oberfläche ergibt sich nicht allein aus der Summe einzelner Komponenten.

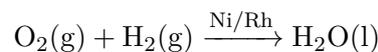
Die Adsorptionseigenschaften von bimetallic Systemen können durch quantenchemische Berechnungen gut vorhergesagt werden, allerdings wird dabei nicht der Einfluss von dynamischen Effekten berücksichtigt und von einer statischen Anordnung der Metallatome ausgegangen.

Um zu verstehen, welche Prozesse zu synergetischen Effekten der Metalle führen und bei einem katalytischen Prozess beteiligt sind, ist es wichtig, die Zusammensetzung und Struktur der katalytischen Oberfläche unter Reaktionsbedingungen zu untersuchen.

Ein bimetallic Modellkatalysator, über den in der Vergangenheit zahlreiche Arbeiten veröffentlicht wurden, um die Mechanismen hinter der katalytischen Aktivität auf atomarer Ebene zu verstehen, ist die Ni/Pt(111)-Oberfläche [3].

Die darin zusammengefassten und neuere Studien über die CO-Oxidation auf Pt₃Ni(111) [4] haben gezeigt, dass sich die Zusammensetzung einer Katalysatoroberfläche unter Reaktionsbedingungen von dessen ursprünglichen Zustand unterscheiden kann. Ein Prozess, der dabei eine Rolle spielt, ist die Anreicherung einer Komponente auf, oder unter den obersten Atomlagen der Oberfläche.

Um das dynamische Verhalten von bimetallic Oberflächen zu verstehen, sollte ein genügend einfaches Modellsystem ausgewählt werden und dessen Verhalten unter Reaktionsbedingungen mit *in situ*-Methoden verfolgt werden. In der vorliegenden Arbeit werden die beiden bimetallic Ni/Rh(111)- und Ni/Rh(110)-Einkristalloberflächen als Modellkatalysatoren und die Bildung von Wasser aus den Elementen als Modellreaktion der heterogenen Katalyse betrachtet.



Die Untersuchungen sollen einen Beitrag zum grundlegenden Verständnis der Systeme im Speziellen und von katalytischen Prozessen im Allgemeinen liefern.

1.1 Motivation

Die bimetallic Ni/Rh(111)-Oberfläche rückte in den letzten Jahren in den Fokus der Forschung. Beide Metalle sind chemisch aktiv, haben aber einen unterschiedlich edlen Charakter. Eine der ersten Arbeiten, über die Ni/Rh(111)-Oberfläche, behandelt das Aufwuchsverhalten von Nickel auf Rh(111) [5]. Neuere Veröffentlichungen auf dem Gebiet stammen von der Gruppe und F. P. Netzer, deren Forschung sich mit der Bildung von Nickeloxiden bei Sauerstoffdrücken bis 10⁻⁶ mbar, Temperaturen bis 620 K und Nickelbedeckungen von wenigen Monolagen beschäftigt [6, 7]. Darin liegt der Fokus aber insbesondere auf der Charakterisierung unter UHV-Bedingungen. Wenig ist bisher über die strukturelle Veränderung von dünnen Ni-Schichten bei

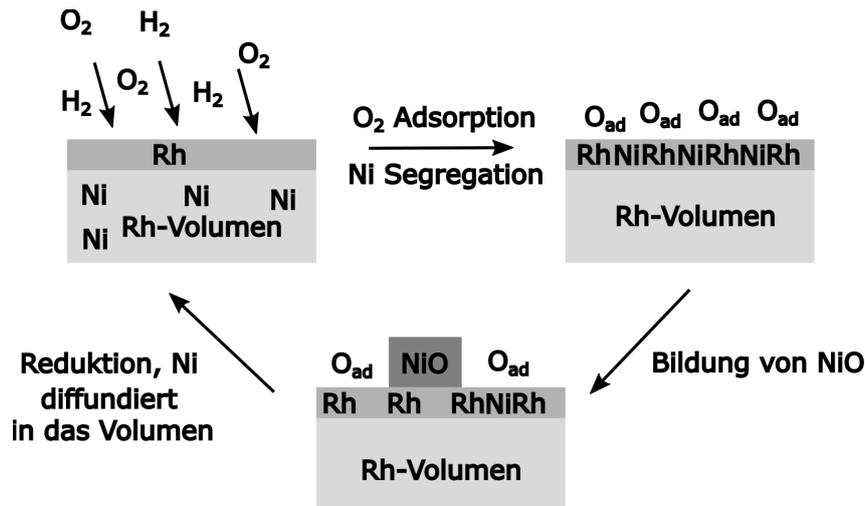


Abbildung 1.1 Vorgeschlagener Anregungsmechanismus für chemische Wellen im System Ni/Rh(111)/O₂ + H₂. Nach [11].

Reaktionsbedingungen bekannt und auch *in situ*-Untersuchungen zur Oxidation fehlen. Arbeiten über das Verhalten bimetallischer Ni/Rh-Oberflächen bei der Wasserbildungsreaktion wurden von der Gruppe um R. Imbihl in den letzten zehn Jahren veröffentlicht. Dabei liegt der Fokus hauptsächlich auf der Untersuchung von chemischen Wellenmustern und auf der Aufklärung eines Anregungsmechanismus'. Es wurde herausgefunden, dass Nickel das bistabile Rh(111)/O₂ + H₂-System anregbar macht [8], die Nickelbedeckung Musterbildung beeinflusst [9, 10] und chemische Wellen zu einer scheinbar reversiblen An- und Abreicherung von Nickel und Sauerstoff führen [11]. Auf der Grundlage der Daten konnte folgender Anregungsmechanismus aufgestellt werden, der auf einem Segregationsgleichgewicht von Nickel und der reversiblen Bildung von NiO-Partikeln basiert. Das Modell konnte die Variation von Nickel und Sauerstoff gut erklären, allerdings nicht, warum eine zunehmende Nickelbedeckung die Frequenz chemischer Wellenmuster erhöht [9].

Ein Schlüsselschritt bei dem Mechanismus stellt die Bildung von dreidimensionalen Nickeloxidpartikeln dar (siehe Abb. 1.1), die eine Veränderung der Haftkoeffizienten von Sauerstoff und Wasserstoff verursachen könnten und so zu anregbarem Verhalten führen [11]. 3D-NiO konnte aber durch die bisherigen Experimente nur indirekt mit XPS nachgewiesen werden. Mikroskopisch wurden zwar Partikel beobachtet, deren Durchmesser im Bereich von einem Mikrometer lagen, die Untersuchung deren Dicke hat aber ergeben, dass es sich dabei um ein Nickeloxid von wenigen Atomlagen Schichtdicke handelt, das bei den chemischen Wellenmustern kaum beteiligt ist [11]. Weiterhin wurde bei *in situ* LEED-Experimenten ein ($n \times 1$)-Muster ($n = 8, 10$) beobachtet, das auf die Bildung von 2D-NiO hindeutet [7, 10].

Sollten bei dem Anregungsmechanismus tatsächlich dreidimensionale NiO-Partikel involviert sein, so konnten diese mit den bisher eingesetzten Techniken nicht direkt nachgewiesen werden. Dies war die Motivation, das System Ni/Rh(111)/O₂ + H₂ mit Techniken zu untersuchen, die Informationen über das Verhalten der Oberfläche mit einer Ortsauflösung von wenigen Nanometern liefern. Da solche Techniken nicht im Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie in Hannover zur Verfügung stehen, wurden dort lediglich ergänzende Messungen durchgeführt. Der Großteil der Ergebnisse stammt von Experimenten, die an zwei Strahllinien der Synchro-

trons BESSY II (Berlin) und Elettra (Triest) durchgeführt wurden. Der Fokus lag dabei auf der Untersuchung von Mikrostrukturen, deren Charakterisierung und der Untersuchung des Verhaltens unter Reaktionsbedingungen.

Die Ergebnisse von Lovis, Smolinski u.a. [8–11] über die Musterbildung des Systems Ni/Rh(111)/ $O_2 + H_2$ waren die Motivation für ähnliche Experimente mit einer Rh(110)-Oberfläche. Für eine bimetallische Ni/Rh(110)-Oberfläche wurde im Rahmen dieser Arbeit die Musterbildung während der Wasserbildungsreaktion untersucht. Um die dort beobachteten Phänomene zu verstehen, wurde - ähnlich wie für die Ni/Rh(111)-Oberfläche - die Adsorption von Sauerstoff und dessen Abreaktion bzw. die Reduktion von oxidierten Oberflächen mit Wasserstoff in unterschiedlichen Druck- und Temperaturbereichen untersucht. Ergänzend zu den Ergebnissen von Experimenten im Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie in Hannover, wurde auch für dieses System eine Serie von Experimenten an einer Strahllinie des Synchrotrons Elettra durchgeführt.

Kapitel 2

Nichtlineare Dynamik und musterbildende Systeme

Katalytische Modellsysteme liegen per Definition weit weg vom chemischen Gleichgewicht und können daher Ratenoszillationen und raumzeitliche Musterbildung zeigen. Die Nichtlineare Dynamik befasst sich mit solchen Phänomenen, die mathematisch über nichtlineare Gleichungen beschrieben werden.

Die ersten Arbeiten, die sich mit nichtlinearen dynamischen Phänomenen in der heterogenen Katalyse beschäftigten, handelten nicht von der Musterbildung auf einkristallinen Oberflächen, wie sie im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurde, sondern von Ratenoszillationen bei der CO- und H₂-Oxidation an Platin Katalysatoren [12, 13].

Mit der Entwicklung eines Photoemissions-Elektronenmikroskops (PEEM) war es möglich solche Phänomene mit hoher Raum- und Zeitaufösung ($\approx 1 \mu\text{m}$, $\approx 1 \text{ms}$) abzubilden. Eines der ersten Systeme, deren Musterbildung damit untersucht wurde, war die CO-Oxidation an Pt(110) und Pt(100) [14].

2.1 Mathematische Beschreibung

Oberflächenreaktionen als dynamische Systeme können als Reaktions-Diffusionssysteme betrachtet werden, die mathematisch über

$$x_i = F_i(x_j, \lambda) + \Delta_i \nabla^2 x_i \quad (2.1)$$

beschrieben werden können, wobei x_i eine Variable ist, die bei katalytischen Modellsystemen, den Bedeckungsgrad oder die Konzentration einer Spezies beschreibt. λ repräsentiert experimentelle Parameter wie Druck oder Temperatur [15]. Die Terme $F_i(x_j, \lambda)$ und $\Delta_i \nabla^2 x_i$ beschreiben die Kinetik und die Diffusion, wenn diese den Fick'schen Gesetzen folgt.

Ein einfaches zwei Variablen Modell, welches auf solchen Differentialgleichungen fußt und in der Lage ist dynamische Systeme zu beschreiben, ist das Aktivator-Inhibitor-Modell von FitzHugh-Nagumo [16, 17]. Dabei werden zwei Differentialgleichungen betrachtet, die die Konzentrationen eines Aktivators u und eines Inhibitors v beschreiben, jedoch ohne Diffusionsterm.

Zur Beschreibung von chemischen Wellenmustern werden in der Literatur Gleichungen gefunden, die auf dem FitzHugh-Nagumo-Modell basieren, ergänzt um einen Term für die Diffusion [15]:

$$\frac{du}{dt} = \frac{1}{\epsilon} \left(u - \frac{u^3}{3} - v \right) + D_u \nabla^2 u = f(u, v) + D_u \nabla^2 u \quad (2.2)$$

$$\frac{dv}{dt} = u + b - av + D_v \nabla^2 v = g(u, v) + D_v \nabla^2 v \quad (2.3)$$

Bei Modellsystemen in der heterogenen Katalyse, können Aktivator und Inhibitor beispielsweise als zwei adsorbierte Gasspezies betrachtet werden, deren Konzentration dem Bedeckungsgrad der jeweiligen Spezies entspricht.

Um die Zustände des zwei-Variablen-Systems zu beschreiben, soll zunächst der Diffusionsterm in den Gleichungen 2.2 und 2.3 vernachlässigt und eine Phasenraumanalyse durchgeführt werden. Dabei werden Lösungen erhalten, die das zeitliche Verhalten graphisch beschreiben, ohne die Differentialgleichungen analytisch oder numerisch zu lösen. Der Phasenraum stellt die Menge aller möglichen Zustände eines dynamischen Systems dar, das zeitliche Verhalten des Systems wird darin durch Trajektorien dargestellt.

Um herauszufinden an welchem Punkt im Phasenraum das betrachtete System, das durch die Gleichungen 2.1 und 2.2 beschrieben wird, einen stationären Zustand erreicht, werden die linken Seiten der Gleichungen gleich Null gesetzt (keine zeitliche Veränderung der Konzentrationen beider Spezies). Die so erhaltenen Funktionen werden als Nullklinen bezeichnet, die Punkte, an denen diese sich schneiden, legen die stationären Lösungen fest, die auch als Fixpunkte bezeichnet werden, da sich dort keine der beiden Konzentrationen verändert.

$$0 = \frac{1}{\epsilon} \left(u - \frac{u^3}{3} - v \right) \Leftrightarrow v = u - \frac{u^3}{3} \quad (2.4)$$

$$0 = u + b - av \Leftrightarrow v = \frac{1}{a}(u + b) \quad (2.5)$$

Die Fixpunkte werden im Phasenraum in stabile und instabile Fixpunkte unterteilt, je nachdem ob das System bei einer Störung (infinitesimal kleine Veränderung der Variablen) in seinen ursprünglichen Zustand zurückkehrt oder nicht, die Trajektorien laufen dann auf einen Fixpunkt zu (stabil) oder nicht (instabil). Ein zwei-Variablen-System, wie es durch 2.1 und 2.2 beschrieben wird kann maximal drei Fixpunkte aufweisen (Schnittpunkt eines Polynoms dritten Grades mit einer linearen Funktion). Die sich ergebenden Lösungen sind in Abb. 2.1 dargestellt.

Gibt es einen stabilen Fixpunkt auf den alle Trajektorien im Phasenraum zulaufen so ist dieses System monostabil, bei zwei stabilen Fixpunkten bistabil. Es gibt eine Grenze der Einzugsbereiche, in denen Trajektorien auf die Fixpunkte zulaufen, voneinander trennen. Diese Grenzlinie oder Grenzfläche wird als Separatrix bezeichnet.

Befindet sich ein System an einem stabilen Fixpunkt, so kann es diesen nur verlassen, wenn eine hinreichend große Störung dafür sorgt, dass dessen Einzugsbereich verlassen wird. Ist das System bistabil, kann durch eine solche Störung die Separatrix überschritten und der Einzugsbereich des anderen stabilen Fixpunkt erreicht werden, sodass das System diesen einnimmt. Bei bistabilen Systemen muss eine Variable also um einen bestimmten Grenzwert verändert werden, damit ein Übergang zu dem anderen Zustand möglich ist.

Gibt es einen stabilen Fixpunkt, der nahe der Separatrix liegt, kann diese durch eine leichte Störung überschritten werden. Das System kann jedoch nicht auf einem direkten Weg zu dem stationären Zustand zurückkehren (zurück über die Separatrix), stattdessen wandert die Trajektorie durch den Phasenraum und kehrt so auf den stabilen Fixpunkt zurück und kann dann erneut angeregt werden. Aus diesem Grund werden diese Systeme als anregbar bezeichnet.

Besitzt ein System einen instabilen Fixpunkt, werden die Trajektorien von diesem Punkt abgestoßen und laufen stattdessen auf eine Schleife um diesen Punkt herum, es entsteht ein Grenzzyklus. Der zeitliche Verlauf entspricht einer Oszillation und die Konzentrationen von Aktivator und Inhibitor ändern sich periodisch. Mithilfe dieser Beschreibung lassen sich Konzentrationsänderungen eines System erklären. Dabei wird aber von räumlicher Homogenität (Diffusion findet

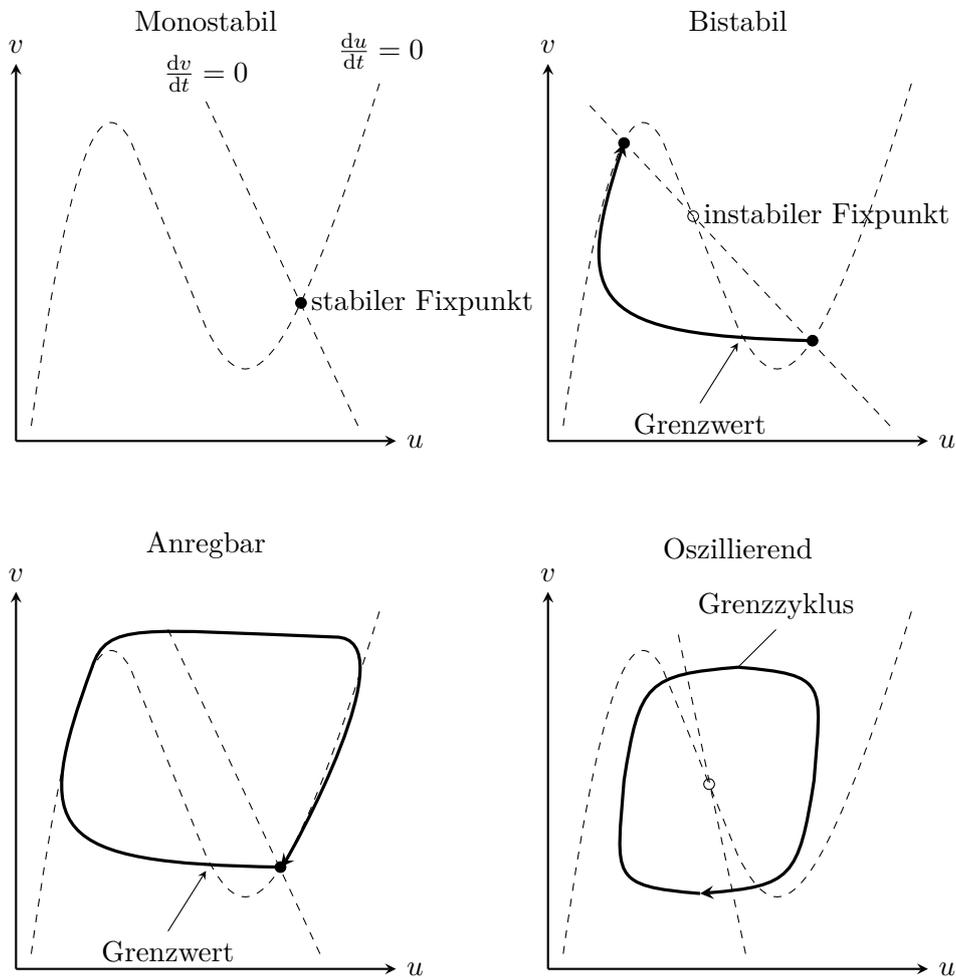


Abbildung 2.1 Schematische Phasenraumdarstellung der FitzHugh-Nagumo-Gleichungen. Nach [15, 17]. Die gestrichelten Linien zeigen die Nullklinen (beschreiben durch Gleichungen 2.4 und 2.5). In einem Monostabilen System befindet sich das System in einem stabilen stationären Zustand. Ein Bistabiles System kann zwei stabile Zustände annehmen. Der Übergang zwischen den stabilen Fixpunkten erfolgt über die eingezeichnete Trajektorie, wenn ein Grenzwert überschritten wird. Die Trajektorie eines anregbaren Systems führt zum ursprünglichen Zustand zurück, für das Verlassen des stabilen Fixpunktes muss ebenfalls ein Grenzwert überschritten werden. Ein oszillierendes System zeigt einen Grenzyklus und ändert sich demnach periodisch.

nicht statt) ausgegangen, die eine Musterbildung auf katalytischen Oberflächen nicht wiedergibt. Um dies zu erklären wird die Oberfläche in einzelne Kompartimente unterteilt, die über Diffusion miteinander gekoppelt sind.

Lokale Störungen des Systems (Konzentrations-, Temperaturänderungen etc.) können sich dadurch über die gesamte Oberflächen verbreiten. In Folge dessen treten Reaktionsfronten (bistabiles System) oder -pulse (Anregbares System) auf. Abb. 2.2 stellt die Konzentrationsprofile von Aktivator und Inhibitor für einen Puls und eine Reaktionsfront schematisch dar.

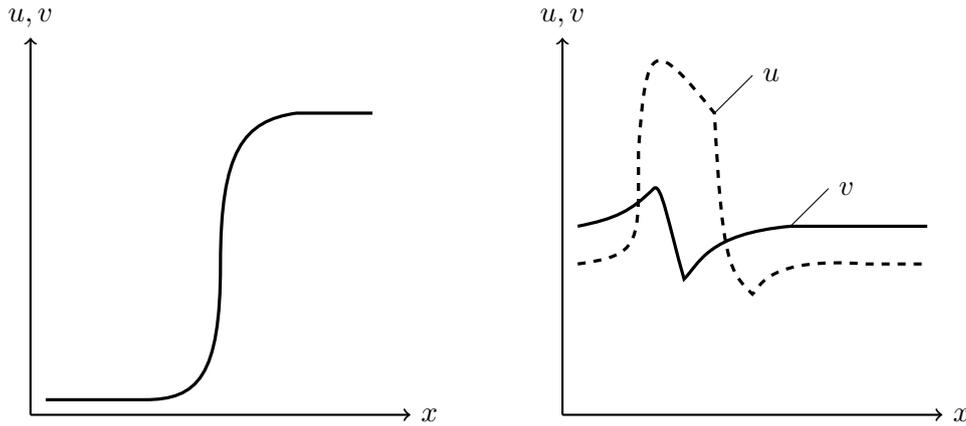
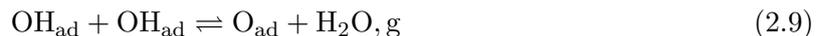


Abbildung 2.2 Schematische Darstellung von Reaktionsfronten und Pulsen anhand der Konzentrationsprofile von Aktivator und Inhibitor. Bei dynamischen/musterbildenden Systemen ändern sich die Konzentrationen sowohl zeitlich als auch räumlich durch das Fortschreiten einer Front bzw. eines Pulses. Nach [15, 17].

2.2 Wasserbildung auf Rh(111) und Rh(110)

Der Mechanismus der Wasserbildung aus den Elementen O_2 und H_2 auf Rh(111) und Rh(110) ist komplex und konnte bisher nicht vollständig aufgeklärt werden. Die bereits veröffentlichten Arbeiten beschreiben den Prozess aber über folgende Elementarschritte [18–20]:



Die Musterbildung der Reaktion wird im Rahmen dieser Arbeit für Ni/Rh(111) mit LEEM/XPEEM und für Ni/Rh(110) mit PEEM untersucht. Die reinen Rh-Oberflächen zeigen in einem Druck- und Temperaturbereich von 10^{-6} mbar bis 10^{-5} mbar bzw. 480 K bis 780 K bistabiles Verhalten [21, 22]. Das bedeutet, bei einem festen Satz an Parametern sind zwei Zustände stabil, das Umschalten von dem einen in den anderen Zustand erfolgt über eine Reaktionsfront.

Diese zeigt wegen der Substratstruktur von Rh(110) und der resultierenden unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeit entlang kristallographischer Achsen eine Anisotropie [22].

Die Bistabilität ist eine Folge der Passivierung der Oberfläche durch eine hohe Sauerstoffbedeckung, die eine Adsorption von Wasserstoff behindert und damit die Abreaktion von O_{ad} [21]. Die beiden Oberflächenzustände sind im PEEM durch unterschiedliche Helligkeitsstufen unterscheidbar. Der stark elektronegative Sauerstoff nimmt im adsorbierten Zustand eine negative Partialladung auf und das Dipolmoment des Metall-O-Adsorbatkomplexes erhöht deshalb die Austrittsarbeit des Metalls. In dem einen Zustand ist die Oberfläche aufgrund einer hohen Sauerstoffbedeckung und der damit verbundenen Erhöhung der Austrittsarbeit, dunkel. Befindet sich die Oberfläche in einem weitgehend O-freien Zustand erscheint sie hell im PEEM und hat eine geringere Austrittsarbeit.

2.2.1 $O_2 + H_2/Ni/Rh(111)$

Ähnlich wie bei $O_2 + H_2/Rh(110)$, zeigt auch das System $O_2 + H_2/Rh(111)$ bistabiles Verhalten. Wird dem System Nickel hinzugefügt wird das System anregbar [8, 10]. Das heißt, statt einer Reaktionsfront werden beim Übergang in unterschiedliche Oberflächenzustände chemische Wellenmuster und Ratenoszillationen beobachtet. Spektroskopisch wird eine reversible Änderung des Nickel- und Sauerstoffanteils auf der Oberfläche gemessen [11].

Im PEEM können Pulszüge und Spiralwellen über unterschiedliche Graustufen der Zustände beobachtet werden, ein Beispiel dieser chemischen Wellenmuster ist in Abb. 2.3 gezeigt. Die Frequenz der Pulse, wird durch die Nickelmenge beeinflusst, dabei ist diese umso höher, je mehr Nickel auf der Oberfläche aufgebracht wird [9]. Die Geschwindigkeit hingegen wird dadurch kaum beeinflusst. Die unterschiedlichen Graustufen/Phasen eines Pulses sind mit einer bestimmten Sauerstoff- und Nickelbedeckung und der Bildung von Nickeloxid verbunden [8, 11]. Basierend auf den Ergebnissen von PEEM und XPS/SPEM wurde ein Anregungsmechanismus aufgestellt, der auf einer reversiblen Segregation/Diffusion von Nickel basiert. Dabei wurde angenommen, dass Nickel durch Sauerstoff oxidiert wird und Nickeloxid bildet. Wird dieses reduziert, diffundiert metallisches Nickel in das Volumen des Rh-Kristalls. Adsorbiert Sauerstoff wieder auf der Oberfläche, segregiert Nickel zurück und bildet erneut NiO [8, 11].

Titrationsexperimente haben gezeigt, dass Nickel die Abreaktion von Sauerstoff erschwert, wodurch eine zunehmende Trägheit der Musterbildung mit zunehmendem Nickelanteil zu erwarten wäre [11]. Da die Geschwindigkeit der chemischen Wellen kaum durch eine zunehmende Nickelmenge verringert wird, die Frequenz sogar mit steigendem Nickelanteil zunimmt, stellt sich die Frage, ob der Anregungsmechanismus korrekt ist.

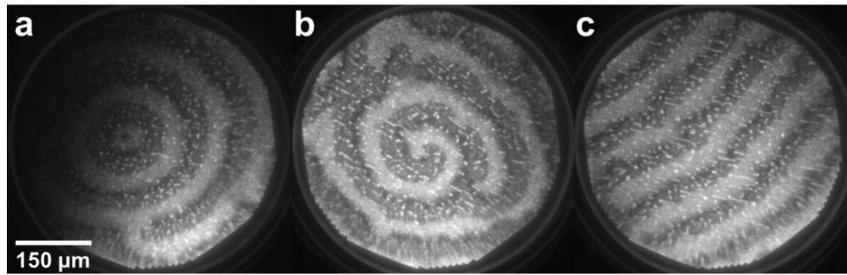


Abbildung 2.3 PEEM-Aufnahmen chemischer Wellenmuster und von NiO-Partikeln (helle stationäre Strukturen) im System $\text{O}_2 + \text{H}_2/\text{Ni}/\text{Rh}(111)$ bei $p \approx 10^{-5}$ mbar, $T = 670 - 770$ K. Mit Erlaubnis entnommen und angepasst aus [8]. Copyright (2012) American Chemical Society.

2.2.2 Ni und NiO auf Rh(111)

Das Wachstum von Nickel auf Rh(111) wurde zuerst von Wander u. a. mit Hilfe von AES und LEED studiert. Demnach wachsen die ersten Atomlagen von Nickel pseudomorph auf, beim Heizen auf 600 K wird durch AES Legierungsbildung beobachtet [5].

Spätere Arbeiten stammen vor allem von der Gruppe um F. P. Netzer. Sie konnten eindimensionale Nickelstrukturen entlang gestufter Rh(553) und Rh(15 15 13) präparieren und mit STM und XPS charakterisieren. Auf diesen Oberflächen hat das Erhitzen auf 900 K keine wesentliche Legierungsbildung gezeigt, was über eine höhere Bindungsstärke von Nickel entlang von atomaren Stufen erklärt werden kann [23]. Das Aufwachsen und die Oxidation dieser Nanostrukturen wurde mit STM, LEED, XPS und NEXAFS untersucht, wobei verschiedene Ni-O-Phasen mit (2×1) und (6×1) -Struktur beobachtet wurden, die sich spektroskopisch von Volumen-NiO unterscheiden [24].

Weiterhin konnte die Bildung zweidimensionaler NiO-Schichten mit charakteristischen Strukturen durch die Oxidation von metallischen Nickelschichten bei Temperaturen bis 720 K und Drücken von $10^{-8} - 10^{-5}$ mbar beschrieben werden [6, 7].

Kapitel 3

Struktur und Adsorptionseigenschaften der Einkristalloberflächen von Rh und Ni

3.1 Struktur von (111)- und (110)-fcc-Oberflächen

Sowohl Rhodium als auch Nickel kristallisieren in einer kubisch dichtesten Kugelpackung (kubisch flächenzentriertes-, engl. face centered cubic, fcc-Kristallgitter) mit einer Gitterkonstanten von $a_{\text{Rh}} = 3,80 \text{ \AA}$ bzw. $a_{\text{Ni}} = 3,52 \text{ \AA}$ [25–27]. Abb. 3.1 zeigt schematisch einen Ausschnitt eines fcc-Kristallgitters, der veranschaulicht entlang welcher Ebenen der Kristall geschnitten werden muss, um eine Oberfläche mit (111)- bzw. (110)-Orientierung zu erhalten. Die (111)-Fläche weist

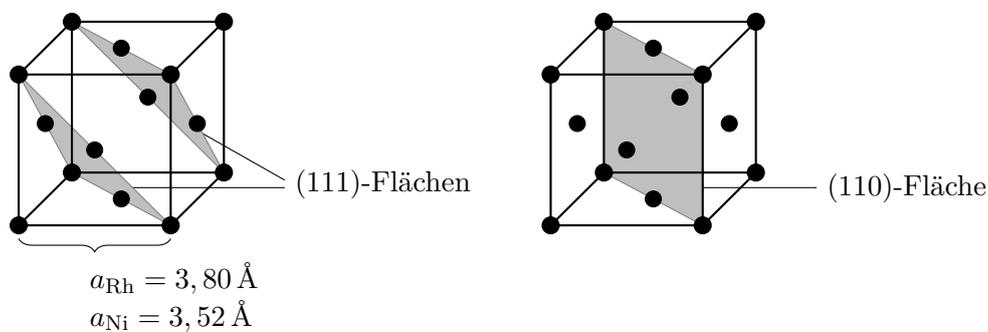


Abbildung 3.1 Kubisch flächenzentrierte Elementarzelle von Rhodium. Wird das Kristallgitter entlang der eingezeichneten Ebenen geschnitten, werden die entsprechenden Oberflächen erhalten.

eine hexagonal dichtgepackte Schicht von Atomen auf (Stapelfolge der Schichten im Volumenkristall: ABC), wodurch sie die thermodynamisch stabilste Struktur aller (hkl)-Flächen hat. Die (110)-Fläche zeigt im Gegensatz dazu eine offenere Struktur mit Gräben. Da sie thermodynamisch nicht so stabil ist, wie die (111)-Fläche (Oberflächenenergien siehe Tab. 3.1), kann sie z.B. bei Adsorption von Gasen rekonstruieren.

Tab. 3.1 gibt einen Überblick über die Oberflächenenergien γ von (110)- und (111)-Flächen von

KAPITEL 3. STRUKTUR UND ADSORPTIONSEIGENSCHAFTEN DER
EINKRISTALLOBERFLÄCHEN VON RH UND NI

Nickel und Rhodium und deren Austrittsarbeit ϕ .

Tabelle 3.1 Experimentell ermittelte^{1,2} und theoretisch berechnete Werte für die Austrittsarbeit und Oberflächenenergie von Nickel und Rhodium Einkristallobereflächen.

Oberfläche	γ (J/m ²)	ϕ (eV)	Referenz
Rh(111)	2,612	5,138	[28]
	2,78	5,91	[29]
	2,70		[30]
		4,98 ¹	[31]
Rh(110)	3,078	4,635	[28]
Ni(111)	2,63	5,77	[29]
	2,37 ³		[32]
	2,2254		[33]
		5,35 ²	[34]
Ni(110)		5,04 ²	[34]
	2,7450		[33]

¹polykristalline Probe

³semiempirisch ermittelt

Packungsdichten von Rh(111) und Rh(110)

Im Folgenden soll eine ausführliche Berechnung der Oberflächendichte von Rh(111) und Rh(110) gezeigt werden. Diese Berechnung bildet die Grundlage der Bestimmung der Anzahl von Adsorbatplätzen (Nickelatome auf Rhodium), Adsorbatbedeckungen und Schichtdicken.

Aus der Gitterkonstanten von Rhodium, $a_{\text{Rh}} = 3,80 \text{ \AA}$, ergibt sich ein Atomradius von $r_{\text{Rh}} = 1,345 \text{ \AA}$. Um die Packungsdichte einer monoatomaren Schicht zu bestimmen, muss die Fläche einer Elementarzelle mit der Fläche eines Rhodiumatoms (harte Sphäre) ins Verhältnis gesetzt werden.

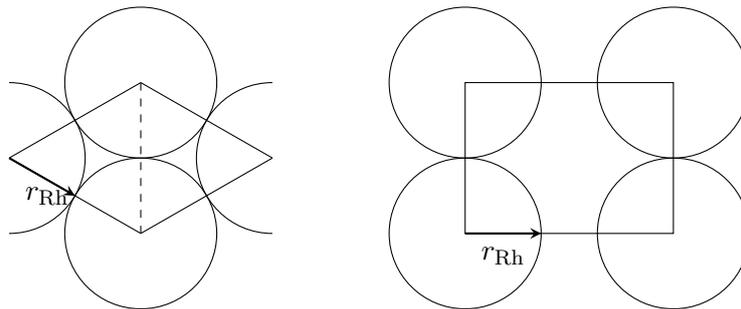


Abbildung 3.2 Elementarzellen der (111)- und (110)-Oberfläche von Rhodium.

Die Fläche eines Rhodiumatoms berechnet sich folgendermaßen:

$$A_{\text{Rh,Atom}} = \pi \cdot r^2 = \pi \cdot (1,345 \text{ \AA})^2 = 5,683 \text{ \AA}^2.$$

Dieser Wert wird sowohl für die Bestimmung der Packungsdichte von Rh(111) als auch von Rh(110) benötigt.

Abb. 3.2 zeigt einen Ausschnitt der hexagonal dicht gepackten Schicht von Rh(111) und von Rh(110) und die Elementarzellen (EZ). Der Flächeninhalt einer Rh(111)-EZ wird über die Fläche von gleichseitigen Dreiecken berechnet. Die Höhe eines Dreiecks ergibt sich nach:

$$r_{\text{Rh}}^2 + h^2 = (2r_{\text{Rh}})^2$$

$$\Leftrightarrow h = \sqrt{4r_{\text{Rh}}^2 - r_{\text{Rh}}^2} = \sqrt{3r_{\text{Rh}}^2} = 2,330 \text{ \AA}.$$

Die Fläche eines Dreiecks beträgt

$$A = h \cdot r_{\text{Rh}} = 3,134 \text{ \AA}^2.$$

Hieraus ergibt sich

$$A_{\text{Rh(111),EZ}} = 6,268 \text{ \AA}^2$$

als Flächeninhalt der Rh(111) Elementarzelle. Die Packungsdichte ergibt sich als Verhältnis der Fläche eines Rhodiumatoms und der Elementarzelle:

$$\frac{A_{\text{Rh,atom}}}{A_{\text{Rh(111),EZ}}} = 0,9067.$$

Für die Berechnung der Packungsdichte von Rh(110) wurde zunächst anhand von LEED-Messungen das Seitenverhältnis der Elementarzelle mit 1 : 0,73 bestimmt. Daraus ergibt sich als Flächeninhalt einer Rh(110)-Elementarzelle:

$$A_{\text{Rh(110),EZ}} = 2r_{\text{Rh}} \cdot \frac{2r_{\text{Rh}}}{0,73} = 9,912 \text{ \AA}^2.$$

Die Packungsdichte ergibt sich wieder als Verhältnis der Fläche eines Rhodiumatoms und der Elementarzelle:

$$\frac{A_{\text{Rh,atom}}}{A_{\text{Rh(111),EZ}}} = 0,5733.$$

Die Gitterkonstanten von Nickel und Rhodium betragen $a_{\text{Ni}} = 3,52 \text{ \AA}$ bzw. $a_{\text{Rh}} = 3,80 \text{ \AA}$. Für Rhodium ergibt sich daraus eine Atomdichte von $1,59 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ für die (111) und $1,01 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ für die (110)-Oberfläche.

3.2 Wachstumsverhalten dünner Metallschichten

Welche Struktur eine Metallschicht hat, wenn sie auf eine Einkristalloberfläche eines anderen Metalls aufgedampft wird, ist eine Frage der Atomradien, chemischer Ähnlichkeit und der Struktur beider Metalle. Diese Faktoren bestimmen die Grenzsichtenenergien und den Aufwachsmechanismus.

Allgemein gibt es zwei Grenzfälle für das Aufwachsverhalten, Inselwachstum/Kristallitwachstum (VM, Vollmer-Weber Wachstum) und Schichtwachstum (FM, Franck van der Merwe Wachstum). Welcher der beiden Grenzfälle dominiert, kann durch eine Betrachtung der Energien dreier Grenzflächen, Substrat-Adsorbat γ_{sa} , Substrat-Gasphase γ_{sg} und Adsorbat-Gasphase γ_{ag} abgeschätzt werden [35]:

$$\gamma_{sa} + \gamma_{ag} < \gamma_{sg} \rightarrow \text{Schichtwachstum}$$

$$\gamma_{sa} > \gamma_{ag} + \gamma_{sg} \rightarrow \text{Kristallite}$$

Wird die Intensität eines Auger-Signals (AS) des Substrats oder der aufgetragenen Schicht (Adsorbat), gegen die Zeit t aufgetragen, so kann dem erhaltenen AS- t -Graphen der Wachstumsmechanismus entnommen werden [36]. Abb. 3.3 zeigt schematisch verschiedene AS- t -Graphen der wichtigsten Wachstumsmechanismen. Beim Schichtwachstum weist dieser lineare Teilstücke auf, wobei eine Veränderung der Steigung ein Anzeichen für die Vervollständigung einer atomaren Lage. Beim Inselwachstum hingegen, wird eine kontinuierliche Veränderung der Signalintensität beobachtet [36].

Neben diesen beiden Grenzfällen treten auch Kombinationen von Insel- und Schichtwachstum auf. Ein Fall der auch häufiger auftritt, ist das Wachstum von Inseln auf einer monoatomaren Schicht, welcher als (SK) Stranski-Krastanov Wachstum bezeichnet wird. Ein Beispiel für das SK-Wachstum auf Rh(111) stellt Eis dar, welches zunächst eine Monolage bildet auf der anschließend Eiskristalle wachsen[37].

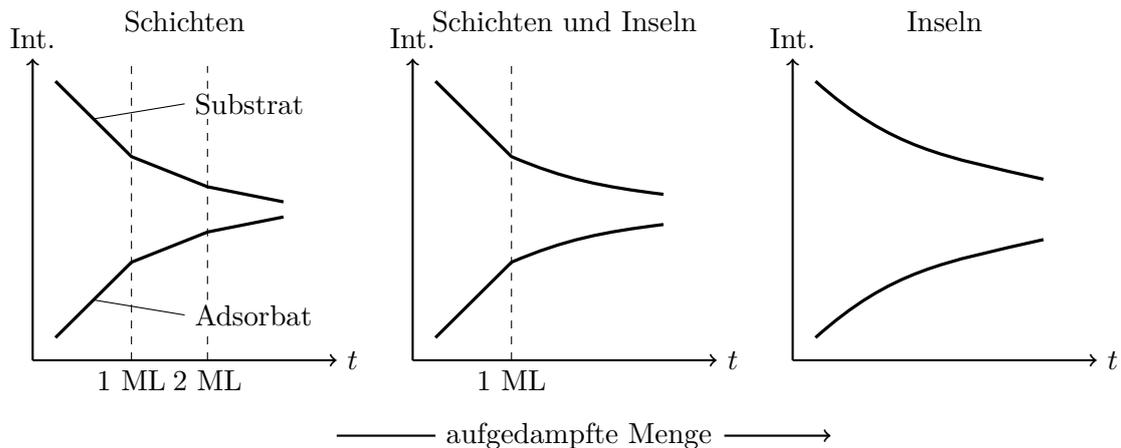


Abbildung 3.3 Schematische Darstellung von AS- t -Graphen der wichtigsten Wachstumsmechanismen.

Das Aufwachsen von Nickel auf Rh(111) findet ebenfalls nach einer Kombination von Schicht- und Inselwachstum statt [5]. Nickel wächst zunächst Schicht für Schicht auf Rh(111) auf und ab einer Schichtdicke von ≈ 3 ML wachsen Ni-Kristallite.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden dünne Nickelschichten auf die (111)- und (110)-Einkristallobereflächen von Rhodium aufgedampft. Das Aufwachsen der Nickelschicht wurde durch AES und auf Rh(111) zusätzlich durch XPS verfolgt. Dabei wurden hauptsächlich Schichten betrachtet, die eine Dicke im Bereich von einer Atomlage hatten, daher wurden die Wachstumskurven nur soweit aufgenommen, bis eine erkennbare Änderung der Steigung die Vervollständigung

KAPITEL 3. STRUKTUR UND ADSORPTIONSEIGENSCHAFTEN DER EINKRISTALLOBERFLÄCHEN VON RH UND NI

einer Monolage anzeigt. Bei der Präparation dickerer Schichten wurde dann, anhand der Bedampfungsdauer und einer zu Grunde liegenden Kalibrationskurve abgeschätzt, wie viel Nickel aufgedampft wurde, ohne dabei eine Wachstumskurve aufzunehmen.

3.3 Adsorption von Gasen

In den hier beschriebenen Experimenten mit bimetallicchen Ni/Rh-Oberflächen wurde das Verhalten durch die Reaktion mit Sauerstoff und dessen Abreaktion mit Wasserstoff in einem Druckbereich von $10^{-8} - 10^{-6}$ mbar bei Temperaturen von 300 – 830 K untersucht (Außerdem der Einfluss von Reaktionsbedingungen ($O_2 + H_2$) auf die Strukturbildung).

Um zu verstehen, welchen Einfluss unterschiedliche Nickelbedeckungen auf das Verhalten der Oberflächen haben, sollen im Folgenden kurz die wichtigsten Adsorbatstrukturen beschrieben werden, die auf einkristallinen Rhodium- und Nickel-Oberflächen bei der Reaktion/Adsorption mit Sauerstoff beobachtet werden.

Es ist zu erwarten, dass die für reine Oberflächen beobachteten Phänomene auch in ähnlicher Form auf den bimetallicchen Oberflächen zu finden sind. Ist eine Rh-Oberfläche vollständig mit einer dicken Nickelschicht bedeckt, so könnte sich diese ähnlich wie reine Ni(111)- bzw. Ni(110)-Oberflächen verhalten. Bei sehr geringen Bedeckungen sind Teile der Oberfläche nicht mit Nickel bedeckt, sodass dort das Verhalten mit der reinen Rh-Oberflächen vergleichbar sein sollte.

3.3.1 Sauerstoffadsorption auf Rh(111) und Ni(111)

$O_{ad}/Rh(111)$

Bei Temperaturen von 300 – 670 K findet in einem Druckbereich von $10^{-8} - 10^{-5}$ Torr eine dissoziative Chemisorption von Sauerstoff auf Rh(111) statt. Dabei wird eine geordnete Adsorbatphase gebildet in der O-Atome dreifachkoordinierte Gitterplätze besetzen und im LEED ein (2×2) -Muster sichtbar ist [38]. Dabei bilden drei rotationssymmetrische Domänen mit (2×1) -Struktur die (2×2) -LEED-Struktur [39].

Werden solche Oberflächen geheizt, findet bei ≈ 320 K zunächst ein Ordnungs-Unordnungs-Übergang statt und ab einer Temperatur von 700 K die Desorption von Sauerstoff [38]. Die Abreaktion von adsorbierten Sauerstoff mit H_2 ist bereits bei geringen Drücken und oberhalb von 320 K möglich (wenige Sekunden in $5 \cdot 10^{-7}$ Torr) [38].

$O_{ad}/Ni(111)$

Auf Ni(111) ist in dem relevanten Druck- ($10^{-8} - 10^{-5}$ mbar) und Temperaturbereich (300 – 830 K) nicht nur die Adsorption von Sauerstoff möglich, sondern es findet auch eine Bildung von Nickeloxid statt. Die Adsorption von geringen Sauerstoffmengen (wenige L^1) führt bei 300–500 K zu geordneten (2×2) ($\theta_O = 0,25$ ML) und $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ ($\theta_O = 0,33$ ML) Adsorbatphasen [40–42]. Oberhalb von 500 K oder bei höheren Sauerstoffdosen findet die Bildung von NiO bzw. die Diffusion von Sauerstoff in das Volumen des Kristalls statt [41, 42]. Die Oxidation ist mit der Bildung von NiO(001) und NiO(111)-Inseln verbunden [43–45]

3.3.2 Sauerstoffadsorption auf Rh(110) und Ni(110)

$O_{ad}/Rh(110)$

Bei Rh(110) führt die Adsorption von O_2 zu Rekonstruktionen des *missing row*-Typs, bei denen einzelne Atomreihen in der Grabenstruktur der Oberfläche fehlen [46]. Abb. 3.4 zeigt schematisch rekonstruierte Rh(110)-Oberflächen mit unterschiedlichen Adsorbatbedeckungen. Es ist zu erkennen, dass mit zunehmender Bedeckung die Zahl der fehlenden Atomreihen in der Oberfläche abnimmt. Im LEED zeigen diese Oberflächen, je nach Sauerstoffbedeckungsgrad θ_O ,

¹1 L = 1 Langmuir, Einheit der Dosis; $1 L \hat{=} 1 s \cdot 10^{-6}$ Torr

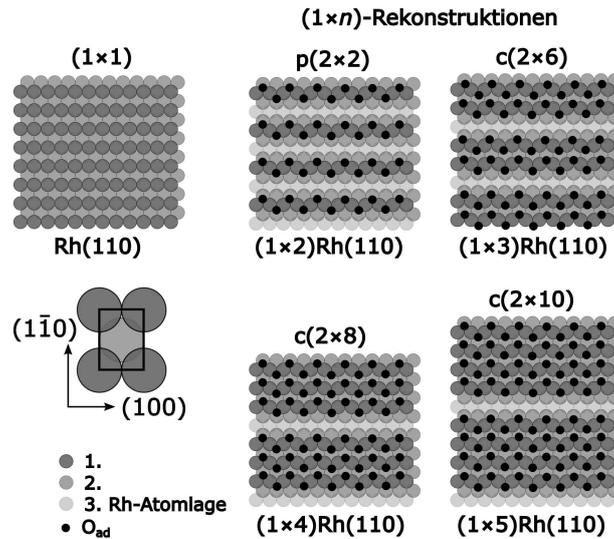


Abbildung 3.4 Schematische Darstellung von sauerstoffinduzierten Rekonstruktionen und Sauerstoffadsorbatstrukturen auf Rh(110). Nach [46].

$(2 \times 2n)$ -Muster ($n = 1, 3, 4, 5$). Bei Bedeckungen zwischen 0,15 und 0,65 ML bzw. kleinen Sauerstoffdosen (0,3–8 L), treten bei Temperaturen zwischen 520 und 770 K mit zunehmender Bedeckung/Sauerstoffdosis $p(1 \times 3)$ ($\theta_{\text{O}} = 0,15$ ML), $p(2 \times 2)$ ($\theta_{\text{O}} = 0,3$ ML), $p(1 \times 3)$ ($\theta_{\text{O}} \approx 0,65$ ML) und $p(2 \times 3)$ -Muster auf [47]. Bei einer Sauerstoffdosis von 8–10 L tritt eine $c(2 \times 6)$ -Überstruktur auf (O_{ad} auf einer rekonstruierten (1×3) -Rh(110)-Oberfläche, $\theta_{\text{O}} \approx 0,8$ ML) [46, 47]. Eine $c(2 \times 8)$ - und $c(2 \times 10)$ -Struktur wird bei einer Bedeckung von $\theta_{\text{O}} \approx 0,85$ ML bzw. $\theta_{\text{O}} \approx 0,9$ ML beobachtet [46, 48]. Je nach Bedeckung tritt eine vollständige Desorption von Sauerstoff erst ab einer Temperatur von weit über 900 K ein [47, 48].

O_{ad}/Ni(110)

Bei der Adsorption von Sauerstoff auf Ni(110) treten *added row*-Rekonstruktionen [49] auf, bei denen senkrecht zur Grabenrichtung zusätzliche Ni-Atome angeordnet sind. Abb. 3.5 zeigt schematisch eine Ni(110) mit verschiedenen Sauerstoff-Adsorbatstrukturen und *added row*-Rekonstruktionen. Diese sind im LEED durch das Auftreten zusätzlicher Reflexe entlang der (100)-Richtung ($(1 \times n)$ -Muster, $n = 2, 3$) sichtbar. Ni(110) zeigt solche Rekonstruktionen bei Temperaturen zwischen 300 K und 570 K mit Sauerstoffbedeckungen von $0,33 \text{ ML} \leq \theta_{\text{O}} \leq 0,66 \text{ ML}$ [40, 46, 50]. Die eben beschriebenen Adsorbatstrukturen stammen von chemisorbierten Sauerstoff und treten nur bei sehr geringen Sauerstoffdosen auf [51]. Eine Bildung von Nickeloxid ist auf Ni(110) bereits bei 300 K und Sauerstoffdosen von 8–10 L ($10^{-9} \text{ Torr} \leq p(\text{O}_2) \leq 10^{-6} \text{ Torr}$) zu beobachten. Dabei entstehen zunächst Inseln von NiO und anschließend ein geschlossener Oxidfilm [51]. Die Entstehung von NiO-Keimkristallen ist im LEED durch die Bildung eines (9×4) -Musters erkennbar, da dabei NiO(100) mit leichter Expansion entlang einer Kristallorientierung entsteht [52, 53]. Im weiteren Verlauf wird ein komplexeres Oxid gebildet, das in [53] als NiO(117) beschrieben wird.

Werden oxidierte Ni(110)-Oberflächen geheizt, setzt an Stelle einer Desorption von O₂, die Diffusion von Sauerstoff in das Volumen des Kristalls ein [51, 54].

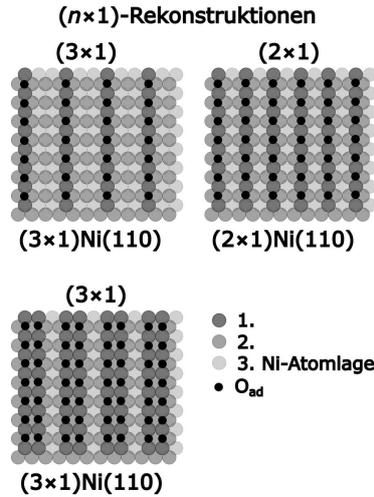


Abbildung 3.5 Schematische Darstellung von Sauerstoff-induzierten Rekonstruktionen und O-Adsorbatstrukturen auf Ni(110). Die Elementarzelle entspricht der von Rh(110) aus Abb. 3.4. Nach [46].

3.3.3 Sauerstoffadsorption auf Ni/Rh(111)

Auf einer bimetallic Ni/Rh(111)-Oberfläche werden abhängig vom Sauerstoffdruck, der Temperatur und Nickelbedeckung unterschiedliche LEED-Muster beobachtet, die durch eine Bildung unterschiedlicher Nickeloxidschichten hervorgerufen werden. Bei $p(\text{O}_2) = 5 \cdot 10^{-8}$ mbar und einer Oxidationstemperatur von 620 K, wird bis zu einer Bedeckung von einer Atomlage Nickel eine zweidimensionale Nickelschicht mit (6×1) -Struktur gebildet [7]. Bei höheren Bedeckungen (bis 5 ML) entsteht eine (2×2) -Struktur, die adsorbierten Sauerstoff auf einer Ni(111)-Schicht zugeordnet werden kann ($\theta_{\text{O}} = 0,25$) [6].

Bei höheren Sauerstoffdrücken ($2 \cdot 10^{-7}$ mbar $\leq p(\text{O}_2) \leq 1 \cdot 10^{-6}$ mbar) bildet sich anstelle des 2D- (6×1) -NiO, eine $(2\sqrt{3} \times 2)$ -Überstruktur, die durch unterschiedliche Nickeloxide hervorgerufen wird. Bei höheren Bedeckungen von 2 – 3 ML Nickel entsteht unter den gleichen experimentellen Bedingungen NiO(100) auf Rh(111) [6].

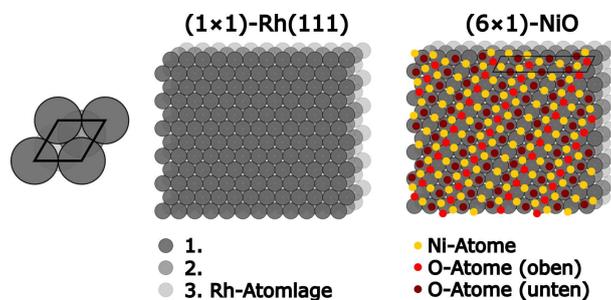


Abbildung 3.6 Schematische Darstellung einer Rh(111)-Oberfläche (Mitte) und deren Elementarzelle (links), sowie eines 2D- (6×1) -NiO auf Rh(111) (rechts, nach [7]).

Teil II

Experimentelle Grundlagen

Kapitel 4

Methoden zur Oberflächenanalytik

Die Informationen zu den hier beschriebenen Techniken stammen aus [55–61] und den im Text erwähnten Quellen.

Bei der Untersuchung von Modellsystemen der heterogenen Katalyse sind vor allem Prozesse auf der Oberfläche eines Modellkatalysators bedeutsam. Im UHV existiert eine ganze Reihe von Techniken, die Informationen über Struktur und Zusammensetzung einer Oberfläche liefern. Um die Veränderungen einer Oberfläche bei Einwirkung von Gasen bei verschiedenen Drücken und Temperaturen zu studieren, werden verschiedene mikroskopische und spektroskopische Methoden mit Elektronenbeugung kombiniert.

Ein Problem bei dem Einsatz dieser Techniken ist die Veränderung der Oberfläche durch einen Beschuss mit Elektronen oder durch energiereiche Röntgenstrahlung. Dies kann die Zusammensetzung verändern, indem beispielsweise adsorbierte Gase desorbieren oder Strukturen zersetzt werden [62]. Insbesondere bei Experimenten an Synchrotron-Apparaturen kann durch die hohe Intensität des Elektronen- bzw. Photonenstrahls Strahlschaden auftreten.

4.1 Chemische Charakterisierung von Oberflächen

Es gibt eine Vielzahl spektroskopischer Techniken, die eine sehr genaue Analyse von Elementzusammensetzung, Oxidationsstufen und der chemischen Bindung ermöglichen. Im Rahmen dieser Arbeit stellen die Auger-Elektronenspektroskopie (AES) und die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS, engl. X-ray photoelectron spectroscopy) die wichtigsten Techniken dar.

4.1.1 Auger-Elektronenspektroskopie (AES)

Die Auger-Elektronenspektroskopie wird in Kombination mit anderen Techniken wie PEEM (engl. photoemission electron microscopy) und LEED (engl. low-energy electron diffraction) am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie aus Hannover (PEEM I, PEEM II, STM) zur chemischen Analyse genutzt. Die Auger-Elektronenspektroskopie basiert auf dem nach Pierre Auger benannten Prozess, der schematisch in Abb. 4.1 dargestellt ist. Zur Anregung werden Atome mit Elektronen von 1 – 10 keV beschossen, kernnahe Elektronen (z.B. K-Schale) dabei entfernt und das Atom ionisiert. Die im Atom entstandene Lücke kann durch ein Elektron von einer energetisch höher liegenden Schale (L1) besetzt werden. Das Ion befindet sich danach in einem angeregten Zustand und kann überschüssige Energie in Form von Röntgenstrahlung, entsprechend der Energiedifferenz beider beteiligter Schalen freisetzen mit

$$h\nu = E_K - E_{L1}.$$

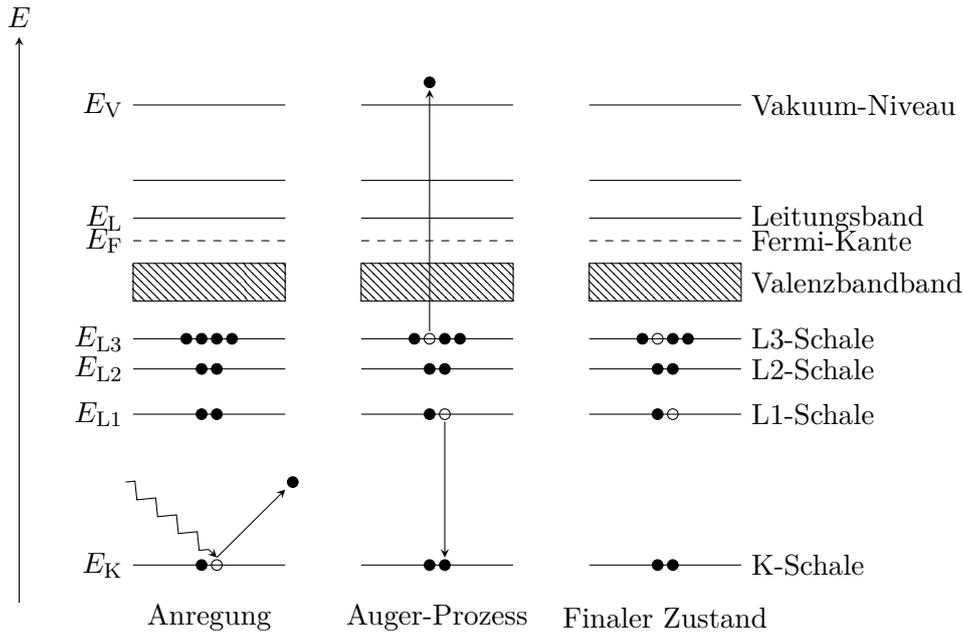


Abbildung 4.1 Schematischer Auger-Prozess. Nach [63].

Alternativ kann ein weiteres Elektron (L3, Auger-Elektron) der äußeren Schale emittiert werden, dessen Energie

$$E_{\text{kin}} = (E_{\text{K}} - E_{\text{L1}}) - E_{\text{L3}}$$

ist.

Im Spektrum sind die Übergänge nicht genau bei den Energien zu finden, die nach obiger Formel berechnet werden. Denn diese berücksichtigt nicht den Einfluss des einfach ionisierten Atoms. Eine bessere Vorhersage der Energie von Auger-Übergängen eines Atoms der Ordnungszahl Z liefert Gleichung 4.1 [63, 64].

$$E_{\text{kin}}(Z) = (E_{\text{K}}(Z) - 0,5[E_{\text{L1}}(Z) + E_{\text{L1}}(Z + 1)]) - 0,5[E_{\text{L3}}(Z) + E_{\text{L3}}(Z + 1)] - \phi_{\text{A}} \quad (4.1)$$

Mit ϕ_{A} als effektive Austrittsarbeit des Spektrometers.

Für die, im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Systeme, wurden Auger-Elektronen von Rhodium, Nickel und Sauerstoff untersucht, deren Energien in einem Bereich von wenigen zehn bis knapp unter Tausend Elektronenvolt liegen. Die mittlere inelastische freie Weglänge der Elektronen beträgt einige Angström. Der Vergleich mit den Gitterkonstanten von Rhodium ($3,80 \text{ \AA}$ [27]) und Nickeloxid ($4,18 \text{ \AA}$ [26]) zeigt, dass nur wenige Atomlagen durch Auger-Elektronenspektroskopie abgebildet werden.

Tabelle 4.1 Untersuchte AES-Übergänge und deren mittlere freie Weglänge.

Element	Übergang ¹	E_{kin}/eV	$\lambda_{\text{IMFP}}/\text{Å}(\text{Material})^2$
Rhodium	$M_5N_{4,5}N_{4,5}$	302	6,26 6,81(Ni)
	$N_{2,3}N_{4,5}N_{4,5}$	40	4,29 2,99(Ni)
Nickel	$L_3M_{4,5}M_{4,5}$	848	13,71 12,36(Rh)
	$M_{2,3}M_4M_4$	60	3,66 4,16(Rh)
Sauerstoff	KL_1L_2	510	8,68 (Rh) 9,56 (Ni)

Auger-Elektronenspektren

Aufgrund der geringen Intensität von Auger-Elektronen, wird in Auger-Elektronenspektren die erste Ableitung der Elektronenzahl nach der Energie gebildet und gegen die kinetische Energie aufgetragen [63]. In Abb. 4.2 ist ein Beispiel eines AE-Spektrums einer bimetalischen Ni/Rh(111)-Oberfläche gezeigt, die mit Sauerstoff verunreinigt ist.

Die hier gezeigten Spektren wurden mit einer Rate von mehreren Elektronenvolt pro Sekunde

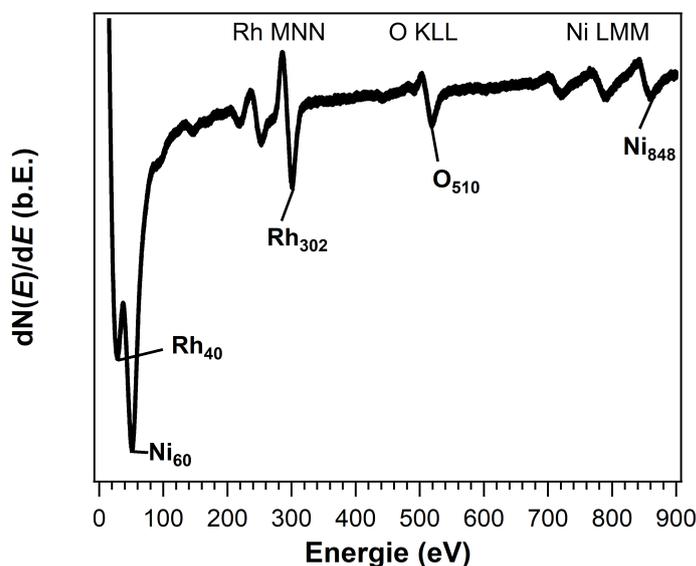


Abbildung 4.2 Auger-Elektronenspektrum von 1 ML Ni/Rh(111) mit Sauerstoffverunreinigung. Die wichtigsten Auger-Übergänge sind mit der entsprechenden Energie gekennzeichnet. Aufgenommen im PCI (PEEM I-Apparatur) mit einer Primärelektronenenergie von 2000 eV und einer Rate von 8 eV/s

¹Notation nach [64].

²Berechnet mit der TPP-2M-Funktion aus [65].

aufgenommen (eV/s). Die Auswertung erfolgte über die Bestimmung der Energie und die Vermessung der Peak-zu-Peak-Intensitäten der einzelnen Elementsignale. Die apparativen Einflüsse ließen sich durch die Bestimmung der Signalintensitätsverhältnisse eliminieren. Bei den Auger-Elektronenspektren ließen Verschiebungen von 1 – 2 eV keine Aussagen über den Oxidations- und Bindungszustand anhand der Peak-Positionen zu, außerdem ließen sich Elemente mit den eingesetzten Spektrometern erst bei einem Signal-zu-Rausch-Verhältnis von $S/N > 2$ nachweisen.

Experimenteller Aufbau

Die Primärelektronen zur Anregung von Auger-Elektronen werden durch ein Glühfilament erzeugt, einen Wehneltzylinder beschleunigt, fokussiert und entsprechend der Primärspannung beschleunigt. Treffen sie auf die Oberfläche werden, wie in Abb. 4.1 dargestellt, Auger-Elektronen freigesetzt.

Die Energiefilterung erfolgt über einen zylindrischen Spiegelanalysator (CMA), in dem die Elektronen auf einen Elektronenverstärker fokussiert werden. Das elektrische Signal wird durch einen Frequenzgenerator moduliert, die entsprechende Frequenz durch einen Lock-In-Verstärker gefiltert und weiter verstärkt. Durch einen A/D-Wandler wird das elektrische Signal digitalisiert und mit Hilfe eines Arbeitsgruppen-internen Programms (Labview, National Instruments, Autor: Bernhard von Boehn) das Auger-Spektrum erstellt.

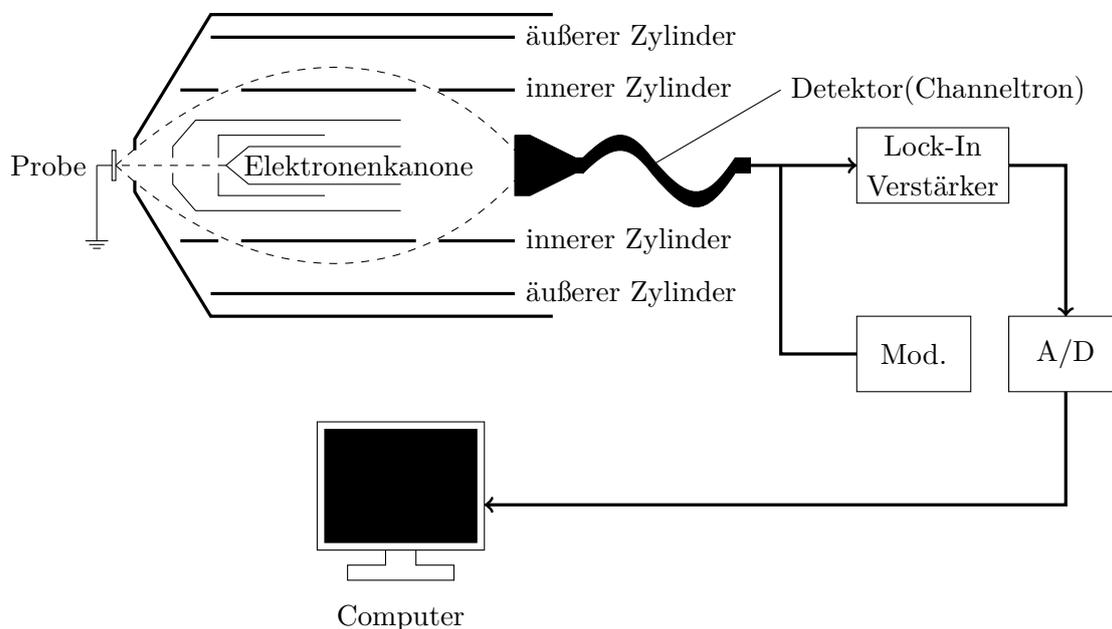


Abbildung 4.3 Schematischer Aufbau eines Auger-Elektronenspektrometers mit zylindrischem Spiegelanalysator (CMA).

4.1.2 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Neben der Auger-Elektronenspektroskopie ist die Röntgenphotoelektronenspektroskopie die wichtigste Methode zur chemischen Analyse. Generell liefern beide Techniken ähnliche Informationen über die Elemente und somit die Zusammensetzung der Oberfläche. Bei der XPS lassen sich nicht nur Aussagen über die Art des Elementes machen, sondern auch Bindungs- und Oxidationszustände charakterisieren [60]. Dies ist im Gegensatz zur AES möglich, da die Photoelektronen vom Valenzband beeinflusst werden und eine chemische Verschiebung von einigen Elektronenvolt resultiert [60].

Im Gegensatz zu der Auger-Elektronenspektroskopie, bei der eine Elektronenkanone verwendet wird, erfolgt die Anregung bei der XPS mit monoenergetischem Röntgenlicht (Synchrotron-Strahlung). Je nach Energie des Röntgenlichts werden Elektronen aus unterschiedlichen Schalen entfernt. Je energiereicher die Strahlung ist, desto fester gebundene Elektronen können entfernt werden, dabei muss neben der Bindungsenergie, auch die Austrittsarbeit der Oberfläche überwunden werden.

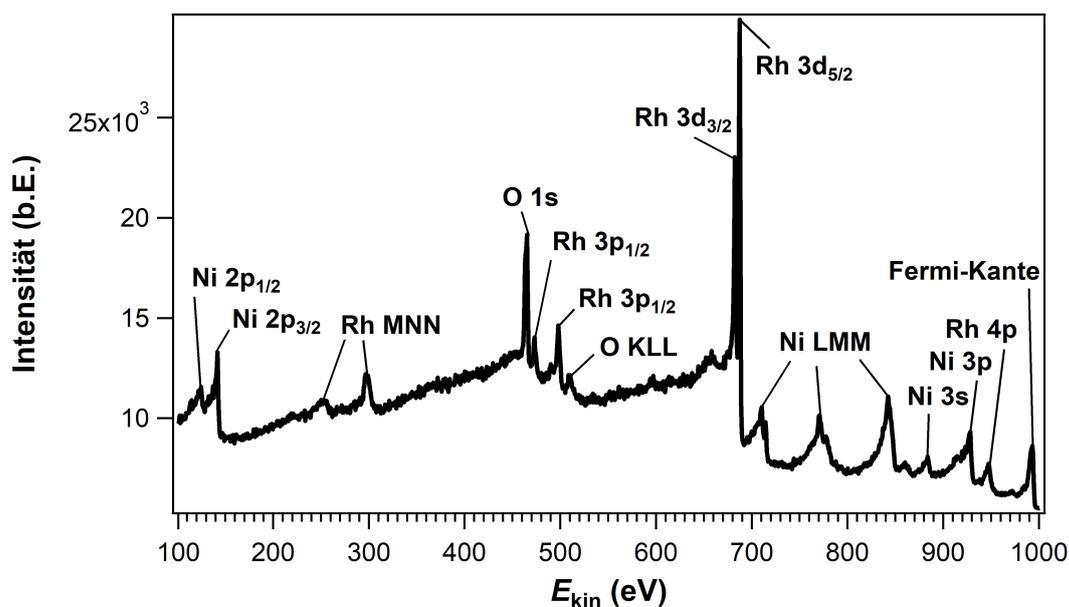


Abbildung 4.4 XP-Übersichtsspektrum von Ni/Rh(110) bei Raumtemperatur nach dem Aufdampfen von 1,2 ML Nickel im Vakuum. Aufgenommen wurde das Spektrum an der ESCA Mikroskopie-Strahllinie mit einer Photonenenergie von $h\nu = 990$ eV. Es zeigt die Lage der wichtigsten XP-Signale von Nickel und Rhodium (Sauerstoff als Verunreinigung).

Der Zusammenhang zwischen kinetischer Energie der Photoelektronen, E_{kin} und elementspezifischer Bindungsenergie E_{b} ist durch

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_{\text{b}} - \phi_{\text{Sp}}$$

gegeben, mit ϕ_{Sp} als Austrittsarbeit des Spektrometers.

Im Allgemeinen ist die Austrittsarbeit nicht bekannt, um dennoch die Bindungsenergie ermitteln

zu können, wird die Energie E_F der Fermi-Kante ermittelt und als Bezugspunkt genutzt. Danach wird die Bindungsenergie nach

$$E_b = E_F - E_{\text{kin}}$$

berechnet. Abb. 4.4 zeigt ein XP-Übersichtsspektrum³ einer Ni/Rh(110)-Oberfläche. Zur Anregung wurde im Rahmen der hier beschriebenen Experimente, Synchrotronstrahlung genutzt. Alle hier präsentierten XP-Spektren wurden an drei unterschiedlichen Strahllinien der Synchrotrons Elettra bzw. BESSY II aufgenommen. Es handelt sich dabei um sehr intensives Röntgenlicht, welches als Bremsstrahlung von Elektronen entsteht, die sich auf einer Kreisbahn bewegen. Durch Monochromatoren wird Röntgenlicht einer bestimmten Energie herausgefiltert.

Die Aufnahme von Elektronenspektren erfolgte an allen Apparaturen nach einem ähnlichen Schema: Die erzeugten Photoelektronen wurden durch ein Linsensystem fokussiert, durch einen Halbkugel- bzw. Omega-Analysator (SMART-Strahllinie) gefiltert und anschließend auf einer Multikanalplatte (MCP, engl. multichannelplate) detektiert. Die Intensität ergibt sich anhand der Helligkeit der Multikanalplatte.

Es können auch über einen begrenzten Energiebereich von ca. 15 eV ganze Spektren auf der MCP abgebildet werden. Dazu wird der Energieanalysator so eingestellt, dass an der Austrittsöffnung Elektronen nach ihrer Energie verteilt und örtlich aufgelöst auf der MCP abgebildet werden, die MCP stellt dann einen energiedispersiven Schirm dar (engl. dispersive plane, DP). Das erhaltene Bild entspricht einem Spektrum, in dem Elektronen entlang einer Bildachse entsprechend ihrer kinetische Energie abgebildet werden.

Letzteres hat den Vorteil, dass eine Aufnahme von Spektren in Echtzeit möglich ist und dynamische Prozesse besser verfolgt werden können. Um solche Spektren gut anpassen und auswerten zu können, muss eine Blindmessung vorhanden sein, auf deren Grundlage die Intensität der MCP korrigiert werden kann. Für die Spektren die an der SMART-Strahllinie aufgenommen wurden, fehlt eine solche Aufnahme, die entsprechenden Spektren lassen sich folglich nicht detailliert analysieren. Abb. 4.5 zeigt zwei Beispiele für DP-XP-Spektren von Ni $2p_{3/2}$ und Rh $3d$, aufgenommen an unterschiedlichen Strahllinien.

Absorptionsspektroskopie (XAS)

Bei der Röntgenphotoelektronenabsorptionsspektroskopie (XAS, engl. X-ray absorption spectroscopy) werden, ähnlich wie bei der XPS Elektronen aus unterschiedlichen Kernleveln angeregt. Dabei werden Elektronen mit einer festen kinetischen Energie bei Variation der Photonenenergie analysiert.

Bei bestimmten Photonenenergien kommt zu der Absorption von Röntgenstrahlung und einer damit verbunden Anregung von Elektronen aus ihrem Grundzustand, es tritt eine scharfe Absorptionskante im XAS-Spektrum auf. Die Energien bei denen diese Absorption auftritt ist charakteristisch für das untersuchte Material und entspricht der Energie, die benötigt wird um ein Elektron von seinem Grundzustand in einen unbesetzten Zustand anzuregen (HOMO-LUMO-Übergang), oder aus dem Material zu entfernen (Photoelektron) [66].

Die angeregten elektronischen Übergänge sind mit der Quantenzahl n verknüpft, Elektronen mit $n = 1, 2, 3$ stammen von der K-, L- oder M-Kante. Ein Ni $2p$ -Elektron stammt von der L-Kante des Metalls und sind bei einer Photonenenergie zu finden, die in etwa der Bindungsenergie entspricht.

Die XAS wird hier in Verbindung mit PEEM genutzt um orts aufgelöst Informationen über

³Die Zuordnung erfolgte auf der Grundlage von [60] und folgender Datenbank: NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, NIST Standard Reference Database Number 20, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899 (2000), (zuletzt abgerufen 11.02.2020).

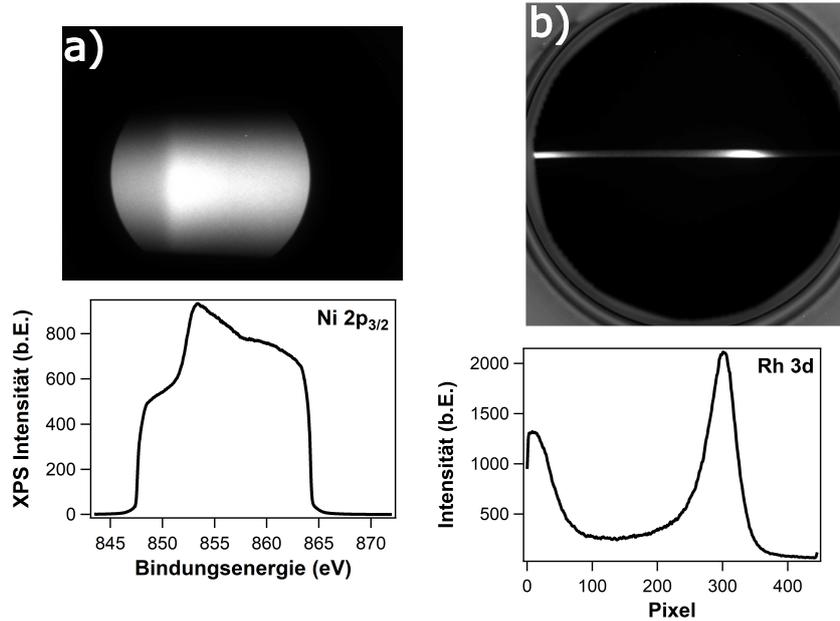


Abbildung 4.5 DP-Spektren aufgenommen an a) der SMART-Strahllinie (BESSY II, Berlin) und b) der Nanospektroskopie-Strahllinie (Elettra, Triest). Gezeigt sind die Aufnahmen der MCP und die daraus extrahierten Roh-Spektren von Ni 2p und Rh 3d.

die Verteilung von Nickel und Sauerstoff zu erhalten. Dazu wird die $L_{2,3}$ -Kante von Nickel (L_3 852 – 854 eV bzw. L_2 869 – 875 eV [67]) bzw. O K-Kante von Sauerstoff (530 – 540 eV [68]) abgebildet.

4.1.3 Bestimmung von Schichtdicken

Im Rahmen dieser Arbeit werden Schichtdicken und Bedeckungsgrade metallischer und oxidischer Nickelschichten auf Rhodium bestimmt. Die Berechnung erfolgt anhand spektroskopischer Daten und basiert auf einer Abschwächung des (Rhodium-)Substratsignals. Dabei wird folgender Zusammenhang zwischen inelastischer mittlerer freier Weglänge der Elektronen und der Abschwächung des Signals angenommen:

$$I/I_0 = \exp\left(\frac{-d}{\lambda_{\text{IMFP}} \cdot \cos \phi}\right). \quad (4.2)$$

I ist der Wert des Substratsignals unter einer Schicht der Dicke d , I_0 der Wert des Substratsignals auf der reinen Substratoberfläche, ϕ der Austrittswinkel der Elektronen.

Gleichung 4.2 basiert auf der Abschwächung von Strahlung durch Materie (Lambert-Beer'sches Gesetz) und stellt eine Näherung, der von Gallon aufgestellten Abschätzung von Schichtdicken über die Veränderung von AES-Signalintensitäten dar [36, 69]. Dem Modell liegt folgender Zusammenhang zu Grunde:

$$\lambda_{\text{IMFP}} \propto \ln\left(\frac{I}{I_0}\right)^{-1}, \quad (4.3)$$

der streng genommen nur für makroskopische Schichten gültig ist, bei denen λ_{IMFP} nicht im Bereich der Schichtdicke liegt [36]. Die hier untersuchten Schichtdicken liegen aber typischerweise

im Bereich von wenigen atomaren Lagern, sodass d bereits durch atomare Stufen verändert werden kann.

Informationstiefe

Gleichung 4.2 verdeutlicht den Zusammenhang zwischen der Signalintensität und der inelastischen mittleren freien Weglänge von Elektronen einer bestimmten kinetischen Energie. λ_{IMFP} ist eine der wichtigsten Größen, wenn es um die Bestimmung von Schichtdicken und die Untersuchung von Oberflächen im Allgemeinen geht. Denn diese Größe ist ein Maß für die Informationstiefe, wenn Elektronen analysiert werden [70].

Die Bestimmung der inelastischen mittleren freien Weglänge der Elektronen, λ_{IMFP} , erfolgt anhand von zwei unterschiedlichen Modellen. Das erste basiert auf der TPP-2M Formel 4.4 von Tanuma, Powell und Penn [65].

$$\lambda_{\text{IMFP}} = \frac{E}{E_{\text{P}}^2 [\beta \ln(\gamma E) - (C/E) + (D/E)^2]} \quad (4.4)$$

Dabei ist E die kinetische Energie der Elektronen und E_{P} die Plasmonenenergie freier Elektronen,

$$E_{\text{P}} = 28,8 \sqrt{\frac{N_{\text{V}} \rho}{M}}. \quad (4.5)$$

Für die anderen Parameter aus Gleichung 4.4 wird ein empirischer Zusammenhang mit unterschiedlichen Stoffeigenschaften gefunden:

$$\beta = -0,1 + \frac{0,944}{\sqrt{E_{\text{P}}^2 + E_{\text{g}}^2}} + 0,069 \rho^{0,1} \quad (4.6)$$

$$\gamma = \frac{0,191}{\sqrt{\rho}} \quad (4.7)$$

$$C = 1,97 - 0,91 \frac{N_{\text{V}} \rho}{M} \quad (4.8)$$

$$D = 53,4 - 20,8 \frac{N_{\text{V}} \rho}{M} \quad (4.9)$$

Für die Berechnung werden folgende Stoffparameter benötigt M die molare Masse, N_{V} die Zahl der Valenzelektronen und ρ die Dichte des betrachteten Materials.

Da die Berechnung der Schichtdicke stark von dem Wert für λ_{IMFP} beeinflusst wird und es auch neuere Methoden zur Bestimmung gibt, ist in Tabelle 4.2 ein Vergleich der Werte in Rhodium und Nickel bei ca. 300 eV gezeigt. An den Werten ist zu erkennen, dass die mittleren freien Weglängen vergleichbar sind und es demzufolge keinen großen Einfluss hat, auf welchem Weg diese berechnet werden.

Tabelle 4.2 Berechnung von λ_{IMFP} durch Tanuma, Powell und Penn und Vergleich mit dem Wert aus der Berechnung mit der TPP-2M-Formel.

$\lambda_{\text{IMFP}}(E_{\text{kin}})$ Nickel	$\lambda_{\text{IMFP}}(E_{\text{kin}})$ Rhodium	Jahr der Publikation [Referenz]
6,9 Å (300 eV)	6,1 Å (300 eV)	1991 [71]
6,78 Å (300 eV)	6,24 Å (300 eV)	1994 TPP-2M
6,83 Å (298,9 eV)	5,73 Å (298,9 eV)	2011 [72]
7,01 Å (298,9 eV)	5,78 Å (298,9 eV)	2015 [73]

Bei der tatsächlichen Berechnung von λ_{IMFP} für unterschiedliche Energien fällt auf, dass für Elektronen mit kinetischen Energien von wenigen Elektronenvolt ein sehr geringer Wert resultiert (unabhängig vom Material mit $E_{\text{kin}} = 3 \text{ eV ca. } 10^{-3} \text{ Å}$). Dies steht im Widerspruch zu den experimentellen Daten von XAS-Messungen mit Elektronen einer kinetischen Energie von 3 eV, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden und eine sehr große mittlere freie Weglänge vermuten lassen (siehe Kapitel 6.1.1). Offensichtlich liefert die TPP-2M-Formel bei geringen kinetischen Energien falsche Werte.

Bei der Betrachtung von Elektronen mit einer solch geringen Energie, erfolgt die Berechnung der mittleren freien Weglänge auf der Grundlage der universellen Kurve von Seah und Dench [70]. Für anorganische Verbindungen wie NiO folgt:

$$\lambda_{\text{IMFP}}(\text{ML}) = \frac{2170}{E^2} + 0,72\sqrt{a \cdot E}. \quad (4.10)$$

Die universelle Kurve für Elemente (z.B. Ni, Rh) ergibt sich nach:

$$\lambda_{\text{IMFP}}(\text{ML}) = \frac{538}{E^2} + 0,41\sqrt{a \cdot E}. \quad (4.11)$$

Gleichungen 4.10 und 4.11 liefern einen Wert für die inelastische mittlere freie Weglänge in Monolagen. Je nachdem ob die Schichtdicke einer metallischen oder oxidischen Nickelschicht bestimmt wird, muss 4.10 oder 4.11 benutzt werden. Egal auf welchem Weg die Berechnung der inelastischen mittleren freien Weglänge erfolgt, bei der Bestimmung von Schichtdicken durch Gleichung 4.2 wird der Einfluss unterschiedlicher inelastischer mittlerer freien Weglängen für unterschiedliche Substrat- und Schichtmaterialien nicht berücksichtigt.

4.2 Elektronenbeugung (LEED)

Die Niederenergetische Elektronenbeugung (engl. low-energy electron diffraction, LEED) wird dazu genutzt, die Struktur von Oberflächen aufzuklären.

Werden Oberflächen mit niederenergetischen Elektronen ($E_{\text{kin}} < 200 \text{ eV}$) beschossen, kommt es zur Streuung der Elektronen an den Oberflächenatomen. Durch Interferenz der gestreuten Elektronen entstehen Muster, dessen Intensitätsverteilung Rückschlüsse auf die geometrische Struktur der Oberfläche zulassen.

4.2.1 Beugungstheorie

In der Beugungstheorie werden die Atome eines Kristalls als symmetrische Anordnung von Streuzentren betrachtet. Der einfallende Elektronenstrahl stellt eine ebene Welle dar, die an den Streuzentren gebeugt wird, dabei entstehen Kugelwellen, die miteinander interferieren und zu

Beugungsbildern führen.

Da bei LEED elastisch gestreute Elektronen betrachtet werden, ist die Wellenlänge zwischen einfallender und gestreuter Welle identisch und wird über

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2 E_{\text{kin}} m_e}}$$

berechnet. Mit λ als Wellenlänge der Elektronen, h dem Plancksches Wirkungsquantum, E_{kin} als kinetische Energie der Elektronen und m_e als Elektronenmasse.

Das Beugungsbild stellt das Gitter der untersuchten Oberfläche im reziproken Raum dar. Es enthält Informationen über die Gestalt und Größe der Elementarzelle, die Anordnung der Beugungsreflexe erlaubt folglich Rückschlüsse auf die Struktur der Oberfläche im Realraum.

Im Real- und reziproken Raum werden Kristallgitter Gitter mit Hilfe von Gittervektoren \vec{a}_i (Realraum) bzw. \vec{a}_i^* (reziproker Raum) beschrieben. Es soll zunächst ein beliebiges Gitter einer Oberfläche im Realraum betrachtet werden:

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$$

Im reziproken Raum sei dasselbe Gitter durch

$$\vec{G}^* = h \vec{a}_1^* + k \vec{a}_2^* + l \vec{a}_3^*$$

gegeben.

Zur Konstruktion der Gitter gilt folgende Beziehung:

$$\delta_{ij} = \vec{a}_i \vec{a}_j^* \text{ mit } \delta_{ij} = 0, \text{ wenn } i \neq j \text{ und } \delta_{ij} = 1, \text{ wenn } i = j$$

Werden Elektronen an Punkten im Gitter gestreute, tritt konstruktive Interferenz auf, wenn

$$\vec{K} = \vec{G}^* \text{ (Beugungsbedingung).}$$

Mit \vec{K} als Streuvektor, der als $\vec{K} = \vec{k} - \vec{k}_0$ definiert ist und \vec{k} bzw. \vec{k}_0 als Wellenvektoren von einfallender bzw. gestreuter Welle (siehe Abbildung 4.6).

Da auf Oberflächen die Translationssymmetrie in einer Raumrichtung nicht mehr gegeben sein muss, ergeben sich aus obiger Beugungsbedingung für Oberflächen zwei LAUE-Bedingungen:

$$\vec{K} \vec{a}_1 = h 2\pi \lambda$$

$$\vec{K} \vec{a}_2 = k 2\pi \lambda,$$

Die beiden Vektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 sind Gittervektoren eines beliebigen Gitters, welches die Struktur einer Oberfläche repräsentiert, h und k sind ganze positive Zahlen.

Da das Muster im Beugungsbild nicht den Realraum (Ortsraum), sondern den reziproken Raum darstellt, repräsentieren die Reflexe, die in dem Beugungsbild sichtbar sind, Punkte im reziproken Gitter. Zwischen den Gittervektoren im Realraum und reziproken Raum existiert folgende mathematische Beziehung:

$$|\vec{a}_1^*| = (|\vec{a}_1| \sin \alpha)^{-1} \text{ und } \vec{a}_1^* \perp \vec{a}_2$$

$$|\vec{a}_2^*| = (|\vec{a}_2| \sin \alpha)^{-1} \text{ und } \vec{a}_2^* \perp \vec{a}_1$$

Hierbei stellt α den Winkel zwischen den Gittervektoren im Real- bzw. reziproken Raum dar. Die Länge der Vektoren repräsentieren den Abstand von Gitterpunkten (Atomen) im reziproken Raum (Realraum) bzw. die Abstände zwischen den Reflexen im Beugungsbild.

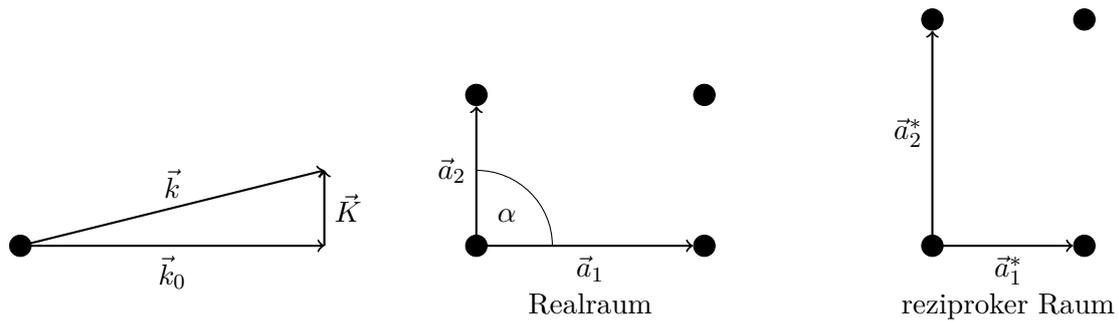


Abbildung 4.6 Links: Veranschaulichung des Streuprozesses, bei elastische Streuung gilt $|\vec{k}| = |\vec{k}_0|$. Rechts: Beispiel eines beliebigen Gitters im Realraum und das gleiche Gitter im reziproken Raum.

EWALD-Konstruktion

Um zu zeigen, welche Reflexe im Beugungsbild sichtbar sind, wird die EWALD-Konstruktion/ EWALD-Kugel benutzt. Da die Translationssymmetrie im Vergleich zu einem dreidimensionalen Festkörper, bei Oberflächen senkrecht zur Oberfläche gebrochen ist, werden Gitterstäbe an Stelle von Punkten gesetzt. Das Zentrum der EWALD-Kugel befindet sich am Ursprung des Realraum

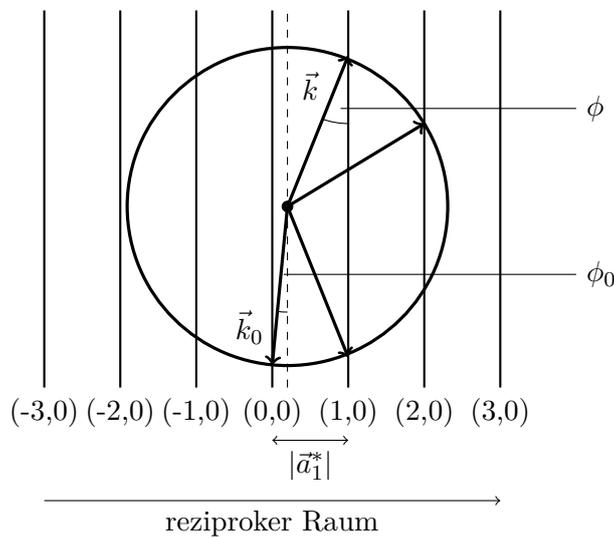


Abbildung 4.7 EWALD-Konstruktion für den 1D-Fall, mit Gitterstäben. Hieraus ergibt sich die erste Beugungsbedingung (siehe Text).

Gitters (Mitte des Beugungsbildes) und die Kugel hat den Radius $|\vec{k}| = |\vec{k}_0| = 1/\lambda$ ($2\pi/\lambda$). Der einfallende Elektronenstrahl mit dem Wellenvektor \vec{k}_0 zeigt auf $(0, 0)$. Die Vektoren des gestreuten Elektronenstrahls, \vec{k} zeigen auf die Schnittpunkte der EWALD-Kugel mit den Gitterstäben

des reziproken Raums. Es gilt:

$$\frac{1}{\lambda} \sin \phi = \frac{1}{\lambda} \sin \phi_0 + h_1 \frac{1}{|\vec{a}_1|}$$

bzw:

$$|\vec{a}_1|(\sin \phi - \sin \phi_0) = h_1 \lambda.$$

Letztere Gleichung entspricht einer der beiden LAUE-Beugungsbedingungen für Oberflächen. Mit zunehmender Energie wächst die EWALD-Kugel ($r \sim \lambda^{-1}$), das heißt im Beugungsbild erscheinen mehr Reflexe. Da dabei auch ϕ abnimmt, rücken die Reflexe an den $(0, 0)$ heran, der $(0, 0)$ -Reflex selbst verändert seine Position nicht (so kann dieser im Beugungsbild gefunden werden).

Geordnete Adsorbatstrukturen

Wenn auf Oberflächen Gasmoleküle, Elemente oder andere Stoffe adsorbieren und geordnete Schichten mit Überstrukturen ausbilden, treten zusätzliche Reflexe im Beugungsbild auf. Sofern nicht in der Literatur andere Bezeichnungen zu finden sind, werden diese auf der Basis der Wood'schen Nomenklatur benannt [74]. Die Grundlage für diese bildet folgende Formel:

$$\left(\frac{\vec{b}_1}{\vec{a}_1} \times \frac{\vec{b}_2}{\vec{a}_2} \right) R \theta.$$

Hierbei sind \vec{b}_1 und \vec{b}_2 die Gittervektoren der Überstruktur und \vec{a}_1 bzw. \vec{a}_2 die Gittervektoren der unbedeckten, unrekonstruierten Oberfläche, jeweils im Realraum. Hat eine Überstruktur z.B. die doppelte Gitterkonstante und wächst entlang der Gittervektoren einer Oberfläche auf, so wird diese Struktur mit (2×2) bezeichnet. Im Beugungsbild wird der reziproke Raum abgebildet, daher tauchen dort die Reflexe einer solchen Überstruktur auf den $(1/2, 0)$ -Positionen auf. θ bezeichnet den Winkel zwischen den Gittervektoren des Grundgitters und der Überstruktur: $\theta \hat{=} \vec{a}_i \angle \vec{b}_i$.

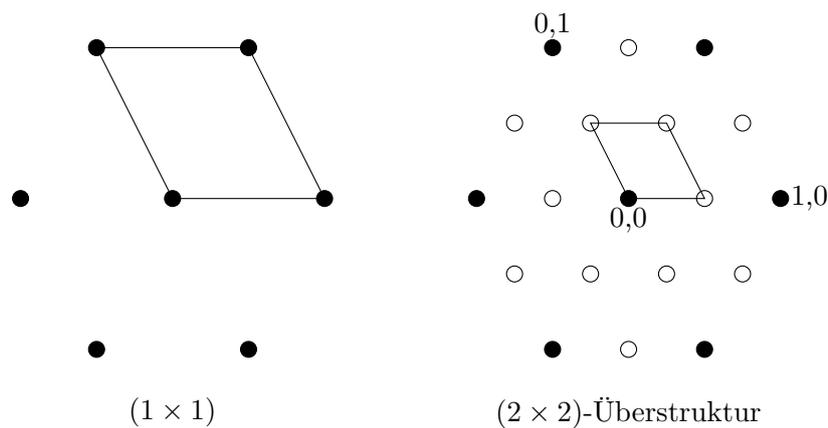


Abbildung 4.8 Schematisches Beugungsbild (reziproker Raum) einer Adsorbatüberstruktur auf einer hexagonalen Oberfläche.

4.2.2 Instrumenteller Aufbau einer LEED-Optik

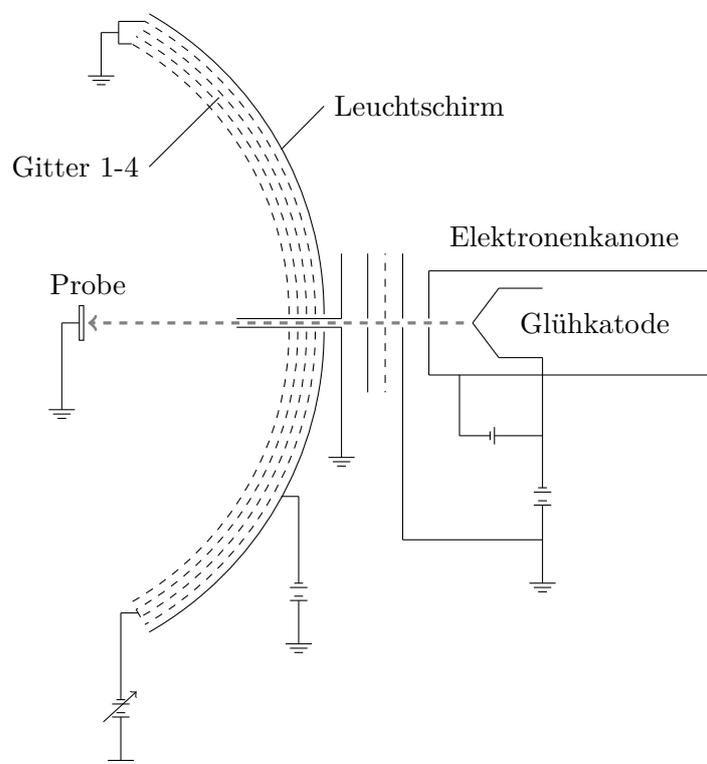


Abbildung 4.9 Schematischer Aufbau einer 4-Gitter LEED-Optik.

Die LEED-Optik stellt eine Anordnung paralleler Halbkugelgitter dar, die sich vor einem Leuchtschirm befinden. An den Gitter liegen, wie in Abb. 4.9 dargestellt, unterschiedliche Spannungen an, die dazu dienen inelastisch gestreute Elektronen heraus zu filtern. Der Leuchtschirm bildet einen Ausschnitt der EWALD-Kugel ab und wird durch eine Digitalkamera abgefilmt.

Neben der in Abb. 4.9 dargestellten LEED-Optik wurden Beugungsbilder im Rahmen dieser Arbeit auch mit den Mikroskopen der Nanospektroskopie-Strahllinie und der SMART-Strahllinie aufgenommen.

4.3 Abbildende Techniken

Für die Untersuchung der Oberflächenstruktur und der Aufnahme von dynamischen Prozessen in Echtzeit, wurden unterschiedliche elektronenmikroskopische Techniken eingesetzt. Den unterschiedlichen Methoden liegen verschiedene Kontrastmechanismen zu Grunde, die miteinander kombiniert werden, um ein umfassendes Bild über die Veränderung der Oberfläche zu liefern.

So können Informationen über die lokale Oberflächenzusammensetzung, auftretende Defekte und lokale Änderungen von Adsorbatbedeckungen im Bereich von wenigen Mikrometern (Photoelektronen Emissionsmikroskopie) oder Nanometern (Niederenergetische Elektronenmikroskopie) erhalten werden. Bei den bimetallischen Ni/Rh-Einkristalloberflächen wurden die Methoden

insbesondere für die Charakterisierung von Mikrostrukturen (Nickeloxide) genutzt, sowie zur *in situ* Untersuchung der Musterbildung.

4.3.1 Niederenergie-Elektronenmikroskopie (LEEM)

In der Niederenergie-Elektronenmikroskopie (LEEM, engl. low-energy electron microscopy) werden elastisch zurückgestreute Elektronen mit einer kinetischen Energie von < 100 eV genutzt, um Oberflächen abzubilden. Im Wesentlichen wird die Intensität des $(0,0)$ -Reflexes des, durch die Streuung der Elektronen erhaltenen Beugungsbildes, zur Abbildung genutzt. Welche Reflexe zusätzlich einen Beitrag leisten und dadurch einen Einfluss auf das LEEM-Bild haben, wird durch die Größe der EWALD-Kugel bestimmt, die von der Elektronenenergie abhängig ist.

Es ist auch möglich Blenden einzusetzen, die auf den $(0,0)$ - oder einen anderen Reflex fokussieren, man spricht von Hellfeld- bzw. Dunkelfeldaufnahmen. Durch eine solche Fokussierung kann ein erhöhter Kontrast zu Strukturen mit charakteristischen Beugungsbildern erhalten werden. Eine Phase, die im Dunkelfeld einen guten Kontrast zeigt, ist ein 2D-Nickeloxid mit charakteristischer (6×1) -Struktur.

Im Allgemeinen basiert der Kontrast von LEEM-Bildern auf verschiedenen Mechanismen: Beugung, Rückstreuung, Topografie und Interferenz. Dadurch ist es u.a. möglich atomare Stufen und andere makroskopische Defekte abzubilden. Welcher von den Mechanismen dominant ist, hängt von der Probenbeschaffenheit und den Einstellungen der LEEM-Optik ab. Abb. 4.10 zeigt ein Beispiel für Interferenzkontrast, dort erscheinen atomare Stufen dunkel.

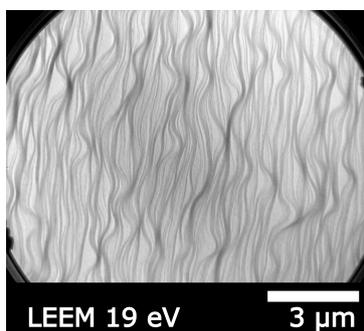


Abbildung 4.10 LEEM-Bild einer Rh(111)-Oberfläche nach Reinigung. Die dunklen Linien sind atomare Stufen/Stufenbündel, die die Topographie der Einkristalloberfläche verdeutlichen (Höhenlinien).

Dynamische Prozesse können durch LEEM in Echtzeit abgebildet werden. Eine Auftragung der Intensität gegen die Zeit liefert Informationen über die Geschwindigkeit der ablaufenden Prozesse: Verändert sich die Intensität nicht oder nur sehr langsam, deutet das beispielsweise auf eine abgeschlossene Reaktion hin.

LEEM- $I(V)$

LEEM- $I(V)$ -Kurven zeigen die LEEM-Intensität in Abhängigkeit von der Elektronenenergie. Die Form der Kurven wird von der Bandstruktur beeinflusst und liefert Informationen über die elektronische Struktur der Oberfläche [44]. Auf Grund dessen können die Kurven als 'Fin-

gerabdruck' eines bestimmten Materials betrachtet werden und unterstützen die Identifizierung dessen Struktur und Zusammensetzung.

4.3.2 Photoelektronenmikroskopie (PEEM, XPEEM, SPEM)

Neben niederenergetischen Elektronen, werden Photoelektronen für die Abbildung von Oberflächenprozessen und - Strukturen eingesetzt. Die Photoemissionselektronenmikroskopie basiert nicht auf der Streuung von Elektronen, sondern auf der Erzeugung von Photoelektronen durch Bestrahlung mit Röntgen- (XPEEM, engl. X-ray photoemission electron microscopy) oder UV-Licht (PEEM, engl. photoemission electron microscopy), die im Mikroskop über ein Linsensystem fokussiert werden.

Wird Röntgenlicht zur Anregung eingesetzt, so stammen die erzeugten Photoelektronen aus den Rumpfniveaus der Elemente. Energiefilterung ermöglicht die Abbildung bestimmter Valenzelektronen entsprechend ihrer kinetischen Energie und so Rückschlüsse auf die Verteilung eines bestimmten Elements auf der Oberfläche (element-mapping).

Erfolgt die Anregung der Photoelektronen mit UV-Licht, dessen Energie im Bereich von wenigen Elektronenvolt liegt, werden dadurch Elektronen entfernt, die sich nahe der Fermikante im befinden. Die Intensitätsverteilung dieser Elektronen wird hauptsächlich durch die Austrittsarbeit des Metalls beeinflusst [55]. Chemische Informationen liefert PEEM im Gegensatz zur XPEEM nur im geringen Maße, es werden im wesentlichen Informationen über die lokale Änderung der Austrittsarbeit erhalten.

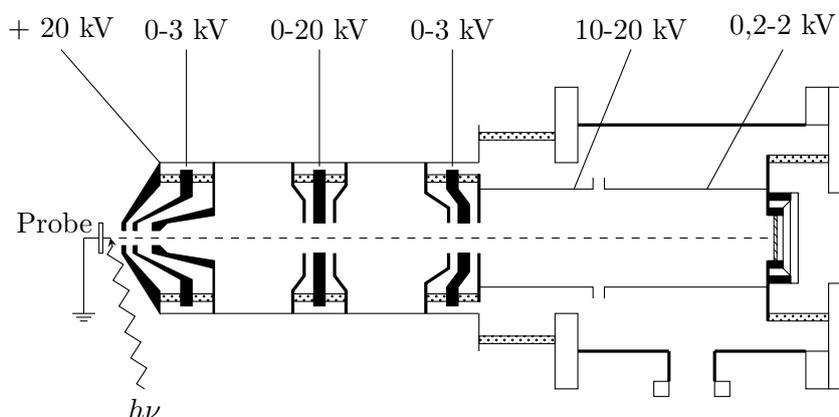


Abbildung 4.11 Schematischer Aufbau eines Photoemissionselektronenmikroskops (PEEM). Nach [75].

Rasterphotoelektronenmikroskopie (SPEM)

SPEM (engl. scanning photoelectron microscopy) liefert ähnlich wie XPEEM eine Abbildung von bestimmten Rumpfelektronen. Für die Erstellung von Abbildungen wird ein Halbkugelanalytator auf die Kernlevel-Energie eines bestimmten Energieniveaus von einem Elements eingestellt, sodass durch Abrastern der Probenoberfläche mit einem fokussierten Röntgenstrahl eine 2D-Karte der Elementverteilung erhalten werden kann. Die Fokussierung des Röntgenstrahls erfolgt mit einer Fresnel-Zonenplatte (ZP) [76]. Diese besteht aus konzentrischen Metallringen,

an denen das Röntgenlicht gebeugt und ähnlich wie in einer Linse, auf einen Punkt mit 150 nm Durchmesser fokussiert wird.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Energien von Ni $2p_{3/2}$ ($E_{\text{kin}} = 139,5 \text{ eV}$), Rh $3d_{5/2}$ ($E_{\text{kin}} = 687 \text{ eV}$) und O $1s$ ($E_{\text{kin}} = 464 \text{ eV}$) für die Erstellung von Karten genutzt. Da die Elektronen über eine 48-Kanalplatte detektiert werden, beinhaltet jeder Datenpunkt der erhaltenen Karte ein 10 eV breites Energiespektrum des Kernlevels.

Ohne die Zonenplattenoptik wird der Strahl über eine Filterblende (engl. OSA: order selecting aperture) beschränkt, die eine Aufnahme von Spektren einer Region mit ca. 80 μm Durchmesser ermöglicht.

Im Gegensatz zur XPEEM ist das Auflösungsvermögen deutlich geringer und beträgt einige hundert Nanometer. Des Weiteren ist es kaum möglich dynamische Prozesse sichtbar zu machen, da die Erstellung der Elektronenkarte wenigstens einige Minuten dauerte. Der Grund dafür ist, dass die Rasterung durch Bewegung der Probe vor dem Photonenstrahl über einen Schrittmotor/Piezoantrieb erfolgte.

4.4 Messapparaturen

Die hier präsentierten Experimente wurden an unterschiedlichen Ultrahochvakuumapparaturen in Hannover mit einem Basisdruck von $< 1 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$ durchgeführt. Der Aufbau ist an allen Apparaturen ähnlich und beinhaltet ein Auger-Spektrometer, ein Quadrupolmassenspektrometer (QMS), eine LEED-Optik und eine Ionen-Kanone zum Sputtern der Probe. Außerdem gibt es an zwei von drei Apparaturen ein PEEM. Für PEEM wird eine Deuteriumentladungslampe eingesetzt, um Photoelektronen anzuregen, diese Lampe liefert Licht mit einer Wellenlänge von 160 – 350 nm bzw. einer Energie von 3,5 – 7,8 eV.

Geheizt wird die Probe über Elektronenbeschuss von der Rückseite oder direkt über dünne Tantaldrähte (bis 1000 K), die auch zur Halterung der Kristalle dienen. Die Temperatur wird über Thermoelemente Chromel/Alumel (K-Typ) gemessen und der Druck über Ionisationsmanometer. Der Gasdruck lässt sich über variable Leck-Ventile regeln. Zusätzlich stehen Durchflussregler zur Verfügung, um den Gasfluss zu regulieren. Gepumpt werden die Apparaturen über Turbomolekular-, Ionengetter- oder Titansublimationspumpen, das Vorvakuum (10^{-3} mbar) wird durch Ölrötpumpen erzeugt.

Ergänzend zu den Messungen an den Apparaturen aus Hannover, wurden Messzeiten an Synchrotron-Strahllinien genutzt, um die erhaltenen Ergebnisse zu verifizieren. An der ESCA-Mikroskopie-Strahllinie vom Synchrotron Elettra in Triest, wurden SPEM- und XPS-Untersuchungen von Ni/Rh(110) durchgeführt. Für die Untersuchung von Mikrostrukturen auf Ni/Rh(111) mit LEEM wurde das Mikroskop der SMART-Strahllinie von BESSY II in Berlin und das SPELEEM der Nanospektroskopie-Strahllinie von Elettra genutzt.

Das SMART-Mikroskop hat für das untersuchte System ein Auflösungsvermögen von wenigen Nanometern, das SPELEEM der Nanospektroskopie-Strahllinie hat ein geringeres Auflösungsvermögen, die dort aufgenommenen Bilder haben auch eine geringere Auflösung.

Beide Mikroskope dienen neben der Aufnahme von Oberflächenprozessen auch zur Messungen von LEEM- $I(V)$ Kurven.

ESCA Mikroskopie-Strahllinie

Die ESCA-Strahllinie (**E**lektronenspektroskopie zur **chemischen A**nalyse)[77] wurde zur Aufnahme von XP-Spektren und zur Messung mit SPEM genutzt. Dabei werden Photoelektronen durch Synchrotronstrahlung erzeugt und gelangen über ein Linsensystem in einen Halbkugel-

analysator, werden dort entsprechend ihrer Energie gefiltert auf einer 48-Kanalplatte detektiert. Der Aufbau besteht aus drei miteinander verbundenen UHV-Kammern, die durch Plattenventile voneinander getrennt werden können. Es gibt eine kleine Präparationskammer über die Proben eingeschleust werden können. In der Probenpräparationskammer wird die Probe gereinigt und Nickel aufgedampft. Die Kammer verfügt über AES, LEED, PEEM, QMS, eine Sputter-Kanone und ein Gaseinlasssystem. Die Experimente und XPS/SPEM-Messungen werden in der Hauptkammer durchgeführt.

Die Probe ist in einem Halter mit direkter und indirekter Heizung (Elektronenbeschuss von der Rückseite) befestigt und kann zwischen den Kammern mit Transferarmen bewegt werden. Zur Temperaturmessung wird ein Thermoelement an der Probe befestigt. Zur Druckmessung verfügt jede Kammer über ein eigenes Ionisationsmanometer, ist das Ventil zum Synchrotronstrahl geöffnet, beträgt das Drucklimit ca. $5 \cdot 10^{-6}$ mbar.

SMART-Strahllinie

An der SMART-Apparatur (**S**pektro-**M**ikroskopie mit **A**berrationskorrektur für etliche relevante **T**echniken) [78] können ebenfalls XP-Spektren aufgenommen werden, zusätzlich steht XPEEM und LEEM (Hellfeld und Dunkelfeld) zur Verfügung, sowie LEED und MEM als verwandte Methoden. Die sphärische und chromatische Aberrationskorrektur des Mikroskops erlaubt, sowohl bei statischen, als auch unter Reaktionsbedingungen, eine Abbildung der Ni/Rh(111) Oberfläche mit einer Auflösung von wenigen Nanometern (LEEM). Mit XPEEM ist die Auflösung etwas geringer, aber es konnten Ni 3p-Bilder mit einer Auflösung von wenigen zehn Nanometern aufgenommen werden.

Die Temperaturmessung, erfolgte über ein Thermoelement, zusätzlich wurde ein Pyrometer für die Messung der Temperatur eingesetzt. Ein Vergleich der Temperaturmessung beider Methoden hat eine deutliche Abweichung von bis zu 100 K gezeigt, wobei die Abweichung mit steigender Temperatur größer wurde.

Die Angaben zur Temperatur der LEEM/XPEEM-Experimente beziehen sich auf die Werte des Thermoelements, es ist davon auszugehen, dass diese Angaben mit einem Fehler behaftet sind, der jedoch nur grob abgeschätzt werden kann.

Die Druckmessung erfolgte mit einem Ionisationsmanometer (IM), zusätzlich wird unter Reaktionsbedingungen ein Quadrupolmassenspektrometer (QMS) eingesetzt um das $H_2:O_2$ -Verhältnis zu bestimmen. Das bei den Experimenten unter Reaktionsbedingungen angegebene Druckverhältnis bezieht sich auf das Signalverhältnis im QMS.

Nanospektroskopie-Strahllinie

Ähnlich wie die SMART-Strahllinie verbindet auch die Nanospektroskopie-Strahllinie XPS mit Elektronenmikroskopie [79]. Dazu verfügt die Apparatur über ein SPELEEM (engl. spectroscopic photoemission and low-energy electron microscope) [80] der Firma Elmitec. Das Auflösungsvermögen des Mikroskops liegt mit wenigen zehn Nanometern etwas unterhalb dessen des SMART-Mikroskops. Der Aufbau des Mikroskops besteht aus einer Elektronenoptik mit Elektronenquelle und einem Strahlteiler. Die Elektronenoptik verfügt über eine Reihe von Linsen zur Fokussierung, einem Energieanalysator und einer Multikanalplatte zur Detektion von Elektronen. Der Elektronenstrahl für LEEM und LEED wird über eine Elektronenkanone mit LaB_6 -Filament erzeugt und über Linsen fokussiert, Blenden sorgen dafür, dass ein Bereich von 80, 20 oder $2 \mu m$ Durchmesser beleuchtet werden kann. Der Strahlteiler verbindet Elektronenquelle, -Optik und

Hauptkammer und trennt einfallenden und reflektierten Elektronenstrahl für LEEM/LEED. Ähnlich wie die anderen Strahllinien verfügt die Apparatur neben der Hauptkammer über eine Präparationskammer und eine Schleuse für die Proben. Der Gaseinlass und das Ni-Aufdampfen erfolgte in der Hauptkammer und konnte *in situ* verfolgt werden. In der Präparationskammer erfolgte die Reinigung der Probe, dazu ist eine Sputterkanone eingebaut und eine Gasversorgung. Ähnlich wie bei der ESCA-Strahllinie verfügt jede Kammer über ein eigenes Ionisationsmanometer, ist das Ventil zum Synchrotronstrahl geöffnet, beträgt das Drucklimit ca. $5 \cdot 10^{-6}$ mbar. Auch die Probenhalterung ist ähnlich: der Transport erfolgt mit einem Transfersystem und es kann direkt und indirekt geheizt werden. Die Temperaturmessung erfolgt über ein Thermoelement und wird zusätzlich mit einem optischen Pyrometer kontrolliert.

4.5 Proben und Probenpräparation

Als Modellkatalysatoren wurden Rhodiumeinkristalle (Fa. Mateck) eingesetzt, die eine Größe von ca. $10 \times 10 \times 1 \text{ nm}^3$ aufweisen. Auf diese wurden dünne Nickelschichten mit einer Dicke von wenigen Atomlagen aufgedampft.

4.5.1 Probenpräparation

Die Aufbereitung und Reinigung der Rhodium Einkristalle erfolgte über mehrere Reinigungszyklen. Dafür wurde typischerweise zunächst mit Argon-Ionen bei Drücken von $1 \cdot 10^{-5}$ bis $1 \cdot 10^{-4}$ mbar gesputtert (1 – 2 keV), in Sauerstoff bei 800 – 1000 K und $1 \cdot 10^{-7}$ bis $5 \cdot 10^{-6}$ mbar oxidiert und abschließend bei ca. 1100 – 1400 K für $t < 1$ min getempert. Die Probenpräparation für die LEEM-Messungen erforderte beispielsweise 25 Reinigungszyklen von je 10 – 20 min. Für das vollständige Entfernen von Nickel und seinen Oxiden war auch eine Behandlung in Wasserstoff ($p(\text{H}_2) = 10^{-7} - 10^{-6}$ mbar) bei erhöhten Temperaturen ($T > 770$ K) erforderlich.

Die Oberfläche wurde als sauber betrachtet, wenn im AE-Spektrum keine Verunreinigungen erkennbar waren und das LEED-Bild scharfe Reflexe ohne Überstruktur zeigte. Die Analyse von Rh(111) durch LEEM und XPS hat gezeigt, dass Oberflächen trotzdem noch Verunreinigungen aufweisen können. Insbesondere Nickeloxidpartikel stellen eine hartnäckige Verunreinigung dar, die auch Einfluss auf das Verhalten des Systems hat (mehr dazu im Ergebnisteil). Da an den Apparaturen in Hannover weder LEEM noch XPS zur Verfügung stehen, besteht die Möglichkeit einer unbemerkten Verunreinigung mit Nickeloxidpartikeln.

4.5.2 Präparation dünner Nickelschichten

Für die Präparation der dünnen Metallschichten (Submonolagen bis einige Atomlagen) wurden Elektronenstrahlverdampfer eingesetzt (Eigenanfertigungen der Feinmechanik Werkstatt des Instituts für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Leibniz Universität Hannover). Dabei wurden von einem Glühfilament emittierte Elektronen auf einen Nickelstab von 2 mm Durchmesser (Goodfellow; 99,99 %) beschleunigt. Hierfür wurde ein positives Potential bis zu +1500 V an den Nickelstab angelegt. Treffen die Elektronen auf den Stab wird dieser so stark erwärmt, dass sich an dessen Spitze ein Tropfen bilden kann, von dem aus Material in die Gasphase übergeht. Der wichtigste Parameter beim Verdampfen war die Stromstärke des Emissionsstroms an Elektronen, der über den Stab abfließt (Emissionsstrom vom Filament). Dieser Emissionsstrom wurde durch den Filamentstrom, das Potential des Nickelstabs und dessen Abstand zum Filament geregelt.

Gesteuert wurde die Bedampfung über das Öffnen und Schließen eines 'Shutters'. Wird die Heizleistung im einfachsten Fall als Produkt des Emissionsstromes und der angelegten Hochspannung

betrachtet, so kann die Geschwindigkeit mit der Nickel verdampft, abgeschätzt werden. Die Verdampfung erfolgte auf der Grundlage einer Kalibration durch Auger-Elektronenspektroskopie, die im folgenden Kapitel gezeigt ist.

Kapitel 5

Präparation dünner Nickelschichten

5.1 Monolagenkalibration für Rh(111) und Rh(110)

Die Präparation dünner Nickelschichten erfolgte auf beiden Rh-Oberflächen durch das Verdampfen eines Nickelstabes mit Hilfe eines Elektronenstrahlverdampfers. Um Aussagen über den Nickelbedeckungsgrad zu ermöglichen, ist eine Kalibration des Verdampfers erforderlich. Abb. 5.1 zeigt die Kalibrationskurven beim Aufdampfen von Nickel auf Rh(111) und Rh(110), anhand einer Auftragung des $\text{Ni}_{848}/\text{Rh}_{302}$ (Nickel-LMM- bzw. Rhodium-MNN-Übergang) AES-Intensitätsverhältnisses gegen die Bedampfungszeit.

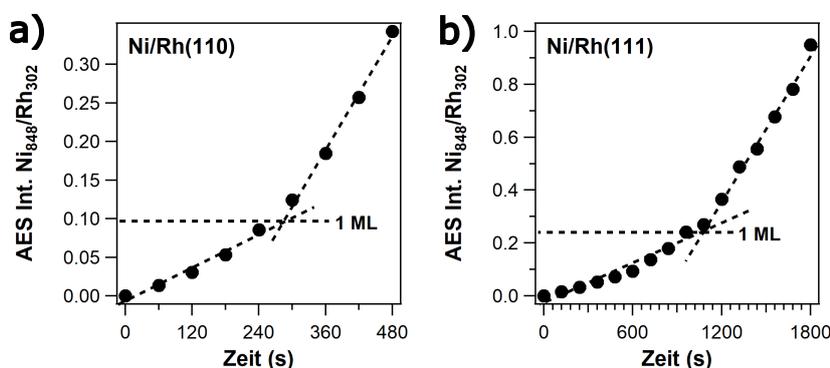


Abbildung 5.1 Vergleich der Kalibration der Nickelbedeckung auf Rh(111) und Rh(110). Nickel wurde durch Elektronenstrahlverdampfung bei 300 K aufgedampft ($p_{\text{basis}} < 1 \cdot 10^{-8}$ mbar). Gezeigt ist das AES-Verhältnis von Ni_{848} und Rh_{302} aufgetragen gegen die Dauer der Bedampfung. Der Schnittpunkt der Geraden liegt für Rh(111) bei einer Dauer von 17,75 min ($I_{\text{Em}} = 5,6$ mA) und einem AES-Signalverhältnis von 0,242; für Rh(110) bei einer Dauer von 4,66 min ($I_{\text{Em}} = 5,2$ mA) und einem AES-Signalverhältnis von $\approx 0,093$. Die Kurven wurden in Hannover aufgenommen.

Beide Auftragungen können durch zwei sich überschneidende Geraden angenähert werden, wobei der Schnittpunkt bei $\text{Ni}_{848}/\text{Rh}_{302} \approx 0,242$ bzw. $\text{Ni}_{848}/\text{Rh}_{302} \approx 0,093$ liegt. Für Rh(111) wurde in [5] ein ähnliches Verhalten beim Aufdampfen beobachtet und gezeigt, dass die Änderung der Steigung der Geraden die Vervollständigung einer Monolage markiert. In der Arbeit von Smolinsky, von Boehn und Imbihl wurde bei Ni/Rh(111) ein Signalverhältnis von ca. 0,3 für

eine Monolage Nickel ermittelt [10]. Die dort gezeigte Kalibrationskurve wurde an der gleichen Apparatur mit dem gleichen Spektrometer erstellt, der etwas höhere Wert ist wahrscheinlich auf unterschiedliche Messparameter zurückzuführen (z.B. Messrate, Zeitkonstante, Arbeitsabstand etc.).

Werden die Werte der Steigungen für die Abschnitte der Kalibrationskurven aus Abb. 5.1 ins Verhältnis gesetzt, so ergibt sich für Rh(111) 3,602 und für Rh(110) 3,459. Die große Ähnlichkeit beider Werte deutet darauf hin, dass Nickel auf beiden Oberflächen in ähnlicher Weise aufwächst.

Für das Aufwachsen dünner Nickelschichten auf Rh(111) ist bekannt, dass die ersten Schichten epitaktisch aufwachsen und das Wachstum weiterer Lagen unbestimmt ist [5]. Aus den Geradengleichungen ergibt sich für die Bestimmung einer Monolage anhand von Auger-Signalverhältnissen eine Genauigkeit von $0,242 \pm 0,012$ (5 %) für Ni/Rh(111) und $0,093 \pm 0,007$ (7,5 %) für Ni/Rh(110).

Auch wenn der Verlauf der Kalibrationskurven andeutet, dass auf beiden Rh-Einkristalloberflächen Nickel ein ähnliches Aufwachsverhalten aufweist, stellt sich die Frage, warum die Schnittpunkte bei so unterschiedlichen Werten zu finden sind.

Wird in erster Näherung von gleichen Rh₃₀₂-Signalen für beide Oberflächen ausgegangen, so könnten die unterschiedlichen Schnittpunkte eine Folge der unterschiedlichen Atomdichten beider Oberflächen sein. Die Dichte der Oberflächenatome von Rh(110) ($1,01 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) beträgt ca. 63 % der Dichte von Rh(111) ($1,59 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$), ist dies der Grund für die unterschiedlichen AES-Monolagen-Signale so ergäbe sich $0,242 \cdot 0,63 = 0,152$ für Ni₈₄₈/Rh₃₀₂ bei einer Monolage Ni auf Rh(110), gefunden wurden aber 0,094.

Untersuchungen mit XPS haben für 1,2 ML Nickel auf Rh(110) ein Ni 2p_{3/2}/Rh 3d_{5/2}-Signalflächenverhältnis von 0,46 ergeben. Bei gleichen Einstellungen (Photonenenergie, experimentelle Parameter) hat sich für 1 ML auf Rh(111) für das Ni 2p_{3/2}/Rh 3d_{5/2}-Signalflächenverhältnis ein Wert von 0,62 ergeben (Messungen von T. Smolinsky). Unter der Annahme linearer Abhängigkeit, wäre für eine Monolage auf der (110) Oberfläche ein Wert von $0,46/1,2 = 0,38$ zu erwarten. Die Berücksichtigung der Oberflächendichte, würde einen Wert von $0,63 \cdot 0,62 = 0,39$ für 1 ML Ni auf Rh(110) liefern und liegt nahe an dem eben berechneten Wert. Diese gute Übereinstimmung zeigt, dass die Nickelbedeckung tatsächlich in guter Näherung über obige Kalibration abgeschätzt werden kann. Die deutliche Abweichung zu Rh(111) ist demzufolge am ehesten auf apparative Einflüsse zurückzuführen.

Neben der Auger-Elektronenspektroskopie wurde das Aufwachsen von Nickel auf Rh(111) durch die Aufnahme des Ni 3p-Signals durch XPS/XPEEM verfolgt. Auch in diesen Kurven ist eine Veränderung der Steigung während des Aufwachsens zu beobachten.

Das Aufdampfexperiment aus Abb. 5.2b wurde auch auf W(110) (bcc) durchgeführt, dabei zeigte sich nach ca. 920 s eine (7 × 1)-Überstruktur im LEED. In [81] wird eine solche Struktur beim Bedampfen von W(110) mit 0,9 ML Nickel beobachtet.

Wird die Zeit, nach der sich die Überstruktur bildet, mit der Lage des Schnittpunktes in Abb. 5.2b verglichen, so bestätigt sich, unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Oberflächendichten (W(110): $1,43 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$; Rh(111): $1,59 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$), dass die Veränderung der Steigung die Vervollständigung einer Monolage anzeigt.

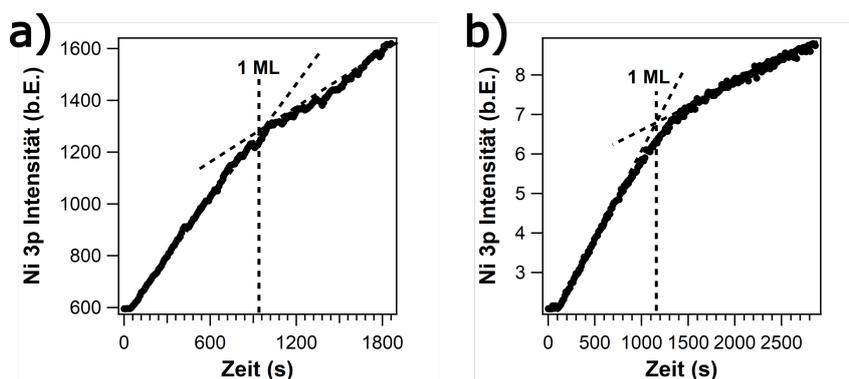


Abbildung 5.2 Aufdampfkurven von Nickel auf Rh(111) bei 300 K anhand des Ni 3p-Signals. a) Aufgenommen mit $E_p = 180$ eV an der SMART-Strahllinie (BESSY II); b) $E_p = 250$ eV, Nanospektroskopie-Strahllinie (Elettra).

Aufgrund der hohen Affinität von Nickel gegenüber Sauerstoff, war bei der Präparation von Nickelschichten immer eine Verunreinigung mit Sauerstoff zu beobachten.

Abb. 5.3 zeigt die Auger-Elektronenspektren von Rh(111) nach dem Bedampfen von jeweils einer Monolage Nickel auf Rh(111) und Rh(110). Darin sind sowohl bei Ni/Rh(111) als auch bei Ni/Rh(110) Spuren von Sauerstoff zu erkennen. Da im Restgasspektrum kein molekularer Sauerstoff ($M/Z = 32$) erkennbar war, muss der Sauerstoff auf andere Weise auf die Oberfläche gekommen sein. Da sowohl Wasser ($M/Z = 18$) als auch Kohlenstoffmonoxid ($M/Z = 28$) im Restgasspektrum festzustellen waren, könnte der Sauerstoff z.B. durch die Zersetzung von CO durch den Elektronenstrahl des AES entstanden sein, da dabei auch Kohlenstoff entstehen würde, müsste dies ebenfalls im AE-Spektrum sichtbar sein. Bei der Betrachtung der Spektren aus Abb. 5.3 sind geringe Mengen Kohlenstoff zu erkennen, dessen Signal bei 272 eV liegt [59].

Eine weitere Ursache der Sauerstoffverunreinigung könnte in der Oxidation des Nickelstabes bestehen. Um die Verdampfung verunreinigten Nickels zu vermeiden, wurde jedoch vor Beginn der Kalibration einige Minuten Nickel bei geschlossenem Shutter verdampft. Dabei sollten oberflächliche Verunreinigungen entfernt werden. War der Stab jedoch auch bis in tiefere Lagen oxidiert, so könnte NiO trotzdem beim Aufdampfen auf die Probe gelangt sein.

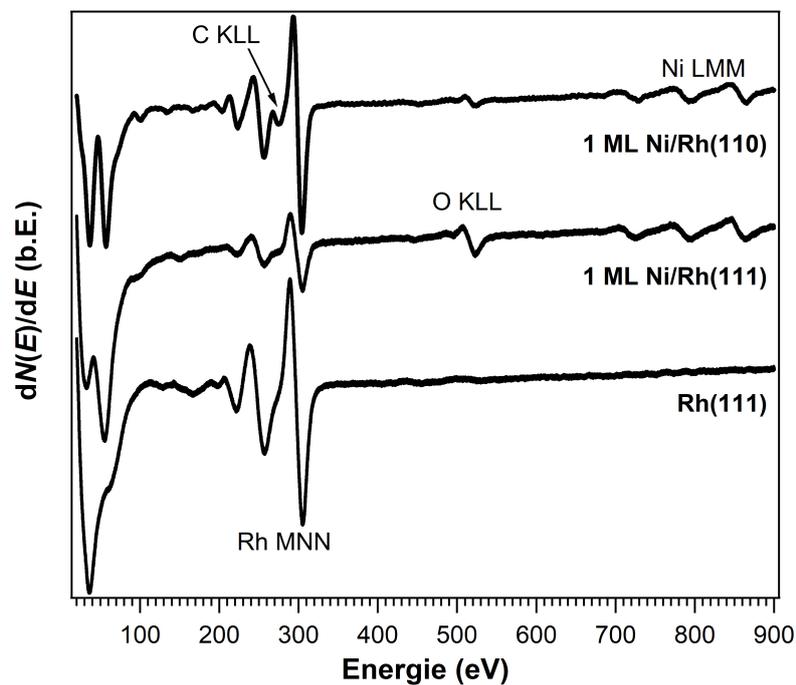


Abbildung 5.3 Vergleich der Auger-Elektronenspektren einkristalliner Rhodium Oberflächen mit einer Monolage Nickel und reinem Rh(111). Neben den Signalen für Rhodium (302 eV, 40 eV) und Nickel (848 eV, 60 eV), ist nach dem Aufdampfen einer Monolage Nickel Sauerstoff als Verunreinigung zu erkennen (510 eV). Zuordnung der Signale nach [59].

5.2 Mikrostrukturen dünner Nickelschichten auf Rh(111)

Zur Untersuchung der Oberflächenstruktur wurden dünne Nickelschichten verschiedener Dicke an der SMART-Strahllinie nach der Präparation auf Rh(111) mit LEEM und LEED untersucht. Die Ergebnisse sind in Abb. 5.4 gezeigt.

Im LEEM zeigte sich mit zunehmender Nickelmenge eine Aufrauung der Oberfläche und die Dekoration von atomaren Stufen mit Partikeln. Mit einer Bedeckung > 4 ML erschienen diese Stufen wie parallel verlaufende Perlenketten. Bei den Partikeln handelte es sich aller Wahrscheinlichkeit nach um Nickeloxide, die sich durch Reaktion mit Sauerstoff aus dem Restgas ($p = 3 - 5 \cdot 10^{-9}$ mbar) gebildet haben.

Auf die Präsenz von Sauerstoff im Restgas, deutet das LEED-Bild der reinen Rh(111)-Oberfläche aus Abb. 5.4b) hin. Darin ist auf den $(1/2, 0)$ -Positionen eine erhöhte Intensität erkennbar, die auf chemisorbierten Sauerstoff hindeutet [38]. Eine (2×2) -Überstruktur wird zwar auch für Kohlenstoffmonoxid beobachtet, allerdings erst bei $\theta_{CO} = 0,75$ und $p(CO) = 1 \cdot 10^{-5}$ Torr [38]. Auf den LEED-Bildern der Nickelschichten sind ebenfalls Überstrukturen zu erkennen, die auf die Adsorption von Sauerstoff hindeuten.

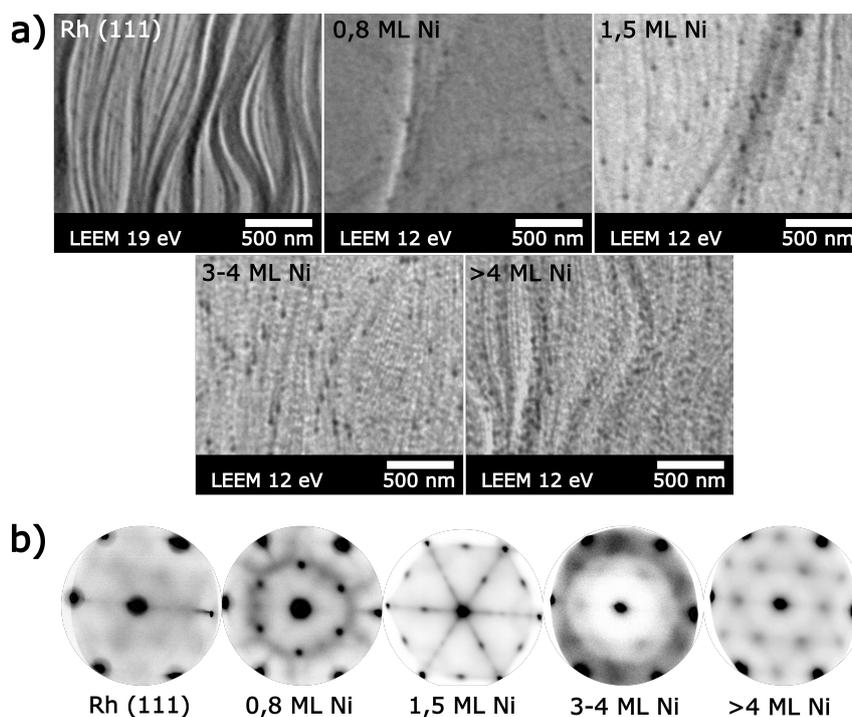


Abbildung 5.4 Charakterisierung dünner Nickelschichten nach der Präparation bei 300 K. a) LEEM-Bilder zeigen die Bildung kleiner Partikel, deren Zahl mit zunehmender Nickelbedeckung steigt. b) 42 eV LEED-Bilder der Oberflächen aus a).

Das LEED-Bild von 0,8 ML Ni/Rh(111) aus Abb. 5.4b zeigt neben einem diffusen hexagonalen Untergrundsignal und den Reflexen der Einheitszelle, Reflexe, die zu einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ gehören könnten. Diese Struktur ist von chemisorbierten Sauerstoff auf reinem Ni(111) mit $\theta_O = 0,33$ bekannt [40, 41]. Eine Ähnliche Struktur wird auch für die Adsorption von CO auf Ni(111) [82] beschrieben.

das LEED-Bild von 1,5 ML Ni/Rh(111) weist eine hexagonale ($n \times 1$)-Struktur auf. der Vergleich mit dem LEED-Muster eines 2D-Nickeloxids, bei dem $n = 6$ ist [7], deutet auf die Bildung eines ähnlichen Oxids hin. Die erhöhte Nickelbedeckung von über einer Monolage und die Bildung von Partikeln könnten der Grund für die leicht diffuse Struktur sein. Die Beobachtung der für 2D-NiO charakteristischen ($n \times 1$)-Struktur macht es unwahrscheinlich, dass die zuvor beschriebene $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ durch Kohlenstoffmonoxid anstelle von Sauerstoff verursacht wird. Bei dickeren Nickelschichten mit einigen Monolagen Bedeckung ist durch LEED eine diffuse (2×2) -Überstruktur nach dem Aufdampfen erkennbar. Auch diese Struktur ist von $O_{ad}/Ni(111)$ bekannt, wobei $\theta_O = 0,25$ [40, 41].

LEEM- $I(V)$ -Kurven

Neben der Charakterisierung mit LEED und der Aufnahme von LEEM-Bildern wurden auch LEEM- $I(V)$ -Kurven der unterschiedlichen Ni/Rh(111)-Oberflächen für einen Energiebereich bis 30 eV aufgenommen, die in Abb. 5.5 zu sehen sind. Der Vergleich der unterschiedlichen LEEM-

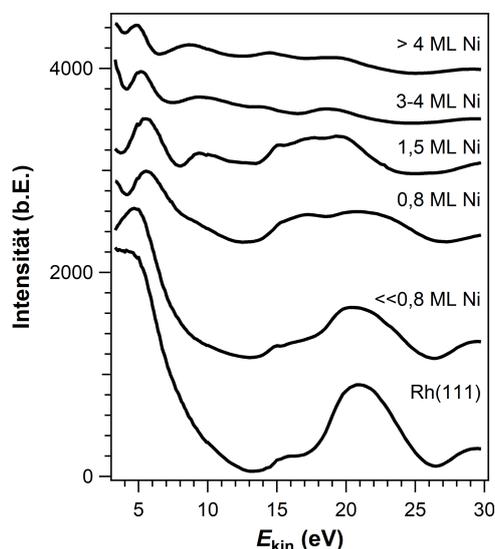


Abbildung 5.5 LEEM- $I(V)$ -Kurven der Ni/Rh(111)-Oberflächen aus Abb. 5.4.

$I(V)$ -Kurven nickelbedeckter Oberflächen, mit der von reinem Rh(111) aus Abb. 5.5 zeigt eine Ähnlichkeit zur reinen Rh(111)-Oberfläche nur mit $< 0,8$ ML Nickel. mit zunehmender Bedeckung verschwindet das Signal bei 21 – 22 eV. Außerdem ist die Entstehung eines kleinen Signals bei geringen Elektronenenergien von 5 – 6 eV zu erkennen.

Ein Vergleich mit der LEEM- $I(V)$ -Kurve einer reinen bzw. oxidierten Ni(111)-Oberfläche aus [44] zeigt auch mit 4 ML Nickel allenfalls geringe Ähnlichkeiten. So ist bei der LEEM- $I(V)$ -Kurve einer reinen Ni(111)-Oberfläche aus [44] ein Doppelsignal bei 19 und 24 eV sichtbar. Wird die reine Ni-Oberfläche oxidiert, entsteht ein großes Signal bei 6 eV.

5.3 Zusammenfassung

Das Aufdampfen von Nickel auf Rh(111) wurde mit AES und XPS untersucht. Filme mit einer Dicke von 0,8 – 4 ML wurden zusätzlich mit LEEM und LEED charakterisiert. Im wesentlichen werden die Ergebnisse von Wander u. a. aus [5] bestätigt: Nickel wächst auf Rh(111) zunächst epitaktisch Schicht-für-Schicht auf, anschließend bilden sich Kristallite. Letztere lassen Oberflächen mit mehreren Atomlagen dicken Ni-Schichten, rau erscheinen.

Neben dem Aufwachsen auf Rh(111) wurde auch des Wachstum dünner Nickelschichten auf Rh(110) untersucht und die Schichten mit AES und LEED charakterisiert. Es findet ein epitaktisches Wachstum der ersten Ni-Lagen statt, wahrscheinlich nach dem gleichen Mechanismus wie auf Rh(111).

Es hat sich weiterhin eine hohe Reaktivität von Nickel gegenüber Sauerstoff gezeigt. Sauerstoffverunreinigungen ließen sich auf einzelnen Filmen sowohl durch AES und XPS, für Ni/Rh(111) auch durch die Bildung von Überstrukturen durch LEED nachweisen. Die genaue Ursache dieser Verunreinigungen bleibt unklar. Festzustellen ist aber, dass diese nicht nur an den Apparaturen in Hannover, sondern auch an Synchrotronstrahllinien von BESSY II und Elettra auftraten, die einen, um ca. eine Größenordnung besseren Restgasdruck ($p \approx 5 \cdot 10^{-10}$ mbar) aufwiesen.

Teil III

Strukturbildung dünner Nickelschichten auf Rh(111)

In diesem Abschnitt werden zunächst die Ergebnisse von Oxidations-Reduktions-Experimenten beschrieben, die zeigen, welchen Einfluss Oxidations- und Reduktionsprozesse auf die Struktur der bimetallischen Ni/Rh(111)-Oberfläche haben. Die Ergebnisse sollen dazu dienen, die Musterbildung unter Reaktionsbedingungen besser zu verstehen, da hierbei Oxidation und Reduktion parallel stattfinden können (Oxidationspuls/Reduktionspuls).

Im weiteren Verlauf dieses Abschnitts werden die Ergebnisse von Experimenten unter Reaktionsbedingungen beschrieben.

Die Musterbildung der $O_2 + H_2$ Reaktion auf bimetallischem Ni/Rh(111) wurde in früheren Arbeiten intensiv mit PEEM, AES, SPEM, XPS und LEED studiert [8–11].

Die Ortsauflösung der bisher eingesetzten Techniken liegt bei ca. $5\ \mu\text{m}$ (PEEM) bzw. $100\ \text{nm}$ (SPEM), kleinere Strukturen konnten bisher nicht abgebildet werden.

Eine Technik die sowohl über eine bessere Ortsauflösung verfügt, als auch die Beobachtung dynamischer Phänomene (chemische Wellen) in Echtzeit erlaubt ist LEEM, die Kombination mit LEED und XPEEM/XPS erlaubt außerdem die Analyse von Oberflächenstrukturen und deren Zusammensetzung.

Da weder LEEM noch XPEEM/XPS in Hannover zur Verfügung standen, wurden die Experimente mit dem System $O_2 + H_2/\text{Ni/Rh}(111)$ durch zwei Serien von Experimenten an unterschiedlichen Strahllinien der Synchrotrons BESSY II und Elettra untersucht. Die erste Serie von Experimenten stammt von der SMART-Strahllinie, bei der *in situ* LEEM-Experimente im Mittelpunkt stehen. Die zweite Serie von Experimenten wurde an der Nanospektroskopie-Strahllinie durchgeführt, wobei der Fokus auf *in situ* XPEEM liegt, um eine Interpretation der zuvor gesammelten LEEM-Daten zu ermöglichen.

Kapitel 6

Entnetzung und Bildung von NiO-Partikeln durch Oxidation

Die Umstrukturierung dünner Nickelschichten auf Rh(111) durch Oxidation wurde unter sauerstoffarmen Bedingungen, d.h. bei einem Druck von $p(\text{O}_2) = 5 \cdot 10^{-8}$ mbar für Oberflächen mit 0,8 ML Nickel und für dickere Schichten mit 3 – 4 ML in einem Temperaturbereich von 300 – 820 K untersucht.

Um die Auswirkungen einer anderen Nickelbedeckung und anderer Oxidationsbedingungen zu untersuchen wurden zusätzliche Experimente mit 0,8 ML und 1,5 ML dicken Nickelschichten bei 670 K und $p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-6}$ mbar durchgeführt.

6.1 Oxidation von 0,8 ML Ni/Rh(111)

In einem der ersten Experimente an der SMART-Strahllinie, erfolgte die Oxidation von 0,8 ML Nickel durch Hochheizen bis zu einer maximalen Temperatur von 770 K und wurde anhand des Ni $2p_{3/2}$ -Signals mit XPS verfolgt (energiedispersiver Schirm mit einem 15 eV-breiten Energiebereich). Abb. 6.1 zeigt die zugehörigen Ni $2p_{3/2}$ -Spektren zu unterschiedlichen Zeitpunkten der Oxidation. Die dort sichtbare Schwankung der Intensität ist nicht allein eine Folge der Veränderung der Nickelmenge, sondern auch einer thermischen Probenbewegung. Da auf Grund dessen das Signal/Rausch-Verhältnis und der Untergrund stark variierten, war eine quantitative Auswertung anhand der *in situ* Messung nicht möglich. Abb. 6.1 zeigt, dass ein Signal bei 852 – 853 eV verbleibt, das charakteristisch für metallisches Nickel ist [60], dies deutet darauf hin, dass unter den experimentellen Bedingungen kaum Nickeloxid gebildet wurde. Oxidisches Nickel hat charakteristische Signale bei Bindungsenergien von 854 – 855 eV. Kleine Signale bei diesen und höheren Bindungsenergien, sind in den Spektren aus Abb. 6.1 wegen des großen Untergrundsignals¹ nur schlecht zu erkennen, endgültig ausgeschlossen werden kann die Bildung von Nickeloxid daher nicht.

Nach der Oxidation und dem Abkühlen auf Raumtemperatur, wurde eine genauere Quantifizierung mit XPS durchgeführt: Das Ni 3p/Rh 4p-Signalfächenverhältnis ist von 1,75 nach dem Aufdampfen, auf 0,16 nach der Oxidation gesunken. Dies scheint zunächst widersprüchlich, da aufgrund der erhöhten Reaktivität von Nickel mit Sauerstoff gegenüber dem edleren Rhodium, die Bildung einer Nickeloxidschicht zu erwarten wäre und nicht das Verschwinden von Nickel.

Um Letzteres aufzuklären, wurde die Oberfläche genauer mit LEEM und LEED untersucht. Die

¹Für die DP-XP-Spektren, von der SMART-Strahllinie fehlt eine Blindmessung zur Untergrundkorrektur.

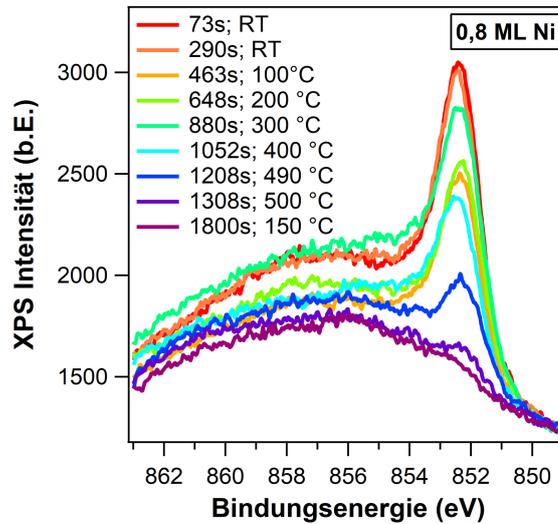


Abbildung 6.1 *In situ* Ni $2p_{3/2}$ -XP-Spektren während der Oxidation von 0,8 ML Nickel auf Rh(111). $p(\text{O}_2) = 5 \cdot 10^{-8}$ mbar, Photonenenergie: $E_P = 990$ eV.

Ergebnisse sind in Abb. 6.2 zu sehen. Anhand der LEEM-Bilder ist die Bildung von Partikeln mit einer dreieckigen Morphologie zu erkennen, die eine Kantenlänge von wenigen zehn bis hundert Nanometern aufweisen. Entlang von Stufenbündeln scheinen die Partikel zu Agglomeraten mit einer Länge von > 100 nm verschmolzen zu sein. Auffällig ist, neben der Form eines nahezu perfekten gleichschenkligen Dreiecks, auch die Tatsache, dass alle Partikel aus Abb. 6.2c dieselbe Orientierung zu haben scheinen. Beides spricht dafür, dass die Partikel epitaktisch auf Rh(111) aufgewachsen sind und der Symmetrie des Substrats entsprechen.

In [43] wurde auf einer reinen Ni(111)-Oberfläche durch Dosierung von 150 L O_2 bei 470 K die Bildung ähnlicher dreieckiger NiO(111)-Partikel beobachtet. Dies deutet darauf hin, dass es sich bei den hier gebildeten Partikeln ebenfalls um Nickeloxid handelt.

Neben der Bildung von Partikeln ist in Abb. 6.2c,d auch eine Dekoration von Stufenkanten mit eckigen Strukturen zu beobachten. Der Vergleich mit dem LEEM-Bild der Oberfläche vor Bedampfung (6.2a) macht die Unterschiede deutlich.

Auf gestuften Rh-Oberflächen mit vergleichbaren Nickelbedeckungen werden ähnliche Strukturen entlang atomarer Stufen in [24] beschrieben und sind dort eine Folge der Bildung von (2×1) - O_{ad} -Domänen auf Rh(111)-Terassen.

Das LEED-Bild der Oberfläche aus Abb. 6.2a-d zeigt eine (2×2) -Struktur (Abb. 6.2e). Diese ist von adsorbiertem Sauerstoff auf Rh(111) [38, 83] und Ni(111) [41] bekannt. Ein Vergleich der zugehörigen LEEM- $I(V)$ -Kurve mit der einer sauberen Rh(111)-Oberfläche nach Oxidation bei $p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-6}$ mbar und Abkühlen in Sauerstoff (Abb. 6.2f), zeigt eine große Ähnlichkeit beider Kurven. Dies deutet darauf hin, dass die (2×2) -Überstruktur durch $\text{O}_{\text{ad}}/\text{Rh}(111)$ hervorgerufen wird. Damit könnte es sich bei den Strukturen aus Abb. 6.2c,d auch um (2×1) - O_{ad} -Domänen handeln.

Um herauszufinden, ob es sich bei den dreieckigen Partikel aus Abb. 6.2 um Nickeloxid handelt,

wird die Oberfläche mit XPEEM untersucht. Dort erscheinen die Partikel mit Ni 3p-Elektronen hell ($E_{\text{kin}} = 111 \text{ eV}$). Unter Berücksichtigung der hohen Reaktivität von Nickel gegenüber Sauerstoff, ist davon auszugehen, dass es sich tatsächlich um Nickeloxid und nicht um metallische Partikel handelt.

Abb. 6.3b,e zeigt das LEEM- und XPEEM-Bild einer andere Region der Oberfläche. Anhand von Pfeilen wird dort demonstriert, dass verschiedene Partikel im LEEM mit anderen Einstellungen eine unterschiedliche Morphologie aufweisen. Dies ist wahrscheinlich die Folge einer unterschiedlichen Partikelhöhe: Das kleine Partikel ist im Fokus, während ein anderes als runder Fleck erscheint. Dass Letzteres nicht im Ni 3p-Bild sichtbar ist, zeigt, dass es entweder sehr klein ist, oder sehr flach. Die unterschiedlichen Fokus-Ebenen des LEEM werden auch anhand der Partikel auf den Stufenbündeln deutlich. Der Höhenunterschied auf diesen Regionen ist sehr groß, ein Fokus auf die dortigen Partikel entsprechend schwierig und deren Form undeutlich.

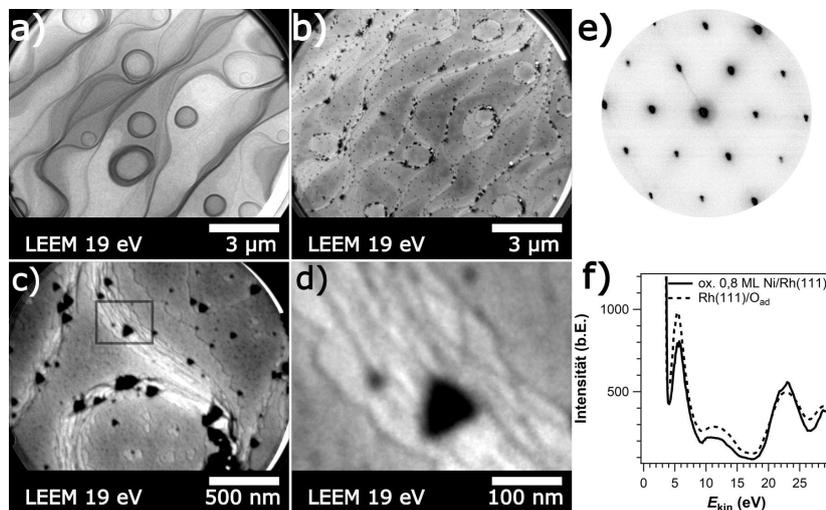


Abbildung 6.2 Bildung von Partikeln durch Oxidation von 0,8 ML Ni/Rh(111) bei 770 K mit $5 \cdot 10^{-8}$ mbar O_2 . a) LEEM-Bild der Oberfläche vor Oxidation. c-d) LEEM-Bilder der Oberfläche nach Oxidation. e) Das 42 eV-LEED-Bild nach Oxidation zeigt eine $p(2 \times 2)$ -Struktur. f) Vergleich der LEEM- $I(V)$ -Kurven der oxidierten Oberfläche mit $\text{O}_{\text{ad}}/\text{Rh}(111)$. Reaktionsdauer ca. 2000 s.

Abb. 6.3f zeigt eine Aufnahme der Partikel in MEM (MEM, engl. mirror electron microscopy). Da Kontrast in MEM zumeist durch Unterschiede der Austrittsarbeit entsteht, sollten Nickeloxidpartikel dunkel erscheinen, da sie im Vergleich mit der Rhodium-Oberfläche eine niedrigere Austrittsarbeit haben (In PEEM erscheinen makroskopische NiO-Partikel aufgrund der niedrigen Austrittsarbeit hell [10]). Offensichtlich beeinflusst die unebene Substratfläche das MEM-Bild, denn auch atomare Stufen und Stufenbündel sind als helle Strukturen zu erkennen, sodass die Helligkeit der Partikel wahrscheinlich eine Folge topographischer Effekte ist.

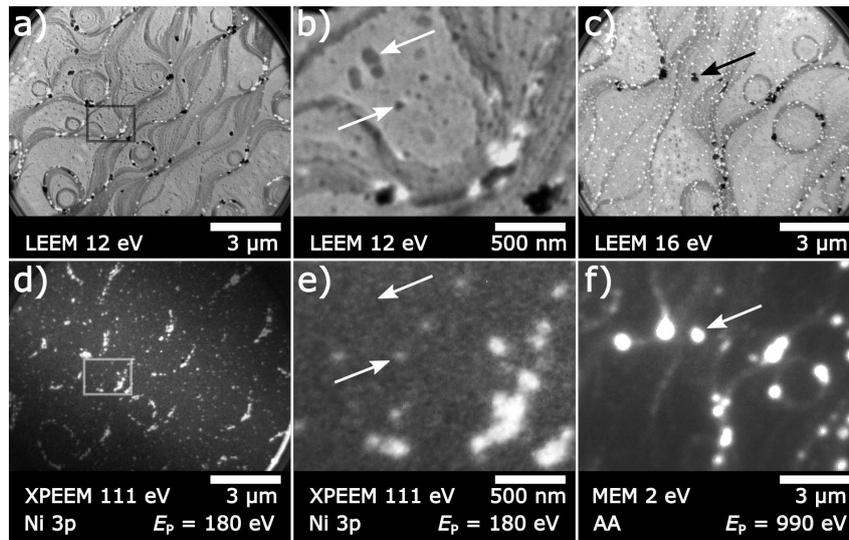


Abbildung 6.3 Charakterisierung anderer Regionen der Oberfläche aus Abb. 6.2 in XPEEM und MEM. a,b) und d,e) LEEM- und Ni 3p-XPEEM-Bilder zeigen die erhöhte Nickelkonzentration von Partikeln. Die Pfeile in den vergrößerten Bildausschnitte zeigen, dass nicht alle Partikel im Ni-3p-XPEEM sichtbar sind, wahrscheinlich aufgrund einer unterschiedlichen Dicke. c,f) Eine andere Region in LEEM und MEM. Partikel und Stufenbündel weisen eine deutlich höhere MEM-Intensität auf.

6.1.1 *in situ* Experimente

Die bisherigen Ergebnisse deuten darauf hin, dass es bei der Oxidation von 0,8 ML Ni/Rh(111) unter sauerstoffarmen Bedingungen zur Bildung von Nickeloxidpartikeln unterschiedlicher Höhe und Größe kommt und der Prozess mit einer Entnetzung der Oberfläche einhergeht.

Um weitere Informationen über die starke strukturelle Veränderung des Nickelfilms bzw. die Umordnung des Nickels bei der Oxidation zu erhalten, wurden weitere Oxidationsexperimente unter ähnlichen experimentellen Bedingungen durchgeführt und die Reaktion *in situ* mit LEED, LEEM und XPEEM/XAS-PEEM studiert.

In situ LEED

In einem Vergleichsexperiment (PEEM I, Hannover) wurde die Oxidation *in situ* mit LEED verfolgt. Dort war in $5 \cdot 10^{-8}$ mbar O_2 nach 1000 s und $T = 770$ K die Bildung einer (2×2) -Struktur zu beobachten, diese verschwand nach ca. 1700 s. Nach 2500 s wurde eine $(n \times 1)$ -Struktur gebildet, die nach ca. 5300 s wieder verschwand. Beim Abkühlen im Sauerstoff entwickelte sich die (2×2) -Struktur bei $T < 400$ K erneut. Der Prozess kann folgendermaßen zusammengefasst werden:

$$(1 \times 1) \rightarrow (2 \times 2) \rightarrow (n \times 1) \rightarrow (1 \times 1) \rightarrow (2 \times 2)$$

Die $(n \times 1)$ -Struktur stammt wahrscheinlich von dem gleichen 2D-Nickeloxid, das im vorigen Kapitel beschrieben wurde (es entstand als Nebenprodukt/Verunreinigung beim Bedampfen), oder einer strukturell sehr ähnlichen Oxidphase. Offensichtlich tritt es als Zwischenstufe bei der Oxidation auf. Die Bildung eines 2D-NiO mit (6×1) -Muster wurde zuvor nur für eine Temperatur von 620 K beschrieben [7], die hier gemachte Beobachtung und die Bildung der Struktur

im Restgas zeigt, dass diese auch unter anderen Bedingungen auftritt.

In einem weiteren LEED-Experiment, in dem die $(n \times 1)$ zunächst bei 620 K in $5 \cdot 10^{-8}$ mbar hergestellt wurde, hat Heizen im Sauerstoff auf 770 K zum Verschwinden der Struktur geführt. Offensichtlich ist bei solch hohen Temperaturen das 2D-Nickeloxid nicht stabil, kann aber als metastabile Zwischenstufe auftreten.

Das Ni 2p-Spektrum für 2D- (6×1) -NiO ist deutlich von dem für Volumen-NiO unterscheidbar: Es zeigt eine große Ähnlichkeit zu dem eines metallischen Nickelfilms, allerdings fehlt das Signal des Satelliten bei ca. 859 eV und die Bindungsenergie ist zu leicht höheren Werten verschoben [6]. Dadurch erklärt sich das fehlende Maximum der in 6.1 gezeigten Spektren bei 854 – 855 eV. Bei dieser Energie ist das größte Signal von Volumen-Nickeloxid zu finden, offensichtlich bildet sich unter sauerstoffarmen Bedingungen bei 770 K kaum Volumen/3D-NiO.

In situ LEEM

An der Nanospektroskopie-Strahllinie (Elettra) wurden weitere Oxidationsexperimente durchgeführt und dort *in situ* mit LEEM betrachtet. Beim Heizen auf 540 K wurde im Mikroskop die Bildung einer hellen Domänenstruktur mit dreizähliger Symmetrie beobachtet. Wurde die Temperatur auf 570 K erhöht, fand eine Zersetzung der Struktur statt und viele kleine Partikel verblieben. Die LEEM-Bildserie aus Abb. 6.4a verdeutlicht die Veränderung der Oberfläche.

Abb. 6.4b zeigt das LEED-Bild der Oberfläche. Es zeigt eine $(n \times 1)$ -Struktur mit vielen intensitätsschwachen Reflexen nahe des $(0, 0)$ -Reflexes, die nicht äquidistant verteilt sind. Allein anhand der Anzahl der Reflexe ergibt sich $n = 11$. Neben den Reflexen der Einheitszelle, liegen intensivere Reflexe auf den $(0, 1/2)$ - und $(0, 8/10)$ -Positionen.

Wird das LEED-Bild mit dem des 2D- (6×1) -NiO aus [7] und der nach dem aufdampfen beobachteten $(n \times 1)$ -Struktur aus 5.4 verglichen, so ist eine große Ähnlichkeit erkennbar.

All diese Beugungsbilder zeigen wahrscheinlich die Bildung von 2D-NiO. Die Unterschiede der könnten durch apparative Einflüsse und unterschiedliche Mikrostrukturen der Oberflächen zu erklären sein. Hier hat möglicherweise die Elektronenoptik des SPELEEM zu einem detaillierteren, besser aufgelösten Beugungsbild geführt. Auch die unterschiedlichen Elektronenenergien könnten die Unterschiede der Beugungsbilder aus [7], Abb. 6.4b und anderen $(n \times 1)$ -Strukturen erklären.

Es ist davon auszugehen, dass das 2D- (6×1) -NiO - zumindest in Teilen - die Oberfläche aller Ni/Rh-Proben, bei denen ein $(n \times 1)$ -Muster auftritt, bedeckt. Die theoretischen Berechnungen aus [7] deuten außerdem darauf hin, dass bis 620 K das 2D- (6×1) -NiO die stabilste Phase ist.

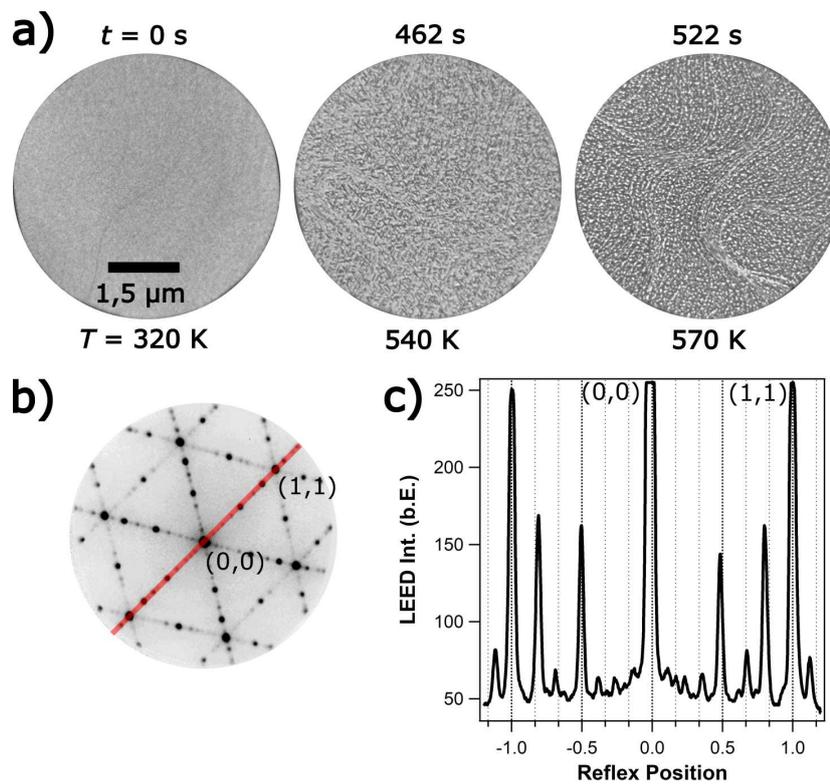


Abbildung 6.4 Oxidation von $0,8 \text{ ML Ni/Rh}(111)$ in $5 \cdot 10^{-8} \text{ mbar O}_2$. a) $5,58 \text{ eV}$ LEEM-Bildserie der Oxidation beim Hochheizen. Während der Oxidation ist die Bildung einer Domänenstruktur zu sehen, die sich bei höheren Temperaturen wieder auflöst. b) ($n \times 1$) im 51 eV LEED-Bild der Oberfläche bei 590 K . c) Intensitätsprofil entlang der in b markierten kristallographischen Achse.

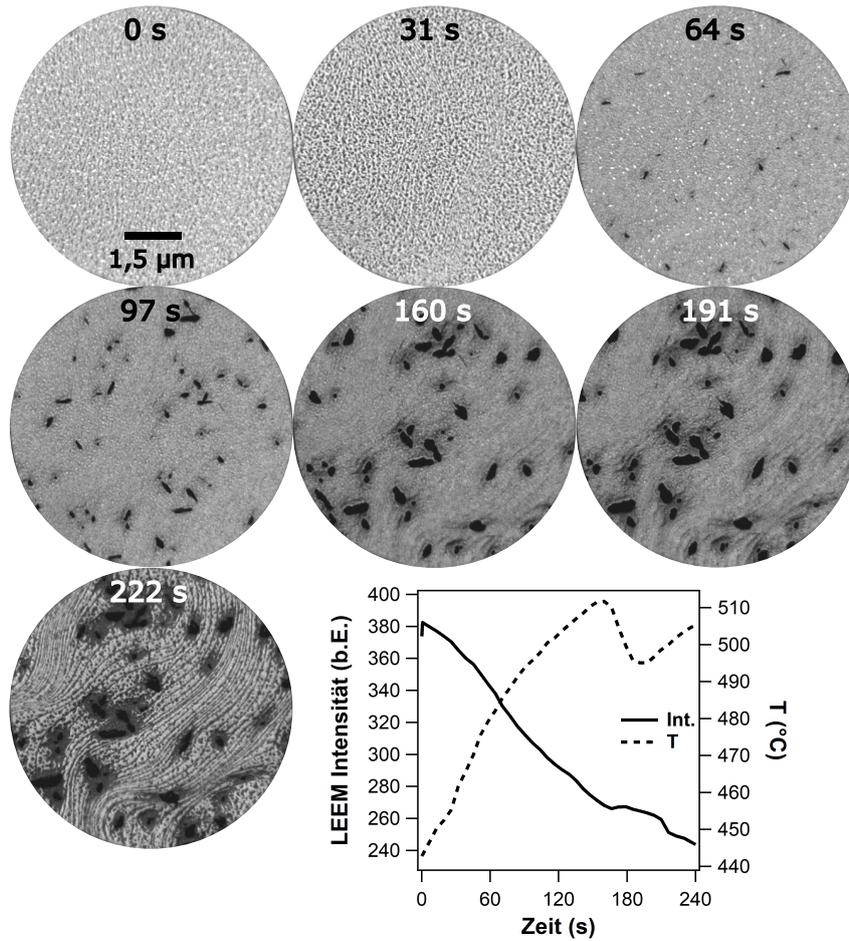


Abbildung 6.5 Phasenseparation während der Fortsetzung der Reaktion aus Abb. 6.4 durch Heizen auf 780 K, weiterhin in $5 \cdot 10^{-8}$ mbar O_2 . Gezeigt ist eine LEEM-Bildserie bei 12,5 eV und das Zugehörige Intensitätsprofil während des Heizens. Vor der Aufnahme des letzten Bildes wird der Fokus geändert.

Um zu untersuchen, wie es zu der Bildung von Partikeln kommt, wurde die Oxidation aus Abb. 6.4 durch weiteres Heizen auf 780 K fortgesetzt und im LEEM verfolgt. Ab ca. 750 K setzte das Wachstum dunkler Partikel ein. Mit fortdauernder Oxidation - zunehmender Temperatur und Sauerstoffdosis - war eine Separation in drei verschiedene LEEM-Phasen zu beobachten. Die Partikel wuchsen auf eine Größe von wenigen hundert Nanometern bis zu einem Mikrometer (Phase II) und waren von einer homogenen Fläche umgeben (Phase I). Auf der restlichen Oberfläche, entlang und zwischen atomaren Stufen ist eine weitere Phase zu erkennen (Phase III), die die Oberfläche nicht homogen bedeckte. Abb. 6.5 verdeutlicht diesen Prozess anhand einer Serie von LEEM-Bildern.

Die Reaktion wurde beendet und nach dem Abkühlen in Sauerstoff die einzelnen Phasen mit XPEEM bzw. μ -XPS/ μ -XAS und μ LEED charakterisiert (microspot-XPS/XAS, microspot-LEED).

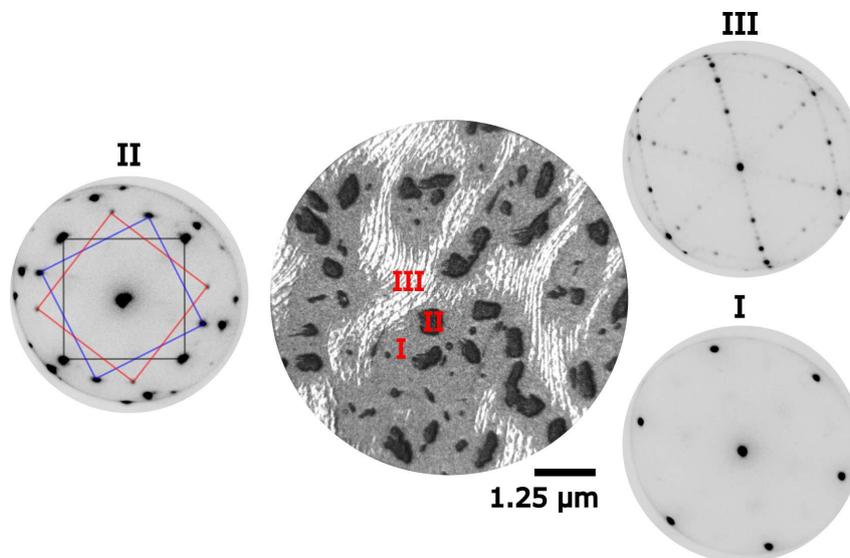


Abbildung 6.6 Charakterisierung der drei Phasen nach Beendigung des Experiments aus Abb. 6.4 und 6.5 mit μ LEED. Die Gesamtdauer der Oxidation betrug ca. 1500 s. Gezeigt sind die lokalen Beugungsbilder (51 eV) der drei im 12 eV-LEEM-Bild markierten Phasen.

Abb. 6.6 zeigt die Ergebnisse der Charakterisierung mit μ LEED. Alle drei Phasen weisen charakteristische LEED-Bilder auf: Das LEED-Bild der Partikel (Phase II) zeigt, neben der hexagonalen Einheitszelle der Rh(111)-Oberfläche, drei gegeneinander verdrehte Domänen eines quadratischen Gitters. Zwei Domänen (1: schwarz, 2: blau) verlaufen entlang unterschiedlicher Gitterrichtungen des Rh(111)-Substrats und sind um ca. 60° gegeneinander verdreht. Die dritte Domäne (rot) ist um ca. 25° gegenüber Domäne 2 verdreht. Aus dem Abstand der Gitterpunkte zum (0,0)-Reflex ergibt sich ein Verhältnis von 0,85 der Gitterkonstanten zwischen Substrat und Überstruktur. Aus den Gitterkonstanten von Rhodium und Nickeloxid ($a_{\text{Rh}} = 3,80 \text{ \AA}$, $a_{\text{NiO}} = 4,18 \text{ \AA}$) ergibt sich ein Wert von 0,91 für dieses Verhältnis.

Unter Berücksichtigung einer leichten Verzerrung des LEED-Bildes und da Nickel(II)oxid im kubischen NaCl-Strukturtyp kristallisiert, handelt es sich bei den Partikeln sehr wahrscheinlich um NiO(001).

Die Bildung von NiO(001) wird auch bei der Oxidation von Ni(111) durch 150 L O₂ bei 470 K beobachtet [43]. Dabei liegt dieses Oxid gemeinsam mit dreieckigen Pyramiden von NiO(111) vor. letztere sind zwar in dem LEEM-Bild aus Abb. 6.6 nicht zu erkennen, sehr wohl aber in Abb. 6.2.

Das LEED-Bild von Phase III zeigt ein ($n \times 1$)-Muster, das auf 2D-NiO hindeutet. Das Beugungsbild der Partikelumgebung (Phase I) zeigt keine Überstrukturen, sondern ein (1×1)-Muster, dass wahrscheinlich vom Rhodium-Substrat stammt.

Die Existenz des 2D-Oxids deutet darauf hin, dass die Oberfläche nicht im gleichen Zustand vorliegt, wie beim Oxidationsexperiment aus Abb. 6.2. Die Oberfläche wies eine (2×2)-Überstruktur auf, die keiner der drei Phasen aus Abb.6.6 entspricht.

Chemische Charakterisierung

Abb. 6.7 zeigt die Charakterisierung einer anderen Region der Oberfläche aus Abb.6.6 bzw. 6.5 mit XPEEM. Anhand der dort gezeigten Bilder werden die unterschiedlichen Konzentrationen von Nickel, Sauerstoff und Rhodium innerhalb der drei Oberflächenphasen aus Abbildung 6.6 deutlich.

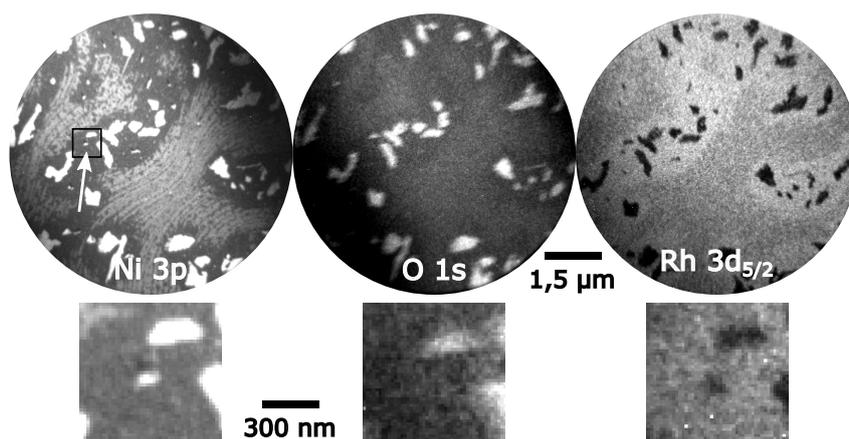


Abbildung 6.7 Charakterisierung der Oberfläche aus Abb. 6.6 mit XPEEM. O 1s ($E_{\text{kin}} = 114 \text{ eV}$; $h\nu = 650 \text{ eV}$), Rh 3d_{5/2} ($E_{\text{kin}} = 337,5 \text{ eV}$; $h\nu = 650 \text{ eV}$), Ni 3p ($E_{\text{kin}} = 77 \text{ eV}$; $h\nu = 150 \text{ eV}$). Die vergrößerten Bildausschnitte zeigen ein hohes Partikel, dessen Schatten im Ni 3p-Bild sichtbar ist. Alle Bilder wurden aus einem ca. 2 – 6 eV-breiten Bereich des jeweiligen Kernlevels erstellt.

Die Ni 3p- und O 1s-Bilder aus Abb. 6.7 zeigen eine Korrelation der Sauerstoff- und Nickelkonzentration hin. Dies zeigt die hohe Affinität von Nickel gegenüber Sauerstoff und bestätigt, dass es sich bei den LEEM-Phasen aus Abb. 6.6 um unterschiedliche Nickeloxide handelt.

Um die Partikel herum hat sich eine Verarmungszone an Nickel gebildet, dort ist auch weniger Sauerstoff vorhanden. Dies könnte erklären, warum auf diesen Regionen keine (2×2)-Überstruktur entstand, wie sie von O_{ad} auf einer weitestgehend nickelfreien Rh(111)-Oberfläche zu erwarten wäre. Warum auf diesem Bereich die Adsorption von Sauerstoff trotzdem nicht wie in den vorigen Experimenten stattfindet, ist unklar. Möglicherweise spielt Strahlschaden dabei eine Rolle: Chemisorbierter Sauerstoff sollte weniger fest gebunden sein, als Sauerstoff in Nickeloxid

und die Adsorbat-Überstruktur könnte durch den Elektronenstrahl zersetzt worden sein. Ein Abdruck des Elektronen bzw. Photonenstrahls konnte allerdings nicht beobachtet werden.

Das Ni 3p/Rh 3d_{2/5}-Signalflächenverhältnis wurde aus den lokalen XP-Spektren der Bilder aus Abb. 6.7 bestimmt. Der Wert für die NiO-Partikel beträgt 43,5, für die Umgebung 1,27 und 6,61 für das 2D-Oxid.

Der hohe Wert für das Nickel(II)oxid und das klare LEED-Bild dieser Phase deuten darauf hin, dass es sich um eine dreidimensionale Phase handelt. Das 2D-Oxid enthält mehr Nickel als die Umgebung der Partikel. Dies, und die Tatsache, dass kein 2D-Oxid in direkter Nachbarschaft zu den Partikeln zu finden ist, deuten darauf hin, dass sich die Partikel aus der 2D-Phase bilden und eine weitestgehend nickelfreie Umgebung hinterlassen. Dass das 2D-Oxid eine Vorstufe bei der Bildung von Partikeln darstellt erklärt, warum beim *in situ* LEED-Experiment ein ($n \times 1$)-Muster auftrat.

Anhand des Ni 3p-Bildes aus Abb. 6.7 ist zu erkennen, dass es neben den großen flachen NiO(001)-Inseln auch kleine hohe Partikel gibt. Diese haben einen Durchmesser von ca. 100 nm und zeigen im Ni 3p-Bild einen Schattenwurf. In den LEEM- und XPEEM-Aufnahmen sind diese - bis auf den Schattenwurf - nicht von den NiO(001)-Inseln unterscheidbar.

Unter Berücksichtigung des Einfallswinkels des Photonenstrahls von 16°, lässt die Länge der Schatten auf eine Höhe von ca. 30 – 50 nm schließen. Die größeren NiO(001)-Inseln zeigen keinen solchen Schattenwurf, demnach sollten diese eine viel geringere Höhe besitzen.

Die Region aus Abb. 6.7 wurde zusätzlich mit Ni L_{2,3}-XAS-PEEM untersucht. Abb. 6.8 zeigt die Aufnahme. Darin sind Konzentrationsunterschiede besser zu erkennen: die kleinen hohen Partikel wiesen eine deutlich höhere Helligkeit auf als die NiO(001)-Inseln.

Die unterschiedliche Höhe der verschiedenen NiO-Partikel wird auch anhand der lokalen Ni L_{2,3}-XA-Spektren (extrahiert aus dem XAS-PEEM Bild) in Abb. 6.8 verdeutlicht. Dort sind die Spektren der hohen Partikel mit denen des 2D-Oxids, der Ni(001)-Inseln und der gesamten Oberfläche gezeigt.

Dass die unterschiedlich hohen Nickeloxide eine unterschiedliche Intensität im XAS-PEEM-Bild, nicht aber im XPEEM-Bild aufweisen, ist eine Folge der unterschiedlichen kinetischen Energien und dem damit verbundenen Unterschied der inelastischen mittleren freien Weglängen: Bei 3 eV ergibt die Berechnung der mittleren freien Weglänge über die universelle Kurve [70] einen Wert von $\lambda_{\text{IMFP}} \approx 1000 \text{ \AA}$ bei 77 eV liegt dieser Wert bei 18,66 Å. Die Berechnung mit der TPP-2M Formel [65] liefert für 77 eV einen Wert von $\lambda_{\text{IMFP}} = 4,8 \text{ \AA}$, dieser liegt im Bereich einer Gitterkonstanten von Volumen NiO (4,18 Å).

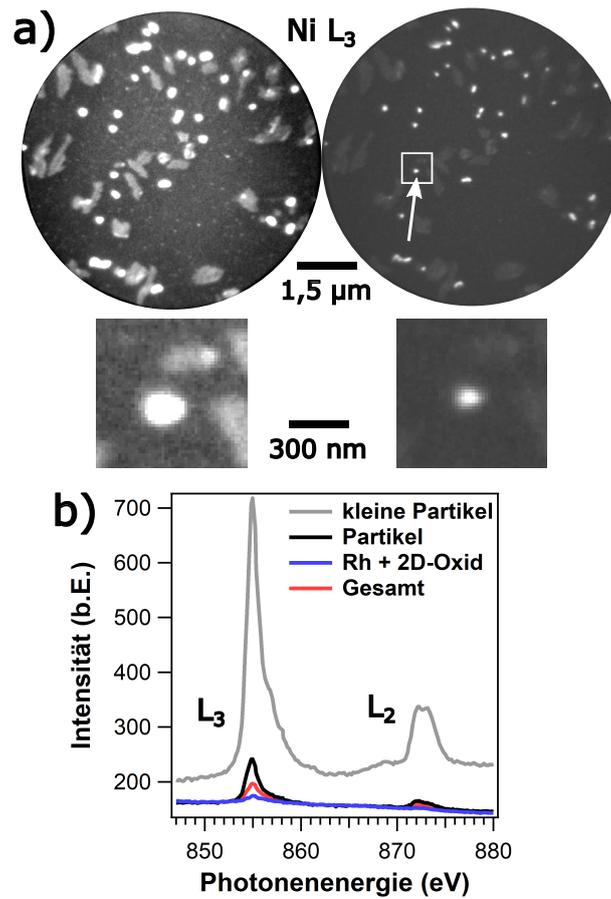


Abbildung 6.8 Charakterisierung der Region aus Abb. 6.7 mit Ni L_{2,3}-XAS-PEEM. a) Ni L₃-XAS-PEEM-Aufnahmen der Oberfläche und des hohen Partikels aus Abb. 6.7 ($E_{\text{kin}} = 3 \text{ eV}$; $h\nu = 853 - 860 \text{ eV}$) mit unterschiedlicher Kontrastbearbeitung. Die Bilder wurden aus einem ca. 2 – 6 eV-breiten Bereich des jeweiligen Kernlevels erstellt. b) Ni L_{2,3}-Absorptionsspektren der unterschiedlichen Oberflächenphasen.

Bestimmung von Partikelhöhe und Bedeckung

Der Schattenwurf der kleinen Partikel lässt eine einfache Abschätzung deren Höhe zu. Da für die anderen Nickeloxidphasen eine solche Abschätzung nicht möglich ist, wird deren Dicke über die Abschwächung des Rh $3d_{5/2}$ -Signals, anhand des Rh $3d_{5/2}$ -XPEEM-Bildes aus Abb. 6.7 berechnet:

$$I/I_0 = \exp\left(\frac{-d}{\lambda_{\text{IMFP}} \cdot \cos \phi}\right),$$

mit $I = 28$ bzw. $I = 113$ als Wert der Rh $3d_{5/2}$ -Signalfläche auf der großen Partikel bzw. des 2D-Oxids und $I_0 = 34$, dem Wert der nickelarmen Region, $\phi = 0^\circ$ als Austrittswinkel der Elektronen und $\lambda_{\text{IMFP}} = 8,41 \text{ \AA}$ als inelastische mittlere freie Weglänge von Elektronen in Nickel(II)oxid mit $E_{\text{kin}} = 338 \text{ eV}$ [65]. Dabei ist zu berücksichtigen, dass der Wert von I_0 nicht der Wert des reinen Substrats ist, sondern sich dort wenig Nickel und Sauerstoff befindet.

Tabelle 6.1 Ergebnisse der Schichtdicken-Berechnung der Oberflächenphasen aus Abb. 6.7.

Oberflächenphase	Ni 3p/Rh $3d_{5/2}$	$d/\text{\AA}$	ML
I: Rh (nickelarm)	1,265	0	0 (per Definition)
II: NiO-Partikel	43,53	8,23	2
III: 2D-NiO	6,607	1,66	0,4

Die in Tabelle 6.1 gemachten Angaben zur Bedeckung in Monolagen, beziehen sich auf die Gitterkonstante von Volumen-NiO ($a_{\text{NiO}} = 4,18 \text{ \AA}$ [26]). Es ist klar, dass das 2D-Oxid eine Monoatomare Schicht darstellt, der Wert von 0,4 ergibt sich allein aus der Abschwächung des Rh-Signals. Der Grund, dass dieser Wert so gering ist, ist eine unvollständige Bedeckung: Anhand der Ni 3p-Aufnahme aus Abb. 6.7 und des LEEM-Bildes in Abb. 6.6 ist zu erkennen, dass die 2D-NiO-Schicht u.a. durch atomare Stufen unterbrochen ist. Weiterhin wird im späteren Verlauf dieser Arbeit gezeigt, dass das 2D-Oxid eine Domänenstruktur bilden kann, die die Oberfläche nicht vollständig bedeckt.

Anhand von Bildausschnitten der LEEM-Bilder aus Abb. 6.6 und der Ni 3p-XPEEM bzw. Ni L_3 -XAS-PEEM-Bilder aus Abb. 6.7 und 6.8 kann eine Abschätzung der Bedeckung für die einzelnen Phasen gemacht werden. Abb. 6.9 zeigt diese Bildausschnitte und die daraus erstellten Binärbilder².

Im LEEM sind wegen der sehr ähnlichen Graustufen, die großen flachen Partikel nicht von den kleinen hohen unterscheidbar, sie bedecken gemeinsam eine Fläche von ca. 17,4 %, die 2D-Phase 20,6 %. Aus dem Ni 3p-XPEEM-Bild ergibt sich für die Bedeckung der großen Partikel 5,8 %, für die nickelarme Phase 56,7 % und ca. 1 % (XAS-PEEM) für die kleinen hohen Partikel. Der Rest (ca. 36,5 %) ist mit dem 2D-Oxid bedeckt.

Auch ohne genaue Berechnung der in den einzelnen Phasen gebundenen Nickelmenge, kann grob abgeschätzt werden, dass der größte Anteil in den kleinen hohen Partikeln gebunden ist. Diese sind um einen Faktor von ca. 40 (30 – 50 nm vs. 0,8 nm) höher als die 2ML hohen Partikel, bedecken aber eine um einen Faktor 10-20 kleinere Fläche.

²Es wurden lediglich Ausschnitte des gesamten Sichtfeldes genutzt, da für die Erstellung der Binärbilder eine gleichmäßige Beleuchtung erforderlich war.

Bei dieser Abschätzung muss folgendes Bedacht werden: Es zeigen sich große Unterschiede bei der Verteilung der einzelnen Phasen innerhalb der beiden Oberflächenausschnitte, d.h. dass es lokal große Unterschiede bei der Höhe und Bedeckung der Oxidphasen gibt.

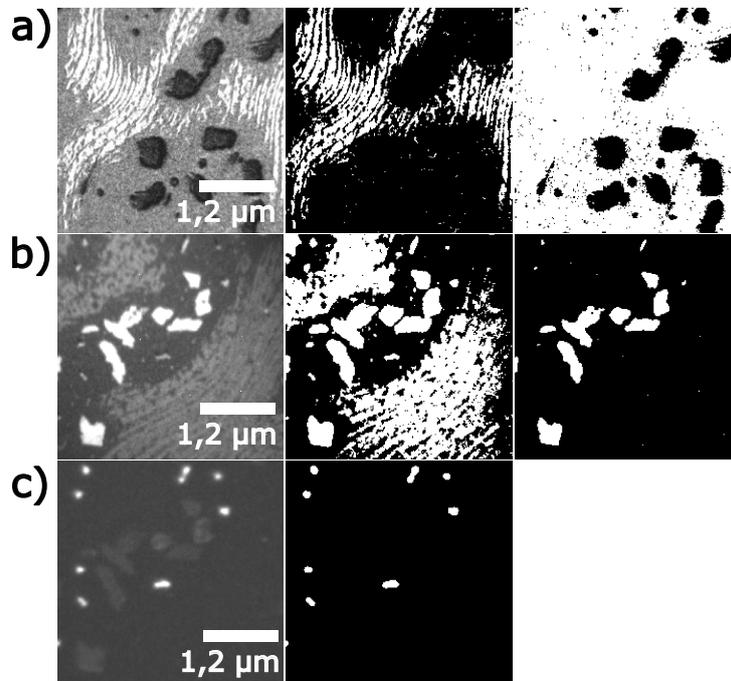


Abbildung 6.9 Bildausschnitte und Binärbilder der a) LEEM, b) Ni 3p-XPEEM und c) Ni L₃-XAS-PEEM-Aufnahmen der Oberfläche zur Bestimmung der partiellen Bedeckung mit den drei Oberflächenphasen.

Die Berücksichtigung der Partikelhöhe und Bedeckung der unterschiedlichen Nickelphasen erlaubt ein besseres Verständnis des Experiments aus den Abb. 6.1, 6.2 und 6.3. Die Anreicherung des Nickel innerhalb von Partikeln und die gleichzeitige Verringerung des Nickelsignals im XPS durch die Oxidation bei 770 K in sauerstoffarmen Bedingungen, kann am besten über folgenden Entnetzungsprozess erklärt werden: der homogene Nickelfilm wird bei $T \approx 550 - 650$ K zunächst zu einem 2D-Nickeloxid oxidiert, durch weiteres Heizen bzw. mit fortlaufender Reaktion bilden sich aus diesem Film dreidimensionale Nickel(II)oxidkristalle.

Das Auftreten von 2D-Oxid, ist die Folge einer unvollständigen Entnetzung. Es gilt nun herauszufinden, welche experimentellen Bedingungen die vollständige Umwandlung des 2D-Oxids in dreidimensionale Nickeloxidphasen begünstigen.

Die Temperatur der drei bisher beschriebenen Oxidationsexperimente war ähnlich und lag bei ca. 770 K. Beim Oxidationsexperiment aus Abb. 6.1 und dem *in situ* LEED-Experiment führte diese Temperatur zum vollständigen verschwinden der 2D-Phase.

Die Reaktionsdauer des Experiments aus Abb. 6.6 (*in situ* LEEM-Experiment), in dem 2D-NiO nicht vollständig umgewandelt wurde, war mit ca. 1500 s kürzer als die des eben genannten (ca. 2000 s) und auch kürzer als die des LEED-Experiments (ca. 9000 s). Daran zeigt sich, dass die

Reaktionsdauer (Sauerstoffdosis) auch einen Einfluss auf die Transformation der 2D-Phase haben kann.

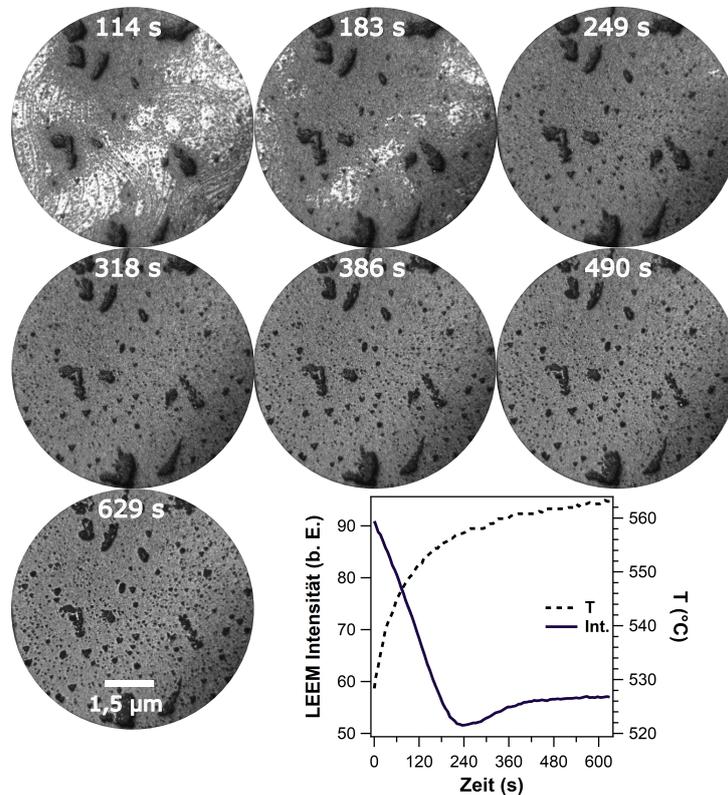


Abbildung 6.10 Bildung von Partikeln durch Wiederholung des Experiments aus den Abb. 6.4, 6.6 und 6.5 mit bei einer höheren Temperatur von 830 K. Die 12 eV LEEM-Bildserie und das zugehörige Intensitätsprofil (über das Sichtfeld gemittelt) zeigt die Phase der Reaktion, in der das 2D-Oxid vollständig verschwindet. Das Experiment wird bei 300 K gestartet, die gesamte Reaktionsdauer beträgt ca. 2500 s. $p(\text{O}_2) = 5 \cdot 10^{-8}$ mbar.

Um eine vollständige Entnetzung zu gewährleisten, wurde das *in situ* LEEM-Experiment nach der Reduktion (siehe Kapitel 7.1) der oxidierten Oberfläche wiederholt, und dabei auf eine um 50 K höhere Temperatur geheizt (dies sollte eine Entnetzung begünstigen). Tatsächlich konnte das Verschwinden der 2D-Phase beobachtet werden. Abb. 6.10 zeigt den Prozess, anhand einer LEEM-Bildserie.

Am Ende des Experiments verblieb eine Oberfläche mit zahlreichen Partikeln, ähnlich der, die in Abb. 6.2 zu sehen ist. XA-Spektroskopie/XAS-PEEM zeigte erneut die Anreicherung von Sauerstoff- und Nickel innerhalb der Partikel.

Die lokalen XA-Spektren der Partikel, der Umgebung und des gesamten Sichtfeldes sind in Abb. 6.11 zu sehen. Während die Ni $L_{2,3}$ -Spektren keine deutlichen Unterschiede aufweisen, ist das O K-Spektrum der Partikel qualitativ deutlich von denen der Umgebung bzw. des gesamten Sichtfeldes unterscheidbar. In dem lokalen XA-Spektren der O K-Kante der Partikel sind zwi-

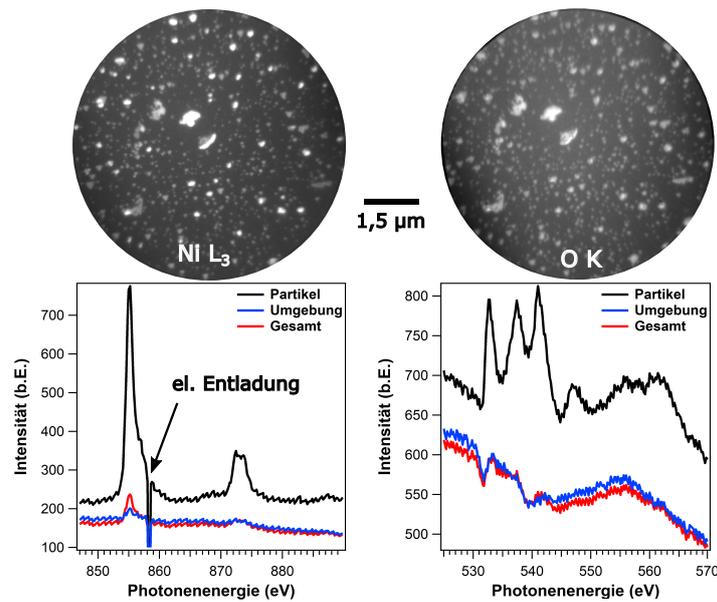


Abbildung 6.11 XAS-PEEM-Aufnahmen und lokale Absorptionsspektren (extrahiert aus den Bildern) einer anderen Region der Oberfläche aus Abb. 6.10. Gezeigt sind XAS-PEEM-Bilder und lokale Ni $L_{2,3}$ - und O K-Absorptionsspektren der Partikel, der Umgebung und des gesamten Sichtfeldes. Für beide Bilder werden Elektronen mit $E_{\text{kin}} = 3 \text{ eV}$ detektiert.

schen 530 eV und 550 eV vier Maxima sichtbar, die charakteristisch für Sauerstoff in NiO sind [68, 84]. Das Ni $L_{2,3}$ -Spektrum von Nickel ist zwar nicht so gut aufgelöst, dass der Vergleich mit Literaturspektren [67] eine Aussage über den Oxidationszustand zulässt, das O K-Spektrum deutet aber auf NiO hin. In der Umgebung befindet sich wenig Nickel und Sauerstoff. Das O K-Spektrum der Umgebung ist von dem der Partikel unterscheidbar und könnte auf chemisorbierten Sauerstoff hindeuten.

Der Vergleich mit den in Abb. 6.8 gezeigten Ni $L_{2,3}$ Spektren verdeutlicht, dass die hier gebildeten Partikel mit den kleinen sehr hohen Partikeln vergleichbar sind und sie eine ähnliche Höhe aufweisen (vgl. Konzentrationsunterschied zur Umgebung).

Bei einigen Partikeln der LEEM-Bilder aus Abb. 6.10, ist eine dreieckige Morphologie festzustellen, ihre Form ähnelt denen aus Abb. 6.2. Ein Vergleich der LEED-Bilder beider Oberflächen zeigt in beiden Fällen eine Korrelation der Wachstumsrichtung der Partikel und der Morphologie des Rh(111)-Substrats. Aufgrund der großen Ähnlichkeit, handelt es sich in beiden Fällen wahrscheinlich um die gleichen Nickeloxidpartikel. Werden die LEEM-Bilder aus Abb. 6.12a und b miteinander verglichen, fällt eine unterschiedliche Partikelzahl auf. Ob dies den unterschiedlichen Temperaturen (770 K vs. 830 K), der unterschiedlichen Reaktionsdauer geschuldet ist (2000 s vs. 2500 s), oder ob die Anzahl von Oberflächendefekten einen Einfluss hat, ist unklar. Fakt ist, dass auf beiden Oberflächen ursprünglich eine Nickelbedeckung von 0,8 ML aufgedampft wurde.

Beim Vergleich der Oberflächen aus Abb. 6.12 muss auch berücksichtigt werden, dass diese an verschiedenen Strahllinien hergestellt und mit unterschiedlichen Mikroskopen aufgenommen wurden. Es stellt sich die Frage inwieweit Temperatur und Druck für die Experimente vergleichbar waren. Die Werte der Temperatur beziehen sich auf die Werte der Messung mit einem Ther-

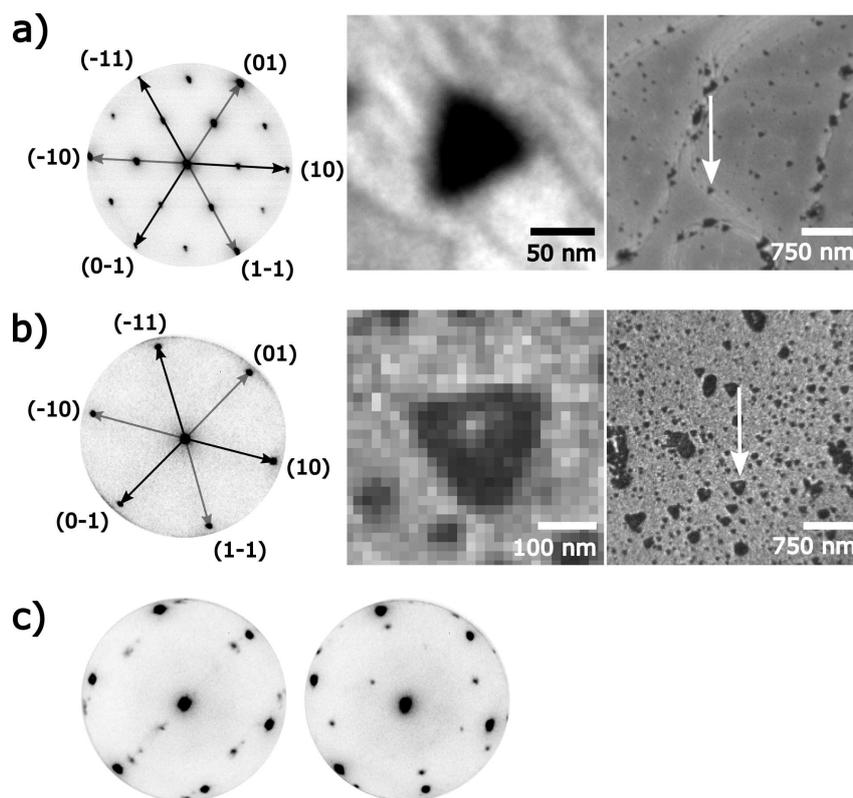


Abbildung 6.12 Vergleich der Partikelmorphologie zweier Oxidationsexperimente. a) 19 eV LEEM- und 42 eV LEED-Bild der Partikel aus Abb. 6.2 b) 12 eV LEEM- und 51 eV LEED-Bild der Oberfläche aus Abb. 6.10. Ein Vergleich der Morphologie des Partikels mit dem LEED-Bild der Oberfläche verdeutlicht den Einfluss Rh(111)-Substrats. c) μ LEED-Aufnahmen unterschiedlicher Partikel aus b).

moelement. Die parallele Messung mit einem Pyrometer zeigte jedoch an beiden Strahllinien einen anderen Wert: SMART-Strahllinie: $T_{Th} = 770\text{ K}$ vs. $T_{Py} = 900\text{ K}$; Nanospektroskopie-Strahllinie: $T_{Th} = 770\text{ K}$ vs. $T_{Py} = 700\text{ K}$. Die angegebenen Werte des Druckes beziehen sich auf die Anzeige der eingesetzten Ionisationsmanometer und es wird angenommen, dass die tatsächlichen Drücke miteinander vergleichbar sind.

Möglicherweise hatte auch der Elektronen/Photonenstrahl einen Einfluss auf die Oxidation. In keinem der beiden in Abb. 6.12 verglichenen Experimente gibt es einen Hinweis auf Strahlschaden. Bei Experimenten mit einer dickeren Ni-Schicht hat sich an der SMART-Strahllinie jedoch ein Einfluss des Strahls gezeigt, ob dieser hier keine Auswirkungen hatte oder der Schaden nicht sichtbar ist, ist unklar.

***In situ* XAS-PEEM**

Um das Verhalten von Sauerstoff während der Bildung von Partikeln zu verfolgen, wurde die Oxidation zusätzlich O K-XAS-PEEM untersucht. Dafür wurde die Oberfläche aus Abb.6.11 und 6.10 zunächst reduziert (siehe Kapitel 7.1), anschließend bei einem Sauerstoffdruck von $p(\text{O}_2) = 5 \cdot 10^{-8}\text{ mbar}$, durch Heizen von 725 K auf 810 K oxidiert. Abb.6.13 zeigt den Prozess anhand einer Serie von O K-XAS-PEEM-Bildern. Die Bildung großer flacher Partikel, wie sie in Abb. 6.7 und 6.8 zu sehen waren, ist durch O K-XAS-PEEM anhand der Bildung von sauerstoffreichen Inseln leicht erhöhter Intensität zu erkennen. Am Ende der Reaktion waren diese großen Partikel weitestgehend verschwunden und fast ausschließlich kleine Partikel mit sehr hoher Sauerstoffkonzentration zu erkennen. Die unterschiedliche Helligkeit der Partikel ist, genau wie im Ni L₃-XAS-PEEM-Bild aus Abb. 6.8 eine Folge der unterschiedlichen Sauerstoffkonzentration bzw. der Partikelhöhe.

Im Anschluss an die Reaktion erfolgte eine Charakterisierung der Oberfläche mit XPS/XPEEM. Dabei wird das lokale Ni 3p/Rh 4p-Signalfächenverhältnis bestimmt. Für die Partikel ergibt sich ein Wert von 2,740, 0,032 für die Umgebung und 0,095 als Wert für das gesamten Sichtfeld. Die zugehörigen Ni 3p- und Rh 4p-XPEEM-Bilder der Oberfläche zeigen wieder einen Schattenwurf einiger Partikel. Auffällig ist die Korrelation der Helligkeit beider Bilder. Die Partikel, sollten jedoch das Signal des Rh-Substrats abdämpfen und das Rh 4p-Bild eine inverse Helligkeit aufweisen. Der Grund der erhöhten Intensität ist das erhöhte Grundsignal der Partikel und deren Höhe (16° Einfallswinkel des Photonenstrahls).

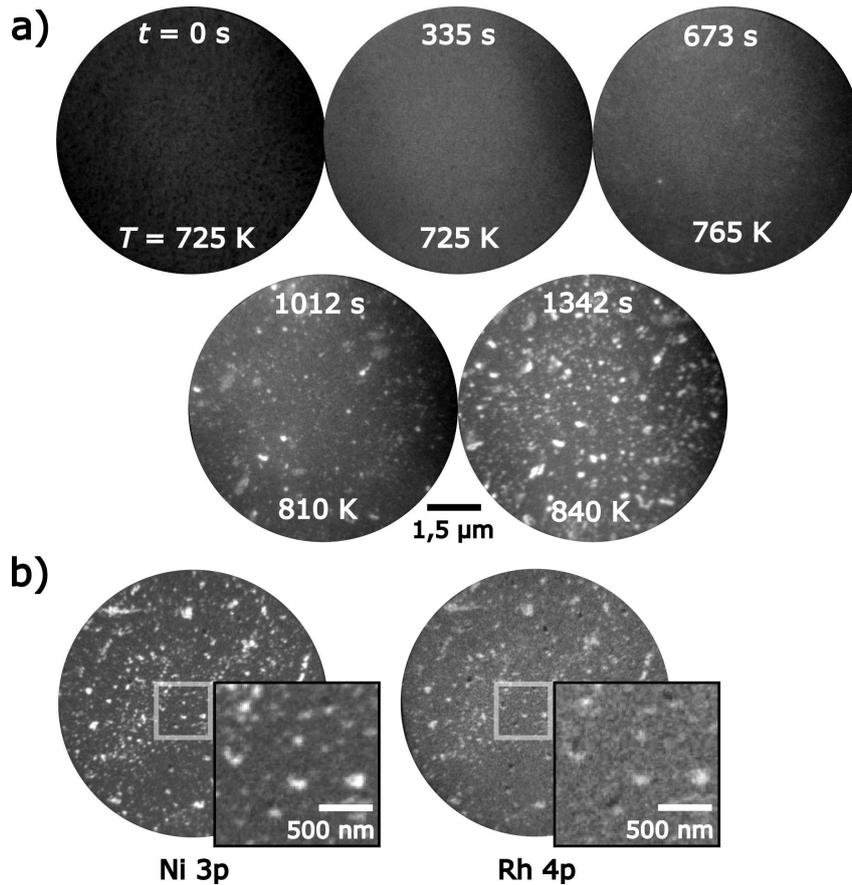


Abbildung 6.13 a) O K-XAS-PEEM-Bildserie ($E_{\text{kin}} = 3 \text{ eV}$; $h\nu = 541,2 \text{ eV}$) der Bildung von Nickeloxidpartikel auf 0,8 ML Ni/Rh(111). b) XPEEM-Bilder von Ni 3p ($E_{\text{kin}} = 78,3 \text{ eV}$) und Rh 4p ($E_{\text{kin}} = 98 \text{ eV}$) zeigen den Schattenwurf einzelner NiO-Partikel ($h\nu = 150 \text{ eV}$). Die Helligkeit der Partikel im Rh 4p-Bild ist eine Folge von Topographie und eines erhöhten Untergrundsignals. Die experimentellen Bedingungen entsprechen denen aus Abbildung 6.10.

6.2 Oxidation von dickeren Schichten

6.2.1 3-4 ML Ni/Rh(111)

Um den Einfluss der Nickelmenge auf die Strukturbildung zu untersuchen, wurden an der SMART-Strahllinie die in den Abb. 6.1 bis 6.3 beschriebenen Oxidationen mit einer Bedeckung von 3–4 ML Ni auf Rh(111) wiederholt. Die Reaktion wurde, ähnlich wie für die 0,8 ML-Schicht, *in situ* anhand des Ni 2p-Signals mit XPS verfolgt (energiedispersiver Schirm mit einem 15 eV-breiten Energiebereich). Abb. 6.14 zeigt die Ergebnisse der DP-XPS-Messung. Zu Beginn der Oxidation ist ein Satellitensignal bei 858–859 eV erkennbar, welches charakteristisch für metallisches Nickel ist. Das große Signal bei 852–853 eV ist sowohl für metallisches Nickel als auch für 2D-NiO charakteristisch. Oxidisches Nickel (Volumen-NiO) war während der Oxidation von 3–4 ML zusammen mit metallischem Nickel bei einer Temperatur von 570 K erkennbar, verschwand aber durch weiteres Hochheizen. Erneut gingen, analog zu den Ni 2p-Spektren aus Abb. 6.1, aufgrund der thermischen Probenbewegung die quantitativen Informationen verloren.

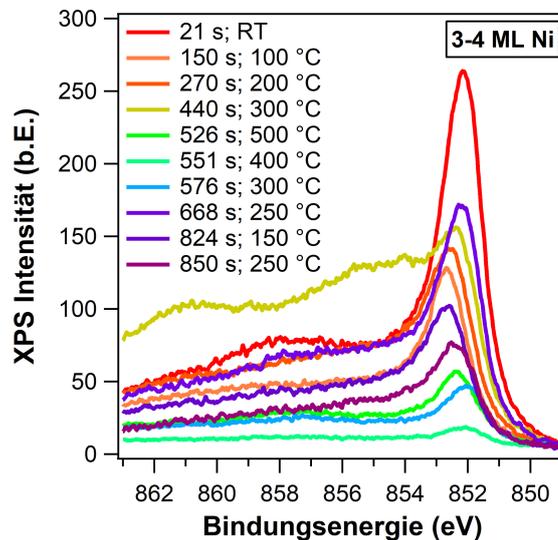


Abbildung 6.14 *In situ* Ni 2p_{3/2}-XP-Spektren während der Oxidation von 3–4 ML Nickel auf Rh(111). $p(\text{O}_2) = 5 \cdot 10^{-8}$ mbar, Photonenenergie: $E_P = 990$ eV.

Bei der Oxidation von 0,8 ML Nickel fand bei gleichen experimentellen Bedingungen zunächst die Bildung eines 2D-Nickeloxids und anschließend eine Entnetzung der Oberfläche und die Bildung von 3D-Nickeloxidpartikeln statt. In den zugehörigen Ni 2p-Spektren war deshalb keine Bildung von (Volumen-)Nickeloxid sichtbar. Ein Vergleich der Spektren-Serien der Oxidation der dünnen Ni-Schicht aus Abb. 6.1 und der dickeren Schicht aus Abb. 6.14 deutet auf ähnliche Prozesse während der Oxidationen beider Oberflächen hin.

Das Ni 3p/Rh 4p-Signalfächenverhältnis wurde nach der Oxidation der dicken Schicht zwar nicht gemessen, wodurch Informationen über eine Veränderung der Nickelmenge fehlen, die Oberfläche wurde aber nach beendeter Oxidation mit LEEM und LEED aufgenommen. Die Aufnahmen sind in Abb. 6.15 dargestellt; in den dort gezeigten LEEM-Bildern ist die Bildung dunkler Partikel mit einigen hundert Nanometern Größe erkennbar. LEED zeigt das Bild einer ($n \times 1$)-Struktur und deutet auf die Bildung von 2D-Nickeloxid hin.

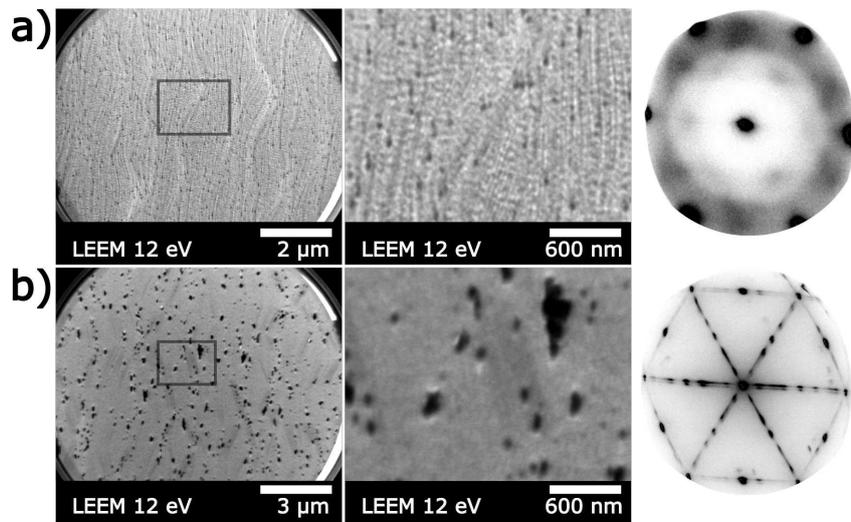


Abbildung 6.15 Oxidation von 3 – 4 ML Ni/Rh(111) in $p(\text{O}_2) = 5 \cdot 10^{-8}$ mbar, $T_{\text{max}} = 770$ K. Gezeigt sind LEEM- und LEED-Bilder (42 eV) der Oberfläche (a) vor und (b) nach Oxidation.

Der Vergleich mit der oxidierten dünnen Ni-Schicht aus Abb. 6.2, zeigt Unterschiede: Weder haben die Partikel der dicken oxidierten Ni-Schicht eine einheitliche, dreieckige Morphologie, noch ist die Dekoration von Stufenkanten mit dreieckigen Strukturen zu beobachten.

Direkt nach dem Aufdampfen von Nickel erschien die Oberfläche im LEEM rau, das LEED-Bild zeigte breite Reflexe mit schwacher (2×2) -Überstruktur (Vgl. Abb. 6.15a). Sowohl die im LEEM sichtbare Oberflächenstruktur als auch die verbreiterten Reflexe im LEED-Bild deuten auf die Bildung einer amorphen Schicht hin.

Nach der Oxidation erschien die Oberfläche außerhalb der Partikel deutlich glatter, das LEED-Bild zeigte eine $(n \times 1)$ -Struktur mit scharfen Reflexen.

Während der Oxidation werden sowohl Partikel, als auch 2D-NiO gebildet. Beides könnte darauf hindeuten, dass auch hier eine Entnetzung stattgefunden hat. Die im LEED-Bild beobachtete Struktur gehört zu der eines 2D-Nickeloxids, das nur auf Rh(111) entsteht. Auf Ni(111) ist eine solche Struktur nicht bekannt. Das Nickel scheint bis auf eine dünne NiO-Schicht zu Partikeln koalesziert zu sein.

Die Bildung des 2D-Oxids, von Partikeln und die Ni $2p_{3/2}$ -Spektren deuten darauf hin, dass der Prozess dem der Oxidation von 0,8 ML Nickel sehr ähnlich ist. Die Ni $2p_{3/2}$ -Spektren zeigen, dass bei 570 K deutlich mehr Volumen-Nickeloxid gebildet wird, aber mit fortdauernder Reaktion und zunehmender Temperatur trotzdem eine Umordnung des Nickels stattfindet.

6.2.2 > 4 ML Ni/Rh(111)

Eine etwas andere Oxidationsprozedur wurde für eine Oberfläche mit einer etwas höheren Ni-Bedeckung von mehr als vier Monolagen Nickel angewendet: Diese wurde bei $5 \cdot 10^{-8}$ mbar O_2 zwar auch durch Heizen oxidiert, aber in diesem Fall wurde das Experiment auf drei Teilschritte aufgeteilt und die Reaktion *in situ* mit LEED verfolgt.

Die Gesamtdauer des Experiments betrug 3h 40 min. Die genauen Reaktionsdauern für die einzelnen Teilschritte sind zwar nicht bekannt, es wird aber für die nachfolgende Betrachtung davon

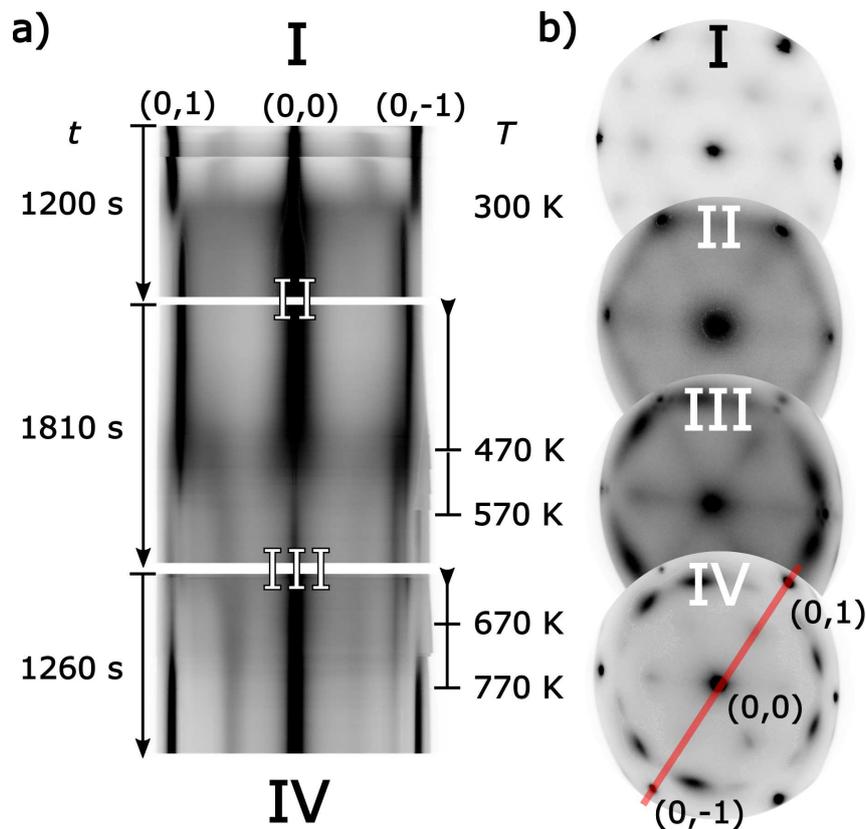


Abbildung 6.16 Schrittweise Oxidation von > 4 ML Ni/Rh(111) in $p(\text{O}_2) = 5 \cdot 10^{-8}$ mbar. a) x - t -Darstellung der *in situ* LEED-Messung. Gezeigt ist das Intensitätsprofil entlang einer Gitterachse (rote Markierung in b)), sowie die Position des (0,1), (0,0) und (0,-1)-Reflexes der Elementarzelle. b) LEED-Bilder der Oberfläche zu unterschiedlichen Zeitpunkten des Experiments (I-IV). Angegeben ist lediglich die Dauer der *in situ* Experimente, insgesamt wird für jeden der drei Reaktionsschritte eine Dauer von 4400 s angenommen (siehe Text). Die Elektronenenergie beträgt 42 eV.

ausgegangen, dass die Gesamtdauer gleichmäßig auf die Teilschritte verteilt ist, demnach ergibt sich pro Teilschritt eine Reaktionsdauer von ca. 4400 s, wobei auch die Dauer der *ex situ* Charakterisierung mit berücksichtigt wurde.

Im ersten Schritt wurde nicht geheizt und die Reaktion fand bei Raumtemperatur (ca. 300 K) statt. Im zweiten Schritt erfolgte das Heizen auf 570 K und im letzten auf 770 K. Nach jedem Heizschritt erfolgte eine genauere Betrachtung der Oberfläche mit LEEM um Mikrostrukturen zu untersuchen.

Nach dem Aufdampfen von > 4 ML Nickel bzw. zu Beginn der Oxidation bei 300 K, ist eine schwache diffuse (2×2) -Struktur zu beobachten. Da die Oberfläche vollständig mit Nickel bedeckt sein sollte, und reine Nickelschichten auf Rhodium keine Überstrukturen bilden [5], handelt es sich wahrscheinlich um eine Sauerstoff Adsorbatstruktur. Eine solche ist bei Ni(111) für eine Bedeckung von $\theta_{\text{O}} = 0,25$ ML bekannt [41]. Ein Vergleich mit der LEEM- $I(V)$ -Kurve von $\text{O}_{\text{ad}}/\text{Rh}(111)$, aus Abb. 6.2, zeigt deutliche Unterschiede, eine Adsorption von Sauerstoff auf Rh(111) ist demnach auszuschließen.

Während des ersten Reaktionsschritts (Abb. 6.16 I \rightarrow II) war nach ca. 600 s eine Veränderung des LEED-Bildes zu beobachten: die Reflexe der (1×1) und (2×2) verschwanden, dafür erschienen in etwas eingerückter Position neue. Es entstand eine Struktur mit einer etwas größeren Gitterkonstante.

Wird angenommen, dass Nickeloxid gebildet wird, so beträgt das Verhältnis der Gitterkonstanten auf Ni(111): $a_{\text{Ni}}/a_{\text{NiO}} = 3,52 \text{ \AA}/4,18 \text{ \AA} = 0,84$, bzw. $a_{\text{Rh}}/a_{\text{NiO}} = 3,80 \text{ \AA}/4,18 \text{ \AA} = 0,91$ auf Rh(111). In beiden Fällen wäre bei der Bildung von Nickeloxid eine Vergrößerung der Gitterkonstanten zu beobachten. Neben der veränderten Gitterkonstanten war eine Erhöhung der Untergrundintensität des LEED-Bildes und eine Verbreiterung des $(0,0)$ -Reflexes zu beobachten. Diese Beobachtungen könnten eine Folge der Bildung eines ungeordneten Nickeloxidfilms sein. Bis zu einer Temperatur von 470 K war keine deutliche Veränderung des LEED-Bildes zu erkennen. Weiteres Heizen auf 570 K (Abb. 6.16 II \rightarrow III) führte zu einer erneuten Änderung der Struktur. Die eingerückten Reflexe schienen aufzuspalten und an der ursprünglichen Position entstanden zunächst mit schwacher Intensität Reflexe der ursprünglichen (1×1) . Außerdem war auf den $(1/2, 0)$ -Positionen eine erhöhte Intensität festzustellen und eine Verkleinerung des $(0, 0)$ -Reflexes.

Im finalen Schritt des Experiments (Abb. 6.16 III \rightarrow IV) wurde die maximale Temperatur von 770 K erreicht. Dabei war das nahezu vollständige Verschwinden der eingerückten Reflexe zu beobachten, an deren Stelle bildete sich ein Ring, der eine dreizählige Symmetrie und einen Radius, der in etwa dem Abstand der eingerückten Reflexe entsprach, aufwies. Nur bestimmte Bereiche des Rings zeigten eine erhöhte Intensität, andere waren gar nicht sichtbar. Die Reflexe der Einheitszelle wurden deutlicher und es war wieder eine Verbreiterung des $(0, 0)$ -Reflexes erkennbar.

Mit zunehmender Temperatur wurde oberhalb von 570 K neben den beschriebenen Veränderungen eine Verringerung der Untergrundintensität beobachtet. Die sich bildende Struktur schien eine erhöhte Ordnung zu haben. Die finale Struktur ähnelte einem 6-Speichen Wagenrad und wurde auch bei anderen Oxidationsexperimenten beobachtet (siehe Kapitel 6.3 Abb. 6.18 und 6.19).

In LEEM war nach keinem der betrachteten Reaktionsschritte/Heizschritte die Bildung von Partikeln zu beobachten. Die Oberfläche erschien rau, zeigte wenige Strukturen und keine größeren Veränderungen der Oberflächenstruktur während der Reaktion. Die LEEM- $I(V)$ -Kurven sind in Abb. 6.17 gezeigt. Sie weisen eine große Ähnlichkeit mit der LEEM- $I(V)$ -Kurve der oxidierten 3 – 4 ML-Schicht auf, obwohl darauf Partikel zu sehen waren und 2D-Oxid vorlag.

Der Vergleich der $I(V)$ -Kurven der Partikel aus Abb. 6.15, der oxidierten 3 – 4 ML-Schicht und dieser Oberfläche, zeigt deutliche Unterschiede. Die Partikel haben eine andere Struktur als die hier betrachtete Oberfläche. Im Prinzip entspricht das den Erwartungen nach der Betrachtung der LEED- und LEEM-Bilder, die ebenfalls Unterschiede zeigten.

Der Vergleich mit LEEM-Bildern und LEEM- $I(V)$ -Kurven von oxidierten Ni(111)-Oberflächen aus der Literatur [44] zeigt hingegen deutliche Ähnlichkeiten. Das gilt sowohl für die Kurve nach dem Aufdampfen (I), als auch für die, nach der Oxidation bei 300 K (II) bzw. 770 K (IV). Scheinbar ist das Verhalten dickerer Nickelschichten mit ca. 4 ML Ni dem von reinen Ni(111)-Oberflächen ähnlich.

Da in den LEEM-Bildern aus Abb. 6.17 keine Partikel zu sehen sind, kam es unter den experimentellen Bedingungen wahrscheinlich zur Bildung einer dicken geschlossenen NiO-Schicht. Im Unterschied zu dem vorher beschriebenen Experiment, bei dem die 3 – 4 ML-Schicht durch

schnelles Hochheizen auf 770 K oxidiert wurde, das Signal von Volumen-NiO oberhalb von 570 K verschwand und in den Ni $2p_{2/3}$ -Spektren aus Abb. 6.14 ein Signal bei 852 – 853 eV verblieb, könnte hier das längere Tempern unterhalb von 570 K (ca. 4400 s) zu einer vollständigen Oxidation geführt haben.

Die Nickelmenge beider Oberflächen ist jedenfalls vergleichbar und sollte nicht zu gravierenden Veränderungen des Verhaltens führen.

Wird die oxidierte Schicht weiter erhitzt, ist trotz der längeren Reaktionsdauer von ca. 4400 s bei 770 K keine Bildung von 3D-Partikeln erkennbar.

Letztendlich hat wahrscheinlich sowohl die längere Reaktionsdauer bei 300 K bzw. 570 K, als auch die etwas höhere Nickelmenge die Bildung eines geschlossenen Nickeloxidfilms begünstigt.

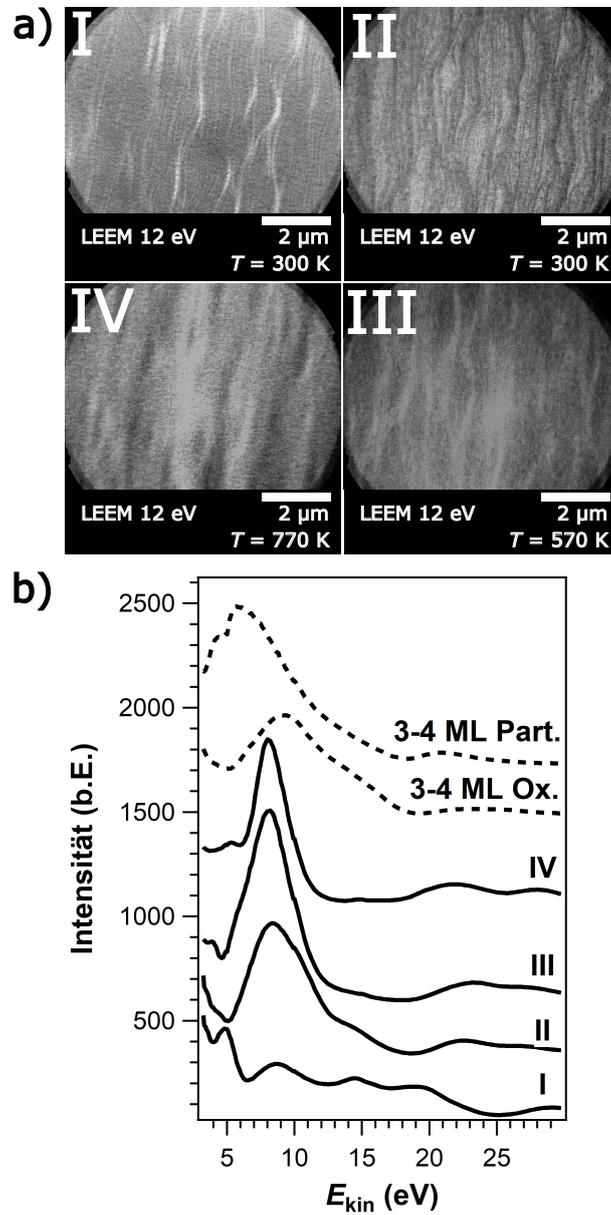


Abbildung 6.17 Schrittweise Oxidation von > 4 ML Ni/Rh(111) in $5 \cdot 10^{-8}$ mbar O_2 . I: Oberfläche nach dem Aufdampfen von Nickel. II: Oxidation ohne Heizung. III: Heizen auf $T = 570$ K und IV: $T = 770$ K. a) LEEM-Aufnahmen der Oberfläche nach den unterschiedlichen Teilschritten des Experiments. b) LEEM- $I(V)$ -Kurven der Oberfläche, Vergleich mit $I(V)$ -Kurven der Oberfläche (gesamtes Sichtfeld) und der Partikel (lokale $I(V)$ -Kurve) aus Abbildung 6.15.

6.3 Oxidation bei 670 K in sauerstoffreichen Bedingungen

6.3.1 0,8 ML Ni/Rh(111)

Die Oxidation bei 770 K in sauerstoffarmen Bedingungen ($p(\text{O}_2) = 5 \cdot 10^{-8}$ mbar) führte zu der Bildung von 3D-Nickeloxidpartikeln. Es stellt sich die Frage, ob dieses Verhalten auch bei einem höheren Sauerstoffdruck zu beobachten ist. Um dies zu klären wurde 0,8 ML Ni/Rh(111) durch Hochheizen auf 670 K in $1 \cdot 10^{-6}$ mbar O_2 oxidiert und der Prozess dabei im LEEM verfolgt. Die Ergebnisse sind in Abb. 6.18 gezeigt. Die Oberfläche zeigte, außer atomaren Stufen und Stufenbündel, wenige Strukturen und keine größeren Veränderungen während der Reaktion. Wird das LEEM-Intensitätsprofil betrachtet, ist eine Verringerung der Intensität zu beobachten, sowie eine Reaktionsfront beim Erreichen von ca. 650 K (Maximum des Intensitätsprofils).

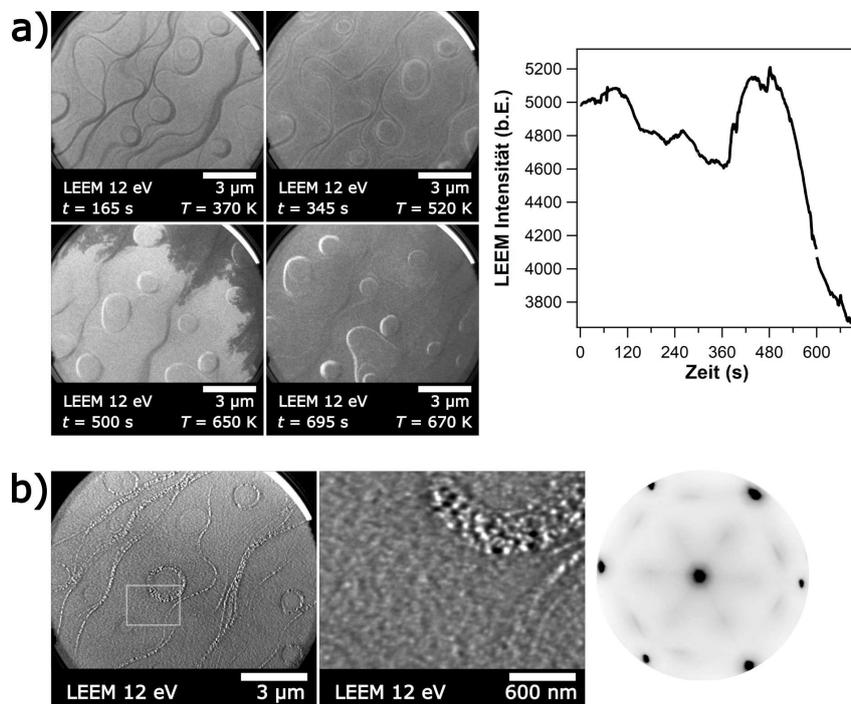


Abbildung 6.18 Oxidation von 0,8 ML Ni/Rh(111) in $p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-6}$ mbar beim Heizen auf 670 K. a) LEEM-Bildserie des Prozesses und LEEM-Intensitätsprofil. b) LEEM-Bilder und LEED-Bild (42 eV) einer anderen Region, nach fortgeschrittener Reaktion.

Aus dem Intensitätsprofil in Abb. 6.18a ist nicht nur das Auftreten einer Reaktionsfront und eine Abnahme der Intensität zu beobachten, sondern auch, dass der betrachtete Prozess noch nicht abgeschlossen war: Zum Zeitpunkt, als die Beobachtung abgebrochen wurde, hat das Intensitätsprofil noch kein Plateau erreicht.

Die LEEM-Bilder aus Abb. 6.18b zeigen eine andere Region der Oberfläche zu einem späteren Zeitpunkt. Darin ist die Dekoration von Stufenbündeln mit vielen kleinen Partikeln (< 50 nm) zu erkennen. Außerhalb der Stufenbündel erscheint die Oberfläche rau. Das LEED-Bild zeigt ein diffuses ($n \times 1$)-Muster, das einem 6-Speichen-Wagenrad ähnelt. Es ist ein hexagonaler Ring in

eingerrückter Position zu den Reflexen der Einheitszelle zu beobachten, der aber keine durchgehende Intensität aufweist. Die Struktur könnte mit der verwandt sein, die bei der schrittweisen Oxidation von > 4 ML Ni/Rh(111) entsteht, und dessen LEED-Bild in Abb. 6.16b gezeigt ist. Die eingerückte Position der Überstruktur weist wieder darauf hin, dass NiO-Strukturen entstehen.

In der Literatur wird bei einer Temperatur von 620 K, mit einer ähnlich dicken Nickelschicht und gleichem Sauerstoffdruck, von der Bildung einer $(2\sqrt{3} \times 2)$ - bzw. (4×2) -Überstruktur berichtet, die von einer Phase mit zweidimensionaler Morphologie stammt [6].

Da Partikel hier sehr zahlreich sind und den Großteil der Oberfläche bedecken, kann es sich nicht um 3D-Partikel handeln, wie sie unter sauerstoffarmen Bedingungen bei $T > 770$ K entstehen. Stattdessen handelt es sich wahrscheinlich um eine Oberfläche mit dünnen amorphen Nickeloxidpartikeln, oder einer ungeordneten 2D-Phase. Wird davon ausgegangen, dass bei 620 K eine $(2\sqrt{3} \times 2)$ - bzw. (4×2) -Überstruktur stabil ist, könnte die Veränderung durch das weitere Heizen auf 670 K, ähnlich wie bei der (6×1) -Phase, eine Zersetzung der Struktur und die Bildung von Partikeln begünstigen.

Zwar werden nach der Oxidation in $1 \cdot 10^{-6}$ mbar keine XP-Spektren aufgenommen, die aufklären könnten, um welche Spezies es sich bei den Partikeln handeln könnte, aber sowohl nach der Oxidation von 0,7 ML Nickel bei 773 K in $1 \cdot 10^{-6}$ mbar O_2 , als auch von 1 ML und einer Dosis von 100 L O_2 ($1 \cdot 10^{-6}$ mbar) bei 573 K, konnte durch Smolinsky u. a. Nickeloxid im XP-Spektrum gesehen werden [11].

Die Nickelbedeckung und Bedingungen des hier beschriebenen Experiments sind sehr ähnlich, es sollte demzufolge auch hier 3D-Nickeloxid entstehen.

6.3.2 1,5 ML Ni/Rh(111)

Um den Einfluss einer ca. doppelt so hohen Nickelbedeckung zu untersuchen, wurde die Oxidation unter sauerstoffreichen Bedingungen auf einer Rh(111)-Oberfläche mit 1,5 ML Nickel wiederholt und wieder mit LEEM verfolgt. Nach beendeter Reaktion konnte diesmal eine nähere Charakterisierung der Oberfläche mit LEEM, LEED und XPS durchgeführt werden.

Abb. 6.19a zeigt die Ergebnisse der *in situ* LEEM-Messung. In den LEEM-Bildern erscheint die Oberfläche während der Reaktion, ähnlich wie bei der Oxidation von 0,8 ML Ni in $1 \cdot 10^{-6}$ mbar O_2 , homogen. Das LEEM-Intensitätsprofil aus Abb. 6.19a weist, im Gegensatz zu der Oxidation von 0,8 ML, ein Minimum auf: Die Intensität nimmt zunächst langsam ab, steigt dann wieder an und erreicht schließlich ein Plateau unterhalb der ursprünglichen Intensität.

Abb. 6.19b zeigt ein LEEM- und LEED-Bild der Oberfläche nach beendeter Reaktion und dem Abkühlen in O_2 . Im LEEM-Bild sind vereinzelt dunkle Partikel mit einem Durchmesser von 20 – 50 nm zu erkennen und die Oberfläche erscheint rau.

Das LEED-Bild zeigt ein, dem $(n \times 1)$ -Wagenrad aus Abb. 6.18 ähnliches Muster. Sowohl die LEEM-, als auch die LEED-Daten zeigen eine große Ähnlichkeit zu den Ergebnissen der Oxidation von 0,8 ML Nickel unter den gleichen Bedingungen.

Eine Analyse mit XPS zeigte eine Abnahme des Ni 3p/Rh 4p-Signalfächenverhältnisses von 2,754 nach dem Aufdampfen, auf 1,351. Dieser Abnahme und das Auftreten von Partikeln könnte ein ähnlicher Prozess wie der Partikelbildung bei der Oxidation in sauerstoffarmen Bedingungen bei 770 K, zu Grunde liegen.

Dass der Verlust geringer ist und eine größere Anzahl kleiner Partikel ($\hat{=}$ Rauigkeit) vorliegt, deutet auf eine geringere Partikelhöhe hin (geschätzt wenige Atomlagen). Die große Ähnlichkeit der LEED- und LEEM-Bilder von Abb. 6.18 und 6.19 zeigt, dass trotz doppelter Nickelmenge

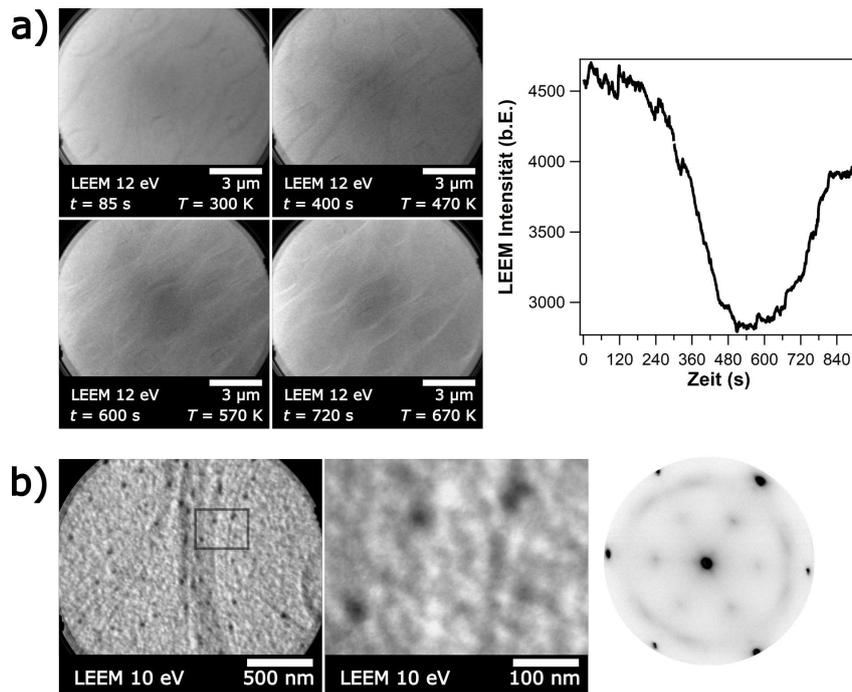


Abbildung 6.19 Oxidation von 1,5 ML Ni auf Rh(111) in $1 \cdot 10^{-6}$ mbar beim Heizen auf 670 K. a) LEEM-Bildserie und -Intensitätsprofil. b) Charakterisierung der Oberfläche mit LEEM und LEED (42 eV) nach der Oxidation.

die Oxidation zu einem ähnlichen Ergebnis führt.

Das Ni $2p_{3/2}$ -Spektrum der oxidierten Oberfläche zeigte eine Mischung von metallischem und oxidischem Nickel, wobei der oxidische Anteil deutlich höher ist, als beispielsweise nach der Oxidation von 0,8 ML in $5 \cdot 10^{-8}$ mbar O_2 bei 770 K.

Die Experimente von Smolinsky u. a., zeigen bei Oxidation von 1,4 ML und einer Temperatur von 300 K in $1 \cdot 10^{-6}$ mbar O_2 die Bildung von Nickeloxid [11], mit einem minimalen metallischem Anteil.

Die XPS-Daten aus [11] und die hier gezeigten Ergebnisse der Experimente in 10^{-6} mbar O_2 lassen vermuten, dass bei erhöhten Temperaturen eine Verringerung des oxidischen Ni-Anteils zugunsten des metallischen stattfindet. Dieser Beobachtung könnte auch eine Entnetzung von Nickel und die Bildung von 2D-Nickeloxidstrukturen zu Grunde liegen, deren Ni $2p_{3/2}$ -Spektrum bei 852 – 853 eV ein großes Signal aufweist. Ein solches Verhalten war zuvor auch unter sauerstoffarmen Bedingungen zu beobachten.

6.4 Zusammenfassung

Auf Rh(111) wurde die Oxidation für Ni-Filme mit einer Dicke von $\theta_{\text{Ni}} \leq 4$ ML bei $5 \cdot 10^{-8} < p(\text{O}_2) \leq 1 \cdot 10^{-6}$ mbar bis zu einer Temperatur von 620 K bereits zuvor unter anderem mit LEED, XPS und STM untersucht [6, 7] und die Bildung von dünnen Nickeloxidschichten beobachtet. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Oxidation mit Nickelbedeckungen von 0,8, 1,5 und ≈ 4 ML auf Rh(111) in einem ähnlichen Druckbereich, aber bei einer um ca. 200 K höheren Temperatur mit LEEM/XPEEM, LEED und XPS untersucht. Die Ergebnisse der Oxidationsexperimente zeigen eine hohe Reaktivität von Nickel gegenüber Sauerstoff.

Die Bildung des in [7] beschriebenen 2D-(6 × 1)-NiO kann für eine Bedeckung von $\theta_{\text{Ni}} = 0,8$ ML bei $p(\text{O}_2) = 5 \cdot 10^{-8}$ mbar bis 650 – 720 K beobachtet werden, bei höheren Temperaturen ist dieses metastabil: Beim Hochheizen auf $T > 720$ K kommt es zu einer Entnetzung, die mit der Bildung kristalliner dreidimensionaler NiO-Nanopartikel verbunden ist. Von diesen weisen viele entsprechend der Symmetrie des Rh(111)-Substrates eine dreieckige Form auf. Da die Partikel nur einen kleinen Teil der Oberfläche bedecken, ist spektroskopisch eine starke Verringerung der Ni-Signalintensität zu beobachten. Die Untersuchung mit lokaler Spektroskopie und Mikroskopie hat gezeigt, dass Nickel in den Partikeln gebunden wird, die restliche Oberfläche an Nickel verarmt und dadurch die Abnahme der Nickelsignalintensität erklärt werden kann.

Der Vorgang ähnelt der Phasenseparation, die in der Literatur für die Oxidation von polykristallinem Nickel mit PEEM und LEEM beschrieben wird. Dabei führt eine begrenzte Sauerstoffdosis bei 573 – 673 K zu der Bildung von NiO-Kristalliten und einer weitestgehend sauerstofffreien Nickeloberfläche [85].

Der Entnetzungsprozess scheint irreversibel zu sein: beim herunterkühlen der oxidierten Oberfläche findet keine Rückbildung des 2D-NiO statt.

Zu einer Entnetzung kommt es auch bei der Oxidation von dickeren Nickschichten auf Rh(111) (ca. 4 ML), wenn sie bei $p(\text{O}_2) = 5 \cdot 10^{-8}$ mbar auf 770 K geheizt werden. Dort liegt neben Partikeln das gleiche 2D-NiO vor, welches bei der Oxidation von 0,8 ML Nickel als Zwischenstufe beobachtet wird. Möglicherweise stellt eine solche Oberfläche nicht den finalen Zustand der Oxidation von dickeren Schichten dar und eine längere Oxidationsdauer führt zum vollständigen Verschwinden des 2D-NiO.

Die Oxidation von 0,8 ML und 1,5 ML Ni/Rh(111) in einem höheren Sauerstoffdruck von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar, führt bei $T > 620$ K zu einer großen Zahl von Partikeln, die einen Großteil der Oberfläche bedecken. In der Literatur wird für die Oxidation einer ähnlich dicken Schicht unter vergleichbaren Bedingungen die Bildung von Nickeloxid beschrieben, welches sich im XP-Spektrum vom 2D-(6 × 1)-NiO unterscheidet [11].

Da Sauerstoffdruck, Oxidationstemperatur, Nickelbedeckung und die lokale Struktur der Oberfläche (Defekte) die Morphologie der Nickeloxidpartikel beeinflussen, treten bei der Oxidation dünner Ni-Schichten auf Rh(111) komplexe LEED-Muster auf, die in Tab. 6.2 zusammengefasst sind.

Tabelle 6.2 Übersicht der LEED-Muster bei unterschiedlichen Oxidationsbedingungen für die Oxidation von Ni/Rh(111). Sollten die beobachteten Strukturen auch in der Literatur beschrieben sein, ist die entsprechende Referenz angegeben.

LEED-Muster	T/K	$p(\text{O}_2)/\text{mbar}$	$\theta_{\text{Ni}}/\text{ML}$	System
$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$	300	Restgas	0,8	$\text{O}_{\text{ad}}/\text{Ni}(111)$ [40][41]
$(6 \times 1)/(n \times 1)$	300	Restgas	1,5	2D-NiO [7]
	620	$5 \cdot 10^{-8}$	0,8	2D-NiO [7]
$(4 \times 2)/(2\sqrt{3} \times 2)$	620	$1 \cdot 10^{-6}$	2	2D-NiO [6]
(2×2)	300	Restgas	> 4	$\text{O}_{\text{ad}}/\text{Ni}(111)$ [40][41]
	770	$5 \cdot 10^{-8}$	0,8	$\text{O}_{\text{ad}}/\text{Rh}(111)$ [83][38]
$(n \times 1)$ -Wagenrad	670	$1 \cdot 10^{-6}$	0,8; 1,5	Übergang 2D-3D-NiO
	770	$5 \cdot 10^{-8}$	> 4	Übergang 2D-3D-NiO

Kapitel 7

Reduktion oxidierter Oberflächen

Mit einigen der im vorigen Kapitel beschriebenen Oberflächen wurden im Anschluss an die Oxidation, Reduktionen mit Wasserstoff durchgeführt. Dabei erfolgte die Reaktion in der Regel bei einem Druck von $p(\text{H}_2) = 5 \cdot 10^{-8}$ mbar entweder durch Hochheizen, oder bei einer konstanten Temperatur. Die Reduktionen wurden mit Oberflächen durchgeführt, auf die ursprünglich 0,8 oder 1,5 ML Nickel aufgedampft wurden.

7.1 Reduktion von NiO-Partikeln und Benetzung

7.1.1 *In situ* LEEM

Im Anschluss an die Oxidation in $p(\text{O}_2) = 5 \cdot 10^{-8}$ mbar und der Koaleszenz von Nickel (Entnetzung und Bildung von 3D-NiO-Partikeln), wurde die Oberfläche aus Abb. 6.2 in $5 \cdot 10^{-8}$ mbar H_2 durch Hochheizen auf 620 K reduziert. Der Prozess wurde im LEEM betrachtet und ist in Abb. 7.1 anhand einer Bildserie und des zugehörigen Intensitätsprofils gezeigt.

Um 370 K wurde eine erste Änderung des LEEM-Kontrastes beobachtet (Minimum des Intensitätsprofils). In der Arbeit von Yates, Thiel und Weinberg wird beschrieben, dass die vollständige Abreaktion geordneter Sauerstoffspezies auf Rh(111) mit H_2 bei einer Temperatur von 400 K stattfindet [83]. Die Änderung des LEEM-Kontrastes könnte folglich mit einer Abreaktion von O_{ad} zusammenhängen.

Zwischen 370 K und 520 K fand eine drastische Erhöhung der LEEM-Intensität statt. Da strukturelle Änderungen sich bei diesem Prozess aber nicht beobachten ließen, fand möglicherweise eine weitere Reduktion und die vollständige Entfernung von Sauerstoff statt.

Weiteres Hochheizen bewirkte das 'Schmelzen' der Partikel und, als Konsequenz die Benetzung der Oberfläche mit einer dunklen Phase. Die Temperatur, bei der dieser Prozess einsetzte lag bei ca. 550 K, Heizen auf 620 K beschleunigte die Benetzung.

Im LEEM-Intensitätsprofil aus 7.1 ist die Ausbreitung anhand der Abnahme der LEEM-Intensität ab ca. 1200 s erkennbar. Die Zunahme der Ausbreitungsgeschwindigkeit kann anhand einer Änderung der Steigung bei ca. 2000 s im Intensitätsprofil aus Abb. 7.1 gesehen werden.

Nach 3600 s in $p(\text{H}_2) = 5 \cdot 10^{-8}$ mbar war ein Großteil der Oberfläche dunkel und das Ausbreiten endete. Bei näherer Betrachtung des LEEM-Videos bzw. der Reaktion der Partikel, fiel auf, dass die Ausbreitung nicht durch ungeordnete isotrope Bewegung weg von einem Partikel fortschritt. Vielmehr verlief die Ausbreitung, wie Abb. 7.2 verdeutlicht, über die Wanderung der dunklen Phase entlang der Partikelgrenzen. Abb. 7.2c zeigt das Ni 3p-XPEEM-Bild einer anderen Region der Oberfläche nach Benetzung. Der Vergleich mit dem Ni-3p-XPEEM-Bild nach der Oxidation (siehe 6.3d) zeigt, dass Nickel durch die Reduktion gleichmäßig auf der Oberfläche verteilt wur-

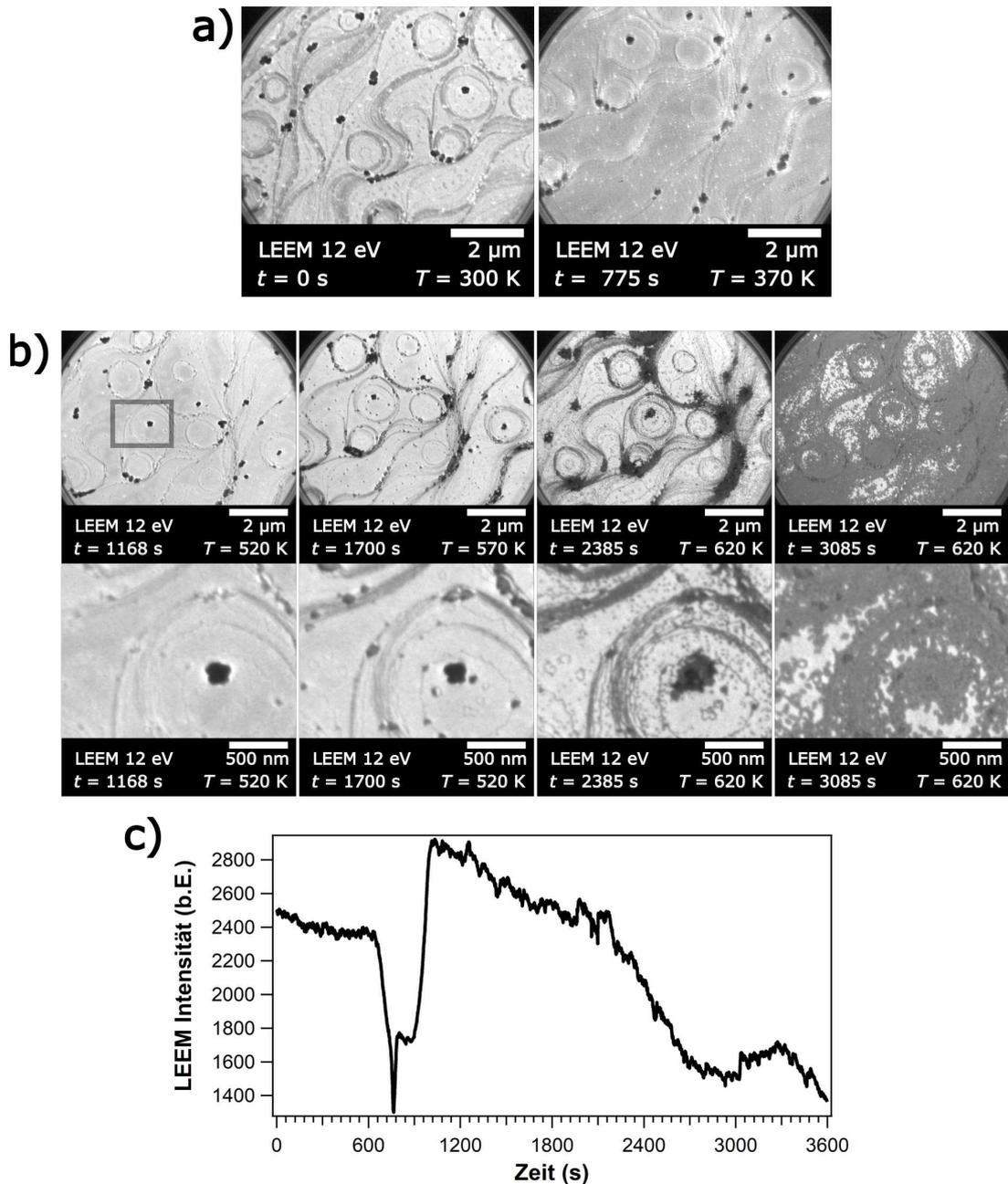


Abbildung 7.1 Reduktion von NiO-Partikeln in $5 \cdot 10^{-8}$ mbar H_2 durch Heizen. a) Abreaktion von O_{ad} auf Rh(111) bei 370 K (Minimum des Intensitätsprofils): die LEEM-Bilder zeigen die Oberfläche vor (links) und nach der Abreaktion von O_{ad} (rechts). Die, während der Oxidation entstandenen NiO-Partikel zeigen keine Veränderung. Beide LEEM-Bilder zeigen, bis auf eine geringfügige Verschiebung, die gleiche Region der Oberfläche. b) Die LEEM-Bildserie zeigt das Schmelzen der Partikel. c) Veränderung der LEEM-Intensität während der Reaktion. Die Benetzung setzte bei ca. 550 K (ca. 1200 s) ein und wurde schneller während des Heizens auf 620 K (ca. 2000 s). Die Temperatur wurde gehalten bis die Reaktion beendet ist.

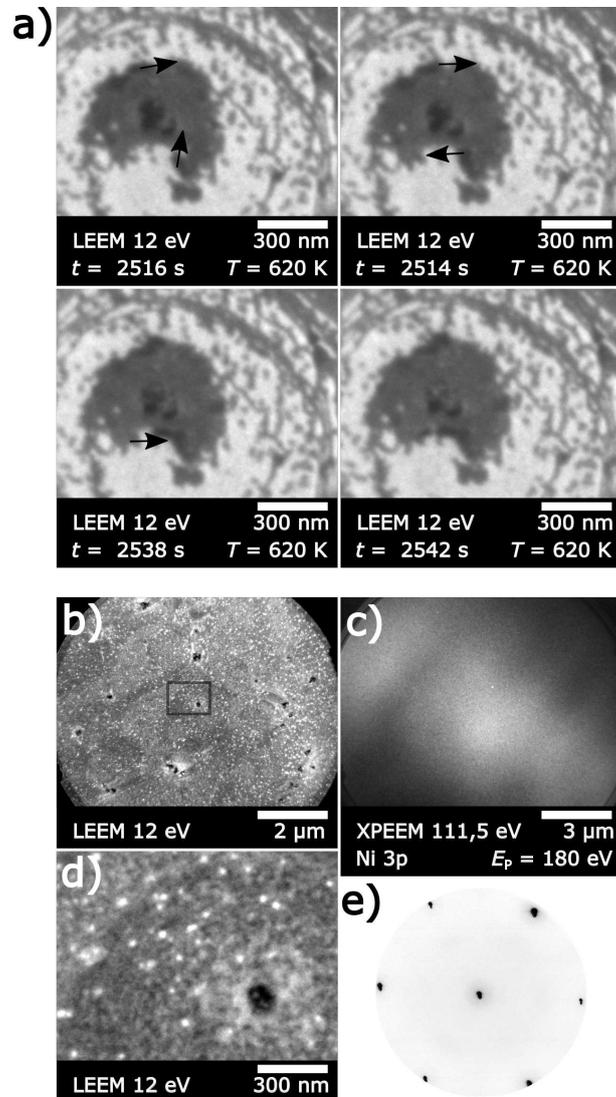


Abbildung 7.2 a) Ausbreitungsfronten während der Reduktion von NiO-Partikeln. b) LEEM-Bildserie der Reduktion eines Partikels bei 620 K in $5 \cdot 10^{-8}$ mbar H_2 . Während des Prozesses traten unterschiedliche Graustufen und Reaktionsfronten auf (Bewegung entlang der Pfeile). Insgesamt war eine Verringerung des LEEM-Kontrastes zu erkennen. b)-e) Charakterisierung der Oberfläche nach beendeter Reduktion. b, d) LEEM-Bilder bei anderen Linseneinstellungen zeigen Überreste der Oxidapartikel und kleine helle Partikel (20 – 50 nm), die Oberfläche erscheint rau. c) Ni-3p-XPEEM-Aufnahme der benetzten Oberfläche (andere Region) und e) LEED-Bild (42 eV) mit (1×1) -Struktur.

de.

Die Quantifizierung mit XPS ergab für das Ni 3p-/Rh 4p-Signalfächenverhältnis nach der Reduktion einen Wert von 1,38. Dieser ist, im Vergleich mit dem Wert von 0,163 nach Oxidation, um ein Vielfaches angestiegen, erreicht aber nicht den Wert, der nach dem Aufdampfen von 0,8 ML Nickel mit 1,747 gemessen wurde.

Nach beendeter Reaktion waren ca. 82 % der Region aus Abb. 7.1b mit der dunklen Phase benetzt. Die ursprünglich aufgedampfte Ni-Bedeckung betrug 0,8 ML, es scheint so, als habe sich ein metallischer Ni-Film mit einer Dicke von ≈ 1 ML auf der Oberfläche ausgebreitet, sollte das stimmen, zeigen die hellen Bereiche Ni-freie Regionen.

Abb. 7.2b zeigt die Oberfläche mit anderen Fokus-Einstellungen der LEEM-Linsen: es sind neben der hellen und dunklen Phase auch sehr kleine helle Partikel zu sehen und die Reste von größeren Partikeln. Der Vergleich mit dem XPEEM-Bild deutet darauf hin, dass diese jetzt eine deutlich geringere Nickelkonzentration aufweisen. Ähnlich große Partikel sind im XPEEM-Bild nicht zu sehen, entweder weil ihre Größe unterhalb des Auflösungsvermögens von XPEEM liegt oder ihre Dicke zu gering ist. Das Beugungsbild zeigte am Ende des Experiments ein (1×1) -Muster.

***In situ* XPEEM**

Um Informationen über das Verhalten von Nickel während der Benetzung zu erhalten, wurde die Reduktion mit der oxidierten Oberfläche aus Abb. 6.13b bei einer Temperatur von 720 – 730 K wiederholt und *In situ* mit Ni 3p-XPEEM verfolgt. Abb. 7.3 zeigt eine Ni 3p-XPEEM-Bildserie der Reaktion und das zugehörige Intensitätsprofil. Abb. 7.3b zeigt, dass die Ni-Konzentration der Partikel zu Beginn der Reduktion deutlich über der mittleren Konzentration der sichtbaren Region lag. Anhand des lokalen Ni 3p-Intensitätsprofils der Partikel ist während der Reaktion eine stete Abnahme deren Ni-Konzentration zu sehen. Auf der gesamten Region fand erst nach einer Induktionsperiode eine schnelle Erhöhung der Nickelkonzentration statt.

Ein Partikel aus Abb. 7.3a zeigt Schattenwurf, anhand dessen die Höhe und Abreaktion des Partikels verfolgt werden konnte (Siehe Abb. 7.3b,c). Das Partikel hatte eine ursprüngliche Höhe von ca. 50 nm. Die Benetzung setzte ca. 250 s nach Einstellung von $p(\text{H}_2)$ ein. Dann nahm die Höhe des Partikels sehr schnell ab, die Nickelkonzentration der Umgebung währenddessen zu. Nach einer Dauer von etwa 100 – 120 s schien die Reaktion beendet.

Auffällig an dem Verlauf der Kurven aus Abb. 7.3b ist, dass die Intensität innerhalb der Partikel stets abnahm, aber auf der Oberfläche zunächst keine Zunahme stattfand und auch die Schattenlänge nahezu unverändert blieb.

Es ist erkennbar, dass die Intensität der Partikel auch vor der Zugabe von Wasserstoff abnahm, da dies keine Folge einer Reaktion sein konnte, war wahrscheinlich eine thermische Probenbewegung die Ursache: Die eingesetzte Software zur Ermittlung der lokalen Intensität ließ hier keine Driftkorrektur zu, so dass es zu einer Verschiebung der analysierten Fläche kam.

Der Einfluss von thermischer Bewegung verringerte sich im Laufe der Reaktion, sodass die Abnahme später hauptsächlich durch die Reduktion und Freisetzung von Nickel in die Umgebung zu erklären ist. Neben dem Effekt der thermischen Bewegung hatte auch der Schatten (sehr geringe Intensität) einen Einfluss auf die Ni 3p-Signalintensität, da dessen (geringe) Intensität in den analysierten Bereich driftete.

In dem zuvor beschriebenen Experiment aus Abb. 7.1 war zu erkennen, dass am Ende nicht die komplette Oberfläche benetzt wurde. Das gleiche zeigte sich auch bei diesem Experiment: Im rechten Ni 3p-XPEEM-Bildern aus Abb. 7.3a sind Konzentrationsunterschiede zu erkennen, die auf eine ungleichmäßig benetzte Oberfläche am Ende der Reaktion hindeuten.

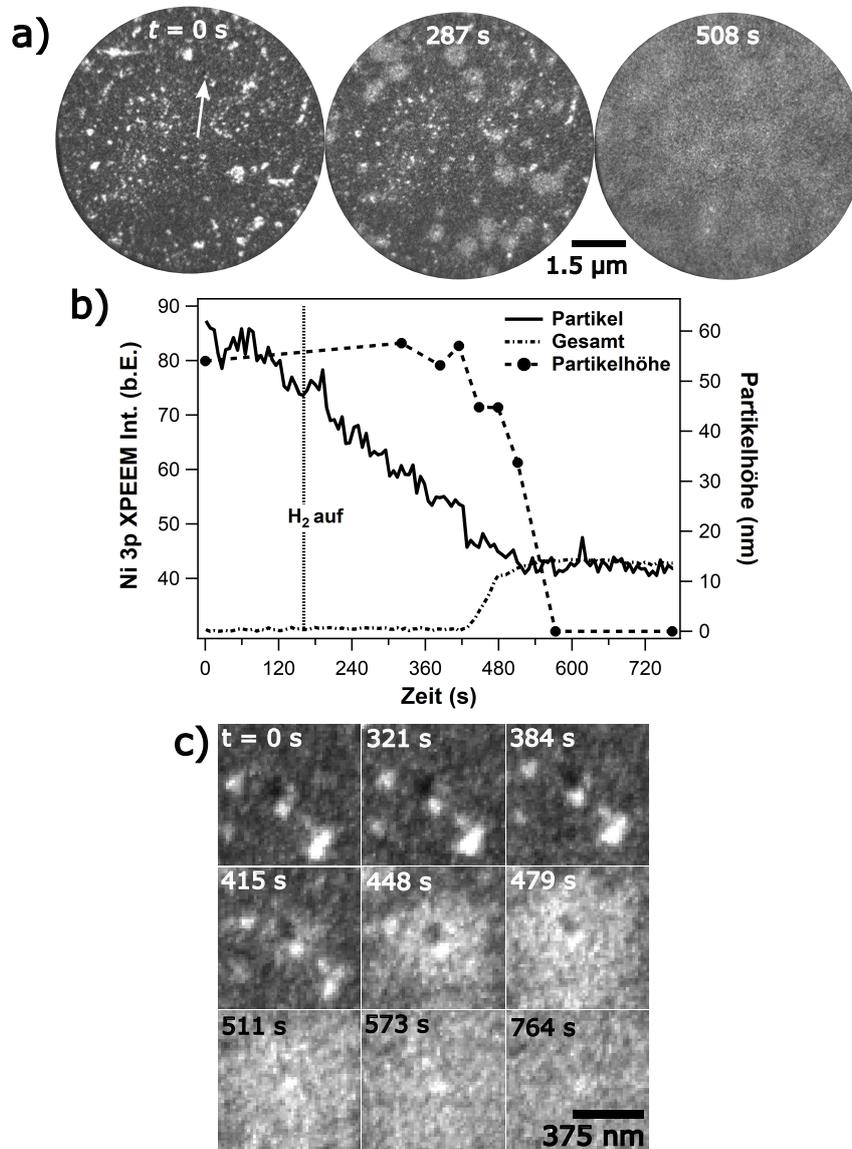


Abbildung 7.3 Reduktion der Oberfläche aus Abb. 6.13b in $5 \cdot 10^{-8}$ mbar H₂ bei 730 K. a) Ni 3p-XPEEM-Bildserie der Reduktion ($E_{\text{kin}} = 78,3$ eV; $h\nu = 150$ eV). b) Intensitätsprofil des gesamten Sichtfeldes und lokale Intensität der NiO-Partikel. Aus der abnehmenden Schattenlänge des in a) markierten Partikels ist dessen Degradation erkennbar. c) Bildserie des Partikels aus a) während der Reduktion. Die Partikelhöhe wurde anhand der Länge des Schattens und dem Strahlwinkel von 16° bestimmt.

In situ XAS-PEEM

In einem weiteren Reduktionsexperiment wurde das Verhalten von Sauerstoff während der Reduktion untersucht. Hierzu wurde die Reduktion der Oberfläche aus Abb. 6.11 mit O K-XAS-PEEM verfolgt.

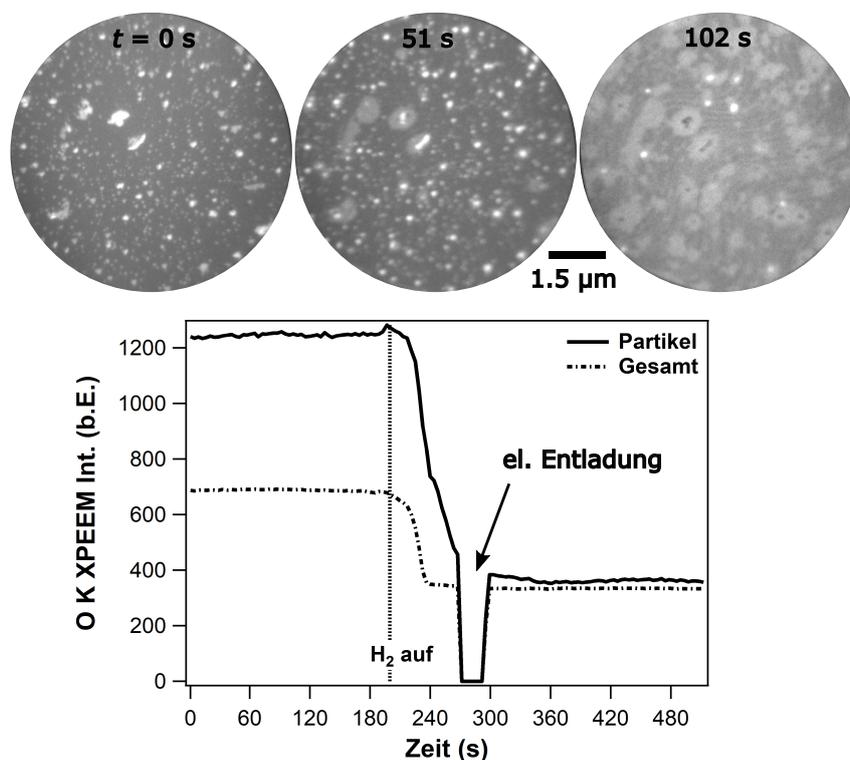


Abbildung 7.4 Reduktion der Oberfläche aus Abb. 6.11 im O K-XAS-PEEM ($E_{\text{kin}} = 3 \text{ eV}$; $h\nu = 541, 2 \text{ eV}$). Gezeigt ist eine Bildserie während der Reduktion und das lokale Intensitätsprofil der Partikel und des gesamten Sichtfeldes. Experimentelle Bedingungen: $T = 725 \text{ K}$, $p(\text{H}_2) = 5 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$.

Abb. 7.4 zeigt die zugehörige O K-XAS-PEEM-Bildserie und das Intensitätsprofil. Darin ist, sowohl innerhalb der Partikel, als auch über das gesamte Sichtfeld gemittelt, eine Abnahme des Sauerstoffsignals zu erkennen. Auffällig ist, dass im Vergleich zu dem Intensitätsprofil aus Abb. 7.3 nur eine sehr kurze Induktionsphase auftrat.

Während der Reaktion war, von den Partikeln ausgehend, eine Benetzung zu beobachten. Das Intensitätsprofil aus Abb. 7.4 zeigt, dass die Konzentration innerhalb der Partikel langsamer abnahm, als auf der Umgebung: Während die mittlere Intensität des Sichtfeldes bereits bei 240 s einen konstanten Wert erreichte, war ein solcher bei dem das Signal der Partikel erst nach ca. 360 s zu erkennen. Am Ende des Experiments lag nahezu überall auf der Oberfläche eine gleichmäßige O-Konzentration vor.

Scheinbar wird Sauerstoff aus den Partikeln erst weitestgehend entfernt, wenn auf der restlichen Oberfläche keine weitere Abreaktion mehr stattfindet. Die Ursache dafür könnte neben der lokal höheren Sauerstoffkonzentration, die stärkere Bindung von Sauerstoff innerhalb der Partikel sein. Zu Beginn der Reduktion war durch XAS-PEEM neben der erhöhten Sauerstoffkonzentration

innerhalb von Partikeln auch deren unterschiedliche Höhe erkennbar. Bei der Interpretation der Daten müssen die unterschiedlichen Untergrundsignale von nickelreichen- und -armen Regionen bedacht werden. Die XAS-Spektren aus Abb. 6.11 zeigen deutlich erhöhte Untergrundsignale bei Nickel- und Sauerstoffreichen Bereichen. Die hier gesehene Benetzung ist wahrscheinliche keine Folge der Ausbreitung von Sauerstoff, sondern von der Verschiebung des Untergrundsignals durch eine Benetzung mit Nickel.

7.1.2 *in situ* LEED

Bei der Bildung von Partikeln auf 0,8 ML Ni/Rh(111) tritt das 2D-Nickeloxid als Zwischenstufe auf. Es stellt sich die Frage ob eine solche Phase auch bei der Degradation von Partikeln und der Benetzung erkennbar ist. Um Dies zu beantworten, wurde das Reduktionsexperiment mit der Oberfläche aus Kapitel 6.1.1 ($p(\text{H}_2) = 5 \cdot 10^{-8}$, mbar, $T_{\text{max}} = 720$ K) vor LEED wiederholt (PEEM I, Hannover). Um die Reaktion zu verfolgen, wurde die Intensität bestimmter Bereiche des Beugungsbildes analysiert: Zum einen die Reflexe der Einheitszelle, zum anderen die Achsen zwischen diesen Reflexen, da dort Reflexe des 2D-NiO auftreten. In Abb. 7.5 sind die Intensitätsprofile gezeigt.

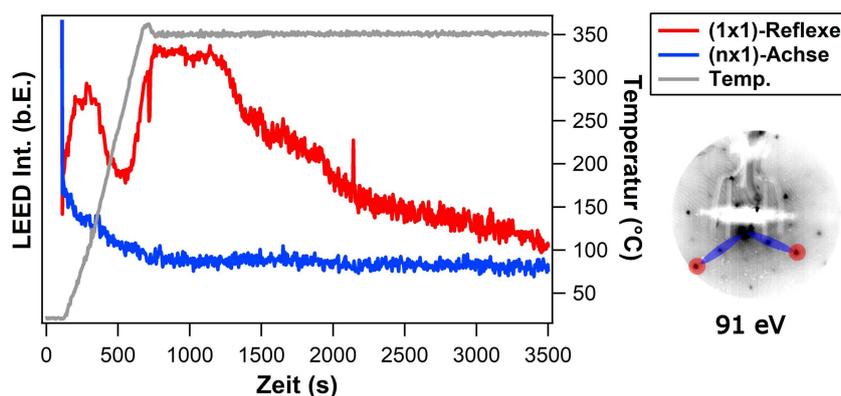


Abbildung 7.5 Wiederholung des Experiments aus Abb. 7.1 vor LEED. Die Reduktion wird mit 91 eV-Elektronen verfolgt. Das Beugungsbild zeigt die (2×2) -Struktur, der Graph die Intensitätsveränderung der (1×1) -Reflexe (rot) und der (6×1) -Achse (blau) während der Reduktion, sowie die Temperatur (grau). $p(\text{H}_2) = 5 \cdot 10^{-8}$, Gesamtdauer des Experiments: 6000 s.

Nach der Oxidation lag eine (2×2) -Struktur vor, beim Hochheizen verschwand diese bei ca. 390 – 410 K (Abreaktion von O_{ad}). Im weiteren Verlauf blieb eine (1×1) -Struktur erhalten. Nach ca. 1200 s setzte eine Verringerung der Reflexintensität ein (600 s Hochheizen + 600 s bei 620 K). Dies könnte das Einsetzen der Benetzung andeuten. Nach 6000 s Reaktionszeit veränderte sich die Intensität nicht weiter. Abb. 7.5 zeigt die Intensitätsprofile der (1×1) -Reflexe und der $(n \times 1)$ -Achse während des Experiments (bis $t = 3500$ s). Da LEEM auf Beugungscontrast basiert, ist der Verlauf der Intensitätskurve, zu der Kurve aus Abb. 7.1 nicht ungewöhnlich. Im LEED war keine $(n \times 1)$ -Struktur während der Reduktion sichtbar. Großflächig entsteht also kein 2D-Oxid.

7.1.3 Reoxidation und Reduktion bei 620 K

Ergänzend zu den Reduktionen von 3D-Nickeloxid wird die Reduktion von 2D-Nickeloxid mit LEEM studiert. Dazu wurde die Oberfläche aus Abb. 7.2 im Anschluss an die Benetzung durch Hochheizen bis zu einer Temperatur von 620 K, in $5 \cdot 10^{-8}$ mbar O_2 , reoxidiert. Das LEEM-Intensitätsprofil der Reoxidation ist in Abb. 7.6b) dargestellt und zeigt nach 600 s und einer Temperatur von 370 K einen starken Einbruch der Intensität. Ähnliches ist bei dem Intensitätsprofil aus Abb. 7.2 zu beobachten und hängt in dem dort beschriebenen Reduktionsexperiment wahrscheinlich mit der Abreaktion von O_{ad} durch H_2 zusammen.

Hier fand eine Oxidation statt, möglicherweise signalisiert der Intensitätsverlust währenddessen den Beginn von Oberflächendiffusion und eine Umordnung von Adsorbataomen. Im weiteren Verlauf nahm die Intensität stark zu und verblieb nahezu auf diesem hohen Niveau, trotzdem ist in den LEEM-Bildern die Bildung und das Wachstum dunkler Partikel zu erkennen.

Die genauere Untersuchung der Oberfläche durch LEEM und LEED zeigt, dass die Oxidation bei 620 K zur Bildung von 2D-NiO führt: mit LEED wurde nach ca. 3600 s Reaktionsdauer eine $(n \times 1)$ -Struktur beobachtet. Auch wenn nicht alle Reflexe gut definiert waren und die Intensität entlang der Gitterachsen erhöht war, zeigte das Beugungsbild, eine gute Übereinstimmung mit den Reflexpositionen des 2D- (6×1) - bzw. $(n \times 1)$ -Nickeloxids.

Die schwache Intensität der Reflexe könnte darauf hindeuten, dass nur auf Teilen der Oberfläche das 2D-Oxid entstanden ist. Das könnte auch der Grund dafür sein, dass die Oberfläche in Abb. 7.6 nicht homogen aussieht: auf Regionen mit einer hohen Dichte an atomaren Stufen ist die Rückbildung großer Partikel zu sehen (> 100 nm), ähnlich denen der Oxidation bei 770 K (Vgl. Kapitel 6.1).

Außerdem waren, anders als nach der ersten Oxidation bei 770 K unzählige kleine Partikel auf Terrassen erkennbar, sodass diese Regionen der Oberfläche rau erschienen.

Abb. 7.7a zeigt einen Vergleich der Oberfläche nach der ersten und zweiten Oxidation anhand von LEEM- und LEED-Bildern und LEEM- $I(V)$ -Kurven.

Der Vergleich beider Experimente verdeutlicht den Einfluss der Temperatur auf die Oxidation von 0,8 ML Nickel auf Rh(111). Zwar konnte nach der Oxidation bei 620 K keine nähere Analyse mit XPS durchgeführt werden, es wird aber ein höherer Nickelanteil als nach der Oxidation bei 770 K, die zu einer Koaleszenz von Nickel geführt hat, erwartet. Der Grund dafür ist das 2D-Oxid, welches eine Dicke von einer Monolage aufweist, und dementsprechend eine flächige Verteilung von Nickel erfordert.

Trotz der etwas unterschiedlichen Ausgangszustände beider Oxidationsexperimente, ist die Temperatur der Hauptgrund für die unterschiedlichen Ergebnisse. Das 2D-Oxid trat nämlich auch während des Hochheizens einer ungebrauchten Ni-Schicht in $5 \cdot 10^{-8}$ mbar O_2 auf 770 K bzw. 830 K auf. Außerdem war Nickel nach dem ersten Oxidations-Reduktionszyklus wieder so gleichmäßig auf der Oberfläche verteilt, dass im Ni 3p-XPEEM-Bild keine Konzentrationsunterschiede erkennbar waren, die Ausgangszustände bei Oxidationen waren also sehr ähnlich.

Die LEEM- $I(V)$ -Kurven aus Abb. 7.7 zeigen eine enge Verwandtschaft beider Oberflächen, obwohl die LEED-Bilder deutlich voneinander unterscheidbar sind. Dies und die Ähnlichkeit der LEEM-Bilder deuten auf die einsetzende Bildung von 3D-Nickeloxiden hin. Das könnte ein weiterer Grund für die geringe Intensität der $(n \times 1)$ -Struktur sein.

Reduktion bei 620 K

Die anschließende Reduktion der Oberfläche aus Abb. 7.7 erfolgte bei einer konstanten Temperatur von 620 K in $5 \cdot 10^{-8}$ mbar H_2 und wurde im LEEM verfolgt. Eine LEEM-Bildserie und das LEEM-Intensitätsprofil des Prozesses sind in Abb. 7.8 dargestellt. Die Reduktion setzte nach

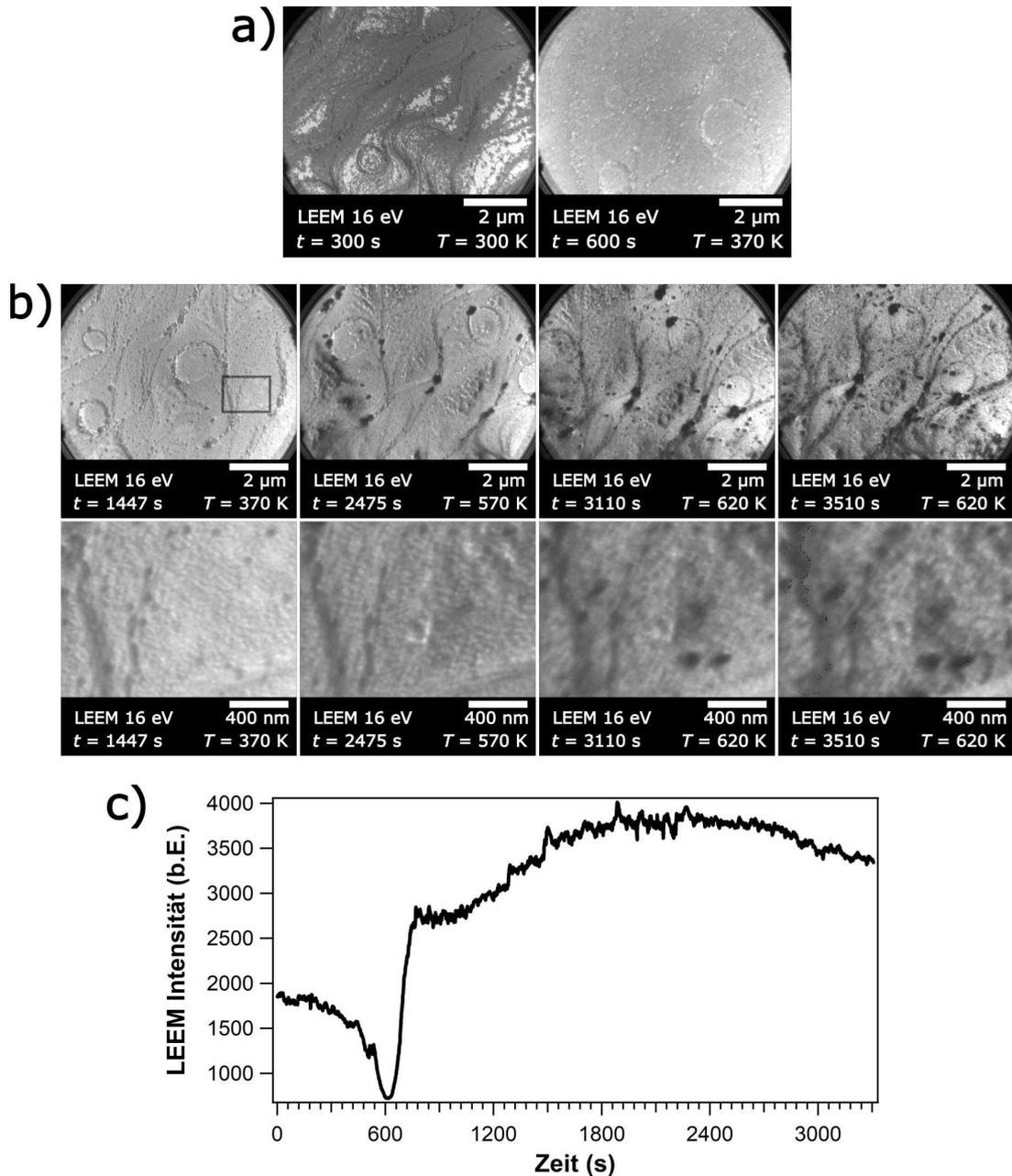


Abbildung 7.6 Reoxidation von 0,8 ML Ni/Rh(111) bei $5 \cdot 10^{-8}$ mbar O_2 . a) Veränderung der Oberfläche beim Heizen auf 370 K (Minimum des Intensitätsprofil in c). b, c) Heizen auf $T_{\max} = 620$ K. b) Die LEEM-Bildserie des Prozesses zeigt die Bildung und das Wachstum dunkler Partikel. c) Zugehöriges Intensitätsprofil. Aufgrund von thermischem Drift geht der Fokus verloren.

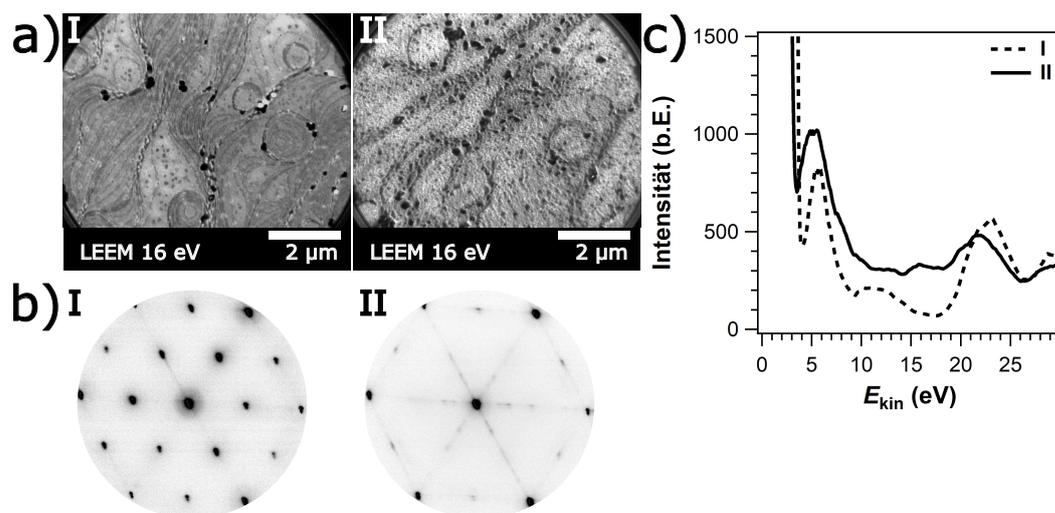


Abbildung 7.7 Vergleich der Oberfläche nach Oxidation mit $p(\text{O}_2) = 5 \cdot 10^{-8}$ mbar bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen. I: Koaleszenz von Nickel in 3D-Partikel im ersten Oxidationsexperiment mit 770 K; II: Bildung eines 2D-Oxids nach der Reoxidation bei 620 K. a) LEEM-Bilder, b) 42 eV-LEED-Bilder und c) LEEM- $I(V)$ -Kurven beider Oberflächen.

einer Induktionsperiode von ca. 300 s ein, dabei nahm die Intensität innerhalb einiger Sekunden enorm zu. Möglicherweise ist dies eine Folge der Abreaktion von adsorbierten Sauerstoff, wenn die darunter liegende Oberfläche eine sehr große Ordnung aufweist sollte sie durch Beugungscontrast eine hohe LEEM-Intensität zeigen. In den LEEM-Bildern aus Abb. 7.8 erscheint dies wie eine 'Kontraktion' von Oberflächenstrukturen (bei $t \approx 320 - 330$ s MCP-Spannung verringert): Es wurde ein Schrumpfen und die Koaleszenz der kleinen dunklen Partikel beobachtet und ein großer Teil der hellen Umgebung freigelegt. Danach trat eine schnelle Verdunkelung ein, die der oben beschriebenen Benetzung ähnelt.

Die Reaktionsbedingungen der zweiten Reduktion aus Abb. 7.8 unterschieden sich von denen der ersten aus Abb. 7.1. So erfolgte die Reduktion nicht durch ein Hochheizen auf 620 K, sondern der Wasserstoffdruck wurde bei dieser Temperatur eingestellt, ohne die Probe vorher herunter zu kühlen. Auch der Ausgangszustand beider Oberflächen war unterschiedlich. So beschreibt Abb. 7.1 die Reduktion von 3D-NiO-Partikeln und die Benetzung mit Nickel, Abb. 7.8 zeigt die Reduktion einer Oberfläche mit 2D-Nickeloxid, dabei erfolgte die Bildung einer dunklen Phase nicht durch die Benetzung ausgehend von wenigen großen 3D-Partikeln, sondern durch die Reaktion der kleinen flachen. In beiden Experimenten resultierte aber eine Verringerung der LEEM-Intensität.

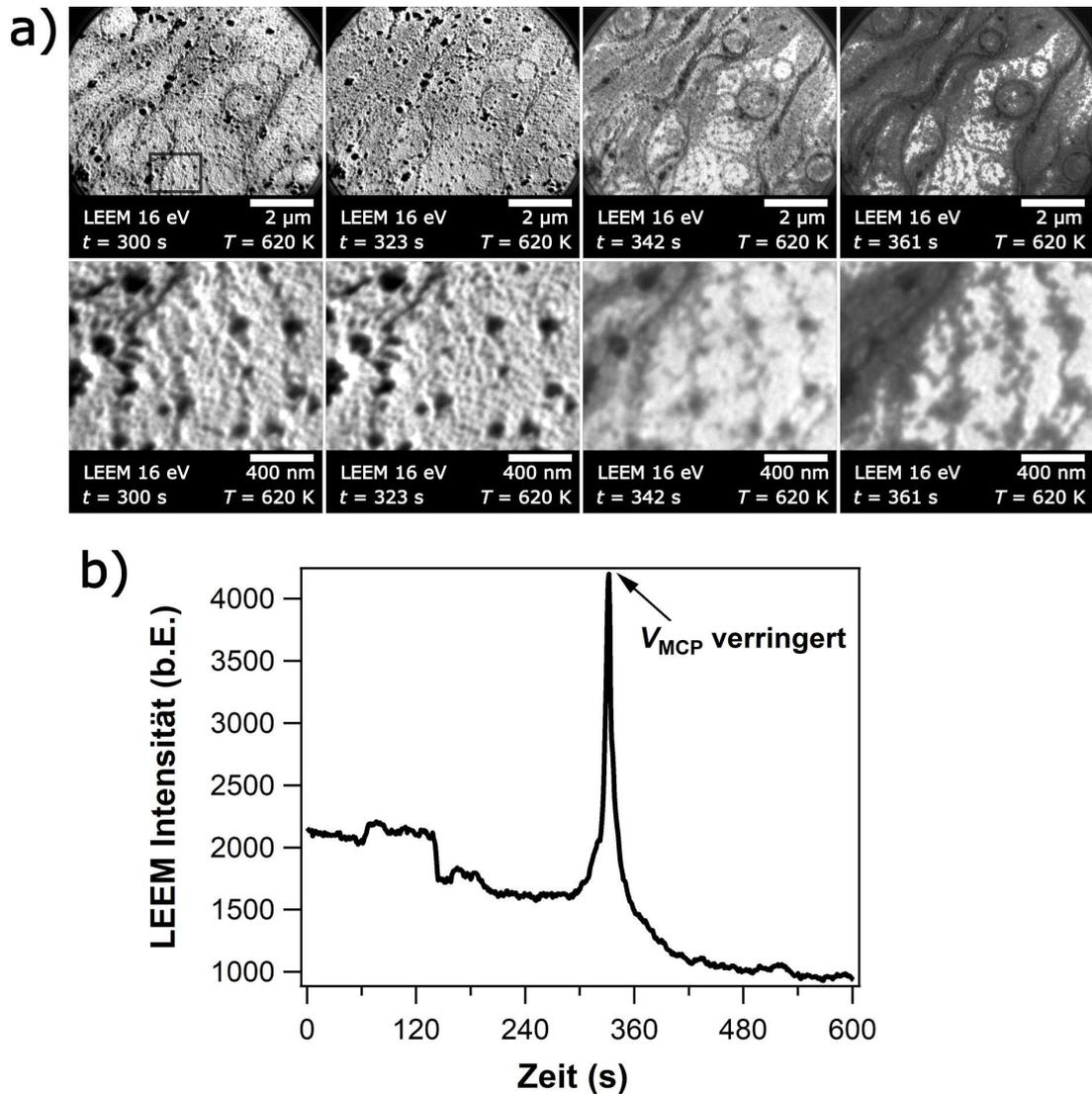


Abbildung 7.8 Reduktion der Oberfläche aus Abb. 7.7 in $p(\text{H}_2) = 5 \cdot 10^{-8}$ mbar bei einer konstanten Temperatur von 620 K. a) Serie von LEEM-Bildern, die die Kontraktion von Oberflächenstrukturen (Maximum der Intensitätskurve), die Reaktion von Partikeln und eine erneute Benetzung der Oberfläche zeigen. b) Zugehöriges Intensitätsprofil während der Reaktion.

7.2 Reduktion von 1,5 ML Ni/Rh(111)

Bisher wurde die Reduktion von 0,8 ML Ni/Rh(111) beschrieben. Im Rahmen dieser Arbeit wurde auch die oxidierte 1,5 ML-Schicht aus Kapitel 6.3.2, in einem Wasserstoffdruck von $5 \cdot 10^{-8}$ mbar, durch Heizen auf 720 K reduziert. Der Prozess wurde im LEEM verfolgt, Abb. 7.9 zeigt die LEEM-Bilder und das Intensitätsprofil der Reaktion. Während des Heizens auf 470 K durchläuft das Intensitätsprofil ein Maximum. Im weiteren Verlauf der Reaktion wurden verschiedene Stadien von Kontraständerungen beobachtet. Die Gesamtintensität sank auf ein Minimum ab, stieg mit fortschreitender Reaktion an und erreichte ab ca. 600 K ein Plateau, auf dem die Intensität unterhalb der ursprünglichen lag. Durch weiteres Heizen war keine Veränderung der LEEM-Intensität festzustellen.

Die Oberfläche wurde zu Beginn des Experiments (I), nach Durchlaufen des Maximums der Intensitätskurve (II, $T = 370$ K, $t = 327$ s) und am Ende des Experiments (III) anhand von XPS, LEEM und LEED charakterisiert. Abb. 7.10 zeigt die LEED-Bilder und Ni $2p_{3/2}$ -Spektren dieser Charakterisierung. Die chemische Charakterisierung erfolgte mit XPS, durch eine Aufnahme von Ni $2p_{3/2}$ -Spektren. Der metallische Ni-Peak wurde auf Grundlage eines Referenzspektrums von 2 ML Ni/Rh(111) aus [6], auf eine Bindungsenergie von 852,8 eV verschoben.

Eine Spektrenanpassung wurde aufgrund dieser Verschiebung und eines hohen Untergrunds zwar nicht durchgeführt, dennoch erlaubt die Form und ein Vergleich der Spektren untereinander eine Aussage über den chemischen Zustand des Nickels. Das Ni $2p_{3/2}$ -Spektrum der oxidierten Oberfläche aus Abb. 6.19 zeigte eine Mischung von metallischem und oxidischem Nickel. Ein Vergleich mit den Spektren aus Abb. 7.10 zeigt nach Durchlaufen des Maximums der Intensitätskurve (II, $T = 370$ K, $t = 327$ s) zwar eine Veränderung, aber es lag weiterhin eine Mischung von metallischem und oxidischen Nickel vor.

Zur Quantifizierung des Nickel- und Sauerstoffanteils werden weitere Spektren aufgenommen und die Ni $3p$ /Rh $4p$ - bzw. O $1s$ /Rh $3p$ -Signalflächenverhältnisse berechnet. Das Ni $3p$ /Rh $4p$ -Signalflächenverhältnis stieg, im Vergleich zu der Oberfläche nach Oxidation, von 1,35 auf 1,47. Im O $1s$ -Signal war eine Intensitätsabnahme ohne chemische Verschiebung zu erkennen. Das O $1s$ /Rh $3p_{1/2}$ -Signalflächenverhältnis betrug nach der Oxidation 0,432, während des Heizens auf 470 K (II) wurde lediglich ein Teil des Sauerstoffs entfernt, sodass dieser Wert auf 0,279 sank.

Die nähere Betrachtung durch LEEM hat keine großen Änderungen der Oberflächenstruktur gezeigt. Die kleinen dunklen Partikel sind verschwunden und die Oberfläche erschien insgesamt etwas homogener.

Im Beugungsbild war neben einer Abschwächung der Wagenrad-Struktur, eine neue ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Struktur sichtbar, die von $O_{ad}/Ni(111)$ Oberflächen mit $\theta_O = 1/3$ bekannt ist [40, 41]. Letzteres liefert eine Erklärung für das, im O $1s$ -Spektrum gemessene Sauerstoffsignal.

In einem Temperaturbereich von 520 – 620 K traten kleine helle Partikel auf der Oberfläche hervor. Da ihre Anzahl mit fortdauernder Reduktion geringer wurde, handelte es sich wahrscheinlich um Reste der oxidierten Schicht.

Nach einer Erhöhung der Temperatur auf 670 K bzw. 720 K, waren Reifungsprozesse auf der Oberfläche zu erkennen, während derer kleine dunkle Partikel verschwanden und helle Inseln an Stufenbündeln wuchsen. Trotzdem blieb die LEEM-Intensität nahezu unverändert. Abb. 7.11 zeigt zwei LEEM-Bilder am Ende der Reduktion. Darin erscheint die Oberfläche auf Terrassen homogener und glatt, an atomaren Stufen sind vereinzelt kleine dunkle Partikel verblieben.

Am Ende des Experiments zeigte das Ni $2p_{3/2}$ -XP-Spektrum metallisches Nickel, im O $1s$ -Spektrum war kein Sauerstoff mehr sichtbar. Es konnten zwar keine lokalen XP-Spektren zur

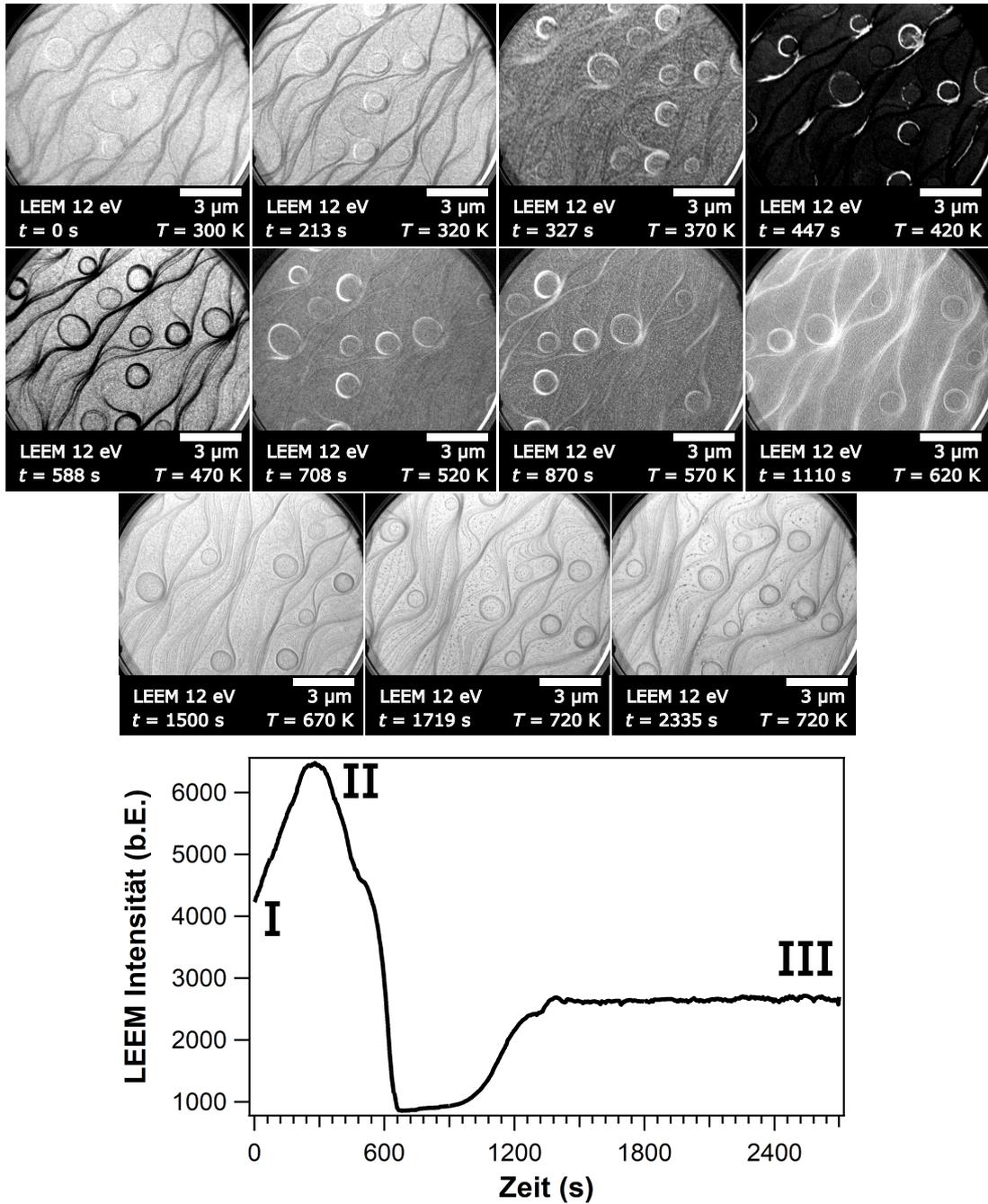


Abbildung 7.9 Reduktion von der oxidierten 1,5 ML Ni/Rh(111)-Oberfläche (Kapitel 6.3.2) bei $5 \cdot 10^{-8}$ mbar H_2 und $T_{max} = 720$ K. LEEM-Bildserie des Prozesses und zugehöriges Intensitätsprofil. I-III zeigen, an welchen Zeitpunkten des Experiments die Oberfläche näher untersucht wird.

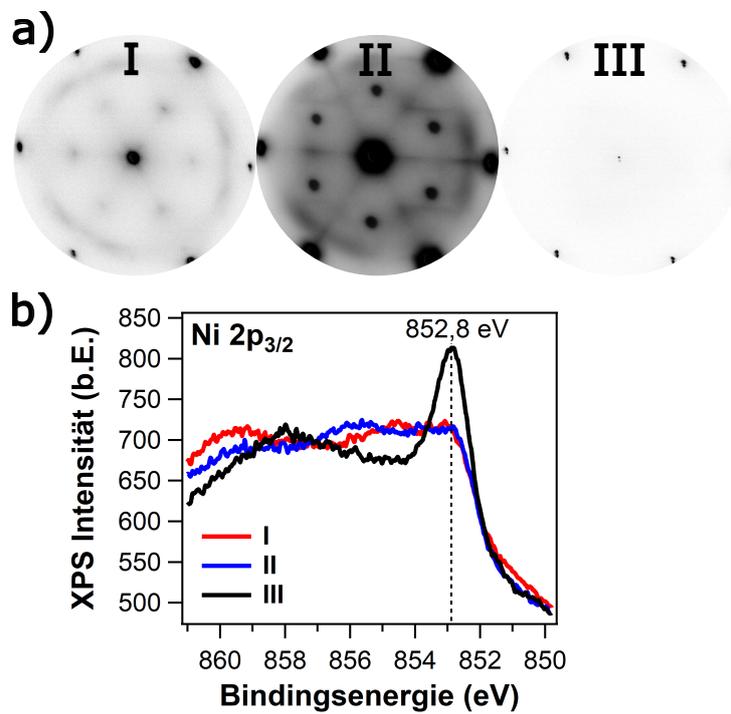


Abbildung 7.10 Reduktion von 1,5 ML Ni/Rh(111) in $5 \cdot 10^{-8}$ mbar H₂ bei $T_{\max} = 720$ K. a) 42 eV LEED-Bilder. I: oxidierte Oberfläche (Ausgangszustand); II: Heizen bis 470 K; III: Ende der Reduktion, 720 K. b) Ni 2p_{3/2}-Spektren der Oberfläche ($h\nu = 990$ eV).

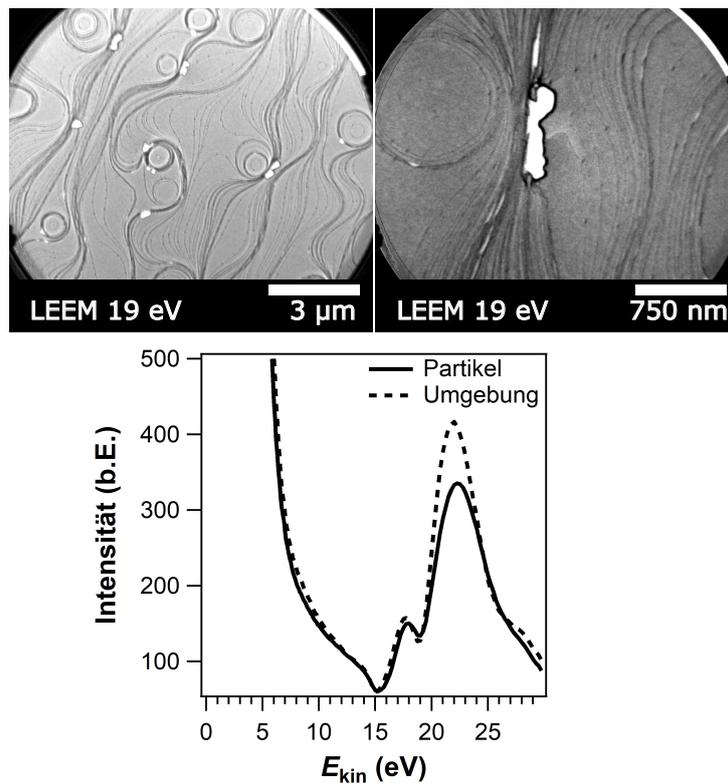


Abbildung 7.11 LEEM-Bilder und lokale $I(V)$ -Kurven des finalen Zustands der Oberfläche aus Abb. 7.9. An Stufenbündeln wuchsen helle Inseln, die Stufenkanten wiesen Kinken auf und vereinzelt winzige dunkle Partikel. Vergleich der lokalen LEEM- $I(V)$ -Kurven der Inseln und Umgebung.

Charakterisierung der Inseln aufgenommen werden, die lokale LEEM- $I(V)$ -Kurve der hellen Inseln unterschied sich aber nicht von der der restlichen Oberfläche. Es handelte sich demzufolge um zwei ähnliche Phasen. Es ist ausgeschlossen, dass es sich um Nickeloxid oder eine Verunreinigung handelt.

Werden die Kurven mit denen oxidierteter Oberflächen aus Abb. 7.7c bzw. 6.17b verglichen, sind deutliche Unterschiede erkennbar. Der Vergleich mit $I(V)$ -Kurve von Ni(111) und einer oxidierten Ni(111) aus [44], zeigt eine größere Ähnlichkeit zur metallischen Ni-Oberfläche.

Am Ende des Experiments betrug das Ni 3p-/Rh 4p-Signalfächenverhältnis 1,871, ist also weiter angestiegen, lag jedoch noch deutlich unter dem Wert nach Aufdampfen, von 2,754.

Die XPS-Daten und $I(V)$ -Kurven deuten darauf hin, dass es sich bei den hellen Inseln um metallische Ni-Ausscheidungen handelt. Möglicherweise bilden sich diese, um die Oberflächenenergie von defektreichen Regionen (hier: Stufenbündel) zu verringern.

Die Bildung metallischer Ni-Ausscheidungen zeigt, dass unter den experimentellen Bedingungen dies gegenüber einer Diffusion ins Volumen begünstigt war.

Die Veränderung des Nickelsignals war zwar nicht so ausgeprägt, wie bei dem Oxidations-Reduktionsexperiment mit 0,8 ML Ni, dennoch war die Verringerung während der Oxidation und die Erhöhung durch Reduktion ein wiederkehrendes Phänomen.

Beim Vergleich mit dem Verhalten von 0,8 ML müssen die unterschiedlichen experimentellen Bedingungen für die Reduktion bzw. Oxidation beider Oberflächen berücksichtigt werden: Der Verlust und die Zunahme des Nickelanteils waren mit 1,5 ML nicht so ausgeprägt, da wahrscheinlich während der Oxidation in sauerstoffreicher Atmosphäre, die Entnetzung und Bildung von 3D-NiO nicht so ausgeprägt war wie unter sauerstoffarmen Bedingungen. Demnach führte auch eine Reduktion der Oberfläche nicht zu einer so deutlichen Zunahme des Ni 3p-/Rh 4p-Signalfächenverhältnisses. Außerdem war während der Reduktion keine Benetzung im LEEM erkennbar. Es fand stattdessen die Ausscheidung metallischen Nickels an Stufenbündeln statt.

7.3 Zusammenfassung

Die Behandlung der unterschiedlichen NiO/Rh(111)-Oberflächen aus Kapitel 6 mit $5 \cdot 10^{-8}$ mbar H_2 bei 620 – 770 K, führt bei einer Bedeckung von $\theta_{Ni} = 0,8$ ML zu einer Reduzierung und Zersetzung der zuvor entstandenen Nickeloxide und zu einer Benetzung der Oberfläche mit einem metallischem Nickelfilm. Spektroskopisch lässt sich ein starker Anstieg des Ni/Rh-Signalfächenverhältnisses und eine nahezu vollständige Entfernung von Sauerstoff nachweisen, die Oberflächen sind denen, nach dem Aufdampfen von Nickel sehr ähnlich.

Bei der Reduktion von NiO-Partikeln, wird die Oberfläche soweit mit Nickel benetzt, dass dies nahezu der ursprünglich aufgedampften Ni-Bedeckung entspricht. Allerdings ist Nickel nicht so gleichmäßig auf der Oberfläche verteilt wie nach dem Aufdampfen: Während in der Peripherie von NiO-Partikeln ein scheinbar geschlossener Nickelfilm entsteht, bleiben andere Bereiche der Oberfläche unbenetzt.

Auch die Reduktion einer oxidierten, Ni/Rh(111)-Oberfläche mit $\theta_{Ni} = 1,5$ ML wurde untersucht. Bei der Reduktion in $5 \cdot 10^{-8}$ mbar H_2 bei $T_{max} = 720$ K entsteht ebenfalls ein geschlossener Ni-Film, sowie Ni-Ausscheidungen entlang von Stufenbündeln.

Welche Bereiche bei einer Reduktion mit Nickel bedeckt werden, wird durch die ursprüngliche Nickelbedeckung und die Verteilung von NiO-Partikeln auf der Oberfläche bestimmt. Gibt es wenige sehr große Partikel scheint die Bedeckung nicht so gleichmäßig wie nach der Reduktion vieler kleiner.

Die LEED-Bilder aller reduzierten Oberflächen zeigen neben dem (1×1) -Muster der (111)-Oberfläche keine Überstrukturen. Die erhaltenen metallischen Nickelfilme sind trotz der leicht unterschiedlichen Gitterkonstanten ($a_{Rh} = 3,80$ Å vs. $a_{Ni} = 3,52$ Å [25]) epitaktisch auf dem Rh(111)-Substrat aufgewachsen.

Erstaunlicherweise scheint, trotz der hohen Temperatur von bis zu 725 K und einer Reaktionsdauer von mehr als einer Stunde, die Diffusion von Nickel in das Volumen des Kristalls nicht stattzufinden. Obwohl ein solches Verhalten in [5] bei $T > 570$ K durch AES beobachtet wurde und beide Metalle oberhalb von $T = 570$ K keine Mischungslücke im Phasendiagramm aufweisen [25].

Kapitel 8

Mikrostrukturierung unter Reaktionsbedingungen

In den vorigen Kapiteln wurde das Verhalten von Ni/Rh(111)-Oberflächen während der Oxidation und Reduktion beschrieben. In diesem Kapitel geht es um das Verhalten unter Reaktionsbedingungen. Das System $O_2 + H_2$ /Ni/Rh(111) zeigt anregbares Verhalten, d.h. der Übergang von einem passiven (hier Sauerstoff bedeckte Oberfläche) zu einem aktiven Zustand (Sauerstoff unbedeckt) erfolgt über dynamische Muster [8, 9]. Im PEEM sind beide Zustände durch unterschiedliche Helligkeitsstufen unterscheidbar und während des Übergangs treten dynamische Muster in Form chemischer Wellen auf.

Oxidation und Reduktion können bei der Musterbildung in Form von Reduktions- und Oxidationspulsen auftreten. Es stellte sich die Frage, inwieweit die entdeckten NiO-Mikrostrukturen unter Reaktionsbedingungen auftreten.

Dazu wurde die Musterbildung unter einem konstanten Sauerstoffdruck von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar bei Temperaturen von 670 – 820 K an der SMART- und Nanospektroskopie-Strahllinie untersucht.

8.1 Außerhalb des anregbaren Bereichs

Damit das System $O_2 + H_2$ /Ni/Rh(111) anregbar wird, muss bei einer festen Temperatur ein bestimmtes O_2 zu H_2 Druckverhältnis eingestellt werden. Das Verhalten der Oberfläche wurde allerdings schon beim Einstellen der richtigen Bedingungen, außerhalb des anregbaren Bereichs, untersucht.

Die Oberfläche befand sich dann unter reduzierenden (Wasserstoffüberschuss) oder oxidierenden Bedingungen (Sauerstoffüberschuss). Um die Strukturbildung zu untersuchen, wurde die Oberfläche mit $\theta_{Ni} = 0,8$ ML aus Kapitel 6.3.1 bei $T = 670$ K und verschiedenen Gaszusammensetzungen bzw. $O_2 : H_2$ -Verhältnissen im LEEM betrachtet. Die Veränderung der Drücke wurde über die QMS-Signale für Wasserstoff ($M/Z = 2$) und Sauerstoff ($M/Z = 32$) verfolgt.

Abb. 8.1 zeigt die Ergebnisse dieses Experiments. Zunächst wurde bei einem konstantem Druck von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar O_2 Wasserstoff aufgedreht. Die LEEM-Intensität nahm dabei ab, im Intensitätsprofil in Abb. 8.1a ist dabei auch ein scharfes, schmales Maximum sichtbar. Beim Abdrehen von Wasserstoff, stieg die Intensität schnell an (Abb. 8.1b $t \approx 60$ s).

Wurde bei konstantem Wasserstoffdruck der Sauerstoffdruck wieder verringert (Abb. 8.1b, $t \approx 140$ s), war zwar auch eine Abnahme der Intensität zu beobachten, diese erfolgte aber, wahrscheinlich aufgrund einer höheren Trägheit der Reaktion, über einen längeren Zeitraum. Beim erneuten Aufdrehen von Wasserstoff, ist in Abb. 8.1b ($t \approx 650$ s) wieder ein ähnlich scharfes

Maximum im Intensitätsprofil zu erkennen, wie in dem aus Abb. 8.1a.

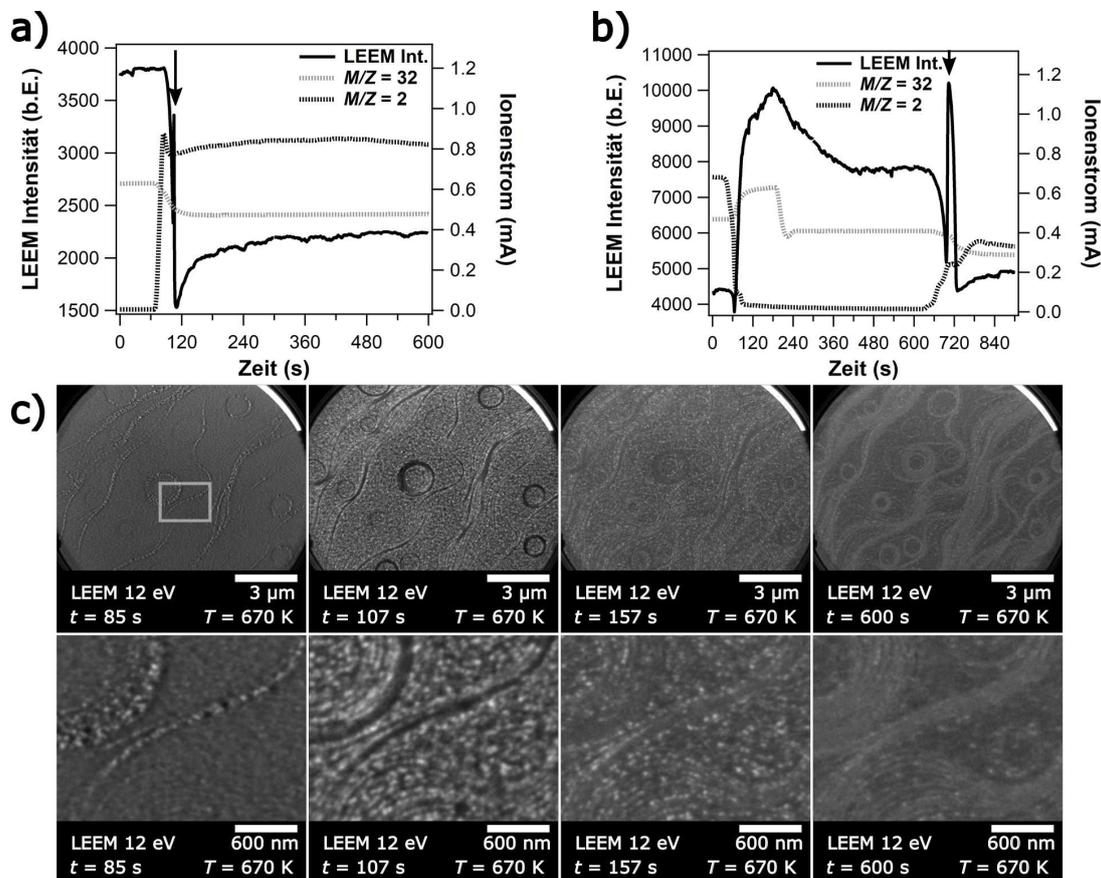


Abbildung 8.1 Verhalten von $O_2 + H_2/Ni/Rh(111)$, bei Variation der Gaszusammensetzung (O_2 und H_2). a), b) LEEM-Intensitätsprofile und QMS-Signale für Sauerstoff ($M/Z = 32$) und Wasserstoff ($M/Z = 2$). Experimentelle Bedingungen: $p(O_2) = 1 \cdot 10^{-6}$ mbar, $T = 670$ K. c) LEEM-Bildserie zum Intensitätsprofil in a). Die Zugabe von Wasserstoff führte zu einer Abreaktion von kleinen hellen Partikeln, es handelte sich dabei wahrscheinlich um die Reduktion von Nickeloxid.

Werden die LEEM-Intensitätsprofile aus Abb. 8.1 und die Zusammensetzung der Gasphase verglichen (Verlauf der Signale von Sauerstoff und Wasserstoff im QMS), so zeigt sich eine klare Korrelation: je höher der Wasserstoffpartialdruck war, desto geringer war die Intensität der Oberfläche im LEEM.

Die LEEM-Bilder in Abb. 8.1c zeigen im Sauerstoffüberschuss (oxidierende Bedingungen) viele kleine helle Partikel auf der Oberfläche, wobei diese an Stufenbündeln etwas größer erscheinen als auf Terrassen. Dort lassen die geringe Größe und die große Anzahl der Partikel die Oberfläche rau erscheinen.

Im Wasserstoffüberschuss (reduzierende Bedingungen) verringerte sich die Zahl der Partikel deutlich: Die vergrößerten Bildausschnitte der LEEM-Bilder aus Abb. 8.1c zeigen die Reaktion der Partikel entlang von Stufenbündeln bei Zugabe von Wasserstoff. Die darin sichtbare

Veränderung des Kontrastes und das Verschwinden der Partikel könnten auf eine eintretende Dekoration der atomaren Stufen mit metallischem Nickel hindeuten.

Mit anhaltender Reaktion unter reduzierenden Bedingungen ($p(\text{O}_2)/p(\text{H}_2) \approx 1/3$), wurde eine fortschreitende Abreaktion der kleinen hellen Partikel beobachtet. Dabei war aber keine kontinuierliche Verringerung ihrer Größe oder der Helligkeit festzustellen, sondern eine spontane Reaktion einzelner Partikel innerhalb einer Sekunde (Bildrate des LEEM-Videos: 1 Bps). Im Laufe der Reaktion verschwanden auf diese Weise mehr und mehr Partikel und eine Verringerung der LEEM-Intensität trat ein. Da dieser Prozess bei einer Erhöhung der Wasserstoffkonzentration eintrat, handelte es sich bei den kleinen Partikeln wahrscheinlich um Nickeloxid.

Smolinsky u. a. konnten zeigen, dass unter Reaktionsbedingungen das XPS-Signal von Nickel im Sauerstoffüberschuss kleiner ist als im Wasserstoffüberschuss [11]. Unter Berücksichtigung dieser Ergebnisse, deuten die Beobachtungen aus Abb. 8.1 darauf hin, dass ein Teil des Nickels in den kleinen hellen Partikeln gebunden und damit unter oxidierenden Bedingungen durch XPS nicht detektierbar sein könnte. Die Zunahme des Ni-Signals unter reduzierenden Bedingungen deutet auf eine Abreaktion der Partikel und eine Freisetzung von Nickel hin, analog dem Prozess, der bei den Oxidations-Reduktions-Experimenten in Kapitel 6 und 7 beschrieben wird. Die hohe Anzahl der Partikel und die schnelle Wegreaktion deuten darauf hin, dass die Partikel lediglich eine Höhe von wenigen Atomlagen haben.

8.2 Chemische Wellen

8.2.1 Induktion chemischer Wellen

Trotz einer Variation der Gaszusammensetzung über mehrere Stunden hinweg, gelang es bei 670 K und einem Sauerstoffdruck von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar zunächst nicht, chemische Wellen auf der Oberfläche zu erzeugen. Erst bei einer Erhöhung der Temperatur um 50 K bei einem Druckverhältnis von $p(\text{O}_2)/p(\text{H}_2) = 1/0,9$, traten chemische Wellenmuster auf.

Die Induktion chemischer Wellen ist anhand von Oszillationen im LEEM-Intensitätsprofil aus Abb. 8.2 zu erkennen. Die Pulse wiesen unterschiedliche Intensitätsstufen auf: Vor jedem Pulsmaximum lag ein -minimum, zusätzlich traten lokale Minima und Maxima auf.

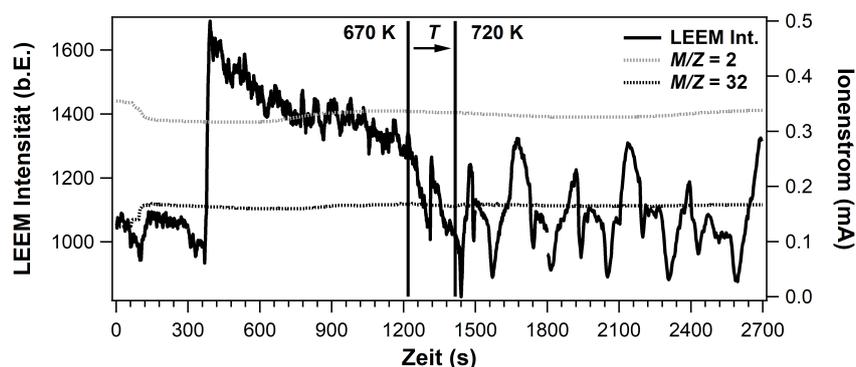


Abbildung 8.2 Entstehung von chemischen Wellen auf $\text{O}_2 + \text{H}_2/\text{Ni}/\text{Rh}(111)$ durch Erhöhung der Temperatur. Zu sehen sind das LEEM-Intensitätsprofil und die QMS-Signale von Wasserstoff ($M/Z = 2$) und Sauerstoff ($M/Z = 32$). $p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-6}$ mbar, $p(\text{H}_2) = 9 \cdot 10^{-7}$ mbar.

Der Druckbereich, bei dem chemische Wellen beobachtet wurden ($p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-6}$ mbar und $p(\text{H}_2) = 9 \cdot 10^{-7}$ mbar), stimmte mit den aus [10, 11] bekannten Werten für das Auftreten von chemischen Wellen bei 773 K überein.

Die LEEM-Pulsprofile unterschieden sich von den Pulsprofilen aus PEEM-Experimenten [10]. Die Ursache dafür ist zum einen die Längenskala chemischer Wellen, die in [10, 11] bei ca. $100 \mu\text{m}$ lag. Außerdem beträgt das Sichtfeld vom PEEM typischer Weise $500 \mu\text{m}$, vom LEEM hingegen nur wenige Mikrometer und die Kontrastmechanismen beider Techniken sind unterschiedlich.

Dass erst bei einer Temperatur von 720 K chemische Wellen auftreten, ist erstaunlich. Bei einem System mit 0,6 ML Nickel war die Bildung chemischer Wellenmuster in einem Druckbereich von $5 \cdot 10^{-5}$ mbar bereits bei einer Temperatur von ca. 500 K möglich [10].

In [10] wird auch ein Trend beschrieben, nach dem chemische Wellen bei erhöhten Temperaturen eher entstehen, als bei niedrigen. Unter dem hier eingesetzten Sauerstoffdruck von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar, wurde möglicherweise aus diesem Grund eine höhere Temperatur für die Induktion chemischer Wellen benötigt.

8.2.2 Charakterisierung chemischer Wellen mit LEEM

Während mit PEEM das Auftreten von Pulsszügen bei ähnlichen Bedingungen bzw. Spiralwellen bei einem höheren Druck beobachtet wurden [8, 10], war im LEEM wegen des kleineren Sichtfeldes ein Umschalten von Oberflächenzuständen zu beobachten. Dieses äußerte sich, wie aus den LEEM-Aufnahmen in Abb. 8.3 deutlich wird, durch das periodische Auftreten einer Mikrostruktur.

Die vergrößerten Bildausschnitte der LEEM-Bilder aus Abb. 8.3a zeigen die Mikrostruktur (Pulsmaximum) zweier Pulse und verdeutlichen, dass diese jedes Mal eine unterschiedliche Morphologie aufwies.

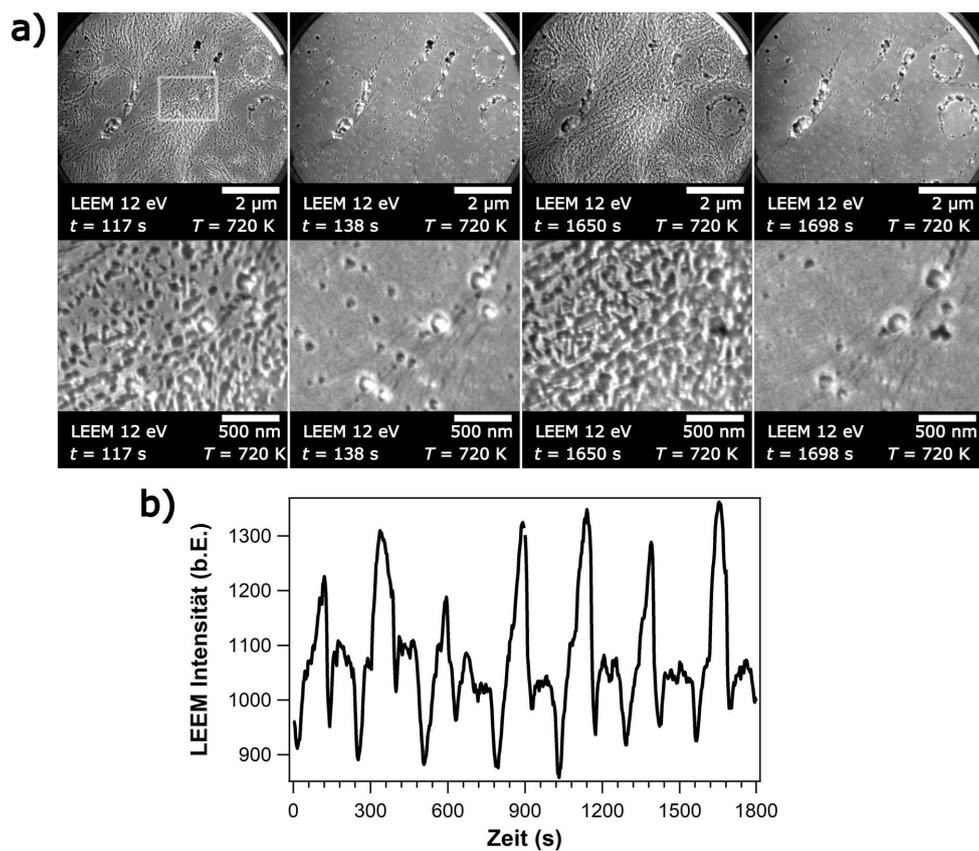


Abbildung 8.3 Chemischen Wellen auf $\text{O}_2 + \text{H}_2/\text{Ni}/\text{Rh}(111)$ bei 720 K , $p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$ und $p(\text{H}_2) = 9 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$. a) LEEM-Aufnahmen zweier Oberflächenzustände von zwei Pulsen des Intensitätsprofils aus b). Die Mikrostruktur war am Pulsmaximum zu finden, außerhalb der Pulse waren Partikel sichtbar. b) LEEM-Pulsprofile (Fortsetzung aus Abb. 8.2).

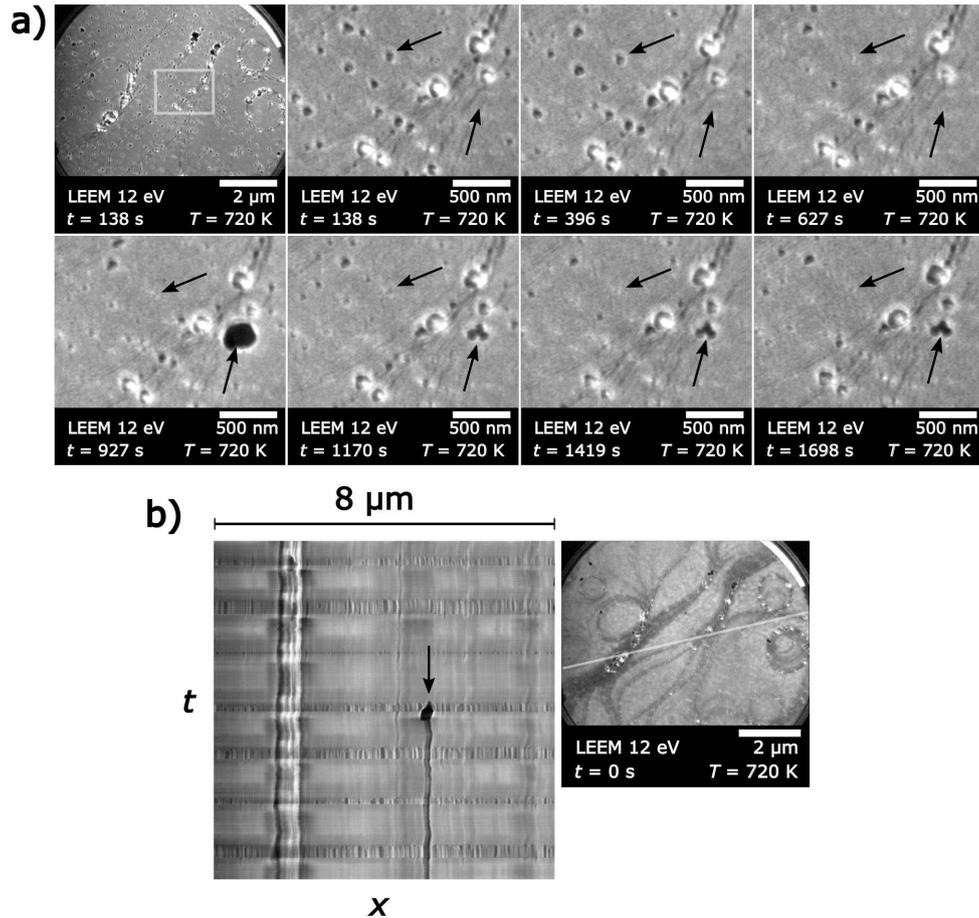


Abbildung 8.4 a) LEEM-Bildserie und b) x - t -Graph des Intensitätsprofils aus Abb. 8.3 zur Veranschaulichung von Reifungsprozessen während der Existenz chemischer Wellen. Pfeile zeigen beispielhaft Stellen, an denen ein Partikel verschwand bzw. wuchs. b) x - t -Graph: chemische Wellen verursachen waagerechte Muster, senkrechte Strukturen stellen Partikel dar. Deutlich ist die Bildung des Partikels aus a) zu erkennen. $p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-6}$ mbar, $p(\text{H}_2) = 9 \cdot 10^{-7}$ mbar und $T = 720$ K.

Reifungsprozesse

In den vergrößerten Bildausschnitten sind auch LEEM-Aufnahmen der Oberfläche nach dem Verschwinden der Mikrostruktur gezeigt, darin sind Partikel sichtbar. Anhand der Aufnahmen ist unklar, ob diese durch Bildung der Mikrostruktur verschwanden, oder lediglich schlecht sichtbar waren. Eines ist aber gewiss: Die Oberfläche veränderte sich mit fortdauernder Reaktion. Die LEEM-Bildserie aus Abb. 8.4 zeigt das Verschwinden eines Partikels und das Wachstum eines anderen. Dieser Befund weist auf Reifungsprozesse hin, die während der Reaktion stattfanden. Wahrscheinlich existiert eine kritische Partikelgröße, ab der Partikel nicht vollständig reduziert werden und, sofern nicht die gesamte verfügbare Nickelmenge in Partikeln gebunden ist, wachsen.

Die Veränderung der Oberfläche wird auch deutlich, wenn die LEEM-Bilder aus Abb. 8.1 und 8.3 miteinander verglichen werden. Beide zeigen dieselbe Oberfläche aber zu unterschiedlichen Zeitpunkten.

Neben den sehr kleinen Partikeln (wenige zehn Nanometer Durchmesser), war nach längerer Exposition gegenüber Reaktionsbedingungen (Variation zwischen oxidierenden und reduzierenden Bedingungen) wieder die Bildung von größeren Partikeln entlang von Stufenbündeln zu beobachten. Diese waren denen ähnlich, die bei der Oxidation in $5 \cdot 10^{-8}$ mbar entstanden (Vgl. Kapitel 6.1).

Der $x-t$ -Graph aus Abb. 8.4 zeigt neben der eben beschriebenen Partikelbildung auch Stufenbündel mit einem großen Partikel. Es ist zu erkennen, dass chemische Wellen dort so gut wie keine Veränderungen der Morphologie bewirkten.

Im PEEM war nach längerer Reaktionsdauer die Bildung einiger Mikrometer großer Partikel zu beobachten [10], die ebenfalls nicht durch chemische Wellen beeinflusst wurden. Daher stellen die großen Partikel auf Stufenbündeln wahrscheinlich einen Vorläufer dieser Mikrometer großen aus PEEM dar.

Die Beobachtung der Mikrostrukturen am Pulsmaximum war der Anlass für eine Betrachtung der Oberfläche aus Abb. 8.3 mit besserer Auflösung. Abb. 8.5b zeigt anhand einer Serie von LEEM-Bildern einen Blick auf die Oberfläche mit einem Sichtfelddurchmesser von $3 \mu\text{m}$ (vorher $8 \mu\text{m}$). Darin sind unter Reaktionsbedingungen kleine helle Partikel zu erkennen, von denen sind einige schemenhaft auch in den LEEM-Bildern aus Abb. 8.4a sichtbar.

Die Mikrostruktur ist in Abb. 8.5 im Detail zu sehen: Es handelt sich um eine Domänenstruktur, mit Streifen einer Länge von ca. 100 – 200 nm und einer Breite von ca. 20 – 50 nm. Die Morphologie der Domänenstruktur unterschied sich von Puls zu Puls, im Gegensatz dazu schienen die Partikel, insofern sie durch die Bildung der Streifenstruktur verschwanden, jedes Mal an der gleichen Stelle zu entstehen. Auf Grund dessen war deren Bildung wahrscheinlich mit einem Oberflächendefekt oder Kristallkeim verbunden.

Es fiel auf, dass die Reifungsprozesse, die in Abb. 8.4 noch zu erkennen sind, in Abb. 8.5b nicht mehr stattzufinden scheinen (die kleinen Partikel zeigen auf derselben Zeitskala keine sichtbare Veränderung). Der Grund dafür könnte sein, dass Abb. 8.5b die Oberfläche zu einem späteren Zeitpunkt zeigt, bei dem die Reifung weiter fortgeschritten zu sein scheint (stationärer Zustand).

Diese Beobachtung verdeutlicht, dass unter Reaktionsbedingungen neben den Veränderungen auf einer Zeitskala von Sekunden bis Minuten, wie dem Auftreten von chemischen Wellen, noch weitere Prozesse auf einer Zeitskala von Stunden stattfinden, deren Auswirkungen auf das Verhalten des Systems $\text{O}_2 + \text{H}_2/\text{Ni}/\text{Rh}(111)$ schwer abzuschätzen sind. Da chemische Wellen erst nach längerer Reaktionsdauer beobachtet wurden, sind solche Prozesse möglicherweise für deren

Bildung von Bedeutung.

Neben den Betrachtungen im LEEM, wurde die Oberfläche unter Reaktionsbedingungen auch

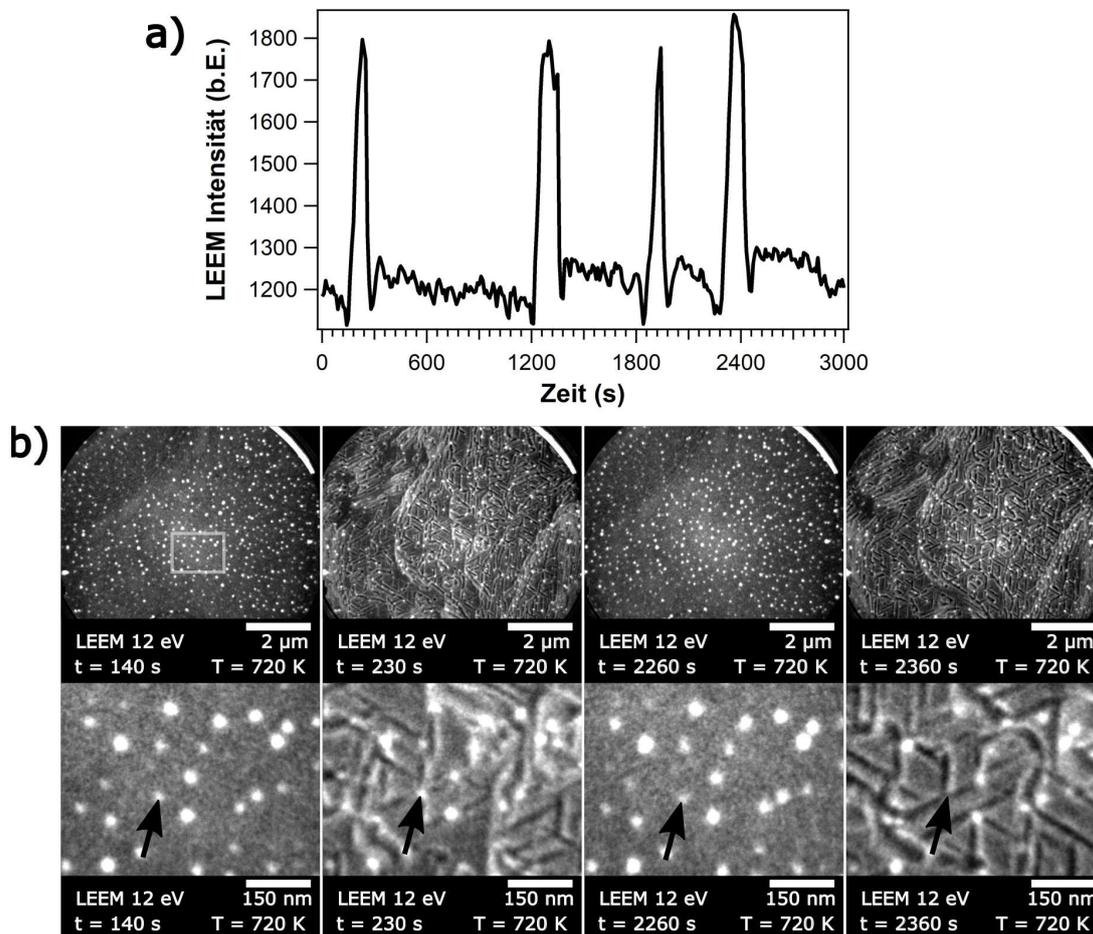


Abbildung 8.5 Detaillierter Blick auf die Strukturbildung durch chemische Wellen auf $\text{O}_2 + \text{H}_2/\text{Ni}/\text{Rh}(111)$ bei $p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-6}$ mbar, $p(\text{H}_2) = 9 \cdot 10^{-7}$ mbar und $T = 720$ K (Vgl. Abb. 8.3: Pulse in einem anderen Sichtfeld). a) LEEM-Intensitätsprofil. b) LEEM-Aufnahmen der Mikrostruktur am Pulsmaximum und außerhalb eines Pulses. Es sind Partikel von 20 – 50 nm Durchmesser zu sehen, die sich durch die Bildung der Mikrostruktur änderten, beispielhaft ist ein solches Partikel markiert.

durch LEED untersucht. Hierzu wurde, sobald eine Entwicklung der Mikrostruktur beobachtet wurde am SMART-Mikroskop vom LEEM- in den LEED-Modus geschaltet.

Das Auftreten der Domänenstruktur war mit der Bildung eines $(n \times 1)$ -Musters im Beugungsbild verbunden. Ein solches trat auch in unterschiedlichen Oxidationsexperimenten bei Oberflächen mit $\theta_{\text{Ni}} = 0,8$ ML und $\theta_{\text{Ni}} = 3 - 4$ ML auf (siehe Kapitel 6) und zeigte die Entstehung eines 2D-Nickeloxids. Außerhalb der Pulse lag eine (1×1) -Struktur vor. Das gleiche Verhalten wurde bei dem System unter vergleichbaren Bedingungen auch in *in situ* LEED-Experimenten gesehen [10], bei dem dort gesehenen Beugungsbild war $n = 8$ bzw. 10.

Abb. 8.1, 8.3 und 8.5 zeigen die Oberfläche in aufeinanderfolgenden Experimenten und verdeut-

lichen die Veränderung der Oberflächenstruktur und bis hin zur Bildung von kleinen Partikeln. Abb. 8.6 zeigt anhand eines Histogramms die Größenverteilung der NiO-Partikel aus Abb. 8.5.

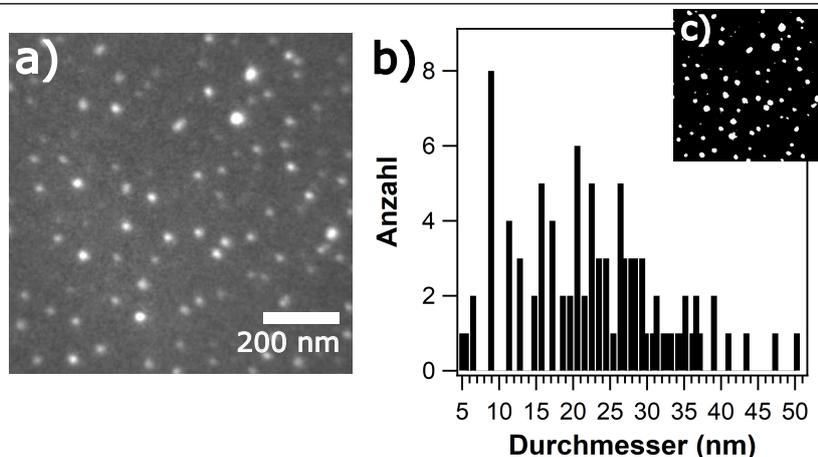


Abbildung 8.6 Größenverteilung der Partikel eines LEEM-Bildes aus Abb. 8.5. a) $900 \cdot 900 \text{ nm}^2$ großer Bildausschnitt der Oberfläche. b) Histogramm der Partikel. c) Binärbild von a) zur Erstellung des Histogramms.

Es handelte sich um Nanopartikel einer Größe zwischen 5 und 50 nm. Inwieweit diese durch die Musterbildung beeinflusst wurden, wird anhand von Abb. 8.7 verdeutlicht. Die dort gezeigten Bildausschnitte zeigen, dass einige Partikel durch die Bildung der Mikrostruktur schrumpften, aufgespalten wurden oder komplett verschwanden und sich an der ursprünglichen Position neu formten.

Die Linienprofile zeigen, dass innerhalb der Zeitskala von 3000 s kaum eine Veränderung der Intensität oder der Partikelgröße stattfand. Bildete sich die Mikrostruktur, wurde sowohl die Intensität des Untergrundes als auch der Partikel erhöht. Die Domänenstruktur führte zu der Bildung heller Streifen, die im Linienprofil als neue Maxima auftreten.

Die Bildausschnitte aus Abb. 8.7 zeigen, dass einige Partikel durch die Bildung der Mikrostruktur schrumpften, aufgespalten wurden oder komplett verschwanden und sich an der ursprünglichen Position neu formten.

Smolinsky u. a. konnten in [11] anhand von Ni $2p_{3/2}$ -XP-Spektren zeigen, dass die Existenz chemischer Wellen eine periodische Änderung des Ni-Signals zur Folge hat. Wird dies, die Bildung eines 2D-NiO und die Ergebnisse der Oxidations-/Reduktionsexperimente (Kapitel 6 und 7) berücksichtigt, handelt es sich bei den kleinen Partikeln aus Abb. 8.5 wahrscheinlich um NiO, das als Reservoir für Nickel dienen könnte. Dass sie nicht komplett verschwanden zeigt, dass darin genug Nickel enthalten sein musste um ein vielfaches ihrer Fläche mit 2D-Nickeloxid zu bedecken, ihre Höhe also wenigstens einige Monolagen betrug.

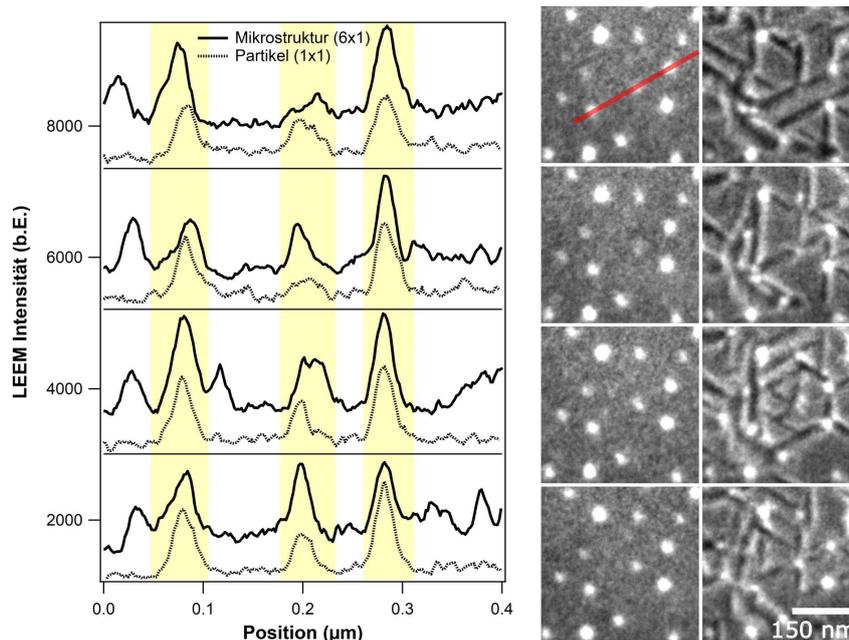


Abbildung 8.7 Verhalten von NiO-Nanopartikeln innerhalb chemischer Wellen. Gezeigt sind Ausschnitte von LEEM-Bildern, extrahiert aus Abb. 8.5b. Das Intensitätsprofil (links) zeigt das Verhalten von drei Partikeln aus den gezeigten LEEM-Bildern. $p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-6}$ mbar, $p(\text{H}_2) = 9 \cdot 10^{-7}$ mbar, $T = 720$ K.

Charakterisierung mit DF-LEEM

Das Auftreten der $(n \times 1)$ -Struktur ermöglichte eine halbchemische Charakterisierung der Oberfläche. Dafür wurde für LEEM eine Blende zur Abbildung genutzt, die die Intensität eines charakteristischen Reflexes der $(n \times 1)$ selektierte (Dunkelfeld-LEEM). Abb. 8.8b zeigt einen Vergleich von Hellfeld und Dunkelfeld-LEEM-Aufnahmen der Oberfläche unter Reaktionsbedingungen. In 8.8a ist jeweils der Bereich des Beugungsbildes eingekreist, der für die Erstellung der Aufnahmen genutzt wurde.

Im Dunkelfeld-LEEM-Modus (DF-LEEM) geschaltet, erschienen einige Domänen der Mikrostruktur hell, in diesen Bereichen entstand 2D-NiO. Es ist zu beachten, dass die Dunkelfeld-Aufnahme basierend auf einer von den drei rotationssymmetrischen Domänen gemacht wurde.

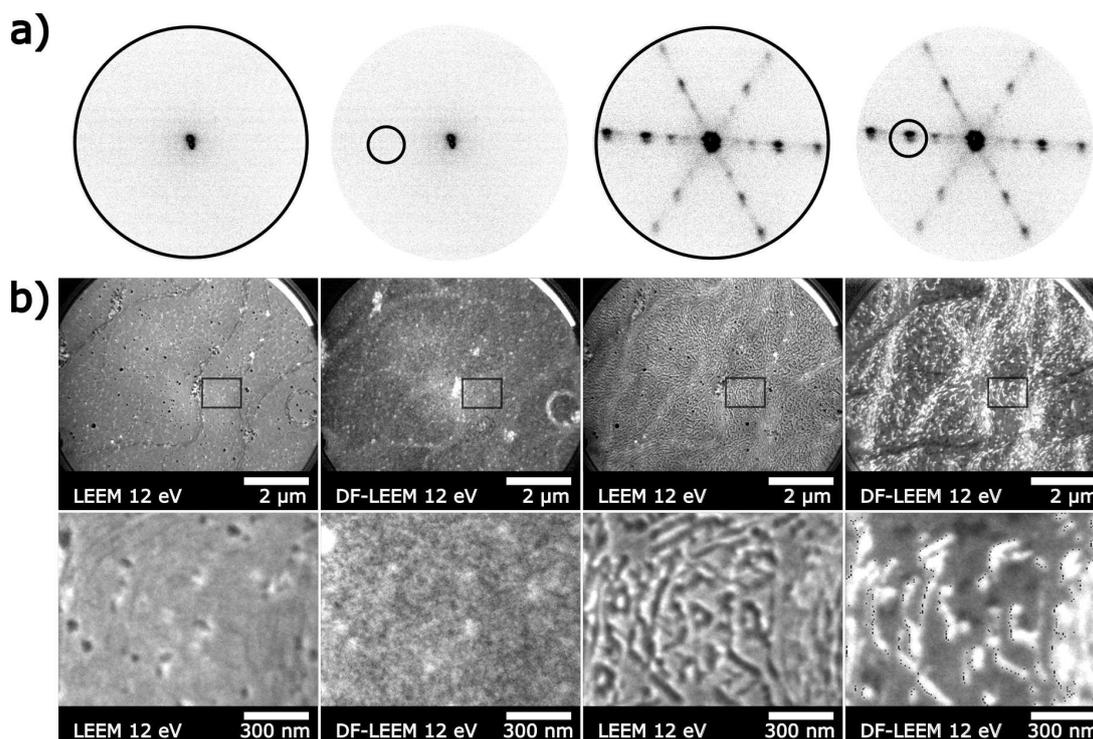


Abbildung 8.8 Charakterisierung der Oberflächenphasen auf $O_2 + H_2/Ni/Rh(111)$ mit DF-LEEM unter Reaktionsbedingungen. a) Oberflächenzustände im LEED (12 eV), die Markierung zeigt den Reflex, der für die untenstehenden LEEM-Aufnahmen genutzt werden. b) Vergleich der Hellfeld- und Dunkelfeld-LEEM-Bilder (DF-LEEM) der (1×1) - und $(n \times 1)$ -Struktur während chemischer Wellen. Reaktionsbedingungen: $p(O_2) = 1 \cdot 10^{-6}$ mbar, $p(H_2) = 9 \cdot 10^{-7}$ mbar, $T = 720$ K.

Charakterisierung chemischer Wellen mit MEM

Neben der Charakterisierung mit LEEM und LEED, wurden die chemischen Wellen auch bei einer Elektronenenergie von 2,6 eV untersucht (MEM-Modus). Die Aufnahmen enthalten u.a. Informationen über die Austrittsarbeit der Oberfläche, sodass ein Vergleich mit den Pulsprofilen aus PEEM [10] möglich ist.

Abb. 8.9 zeigt das Pulsprofil und die zugehörigen Aufnahmen chemischer Wellen in MEM. Das Auflösungsvermögen war geringer als im LEEM-Modus und Strukturdetails konnten nicht aufgelöst werden. Die Mikrostruktur war deswegen als diffuse Struktur im MEM erkennbar. Die Bildserie aus Abb. 8.9 zeigt MEM-Aufnahmen und das MEM-Intensitätsprofil chemischer Wellen. Die Oberfläche sich anhand von vier Zuständen Charakterisieren: zwei Maxima (I, III), einem lokalen Minimum (II), an dem die Mikrostruktur entstand und einen Zustand außerhalb der Pulse (IV).

Vor Bildung der Mikrostruktur, am ersten Pulsmaximum, waren große Partikel und Stufenbündel zu erkennen die restliche Oberfläche erschien homogen. Am zweiten Maximum, nach der Auflösung der Mikrostruktur, waren zusätzliche Partikel zu sehen, die wieder verschwanden. Außerhalb der Pulse kontrahierten große dunkle Partikel, Stufenbündel waren undeutlicher zu erkennen und auf der restlichen Oberfläche waren kleine helle Partikel sichtbar, die im Puls

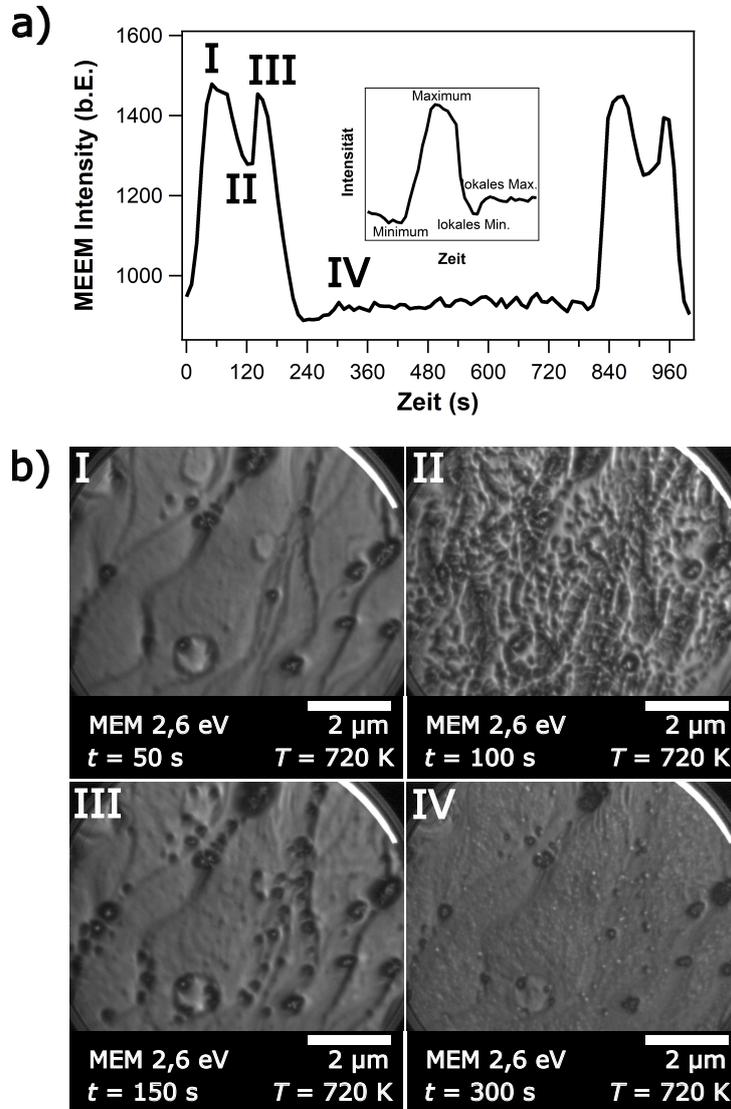


Abbildung 8.9 a) MEM-Intensitätsprofil (2,6 eV) der chemischen Wellen auf $O_2 + H_2/Ni/Rh(111)$ und Vergleich mit einem schematischen LEEM-Pulsprofil. b) zugehörige MEM-Bildserie der Oberfläche. Experimentelle Bedingungen: $p(O_2) = 1 \cdot 10^{-6}$ mbar und $p(H_2) = 9 \cdot 10^{-7}$ mbar, $T = 720$ K. Es ist an der Bildserie zu erkennen, dass die beiden Pulsmaxima (I, III) ein nahezu identisches Erscheinungsbild haben. Die ($n \times 1$) zeigt im MEM eine diffuse Struktur (II). Außerhalb der Pulse sind einige kleine helle NiO-Partikel (IV) zu erkennen.

kaum zu erkennen waren.

Die Interpretation der Helligkeitsstufen von MEM ist schwierig, da keine chemischen Informationen vorliegen. Wird angenommen, dass die Intensität im MEM hauptsächlich durch die Austrittsarbeit der Oberfläche bestimmt wird, so wies die Oberfläche in den Pulsen eine hohe Austrittsarbeit auf. In [10] sind PEEM-Intensitätsprofile chemischer Wellen unter ähnlichen experimentellen Bedingungen gezeigt, dort erscheinen Pulse als Minima, sie zeigten dort also auch eine hohe Austrittsarbeit.

Zwischen den MEM-Maxima liegt die $(n \times 1)$ -Phase vor, da die MEM-Intensität dieser Struktur geringer war, schien diese eine leicht geringere Austrittsarbeit zu haben. In [7] wird beschrieben, dass die Bildung des (6×1) -NiO zu einer geringfügigen Erhöhung der Austrittsarbeit um 0,03 eV gegenüber einer reinen Rh(111) ($\phi = 5,13$ eV [7]) führt. Im MEM sollte dies folglich auch durch eine geringfügige Intensitätserhöhung (im Vergleich mit einer sauberen Ni/Rh(111)-Oberfläche) erkennbar sein.

Die großen, an Stufenbündeln lokalisierten Partikel (Abb. 8.9b) sind dunkel und haben, wahrscheinlich aufgrund von Topographie, eine diffuse Struktur im Inneren. Diese Partikel stellen wahrscheinlich die Vorstufe zu den Mikrometer großen Partikeln dar, die im PEEM nach längeren Reaktionsdauern entstehen [10]. Dort erscheinen diese hell, haben also eine niedrigere Austrittsarbeit als die restliche Oberfläche.

Es ist wahrscheinlich, dass auch die Vorstufe dieser Partikel eine geringe Austrittsarbeit haben, sodass sie im MEM dunkel erscheinen. Allerdings könnte dies auch eine Folge topographischer Effekte sein, die je nach Fokus die Partikel hell oder dunkel erscheinen lassen.

8.3 Interpretation der Pulsprofile

LEEM, LEED und MEM enthalten kaum chemischen Informationen. Eine Interpretation der Pulsprofile, d.h. eine Zuordnung der Helligkeitsstufen dieser Techniken, wird an dieser Stelle anhand der beobachteten Oberflächenstrukturen und unter Zuhilfenahme der Ergebnisse der Oxidations-Reduktions-Experimente aus den vorigen Kapiteln gemacht.

Die LEEM-Aufnahmen haben gezeigt, dass vor einem Puls viele kleine NiO-Nanopartikel mit einer Höhe von einigen Monolagen vorlagen, am Pulsmaximum war die Oberfläche partiell mit einem 2D-NiO bedeckt. Ein direkter Übergang 3D-NiO \rightarrow 2D-NiO konnte bisher nicht beobachtet werden (nur 2D-NiO \rightarrow 3D-NiO war möglich), für den Übergang von einem zum anderen Zustand muss wahrscheinlich metallisches Nickel freigesetzt werden. Eine solche Benetzung, ausgehend von Nickeloxidpartikeln, wurde bei der Reduktion oxidierter Ni/Rh Oberflächen durch Wasserstoff beobachtet (siehe Kapitel 7.1). Wahrscheinlich fand ein vergleichbarer Prozess auch unter Reaktionsbedingungen statt.

Das Profil eines LEEM-Pulses zeigt zunächst eine leichte Verringerung der Intensität, bevor das Maximum erreicht wird. Im Anschluss fällt die Intensität schnell ab und erreicht nach einer leichten Intensitätsverringerng ein Plateau.

Das MEM-Pulsprofil weist einen schnellen Anstieg bis auf ein Maximum auf, durchläuft ein lokales Minimum und steigt dann erneut auf ein Maximum an, bevor wiederum eine schnelle Intensitätsabnahme auf die ursprüngliche Intensität.

Die LEEM und MEM-Pulsprofile könnten folgendermaßen zu erklären sein: Zu Beginn eines Pulses werden die NiO-Nanopartikel reduziert und metallisches Nickel freigesetzt (MEM-Maximum, LEEM-Minimum). Abb. 8.1 zeigt, dass es unter reduzierenden Reaktionsbedingungen eine Abnahme der LEEM-Intensität gibt. Auch bei der in Kapitel 7.1, Abb. 7.1 beschriebenen Be-

netzung/Reduktion wird eine Abnahme der LEEM-Intensität beobachtet. Da Sauerstoff dabei wahrscheinlich von der Oberfläche entfernt wird, sollte die Austrittsarbeit der Oberfläche abnehmen.

MEM-Pulse zeigen zu Beginn ein Maximum, das auf eine Zunahme der Austrittsarbeit hindeutet. Diese könnte von einer Sauerstoffadsorption auf der ausgebreiteten metallischen Nickelschicht herrühren. Letzteres würde auch die leichte Abnahme der MEM-Intensität bei der Bildung des 2D-Oxids erklären: Diese Phase hat auf Rh(111) eine deutlich geringere Austrittsarbeit (5,17 eV [7]) hat als $O_{ad}/Rh(111)$ (ca. 5,6 eV: 5,13 eV [7] + ca. 0,5 eV [86]) bzw. $O_{ad}/Ni(111)$ (ca. 5,85 eV: 5,35 eV [87] + ca. 0,5 eV [42]).

Im LEEM ist eine Oxidation und die Bildung von 2D-NiO mit einer starken Zunahme der Intensität verbunden, auch Abb. 8.1 zeigt einen Anstieg der LEEM-Intensität unter oxidierenden Bedingungen.

Das 2D-NiO liegt am Maximum des LEEM-Pulsprofils, verschwindet es, nimmt die LEEM-Intensität wieder ab. Eine solche Abnahme der LEEM-Intensität ist auch in Abb. 6.5 (Kapitel 6.1.1) bei einer Zersetzung von 2D-NiO zu erkennen. Das Verschwinden des 2D-NiO unter Reaktionsbedingungen könnte ebenfalls durch Entnetzung oder eine Reduktion bewirkt werden.

Das MEM-Pulsprofil weist bei der Abreaktion des 2D-NiO ein zweites Maximum auf. Eine erhöhte Intensität im MEM-Profil deutet auf eine Erhöhung der Austrittsarbeit hin und könnte eine Folge der Adsorption von Sauerstoff auf der freigelegten Rh-Oberfläche sein. Die abschließende Abnahme der MEM-Intensität deutet auf die Abreaktion dieses reaktiven Sauerstoffs hin. Nach dem Puls verbleiben NiO-Nanopartikel, die anscheinend deutlich unreaktiver sind, erst nach längerer Zeit reduziert werden und erneut Nickel freisetzen.

8.4 *Ex situ*-Charakterisierung der $(n \times 1)$ -Mikrostruktur

Die Experimente aus Kapitel 6 haben gezeigt, dass die 2D- $(n \times 1)$ -Phase außerhalb von Reaktionsbedingungen nur bis zu einer Temperatur von < 670 K stabil ist und bei höheren Temperaturen nicht gebildet wird. Dennoch war unter Reaktionsbedingungen bei 720 K die reversible Bildung einer $(n \times 1)$ -Domänenstruktur zu beobachten.

Um herauszufinden, inwieweit diese mit der aus Kapitel 6 vergleichbar war, wurde diese Phase in einem weiteren Experiment erneut unter den Bedingungen der Musterbildung erzeugt und durch Abschalten der Heizung unter Reaktionsbedingungen eingefroren. Die genaue Präparation der Phase gelang folgendermaßen: $1 \cdot 10^{-6}$ mbar O_2 wurden eingestellt, die Probe auf 730 K geheizt und der Wasserstoffdruck variiert, bis die $(n \times 1)$ im LEED sichtbar war. Die Struktur konnte durch Abkühlen und Abstellen der Gase eingefroren werden.

Unter dem Einfluss des Elektronen- bzw. Röntgenstrahls war eine schnelle Veränderung des Beugungsbildes sichtbar. Deswegen wurde die Probenposition für die Charakterisierung mehrmals geändert.

Abb. 8.10 zeigt die Ergebnisse der *ex situ* Analyse mit LEED, LEEM (Hellfeld) und Ni 3p-XPEEM. Das LEED-Bild wurde, wie auch die Beugungsbilder aus Abb. 8.8 mit 12 eV aufgenommen und zeigt deswegen nur einen Ausschnitt der Elementarzelle. Beide Bilder sind aber weitestgehend identisch und zeigen ein, für das 2D-NiO (Vgl. Abb. 8.10 und 6.4), charakteristisches Muster. Die LEEM-Bilder (Hellfeld) zeigen eine für das 2D-Oxid charakteristische Domänenstruktur. Neben dieser sind, auf Grund der Bildung größerer Nickeloxidpartikel, auf den Aufnahmen aus Abb. 8.10a entlang von Stufenbündeln auch Bereiche geringer Intensität zu

erkennen.

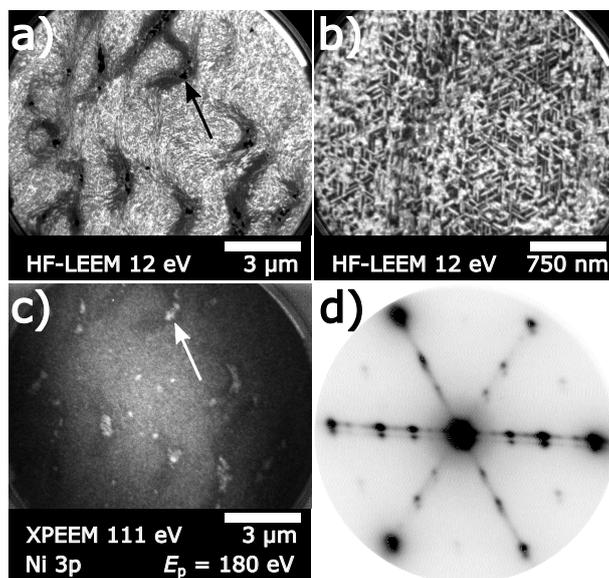


Abbildung 8.10 Charakterisierung der $(n \times 1)$ -Phase mit LEEM, LEED und XPEEM. a), b) Hellfeld LEEM-Bilder der Oberfläche mit Domänenstruktur. c) Ni 3p-XPEEM-Bild der Oberfläche aus a). d) 12 eV LEED-Bild mit $(n \times 1)$ -Struktur.

Das Ni 3p-XPEEM-Bild aus Abb. 8.10c zeigt, dass diese eine erhöhte Nickelkonzentration aufwies und deren Umgebung an Nickel verarmt war. Außerhalb der größeren NiO-Partikel, auf Regionen mit dem $(n \times 1)$ -Oxid, erschien die Oberfläche homogen. Das könnte andeuten, dass auch außerhalb der Streifenstruktur Nickel vorlag, oder eine Folge, der schlechteren Ortsauflösung sein.

Auch wenn die Oberfläche nicht mit μ LEED/ μ XPS untersucht wurde, war sie mit der aus Abb. 6.6 in Kapitel 6.1.1 vergleichbar. Für eine Oxidation wurde in 6.1.1 für das 2D-NiO eine Bedeckung von 0,4 ML berechnet. Um die größeren 2 ML dicken Nickeloxidinseln entstand dort ebenfalls eine Verarmungszone. Die chemische Analyse der Oberfläche erfolgt mit XPS über einen Bereich von ca. 12 μ m Durchmesser. Das Ni $2p_{3/2}$ -Spektrum ist in Abb. 8.11 dargestellt. Es zeigt eine Mischung metallischen und oxidischen Nickels.

Das Hauptsignal des (6×1) -NiO liegt bei 852,8 eV und damit in dem Bereich, in dem auch metallisches Nickel zu finden ist. Spektroskopisch unterscheidet sich die Phase von metallischem Nickel durch die Abwesenheit eines Satelliten bei einer um 6 eV höheren Bindungsenergie [6]. Wird dies berücksichtigt, zeigt das Spektrum aus Abb. 8.11 wahrscheinlich eine Mischung von 2D- und 3D-NiO. Solch ein Ergebnis wäre zu erwarten, wenn 2 ML dicke Nickeloxidinseln gemeinsam mit einem 2D-Oxid vorliegen.

Die Berechnung des Ni 3p/Rh 4p-Signalfächenverhältnisses ergab einen Wert von 1,17. Vor Beginn der Experimente unter Reaktionsbedingungen betrug dieser 1,80 und war damit um ca. 54 % höher. In [11] wird ebenfalls gezeigt, dass die Intensität des Ni-XPS-Signals durch chemischen Wellen verändert wird.

Da es sich bei der Mikrostruktur um eine Phase handelte, die in Folge der Reduktion von NiO-Nanopartikeln entstand, bei der Nickel verteilt wurde, sollte die Oberfläche in diesem Zustand ein Maximum an Nickel aufweisen.

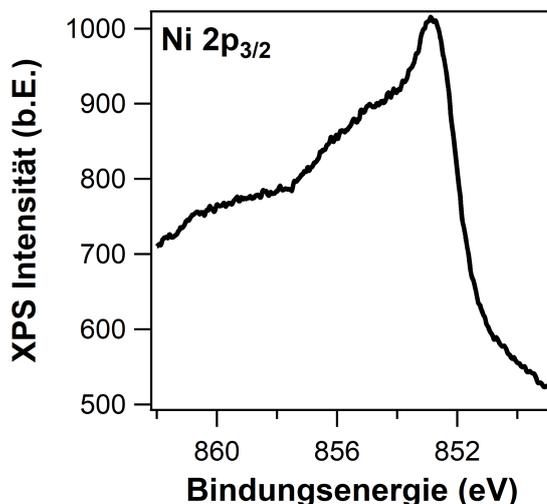


Abbildung 8.11 *Ex situ* Charakterisierung der Mikrostruktur durch XPS. Gezeigt ist das Ni-2p_{3/2}-Spektrum der Oberfläche aus Abb. 8.10. Erstellt wurde das Spektrum über einen Ausschnitt von ca. 12 μm Durchmesser.

Die bisher gezeigten Ergebnisse aus XPS und LEED über das 2D-NiO stimmen gut mit den Ergebnissen aus [7] und [6] überein. Wie dort beschrieben und hier bestätigt wurde, bildet sich mit < 1 ML Nickel das 2D-(6×1)-NiO bei $p(\text{O}_2) = 5 \cdot 10^{-8}$ mbar und 620 K. Bei 770 K hingegen ist die Phase nicht stabil und es kommt zur Koaleszenz in 3D-Partikel. Zusätzlich konnte im Rahmen dieser Arbeit die Bildung der 2D-Phase nicht nur unter Sauerstoffatmosphäre bei 620 K beobachtet werden, sondern auch unter Reaktionsbedingungen bei 720 K und $1 \cdot 10^{-6}$ mbar, ist dann aber metastabil. Darüber hinaus scheint das 2D-NiO eine Schlüsselrolle bei dem Anrengungsmechanismus zu spielen.

8.5 Chemische Wellen in XPEEM/XAS-PEEM

Die bisher beschriebenen Ergebnisse stammen von Experimenten an der SMART-Strahllinie. Um ortsaufgelöst chemische Informationen über die Pulse zu erhalten, wurden mit 0,8 ML Ni/Rh(111) weitere Experimente unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen an der Nanospektroskopie-Strahllinie durchgeführt und dort mit XPEEM/XAS-PEEM analysiert.

Bei allen Experimenten waren helle Partikel auf der Oberfläche sichtbar, da O K-, Ni L₃ und Ni 3p- und ('wahre') Sekundärelektronen untersucht wurden, bedeutet dass, dass diese reich an Nickel und Sauerstoff waren und eine geringere Austrittsarbeit haben als die umgebende Oberfläche. Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit den Ergebnissen aus [8, 10]. Im Wasserstoffüberschuss ($p(\text{H}_2) > 6 \cdot 10^{-7}$ mbar) wurden die Partikel reduziert und sie verschwanden.

Auch bei den Experimenten an der Nanospektroskopie-Strahllinie wurde der Wasserstoffpartialdruck bei konstantem Sauerstoffdruck von $p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-6}$ mbar und konstanter Temperatur von $T = 820 - 860$ K über 1 – 2 h hinweg variiert, bis chemische Wellen auftraten. Die Prozedur sollte der entsprechen, die bei den Experimenten an der SMART-Strahllinie zur Induktion anregbaren Verhaltens angewendet wurde.

Chemische Wellen wurden schließlich bei einem Wasserstoffpartialdruck von $5 - 6 \cdot 10^{-7}$ mbar beobachtet. Dieser war geringer als der für die Serie von Experimenten an der SMART-Strahllinie und lag auch unter dem Wert aus [10] und [11] ($p(\text{H}_2)/p(\text{O}_2) = 0,8 - 0,96$).

8.5.1 Sauerstoff

Um das Verhalten von Sauerstoff zu untersuchen wurden Elektronen der O K-Kante in XAS-PEEM analysiert. Dabei wurde die Oberfläche mit Photonen einer Energie von $h\nu = 541,2 \text{ eV}$ bestrahlt und Sekundärelektronen mit $E_{\text{kin}} = 2,5 \text{ eV}$ im Mikroskop betrachtet. Abb. 8.12 zeigt lokale XAS-PEEM-Intensitätsprofile von Partikeln und des gesamten Sichtfeldes.

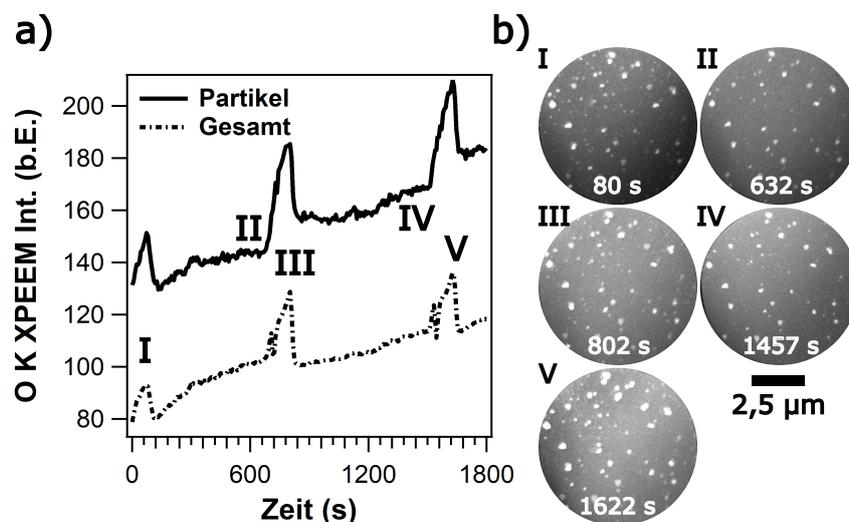


Abbildung 8.12 Chemische Wellen auf $\text{O}_2 + \text{H}_2/\text{Ni}/\text{Rh}(111)$ in O K-XAS-PEEM. a) Gezeigt sind die lokalen Intensitätsprofile der Signale von Partikeln und des gesamten Sichtfeldes von Elektronen der O-K-Kante: $E_{\text{kin}} = 2,5 \text{ eV}$, $h\nu = 541,2 \text{ eV}$. b) XAS-PEEM-Aufnahmen der Oberfläche an den Pulsmaxima (I, III, V) und dem Zustand vor den Pulsen (II, IV). $p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-6}$ mbar, $T = 820 \text{ K}$, Der Wasserstoffpartialdruck wurde zur Induktion der chemischen Wellen variiert und betrug im gezeigten Fall $5,2 \cdot 10^{-7}$ mbar

Chemische Wellen sind als Maxima im Intensitätsprofil erkennbar. Die zugehörigen Aufnahmen der Oberfläche zeigen, dass am Pulsmaximum eine leichte Expansion der Partikel stattfand und zusätzliche sichtbar entstanden.

In Abb. 8.12a ist außerhalb der Pulse ein steter Anstieg der Intensität zu erkennen. Zum einen lag das an einer thermischen Probenbewegung, zum anderen war es eine Folge der bereits erwähnten Reifungsprozesse. Letztere zeigen sich beim Vergleich von XAS-PEEM-Bildern (II und IV) außerhalb der Pulse: In dem, zum späteren Zeitpunkt aufgenommenem Bild, sind Partikel sichtbar, deren Existenz zuvor nur innerhalb von Pulsen beobachtet wurde.

Um herauszufinden, was auf der Oberfläche genau passiert ist, wird das Intensitätsprofil eines einzelnen Pulses in Abb. 8.13 im Detail betrachtet. Das lokale Pulsprofil der Partikel unterschied sich nur wenig von dem über das gesamte Sichtfeld gemittelte. Letzteres zeigte aber nach dem

anfänglichen Anstieg (I \rightarrow II) der Intensität ein lokales Minimum (III), welches bei dem lokalen Profil der Partikel fehlte. Möglicherweise war dies eine Folge einer Verringerung der Austrittsarbeit, verursacht durch die Chemisorption von Sauerstoff. Ein solches Minimum fehlte bei dem lokalen Intensitätsprofil, denn einerseits weisen die NiO-Partikel eine geringere Austrittsarbeit auf, andererseits könnte dort die Adsorption von Sauerstoff erschwert sein.

Im weiteren Verlauf des Pulses bildete sich das 2D-NiO, dessen Domänenstruktur in Ansätzen vor dem Maximum des Pulsprofils (V) zu erkennen war und am Pulsmaximum verschwand. Am Ende des Pulses fiel die Intensität schnell ab und erreichte das ursprüngliche Niveau (IV). Dies könnte die Abreaktion einer reaktiven Sauerstoffspezies anzeigen. Da Nickel die Abreaktion von Sauerstoff erschwert [11], handelte es sich wahrscheinlich um, auf Rhodium adsorbierten Sauerstoff.

In den zugehörigen Aufnahmen aus Abb. 8.13 ist neben der angedeuteten Mikrostruktur (III) eine Expansion der Partikel (I, III, V) innerhalb des Pulses zu erkennen und eine Kontraktion an dessen Ende (IV).

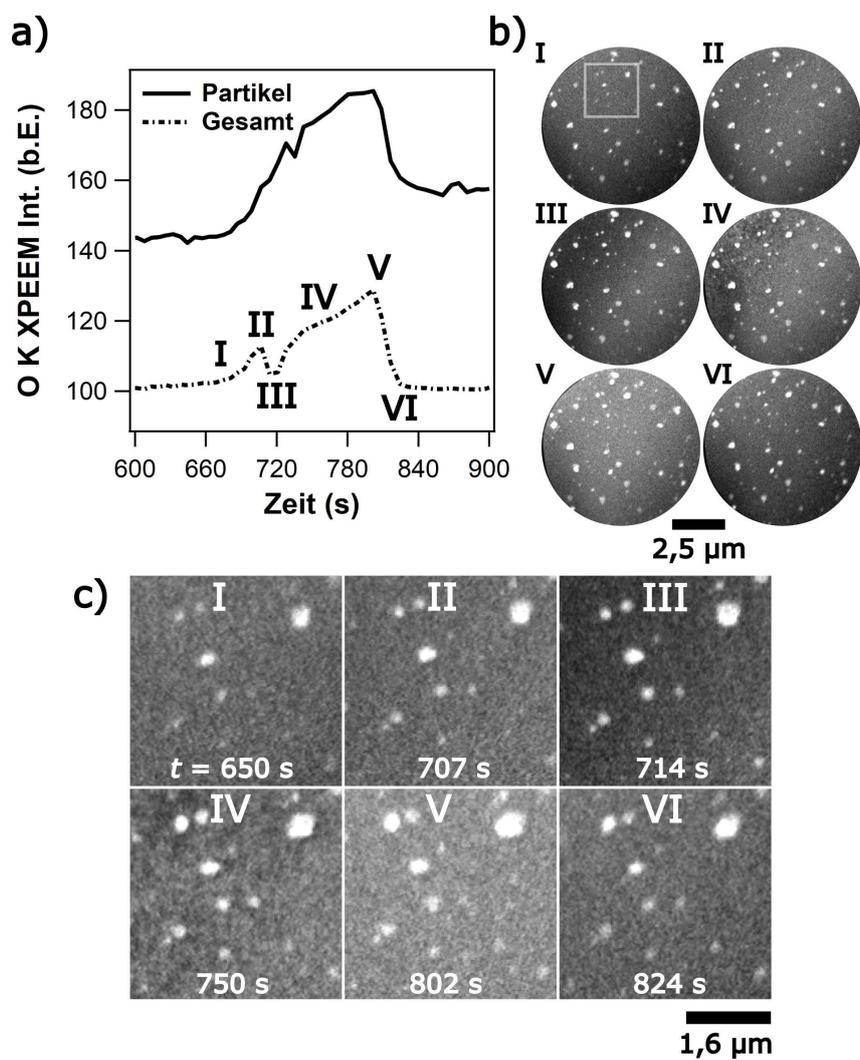


Abbildung 8.13 a) Intensitätsprofil eines einzelnen Pulses aus Abb. 8.12. b) Zugehörige XAS-PEEM-Aufnahmen. c) Vergrößerte Bildausschnitte der XAS-PEEM-Aufnahmen aus b). Der Puls kann in verschiedene Phasen unterteilt werden. Für die nähere Beschreibung sei auf den Text verwiesen.

8.5.2 Nickel

Die Veränderungen der Nickelkonzentration durch chemische Wellen, wurde mit XPEEM und XAS-PEEM anhand von Ni 3p- ($E_{\text{kin}} = 78 \text{ eV}$; $h\nu = 150 \text{ eV}$) bzw. Elektronen der Ni L_3 -Kante ($E_{\text{kin}} = 3 \text{ eV}$, $h\nu = 855 \text{ eV}$) untersucht. Das Intensitätsprofil und die zugehörigen XPEEM-Aufnahmen der Ni 3p-Elektronen ist in Abb. 8.14 zu sehen und zeigt einen einzelnen Puls. Wieder wird das lokale Intensitätsprofil der Partikel dem des gesamten Sichtfeldes gegenübergestellt.

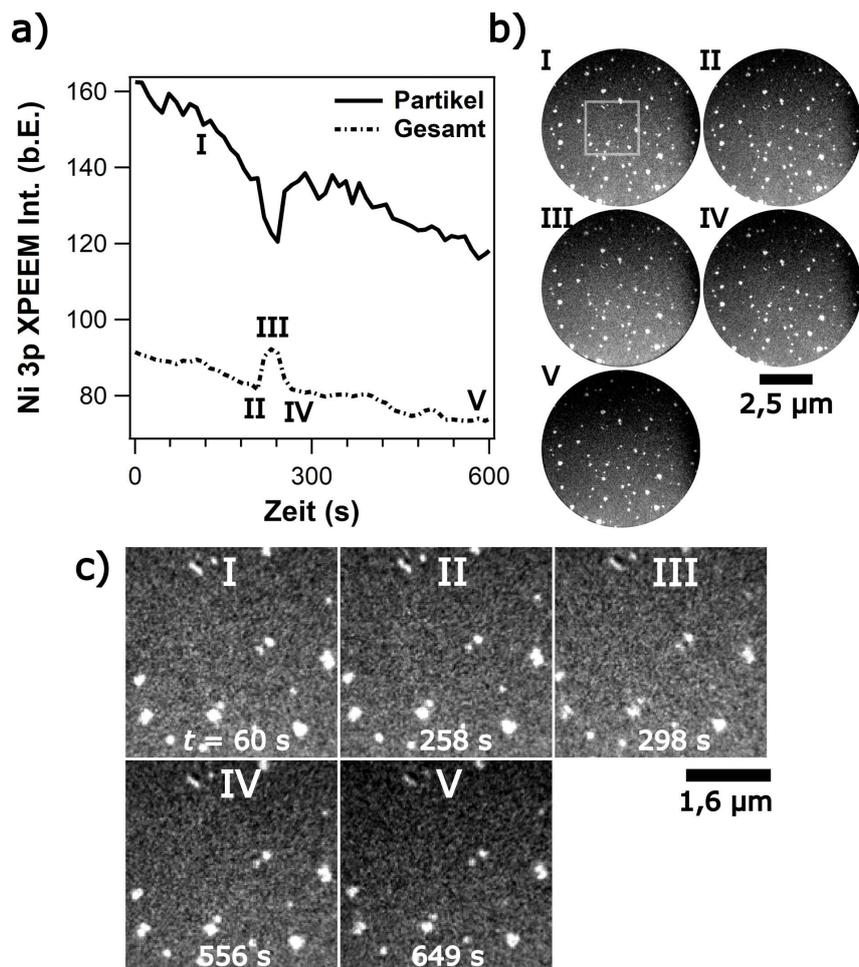


Abbildung 8.14 Fortsetzung des Experiments aus Abb. 8.12. a) Ni 3p-Intensitätsprofil eines einzelnen Pulses. $E_{\text{kin}} = 78 \text{ eV}$, $h\nu = 150 \text{ eV}$. b) XPEEM-Aufnahmen der Oberfläche an unterschiedlichen Phasen (I-IV) und außerhalb des Pulses (V). Es sind lediglich NiO-Partikel erkennbar c) Vergrößerte Bildausschnitte der Bilder aus b). Am Pulsmaximum (III) zeigten einige Partikel eine leichte Strukturveränderung, die eine Bildung des 2D-NiO andeuten könnte.

Abb. 8.14 zeigt die Fortsetzung des Experiments aus Abb. 8.12. Wieder trat aufgrund von Probenbewegung und Reifungsprozessen die stete Abnahme der Intensität außerhalb der Pulse auf. Das lokale Pulsprofil der Partikel zeigte zunächst eine langsame Abnahme des Nickelsignals (I \rightarrow II) das sich, sobald das Nickelsignal innerhalb des gesamten Sichtfeldes anstieg (II), schneller

verringerte bis ein Minimum (III) erreicht wurde. Im Pulsprofil des gesamten Sichtfeldes trat an dieser Stelle ein Maximum auf. Die Abnahme des Ni-Signals der Partikel und der Anstieg auf der Umgebung, könnten eine Folge der Reduktion von NiO und einer Freisetzung von Nickel sein.

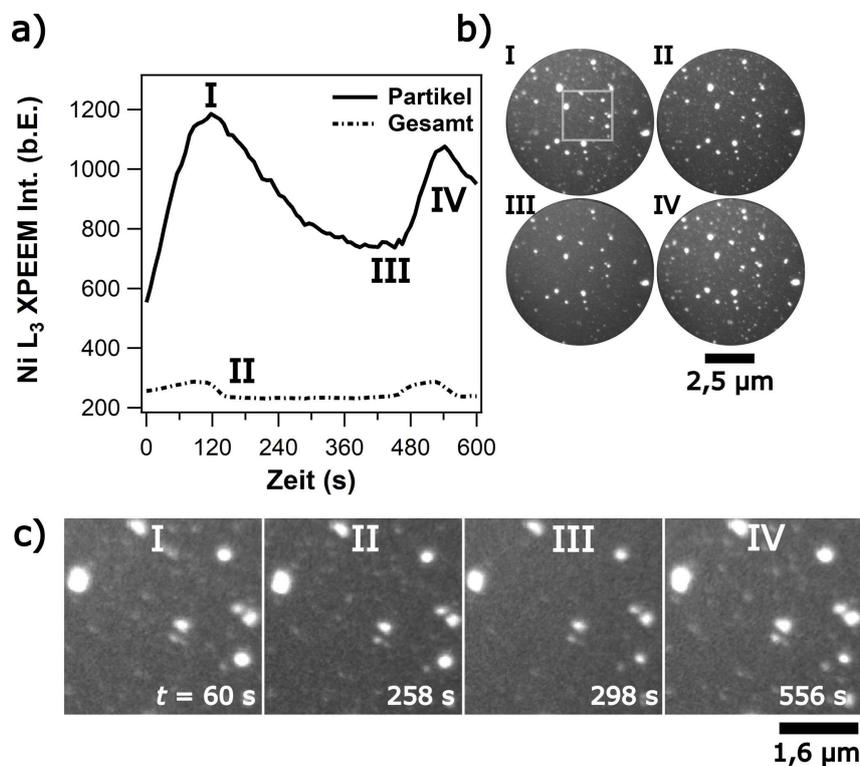


Abbildung 8.15 a) Pulsprofile chemischer Wellen auf $O_2 + H_2/Ni/Rh(111)$ in XAS-PEEM mit Elektronen der Ni L₃-Kante. $E_{kin} = 3\text{ eV}$, $h\nu = 855\text{ eV}$. b) Aufnahme unterschiedlicher Phasen der Pulse: I, IV: Pulsmaximum, Zustand nach (II) und vor dem Puls (III). c) Vergrößerte Bildausschnitte der Bilder aus b). Auf den Bildern sind lediglich NiO-Partikel erkennbar, die am Pulsmaximum eine leichte Expansion zeigen. Die chemischen Wellen werden erneut durch Verringerung des Wasserstoffpartialdruckes induziert; experimentelle Bedingungen: $p(O_2) = 1 \cdot 10^{-6}\text{ mbar}$, $T = 835\text{ K}$, $p(H_2) = 5 \cdot 10^{-7}\text{ mbar}$.

In den Ni 3p-XPEEM Aufnahmen aus Abb. 8.14c ist kaum eine Veränderung der Oberfläche erkennbar. Am Minimum/Maximum (III) ist erst bei genauer Betrachtung eine leichte Veränderung der Partikelmorphologie erkennbar: Zum einen verringert sich deren Größe etwas, zum anderen weisen einige Ansätze einer Streifenstruktur auf. Beides und die Verteilung von Nickel auf der Oberfläche, ist ein Hinweis auf die Bildung des 2D-Oxids.

Das Pulsprofil der Partikel weist nach Erreichen des Minimums (III) eine schnelle Zunahme auf. Aufgrund der steten Intensitätsabnahme (Reifungsprozesse) wird das ursprüngliche Niveau nicht erreicht. Im Gegensatz zu den O K-XAS-PEEM Bildern ist die Bildung und das Verschwinden einzelner Partikel nicht erkennbar. Das war wahrscheinlich eine Konsequenz der unterschiedlichen Informationstiefe beider Techniken.

XAS-PEEM hat wegen der geringen kinetischen Energie (3 eV vs. 78 eV bei XPEEM) der analysierten Elektronen und der damit verbundenen erhöhten mittleren freien Weglänge¹, eine erhöhte Informationstiefe, sodass Konzentrationsunterschiede besser erkennbar waren.

Das Verhalten von Nickel wurde auch durch XAS-PEEM untersucht. Für die Untersuchung mussten die chemischen Wellen aber nach der bereits beschriebenen Methode erneut induziert werden. Die analysierten Elektronen stammten von der Ni L₃-Kante und hatten, genau wie bei O K-XAS-PEEM eine kinetische Energie von 3 eV. Die Anregung erfolgte mit einer Photonenenergie von $h\nu = 855$ eV.

Abb. 8.15 zeigt die Pulsprofile und XAS-PEEM-Aufnahmen von O₂ + H₂/Ni/Rh(111). Darin sind Partikel die einzig erkennbaren Strukturen und es gibt keine Anzeichen der Ausbildung einer Mikrostruktur. Es war wieder eine leichte Expansion/Kontraktion der Partikel zu beobachten. Am Maximum des Pulsprofils (I) hatten die Partikel ihre maximale Ausdehnung, danach nahm die Intensität auf den Partikeln langsam ab, bis sie ein Minimum (III) erreichte und die Partikel ihre Minimale Größe hatten. Über das gesamte Sichtfeld gemittelt erreichte die Intensität bereits kurz nach dem Pulsmaximum ein konstant niedriges Niveau (II). Die Unterschiede im Verlauf können am besten durch eine langsame Abreaktion der Partikel zwischen den Pulsen zu erklären sein. Möglicherweise wurde Nickel dabei nicht soweit auf der Oberfläche verteilt, dass dies im gemittelten Intensitätsprofil eine Änderung zur Folge hatte.

Pulsprofile im Vergleich

Der Vergleich mit dem Ni 3p-Pulsprofil aus Abb. 8.14 zeigt für die gemittelte Intensität des gesamten Sichtfeldes ein ähnliches Verhalten: Pulse treten in beiden Profilen als Maxima auf.

Der Vergleich der lokalen Pulsprofile der Partikel weist aber Unterschiede auf: Im Ni 3p-Pulsprofil tritt ein Minimum an der Stelle auf, an der die Intensität des gesamten Sichtfeldes maximal ist, im Ni L₃-Pulsprofil ist an der Stelle ein Maximum. Es wäre zu erwarten, dass bei der Expansion von Partikeln Nickel an die Umgebung abgegeben wird und der Messung des lokalen Intensitätsprofils entzogen, dies wurde bei Ni L₃-XAS-PEEM jedoch nicht beobachtet. Die Ursache dafür könnte in einem schlechteren Auflösungsvermögen und der Informationstiefe liegen.

Ein Vergleich der Vergrößerten Bildausschnitte von Abb. 8.14c und 8.15c verdeutlicht, dass die Details von Partikeln im Ni 3p-XPEEM besser zu erkennen sind als durch Ni L₃-XAS-PEEM. Eine andere Ursache für die Unterschiede der Pulsprofile ist der Zustand der Oberfläche: Die Messungen erfolgten nicht unmittelbar nacheinander, es liegen einige Stunden zwischen den Aufnahmen und die Oberfläche war während dieser Zeit Reaktionsbedingungen ausgesetzt. Die Oberfläche könnte sich dabei soweit verändert haben, dass die Pulse dadurch beeinflusst wurden.

Werden die XAS-PEEM-Pulsprofile von Sauerstoff und Nickel verglichen, fällt auf, dass sich die Pulsformen voneinander unterscheiden. Das Sauerstoffsignal zeigt nach dem Maximum einen schnellen Abfall, während das Nickelsignal nach dem Maximum langsam absinkt. Da die Partikel sowohl in den O K- als auch in den Ni L₃-XAS-PEEM-Aufnahmen am Maximum ihre maximale Größe erreichen, ist von ähnlichen Oberflächenzuständen auszugehen. Die schnelle Abnahme von Sauerstoff und die langsame von Nickel deuten auf eine Reduktion hin, da dabei zuerst schwach gebundener Sauerstoff entfernt wird. Im Anschluss daran könnte eine langsame Reduktion der Partikel stattfinden. Dieser Prozess sollte aber auch zu einer Verringerung der Sauerstoffkonzentration der Partikel führen. Dies ist den lokalen Pulsprofilen der Partikel aus Abb. 8.12 und 8.13 aber nicht zu entnehmen.

¹ $\lambda_{\text{IMFP}}(3 \text{ eV}) = 101 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{IMFP}}(78 \text{ eV}) = 1,9 \text{ nm}$ (berechnet anhand der universellen Kurve aus [70])

Bei allen hier gezeigten Experimenten wurden chemische Wellen induziert, indem der Wasserstoffpartialdruck verringert wurde, außerdem waren die Partialdrücke und Temperaturen aller Experimente sehr ähnlich, die Reaktionsbedingungen sollten daher nicht zu einem veränderten Verhalten der Oberfläche führen. Wieder könnte die Ursache dafür der Zustand der Oberfläche sein: Beide Experimente liegen einige Stunden auseinander und die Probe war die ganze Zeit Reaktionsbedingungen ausgesetzt.

8.6 Zusammenfassung

Chemische Wellen wurden bei 670 – 840 K im 10^{-6} mbar-Bereich, in zwei Serien von Experimenten an der SMART- und der Nanospektroskopie-Strahllinie mit LEEM/XPEEM und verwandten Techniken charakterisiert.

Die Entstehung chemischer Wellen ist mit der reversiblen Bildung eines 2D-NiO ausgehend von dreidimensionalen Nickeloxid-Nanopartikeln verbunden. Wahrscheinlich durch eine Reduktion der Partikel und einer einhergehenden Benetzung mit metallischem Nickel wird eine Abreaktion von Sauerstoff erschwert. Sobald Sauerstoff auf der Oberfläche adsorbiert, bildet sich 2D-NiO welches anhand einer charakteristischen Domänenstruktur im LEEM und eines charakteristischen $(n \times 1)$ -Musters durch LEED identifizierbar ist.

Unter den experimentellen Bedingungen der Musterbildung ist 2D-NiO nicht stabil, sodass eine Entnetzung und die Rückbildung der NiO-Partikel stattfindet. Auf der restlichen Oberfläche liegt nur kurzzeitig $O_{ad}/Rh(111)$ vor, welches schnell abreagiert. Es folgt wieder die Reduktion der NiO-Partikel.

Die Musterbildung kann in drei Teilschritte unterteilt werden:

- 1.) Es existieren NiO-Nanopartikel. Auf der Oberfläche gibt es wenig Sauerstoff, möglicherweise weil eine permanente Abreaktion von $O_{ad}/Rh(111)$ stattfindet. Die Partikel reagieren wahrscheinlich langsam ab, bis spontan eine Benetzung mit metallischen Nickel einsetzt.
- 2.) Das freigesetzte Nickel reduziert die Reaktivität der Oberfläche [11], sodass Sauerstoff auf der Oberfläche verbleibt und 2D-NiO gebildet werden kann. Auf dem 2D-NiO selbst, kann Sauerstoff wahrscheinlich nicht adsorbieren.
- 3.) Das 2D-NiO ist nur metastabil und zersetzt sich, es kommt zur Entnetzung und einer Wiederherstellung der NiO-Partikel. Das auf der Oberfläche verbliebene Sauerstoff reagiert schnell wieder ab, nur die NiO-Partikel verbleiben.

Abb. 8.16 zeigt den Vorschlag eines Anregungsmechanismus, der auf Grundlage der gezeigten Ergebnisse bzw. der Umordnung von Nickel in 2D- und 3D-Phasen von Nickeloxid basiert. Entscheidend für das Auftreten chemischer Wellen ist dabei die Bildung von metastabilem 2D-Nickeloxid.

Die Umordnung von Nickel bzw. die Bildung von 3D- und 2D-Phasen von Nickeloxid führt zu einer Veränderung der Sauerstoff- und Nickelkonzentration. Diese ist wahrscheinlich die Ursache für die, in [11] beschriebene Variation des Ni-Signals durch chemische Wellen. Eine Diffusion von Nickel in das Volumen des Kristalls konnte unter den experimentellen Bedingungen nicht beobachtet werden.

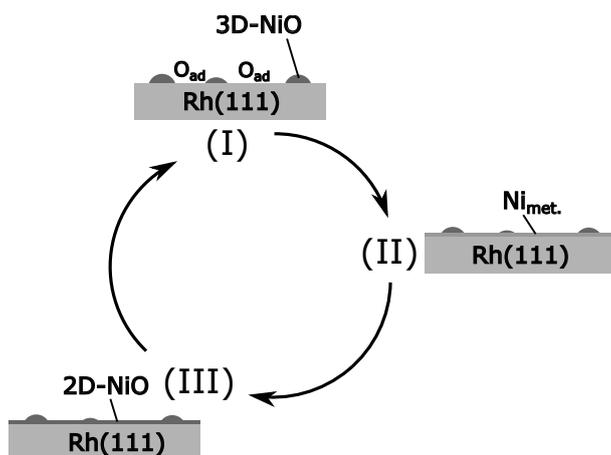


Abbildung 8.16 Möglicher Anregungsmechanismus für chemische Wellen auf dem System Ni/Rh/O₂ + H₂. I: Oberfläche mit auf Rh(111) adsorbierten Sauerstoff und 3D-NiO Nanopartikeln. II: Reduktion der Partikel und mit metallischem Nickel benetzte Oberfläche. III Adsorption von Sauerstoff auf metallischem Nickel und Bildung des 2D-NiO. Durch Entnetzung/Zersetzung des 2D-Oxids wird der Ausgangszustand wieder hergestellt.

Chemische Wellen sind nicht beliebig lang stabil, die Ursache dafür ist eine stete Veränderung der Oberfläche die sich durch Reifungsprozesse äußert, bei denen stabile 3D-NiO-Partikel entstehen. Unter musterbildenden Bedingungen werden diese wahrscheinlich nicht soweit reduziert, dass wieder genügend Nickel für die Bildung des 2D-NiO freigesetzt wird. Durch eine Reduktion dieser Partikel scheint es möglich die Oberfläche wieder zu aktivieren.

Im Sauerstoffüberschuss sind unter Reaktionsbedingungen Partikel auf der Oberfläche sichtbar, im Wasserstoffüberschuss verschwinden diese. In beiden Fällen ist 2D-NiO nicht existent und es treten keine chemischen Wellen auf.

Teil IV

Dünne Nickelschichten auf Rh(110)

Die früheren Arbeiten über die Strukturen dünner Nickelschichten auf Rh(111) und die Musterbildung der Wasserbildungsreaktion auf bimetallic Ni/Rh(111)-Modellkatalysatoren, war der Anlass für die hier beschriebenen Experimente mit dünnen Nickelschichten auf Rh(110).

Um herauszufinden inwieweit die, auf der (111)-Oberfläche gefundenen Phänomene auch auf der (110)-Oberfläche auftreten und welche Strukturen dünne Nickelschichten auf Rh(110) bilden, wurden mit diesen Oxidations-Reduktions-Experimente durchgeführt und die Musterbildung der O_2+H_2 -Reaktion untersucht.

Der Großteil der Experimente wurde in Hannover durchgeführt. Dort standen LEED für die Strukturuntersuchungen, AES für die chemische Charakterisierung und PEEM für die Untersuchung der Musterbildung zur Verfügung. Für die genauere chemische Analyse mit ortsaufgelösten Informationen wurden weitere Experimente an der ESCA-Mikroskopie-Strahllinie durchgeführt. Das System konnte dort mit XPS und SPEM untersucht werden.

Kapitel 9

Oxidation und Reduktion dünner Nickelschichten auf Rh(110)

9.1 Titrationsexperimente auf Ni/Rh(110)

Mit Hilfe von Titrationsexperimenten (es handelt sich dabei um Oxidations-Reduktions-Experimente mit definierten Gasmengen) wurde der Einfluss von Nickel auf die Abreaktion von adsorbierten Sauerstoff mit Wasserstoff auf der Rh(110)-Oberfläche untersucht. Neben der Reaktivität wurde auch das Segregationsverhalten von Nickel bei Sauerstoffadsorption und anschließender Abreaktion mit Hilfe von Auger-Elektronenspektroskopie verfolgt. Die Experimente dienten dabei, ähnlich wie die Oxidations-Reduktions-Experimente auf Ni/Rh(111) dazu, das Verhalten von Ni/Rh(110)-Oberflächen unter oxidierenden bzw. reduzierenden Bedingungen zu untersuchen und daraus Rückschlüsse für das Verhalten unter Reaktionsbedingungen zu ziehen.

9.1.1 Titrationsexperimente bei 570 K

Bei Rh(111) wurde durch das Bedampfen mit Nickel eine beträchtliche Änderung der Reaktivität festgestellt. Experimente bei 573 K, bei denen die Abreaktion von adsorbiertem Sauerstoff durch AES untersucht wurden, haben gezeigt, dass bereits 0,6 ML Nickel die Reaktivität um einen Faktor von ≈ 15 verringern [11]. Außerdem scheint mit zunehmender Ni-Bedeckung die Menge an adsorbiertem Sauerstoff anzusteigen und ein Teil des Sauerstoffs durch Nickel stabilisiert zu werden [11].

Um den Einfluss von Nickel auf die Reaktivität der Rh(110)-Oberfläche zu untersuchen, wurden Titrationsexperimente unter ähnlichen experimentellen Bedingungen wie in [11] durchgeführt. Eine nickelbedeckte ($\theta_{\text{Ni}} = 1 \text{ ML}$) und eine nickelfreie Oberfläche wurden einer Sauerstoffdosis von 100 L^1 ($1 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$) bzw. 1000 L ($1 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$) ausgesetzt, anschließend wurde der adsorbierte Sauerstoff bei 570 K schrittweise mit H_2 abtitriert. Der Vorgang wurde anhand des O_{510} -Signals ($\text{O KL}_1\text{L}_2$) durch AES verfolgt. Die so erhaltenen Titrationskurven sind in Abb. 9.1 zu sehen.

Die angegebene Dosis an Wasserstoff, wurde bei Rh(110) durch schnelles Auf- und Zudrehen eines Leck-Ventils eingestellt ($1 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$ zzgl. Basisdruck von ca. $5 \cdot 10^{-9} \text{ mbar}$). Für einen solchen Titrationsschritt wurde eine Dosis 0,02 L abgeschätzt. Die Titration auf den nickelbedeckten Oberflächen erforderte eine deutlich höhere Dosis, sodass dort größere Titrationsschritte bei höheren H_2 -Drücken und längerer Expositionsdauer gewählt wurden.

Die Titrationskurven von 100 L bzw. 1000 L O_2 wiesen auf der reinen Rh(110) eine kurze Induk-

¹streng genommen gilt: $1 \text{ L} = 1 \text{ s} \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$, hier wird aber näherungsweise angenommen, dass $1 \text{ mbar} \approx 1 \text{ Torr}$

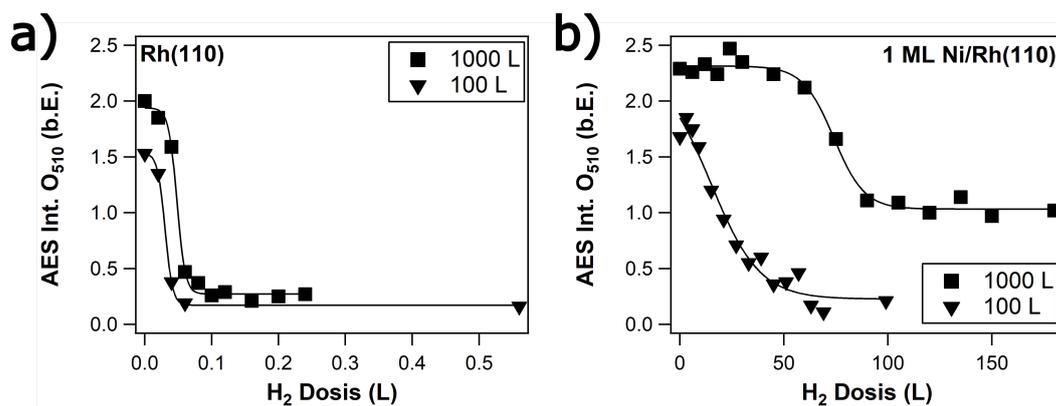


Abbildung 9.1 Einfluss von einer Monolage Nickel auf die Reaktivität der Rh(110) Oberfläche. Gezeigt ist das AES-Sauerstoffsignal während der Titration von 100 L und 1000 L Sauerstoff mit Wasserstoff ($p(H_2) = 1 \cdot 10^{-8}$ mbar für 1 s) bei 570 K auf a) reinem Rh(110) und b) Ni/Rh(110). Sauerstoff wurde bei 570 K adsorbiert (100 L: $p(O_2) = 1 \cdot 10^{-7}$ mbar für 1000 s. 1000 L: $p(O_2) = 1 \cdot 10^{-6}$ mbar für 1000 s). Die Titration erfolgte durch schrittweise Zugabe von Wasserstoff ($p(H_2) = 1 \cdot 10^{-8}$ mbar bis $1 \cdot 10^{-7}$ mbar).

tionsphase auf, danach erfolgte eine schnelle Abreaktion des adsorbierten Sauerstoffs. In beiden Fällen war die Reaktion nach einer Gesamtdosis 0,1 L H_2 abgeschlossen (fünf Titrationschritte, je 0,02 L).

Bei der Wiederholung des Experiments mit 1 ML Ni/Rh(110), erforderte die Abreaktion von adsorbiertem Sauerstoff, eine um den Faktor Tausend erhöhte Wasserstoffdosis.

Die Titrationskurven für die nickelbedeckte Oberfläche zeigten nicht nur im Vergleich zur reinen Rh(110) Unterschiede, sondern auch untereinander. So ist bei der Titrationskurve von 100 L O_2 aus Abb. 9.1b so gut wie keine Induktionsphase erkennbar, das Sauerstoff-AES-Signal sank von Beginn ab, nach ca. 50 L H_2 war keine weitere Abnahme erkennbar.

Bei der Titration von 1000 L O_2 , wurde hingegen eine Dosis von 50 L an Wasserstoff benötigt bevor die Reaktion einsetzte. Außerdem wurde eine doppelt so hohe Dosis benötigt, bis keine Änderung des Sauerstoffsignals mehr stattfand.

Der Einfluss von Restgas (hauptsächlich CO , H_2) wurde nicht weiter untersucht. Da der Basisdruck selbst um die $5 \cdot 10^{-9}$ mbar betrug, könnte das Restgas aber insbesondere auf reinem Rh(110) einen Einfluss haben, da diese die höchste Reaktivität zeigte.

Neben den unterschiedlichen Verläufen der Kurven in Abb. 9.1b ist auch zu erkennen, dass bei 1000 L deutlich mehr Sauerstoff auf der Oberfläche verblieb, als bei allen anderen Kurven. Das deutet auf die Bildung einer stabilen Sauerstoffphase hin. Die Ursache für die unterschiedlichen Titrationskurven könnte neben der höheren Dosis auch der unterschiedliche Druck sein, bei dem Sauerstoff adsorbiert wurde. Die Bildung von Nickeloxid auf Ni/Rh(111) wurde in Kapitel 6 behandelt und hat einen starken Einfluss des Sauerstoffdruckes auf den Zustand der Oberfläche gezeigt. Möglicherweise bildeten sich auch bei Ni/Rh(110) unter einem Sauerstoffdruck von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar andere Oxidspezies als bei $1 \cdot 10^{-7}$ mbar.

Werden die Titrationsexperimente mit den Ergebnissen von Smolinsky u. a. für reines Rh(111)

verglichen, so zeigt die (110)-Fläche bei der Abreaktion von adsorbiertem Sauerstoff eine höhere Aktivität als Rh(111): Auf 1 ML Ni/Rh(110) wird für die Abreaktion von adsorbierten Sauerstoff (100 L Dosis) ≈ 50 L H₂ benötigt, bei Ni/Rh(111) 75 L [11].

Bei diesem Vergleich muss berücksichtigt werden, dass auch die absolute Nickelmenge (unterschiedliche Atomdichten von (110), (111), siehe Kapitel 5) einen Einfluss auf die Reaktivität haben könnte. Die Nickelbedeckung bei der Vergleichsmessung mit Rh(111) aus [11], betrug 0,6 ML (vgl. 1 ML auf (Rh(110))).

Werden die unterschiedlichen Oberflächendichten berücksichtigt, ist von einer ähnlichen Anzahl von Nickelatomen auf beiden Oberflächen auszugehen (1 ML \cdot 0,63 = 0,63 ML). Die Reaktivität von Ni/Rh(110) sollte demnach auch unter Berücksichtigung der absoluten Nickelmenge, größer sein.

Einfluss der Nickelbedeckung

Um den Einfluss einer variierenden Nickelmenge auf die Reaktivität von Ni/Rh(110) zu untersuchen, wurde die Titration von 1000 L Sauerstoff für drei unterschiedliche Nickelbedeckungen wiederholt. Dabei wurde aber nicht, wie zuvor nur die Veränderung des Sauerstoffsignals im AES betrachtet, sondern nach jedem Titrationsschritt ein Übersichtsspektrum aufgenommen. Zum einen ermöglichte dies eine Normierung der Signale, zum anderen die Untersuchung des Verhaltens des Nickel-AES-Signals (Ni L₃M_{4,5}M_{4,5}). Abb. 9.2 zeigt die Ergebnisse dieser Experimente.

Die Nickelmenge blieb bei allen Experimenten weitestgehend unverändert. Die Titrationskurve der Oberfläche mit $\theta_{\text{Ni}} = 0,7$ ML (Abb. 9.2a) zeigt für Sauerstoff zu Beginn eine langsame Abnahme, ab 0,1 L H₂ nimmt diese dann schnell ab, nach 0,2 L H₂ war Sauerstoff weitestgehend abreagiert.

Für $\theta_{\text{Ni}} = 1$ ML und $\theta_{\text{Ni}} = 1,5$ ML (Abb. 9.2b,c) weisen die Titrationskurven keine Induktionsperiode auf. Die Sauerstoffmenge nahm von Beginn an linear mit der Wasserstoffdosis ab und die Reaktion wurde ab einer Dosis von 0,4 L H₂ fortwährend langsamer.

Ein Vergleich der Titrationskurven aus Abb. 9.2 zeigt eine Abnahme der Reaktivität mit zunehmender Ni-Bedeckung. Dabei muss berücksichtigt werden, dass die Oberflächen mit zunehmender Bedeckung auch mehr Sauerstoff aufgenommen haben (vgl. Abb. 9.2d) und das dies die Ursache für die Unterschiede der Titrationskurven sein könnte.

Dass Nickel die Abreaktion erschwert, bestätigt den Trend aus Abb. 9.1. Dass die Titrationskurve für a ML keine Induktionsphase aufweist, steht allerdings im Widerspruch zu obigen Ergebnissen.

Ein weiterer Unterschied zu der Titrationskurve aus Abb. 9.1b ist, dass die Abreaktion von O_{ad} auf der Oberfläche mit 1 ML Nickel (Abb. 9.2b) eine um den Faktor Hundert niedrigere Wasserstoffdosis für erforderliche: Bereits nach 0,8 L H₂ war fast der komplette Sauerstoff abreagiert. Außerdem sank das Sauerstoffsignal auf Null; es scheint sich bei den Experimenten also keine stabile Sauerstoffspezies zu bilden.

Eine mögliche Erklärung für das unterschiedliche Verhalten der beiden Experimente aus Abb. 9.1b und Abb. 9.2b, könnte Strahlschaden sein: Die Messdauer der Übersichtsspektren ist länger als die für das Sauerstoffsignal allein, dementsprechend ist die Oberfläche auch länger dem Elektronenstrahl ausgesetzt, wodurch eine Reaktion mit dem adsorbierten Sauerstoff eintreten könnte.

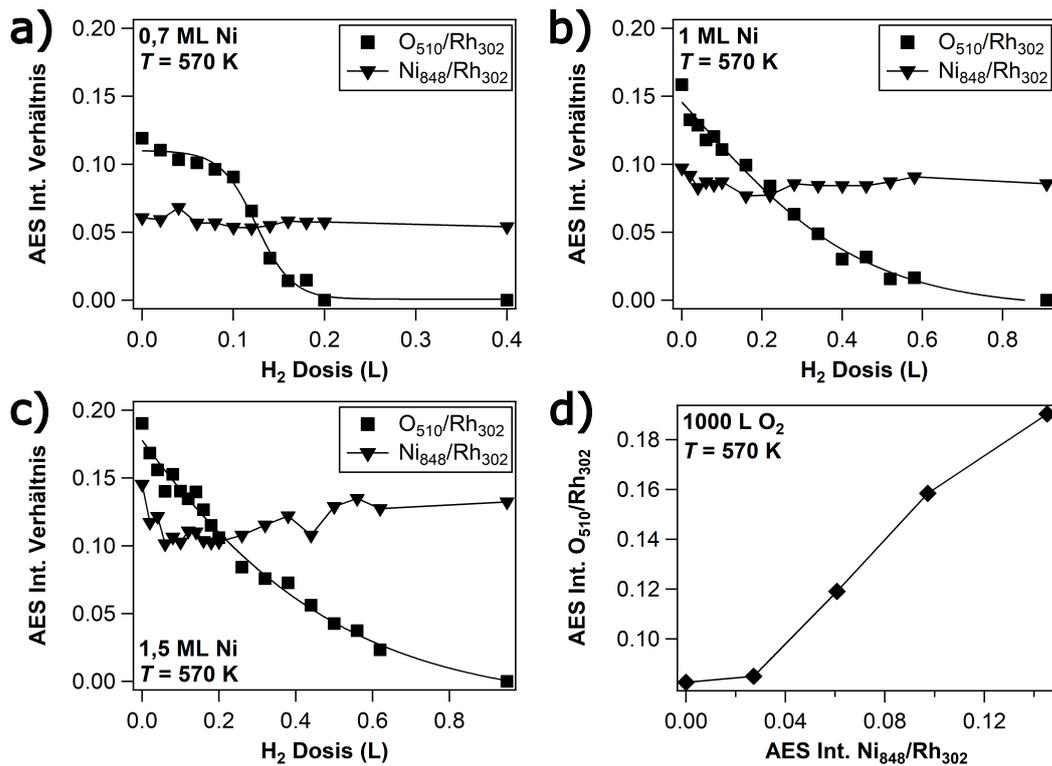


Abbildung 9.2 Schrittweise Titration O-bedeckter Ni/Rh(110) Oberflächen bei 570 K. Gezeigt sind die normierten Sauerstoff- und Nickel-AES-Signale während der Titration von 1000 L Sauerstoff mit Wasserstoff ($p(\text{H}_2) = 1 \cdot 10^{-8}$ mbar bis $1 \cdot 10^{-7}$ mbar) bei 570 K. a) $\theta_{\text{Ni}} = 0,7$ ML, b) $\theta_{\text{Ni}} = 1$ ML, c) $\theta_{\text{Ni}} = 1,5$ ML. d) Korrelation zwischen Nickelbedeckung und Sauerstoffaufnahme der Ni/Rh(110)-Oberflächen nach der Adsorption von 1000 L O_2 ($p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-6}$ mbar, $T = 570$ K). Die veränderte Reaktivität im Vergleich mit Experimenten aus Abb. 9.1b wurde auf Strahlschaden zurückgeführt.

Eine Induktionsperiode weist auf einen Mechanismus hin, bei dem Wasserstoff für die Reaktion adsorbiert werden muss. Ein solcher ist beispielsweise auch für die Abreaktion von O_{ad} mit H_2 auf Ni(110) bei Temperaturen von 410 – 610 K zu finden [88]. Die An- bzw. Abwesenheit einer Induktionsperiode deutet auf eine Veränderung des Reaktionsmechanismus hin.

9.1.2 Titrationsexperimente bei 770 K

Die Experimente bei 570 K lieferten eine Möglichkeit, die Reaktivitäten von Ni/Rh(111) und Ni/Rh(110) zu vergleichen, von übergeordnetem Interesse war jedoch das Verhalten bei 770 K. Daher wurden die Titrationsexperimente aus Abb. 9.2 mit ähnlichen Nickelbedeckungen bei einer Temperatur von 770 K wiederholt (schrittweise Eindosierung von H_2).

Die Titrationskurven der schrittweisen Titration von 1000 L O_2 bei 770 K sind in Abb. 9.3 zu sehen. Die Titrationskurven zeigen eine zehnmal schnellere Abreaktion des Sauerstoffs als bei 570 K.

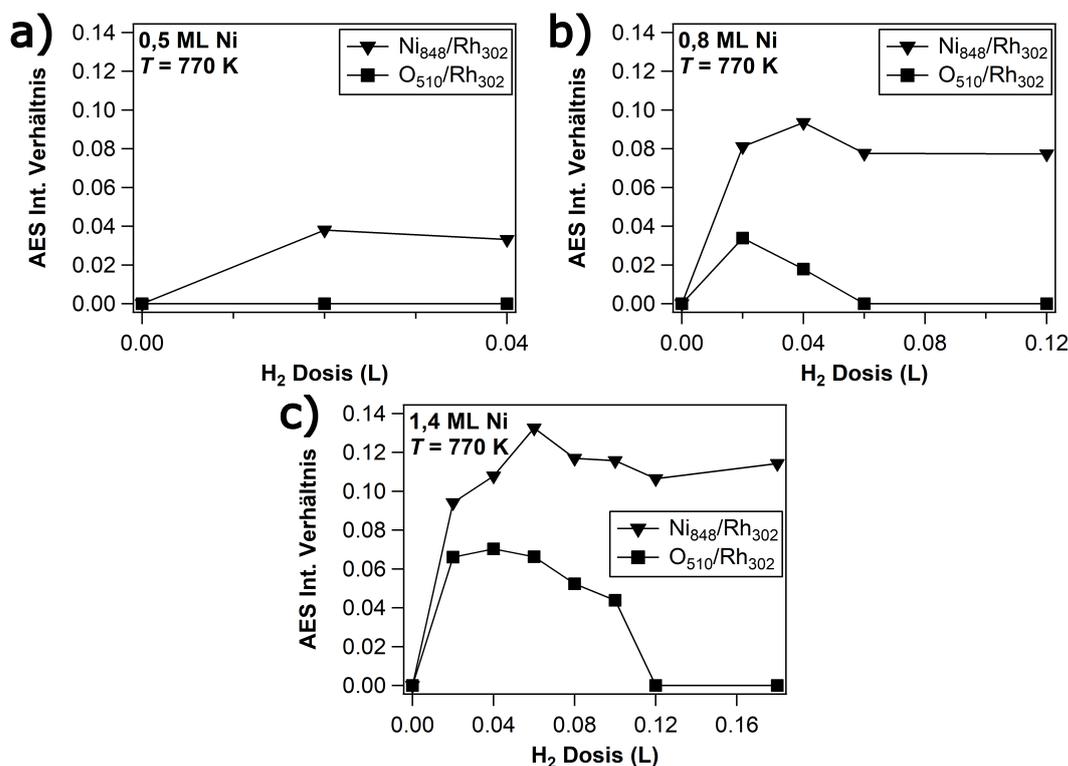


Abbildung 9.3 Schrittweise Titration sauerstoffbedeckter Ni/Rh(110)-Oberflächen bei 770 K. Gezeigt sind die normierten Sauerstoff- und Nickel-AES-Signale während der Titration von 1000 L Sauerstoff mit Wasserstoff bei 770 K ($p(H_2) = 1 \cdot 10^{-8}$ mbar). a) $\theta_{Ni} = 0,5$ ML, b) $\theta_{Ni} = 0,8$ ML, c) $\theta_{Ni} = 1,4$ ML. Die Sauerstoffadsorption erfolgte bei $p(O_2) = 1 \cdot 10^{-6}$ mbar und $T = 770$ K. Trotz des ungewöhnlichen Verhaltens von Sauerstoff ist eine deutlich erhöhte Reaktivität erkennbar.

Ni/Rh(110) zeigte bei dieser Temperatur ein völlig anderes Verhalten: Nach dem Eindosieren

des Sauerstoffs, konnte durch AES weder Sauerstoff noch Nickel mit AES nachgewiesen werden. Die entsprechenden Signale bei 510 eV bzw. 848 eV erschienen im Spektrum von $\theta_{\text{Ni}} = 0,8$ ML und $\theta_{\text{Ni}} = 1,4$ ML Nickel erst nach dem ersten Titrationsschritt von 0,02 L H₂, mit $\theta_{\text{Ni}} = 0,5$ ML Nickel tauchte Sauerstoff überhaupt nicht auf. Diese Beobachtungen können auf verschiedenen Wegen erklärt werden:

- 1.) Nickel könnte durch Sauerstoff in die oberen Lagen der Oberfläche 'gedrückt' werden und die Informationstiefe von AES war zu gering um dieses zu detektieren. Gleichzeitig könnte eine Nukleationsbarriere auf der rauen Rh(110)-Oberfläche die Bildung von Nickeloxid hemmen.
- 2.) Nickel koaguliert während der Exposition gegenüber Sauerstoff bei dieser Temperatur zu 3D-Oxidpartikeln, die in ähnlicher Weise, wie in den LEEM/XPS-Experimenten aus Kapitel 6 für Ni/Rh(111) gezeigt wird, sehr klein sind und aufgrund eines sehr kleinen Bedeckungsgrades nicht im AES nachweisbar sind.

In beiden Fällen sollte Sauerstoff auf der weitestgehend nickelfreien Rh(110)-Oberfläche adsorbieren (O_{ad} konnte bei Experimenten mit Ni/Rh(111) nachgewiesen werden), dass Sauerstoff trotzdem nicht im AE-Spektrum nachweisbar war, könnte durch eine Reaktion mit dem Restgas oder durch Strahlschaden erklärbar sein.

9.1.3 *In situ* Titrations bei 770 K

Die Titrationsexperimente wurden mit einem anderen Spektrometer an einer anderen Apparatur in Hannover (PEEM I)² *in situ* wiederholt. D.h. während der Titration mit Wasserstoff wurden unter Reaktionsbedingungen ($p(\text{H}_2) = 1 \cdot 10^{-8}$ mbar) wiederholt AE-Spektren bei einer Primärstrahlenergie von 2keV in einem Energiebereich von 20 – 550 eV und einer Rate von 8 eV/s aufgenommen (bzw. bei Abb. 9.4a 20 – 100 eV mit 6 eV/s für Rh₄₀ und Ni₆₀).

Bevor das Verhalten systematisch untersucht wurde, wurde für eine Rh(110)-Oberfläche mit $\theta_{\text{Ni}} = 1$ ML eine Serie von aufeinanderfolgenden Experimenten durchgeführt, bei der die Oberfläche zunächst mit einer bestimmten Gasdosis oxidiert und anschließend reduziert wurde. Die Ergebnisse sind in Abb. 9.4 gezeigt. Während das Ni-Signal ein ähnliches Verhalten wie in Abb. 9.3 zeigte, verhielt sich Sauerstoff anders: Im ersten Oxidation-Reduktions-Zyklus nahm das Ni₆₀/(Ni₆₀+Rh₄₀)-AES-Signalverhältnis während der Adsorption von 1000 L O₂ von 0,47 auf 0,08 ab (> 80 % weniger, Abb. 9.4).

Während der Titration in $1 \cdot 10^{-8}$ mbar H₂ bei 770 K (Abb. 9.4a) sank das Ni₆₀/(Ni₆₀+Rh₄₀)-Signalverhältnis zunächst linear bis auf Null, nach 1 L H₂ nahm es schnell zu und erreichte nach ca. 3 L H₂ die Sättigung (ca. 92 % der ursprünglichen Bedeckung).

Bei der erneuten Adsorption von 130 L O₂ nahm das Ni₆₀/(Ni₆₀+Rh₄₀)-AES-Signalverhältnis kontinuierlich von 0,31 auf 0,2 ab (Abb. 9.4b). Das normierte Sauerstoffsignal, $O_{510}/(\text{Ni}_{60}+\text{Rh}_{40})$, stieg auf einen Wert von 0,19.

Während der folgenden Titration mit H₂ nahm das Sauerstoffsignal linear ab; nach 7 L H₂ war der Sauerstoff nahezu komplett abreagiert. Das Ni₆₀/(Ni₆₀+Rh₄₀)-Verhältnis wurde anfangs geringer und stieg, nachdem es bei 1,7 L H₂ ein Minimum durchlaufen hatte, steil an. Nach 8 L H₂ wurden 85 % des ursprünglichen Wertes erreicht (Abb. 9.4c).

Obwohl Sauerstoff auf dem unedleren Nickel stärker binden sollte als auf Rhodium, wurde bei der Adsorption von Sauerstoff bei 770 K eine starke Abnahme des Nickelsignals beobachtet.

Um dieses Verhalten systematisch zu untersuchen, wurden auf Oberflächen mit unterschiedlichen Nickelbedeckungen Adsorptions-/Titrationsexperimente durchgeführt. Die Ergebnisse sind

²Die schrittweise Titration wurde an der STM-Kammer

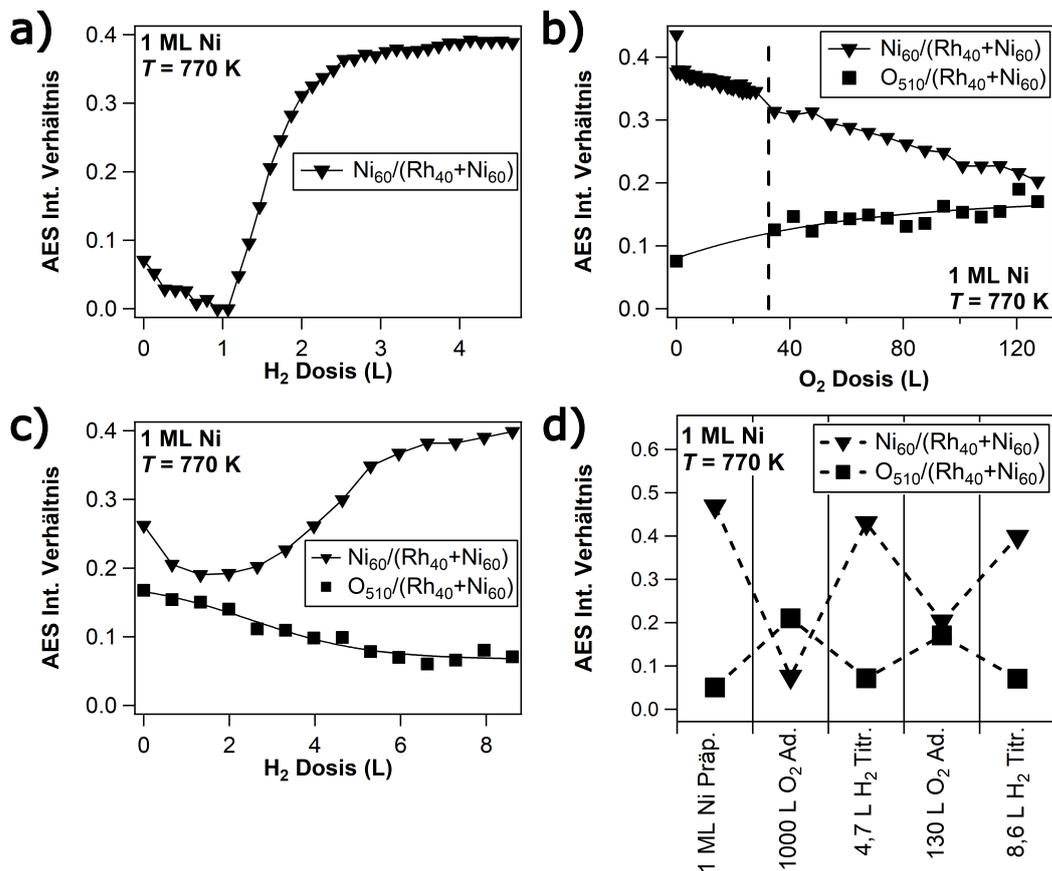


Abbildung 9.4 Aufeinanderfolgende Oxidations-Reduktions-Experimente bei $T = 770\text{ K}$ mit $\theta_{\text{Ni}} = 1\text{ ML}$ auf Rh(110). Zu sehen sind die *in situ* AES-Messungen, normiert auf die Summe der Metallsignale von Rh (40 eV) und Ni (60 eV). a) Normiertes Ni_{60} -Signal während der Titration von 1000 L O_2 ($p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-6}\text{ mbar}$) bei 770 K und $p(\text{H}_2) = 1 \cdot 10^{-8}$. b) normierte Ni_{60} - und O_{510} -Signale während der Adsorption von Sauerstoff. Bis ca. 40 L bei $p(\text{O}_2) = 5 \cdot 10^{-8}\text{ mbar}$, danach $p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-7}\text{ mbar}$. c) während der nachfolgenden Titration mit $p(\text{H}_2) = 1 \cdot 10^{-8}\text{ mbar}$. d) Die Zusammenfassung der Experimente zeigt anhand der entsprechenden AES Signale die Abnahme des Nickels mit Sauerstoff und dessen Zunahme nach der Titration.

in Abb. 9.5 zusammengefasst.

Auf einer nickelfreien Rh(110) Oberfläche war Sauerstoff nach einer Wasserstoffdosis von $> 0,7$ L komplett wegreakiert. Mit $\theta_{\text{Ni}} = 0,3$ ML und $\theta_{\text{Ni}} = 0,5$ ML Nickel nahm die Reaktivität der Oberfläche ab. Bei $\theta_{\text{Ni}} = 0,5$ ML wurden ca. 3 L H_2 zur Abreaktion des Sauerstoffs benötigt und das Nickelsignals durchlief dabei ein Minimum. Innerhalb der nächsten 0,5 L H_2 stieg das Nickelsignal erneut an und erreichte nach einem steilen Anstieg den ursprünglichen Wert (vor Sauerstoffadsorption).

Während sich die Oberfläche mit $\theta_{\text{Ni}} = 0,7$ ML ähnlich verhielt, zeigte eine Bedeckung von $\theta_{\text{Ni}} = 1,4$ ML ein leicht abweichendes Verhalten: Das Nickelsignal durchlief kein Minimum, sondern stieg von Beginn der Titration steil an. Die Menge an Wasserstoff, die für die Wiederherstellung des Nickelsignals erforderlich war betrug erneut 2 – 3 L. Es verblieb aber nach einer Dosis von 8 L H_2 eine deutliche Menge an Sauerstoff auf der Oberfläche, dies deutet auf die Bildung einer stabilen Oxidspezies hin.

Mit 0,3 ML war der Verlauf des Nickelsignals zwar ähnlich dem der anderen Oberflächen mit $\theta_{\text{Ni}} \leq 1$ ML, sank jedoch nicht auf 0 ab.

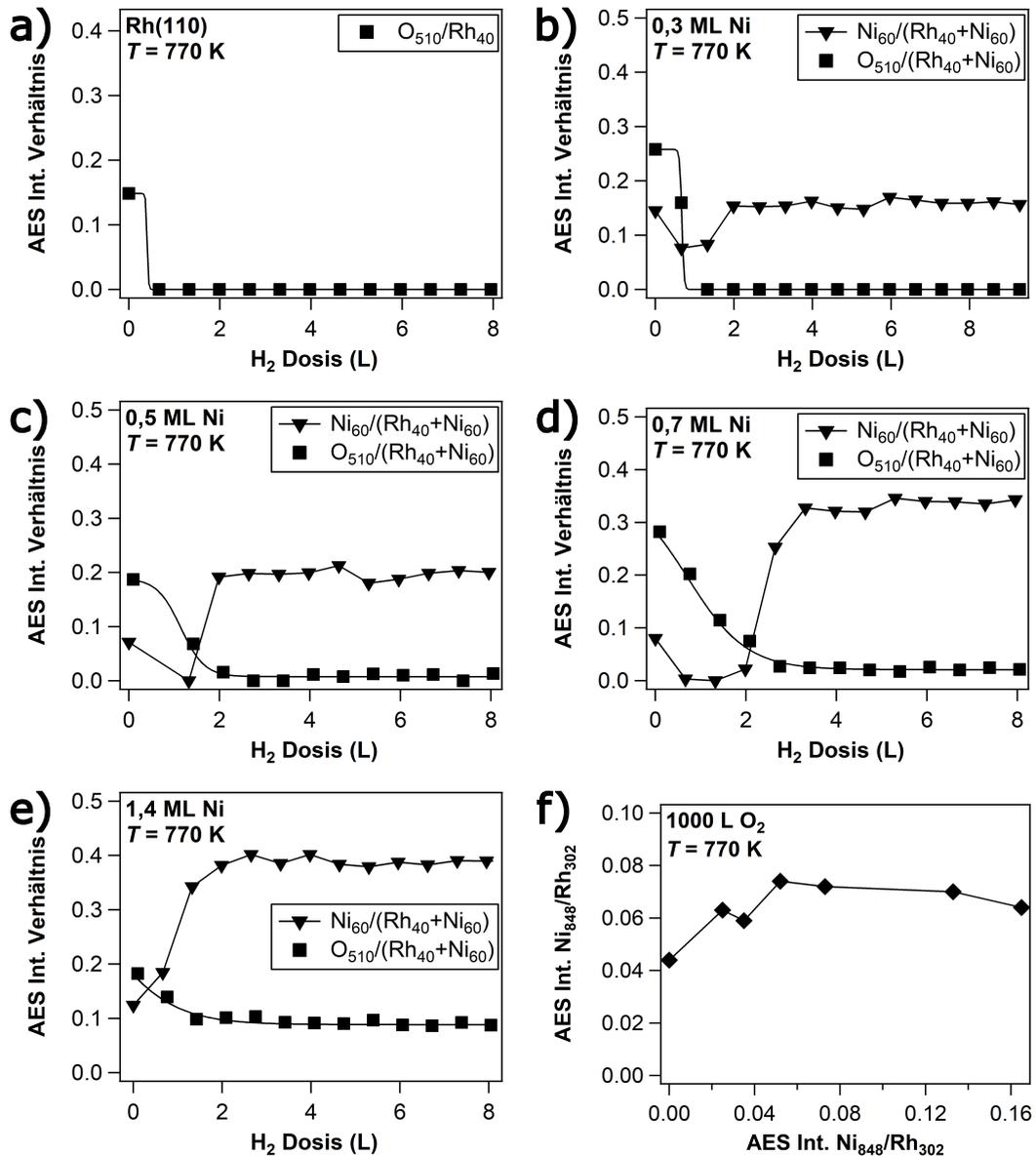


Abbildung 9.5 Titration von Sauerstoff auf Rh(110) mit unterschiedlichen Nickelbedeckungen bei $T = 770\text{ K}$. Vor der Titration wurden die Oberflächen bei 770 K einer Dosis von 1000 L Sauerstoff ausgesetzt. Die Titration ($p(\text{H}_2) = 1 \cdot 10^{-8}\text{ mbar}$) wurde anhand der normierten Sauerstoff- und Nickelsignale mit AES verfolgt. Die AE-Spektren wurden *in situ* aufgenommen. a) reines Rh(110); b) $\theta_{\text{Ni}} = 0,3\text{ ML}$; c) $\theta_{\text{Ni}} = 0,5\text{ ML}$; d) $\theta_{\text{Ni}} = 0,7\text{ ML}$ Nickel; e) $\theta_{\text{Ni}} = 1,4\text{ ML}$ Ni. f) Sauerstoffaufnahme der Oberflächen nach Adsorption von 1000 L O_2 .

Ergänzend zu der Aufnahme von AE-Übersichtsspektren wurden nach der Adsorption von 1000 L O₂ und der Titration mit Wasserstoff LEED-Bilder der Oberflächen bei 770 K aufgenommen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9.1 zusammengefasst. Nach 1000 L O₂ Adsorption bei $T = 770$ K, war bei den Experimenten mit $0 \leq \theta_{\text{Ni}} \leq 1,4$ ML zwar meistens eine (1×2) -Struktur zu sehen, in einigen Experimenten traten aber auch komplexere Beugungsbilder auf.

Tabelle 9.1 LEED-Strukturen von Ni/Rh(110)-Oberflächen in Oxidation- und Reduktions-Experimenten.

Ni-Bedeckung / ML	1000 L O ₂ Adsorption		Titration
	$T = 770$ K, $p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-6}$ mbar	$T = 770$ K, $p(\text{H}_2) = 1 \cdot 10^{-8}$ mbar	
0	(1×2)		(1×1)
0,3	$(2 \times n), n > 4$		$(1 \times 1)(2 \times 1)$ schwach
0,5	(1×2)		(1×2)
0,7	(1×2)		(2×1)
1	(1×2)		n.A.
1,3	(1×2)		(2×1)
1,4	$(1 \times n), n > 3$		(2×1)

Die Betrachtung der Titrationskurven aus Abb. 9.5 zeigt, dass auf Oberflächen mit $\theta_{\text{Ni}} > 0,5$ ML nach der Titration zunehmend mehr Sauerstoff auf der Oberfläche verblieb. Der Vergleich mit den LEED-Messungen aus Tabelle 9.1 deutet darauf hin, dass dieser Sauerstoff eine (2×1) -Struktur hervorrief. Dies könnte an der Bildung von Nickeloxid oder anderen Oxidspezies liegen. Eine $p(2 \times 1)$ -Struktur ist von O_{ad}/Ni(110) bekannt und wird dort durch eine *added row* Rekonstruktion hervorgerufen [89].

9.1.4 Einfluss der Temperatur

Die Abnahme des Nickelsignals bei der Adsorption von Sauerstoff, war bei 770 K zu beobachten, aber nicht bei 570 K. Um herauszufinden, ab welcher Temperaturen die Abnahme einsetzt, wurden auf einer Oberfläche mit $\theta_{\text{Ni}} = 1$ ML Titrationsexperimente bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt.

Jeweils 1000 L O₂ wurden zwischen $T = 570$ K und $T = 820$ K adsorbiert. Nach dem Aufdampfen, der anschließenden Adsorption und nach zehnminütiger Titration mit H₂ ($p(\text{H}_2) = 1 \cdot 10^{-8}$ mbar) wurden LEED-Bilder und AE-Übersichtsspektren aufgenommen.

Abb. 9.6 zeigt anhand der normierten Ni₈₄₈ und O₅₁₀-Signale, welchen Einfluss die Adsorptionstemperatur auf das Verhalten dieser beiden Elemente hatte.

Bei 570 K zeigte das Nickelsignal, keine nennenswerte Veränderung. Bei erhöhten Temperaturen jedoch, wurde die Abnahme des Signals deutlicher; von 15 % bei 620 K, erhöhte sich der Verlust des Ni₈₄₈/Rh₃₀₂-Verhältnisses auf über 80 % bei 770 K.

Die Daten aus Abb. 9.6b zeigen außerdem eine Korrelation zwischen dem Sauerstoff- und Nickelsignal. Scheinbar sank die Menge an adsorbiertem Sauerstoff stark mit zunehmender Temperatur. Dieser Befund ist möglicherweise auf eine Abnahme des Sauerstoffhaftkoeffizienten auf der Oberfläche bei steigender Temperatur zurückzuführen. Der Haftkoeffizient einer reinen Rh(110)-Oberfläche ist bei 310 K allerdings etwas geringer als bei 670 K [47].

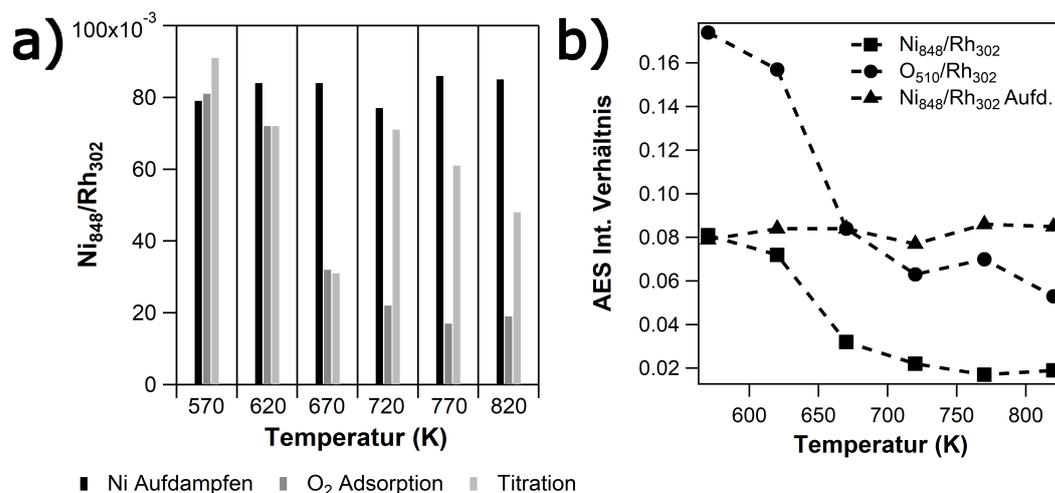


Abbildung 9.6 Einfluss der Temperatur auf die Zusammensetzung von Rh(110) mit $\theta_{\text{Ni}} = 1 \text{ ML}$ bei Titrationsexperimenten. Nickel wurde für jedes Experiment bei 300 K neu auf den Rh(110) Einkristall aufgebracht. 1000 L O₂ wurden nach dem Aufdampfen bei variierenden Temperaturen adsorbiert und bei der gleichen Temperatur für 10 min in $p(\text{H}_2) = 1 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$ abreagiert. Die gezeigten Daten sind AE-Übersichtspektren entnommen, die nach unterschiedlichen Teilschritten der Titration aufgenommen wurden. a) Balkendiagramm der normierten Nickel-AES-Signale. b) normierte Sauerstoff- und Nickel-AES-Signale nach Aufdampfen und Sauerstoffadsorption.

Nach der Titration zeigte das normierte Nickelsignal, außer bei 620 K und 670 K, einen Anstieg. Dieses Verhalten deutet auf eine Wiederherstellung eines Teils der ursprünglich aufgebrachten Nickelmenge hin. Bei 720 K, 770 K und 820 K wurden 92 %, 71 % und 56 % des ursprüngliche Nickelsignals wiederhergestellt. Es fällt auf, dass sich dieser Prozess mit zunehmender Temperatur abschwächte.

Das Verhalten von Nickel auf Rh(110) bei 770 K war mit dem identisch, welches für die Oxidation/Reduktion von 0,8 ML Ni/Rh(111) durch XPS beobachtet wurde: Nickel koaleszierte dort in sauerstoffarmen Bedingungen ($p(\text{O}_2) = 5 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$) bei einer Temperatur von 770 K zu 3D-NiO-Nanopartikel, sodass spektroskopisch ein Verlust von Nickel resultierte. Durch Reduktion dieser Partikel bei 770 K erfolgte eine Benetzung der Oberfläche mit metallischem Nickel und ein Anstieg des Nickelsignals wurde gemessen.

Die LEED-Bilder der Oberfläche zeigten nach dem Bedampfen ein (1×1) -Muster, Sauerstoffverunreinigungen verursachten in einigen Fällen eine $(1 \times n)$ -Überstruktur geringer Intensität. Abb. 9.7 zeigt die Beugungsbilder nach dem Hochheizen und der anschließenden Sauerstoffadsorption. Es waren komplexe $(n \times 1)$ - und $(n \times 2)$ -Überstrukturen zu beobachten, die auf Rh(110) als Folge einer adsorbat-induzierten Rekonstruktion bekannt sind [46, 47] (zur Struktur dieser Oberflächen siehe Kapitel 3.3.2).

Bei Temperaturen zwischen 570 K und 720 K waren solche komplexen Strukturen auch nach beendeter Titration zu sehen. Dass auch Sauerstoff auf der Oberfläche nachweisbar war (siehe Abb. 9.8), könnte auf die Bildung von stabilen Oxiden, wie z.B. Nickeloxid hindeuten.

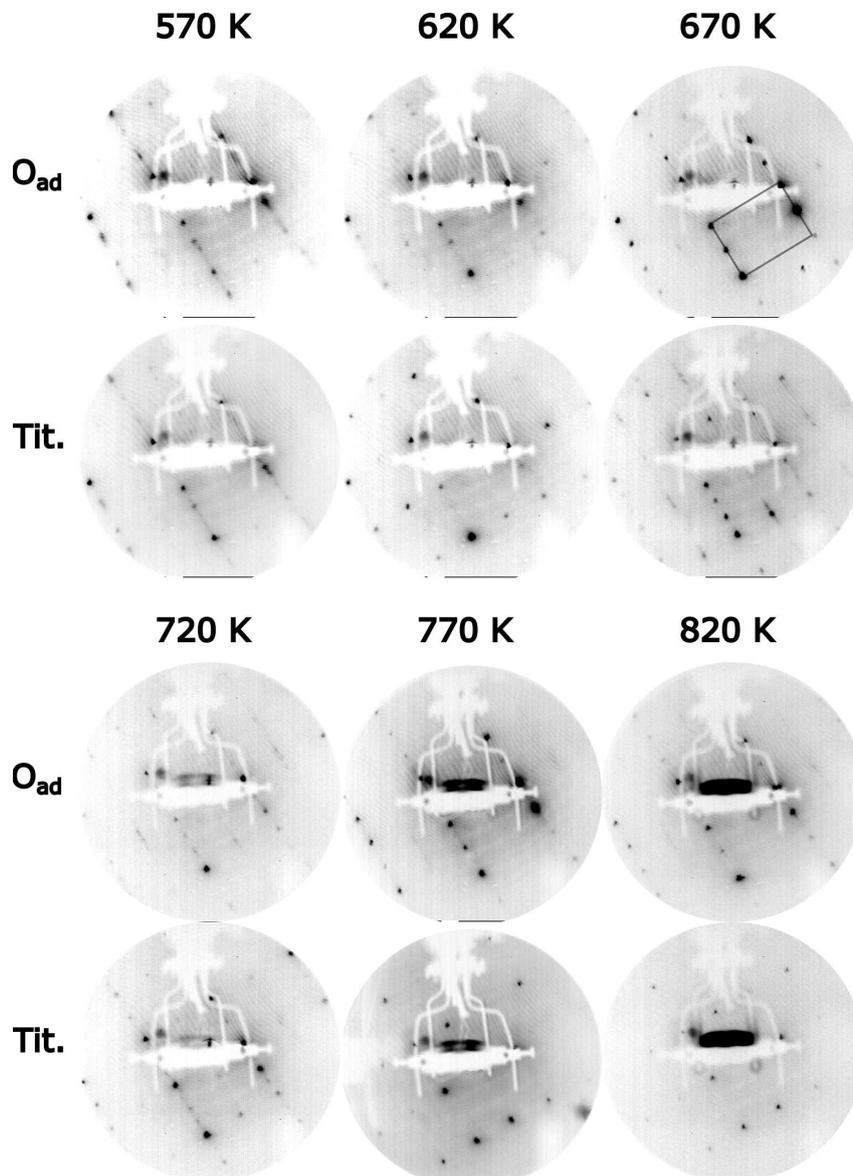


Abbildung 9.7 LEED-Bilder zu den Experimenten aus Abb. 9.6. Gezeigt sind die Beugungsbilder nach der Adsorption von 1000 L O_2 und der anschließenden Titration. Die Elektronenenergie beträgt 85 eV. Das Rechteck im oberen rechten Beugungsbild zeigt die Elementarzelle.

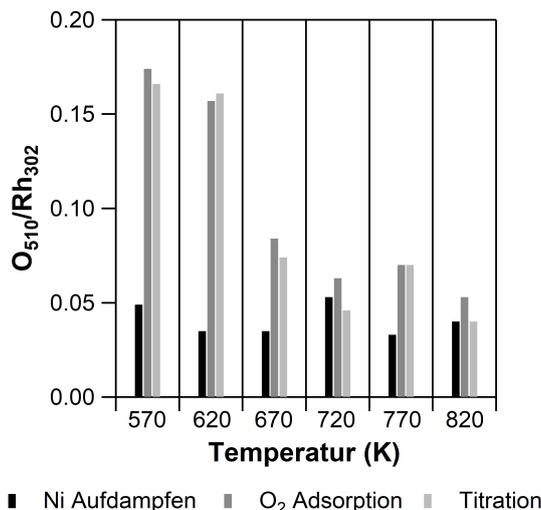


Abbildung 9.8 Normiertes AES-Sauerstoffsignal von Titrationsexperimenten bei verschiedenen Temperaturen. Entnommen sind die Daten den gleichen Übersichtsspektren wie das normierte AES-Nickelsignal aus Abb. 9.6a.

Die Adsorption von Sauerstoff führt auf Ni(110) zu Strukturen des *added row*-Typs, auf Rh(110) hingegen, treten *missing row*-Rekonstruktionen auf [46]. Dieses unterschiedliche Verhalten der Metalle könnte eine Ursache für die komplexen Beugungsbilder sein. In den Beugungsbildern in Abb. 9.7 scheinen die *missing row*-Rekonstruktionen zu dominieren ($(n \times 1)$ - und $(n \times 2)$ -Überstrukturen).

Möglicherweise können auch auf Ni/Rh(110) 2D-Nickeloxide mit komplexer Struktur auftreten. Die Experimente mit Ni/Rh(111) haben gezeigt, dass das 2D-Nickeloxid bei Temperaturen oberhalb von 620 K nicht mehr stabil ist, sollte die Überstruktur auf Ni/Rh(110) mit der Bildung eines 2D-NiO zusammenhängen, könnte das die veränderten LEED-Bilder bei hohen Temperaturen erklären.

Abb. 9.8 zeigt das normierte Sauerstoff-AES-Signal, O_{510}/Rh_{302} in einer ähnlichen Grafik wie Abb. 9.6a. Es sind daran einerseits die Sauerstoffverunreinigungen nach dem Aufdampfen zu erkennen aber auch, dass die adsorbierte Sauerstoffmenge unabhängig von der Temperatur durch die Reaktion mit Wasserstoff scheinbar kaum verändert wurde. Das Verhalten ähnelte dem, welches den Titrationskurven aus Abb. 9.4 und 9.5 entnommen werden kann, nämlich dass bei Bedeckungen von $\theta_{Ni} = 1$ ML und $\theta_{Ni} = 1,4$ ML kaum eine Veränderung des Sauerstoffsignals während der Titration stattfindet.

Abb. 9.6 zeigt, dass bei 720 – 820 K ein Teil des Nickelsignals durch Titration wiederhergestellt wurde. Abb. 9.8 zeigt, dass in diesen Spektren auch ein Sauerstoffsignal nach der Titration verblieb, es könnte also in Form von NiO gebunden gewesen sein.

Ein Hinweis auf NiO lieferte auch das LEED-Bild der Oberfläche nach den Titrationsen bei 720 K, 770 K und 820 K, bei der zusätzliche Reflexe einer (2×1) -Struktur sichtbar waren, die von $O_{ad}/Ni(110)$ bekannt sind [40, 46, 50].

9.2 Charakterisierung der Oberfläche mit SPEM, XPS

Auger-Elektronenspektroskopie lieferte zwar Informationen über die Zusammensetzung der Oberfläche, der Oxidationszustand von Nickel konnte dadurch aber nicht charakterisiert werden.

Um den chemischen Zustand der Oberflächenspezies aufzuklären, wurden Oxidations-/ Reduktionsexperimente auf Ni/Rh(110) an der ESCA-Mikroskopie-Strahllinie wiederholt und die Oberfläche mit XPS/SPEM analysiert.

Nickel wurde, wie zuvor bei 300 K auf Rh(110) aufgedampft ($\theta_{\text{Ni}} = 1,2 \text{ ML}$), anschließend auf 770 K geheizt und 100 L Sauerstoff ausgesetzt. Für eine Abreaktion wurde die gleiche Dosis an Wasserstoff benutzt.

Abb. 9.9 zeigt die OSA-XP-Spektren von Ni $2p_{3/2}$, Rh $3d_{5/2}$ und O $1s$ nach Bedampfung, Sauerstoffadsorption und der Abreaktion durch H_2 . Mit SPEM (ZP-Modus) konnten zusätzlich 2D-Elementkarten von Ni $2p_{3/2}$, Rh $3d_{5/2}$ und O $1s$ erstellt werden, die in Abb. 9.10 dargestellt sind und die Verteilung der drei Elemente während des Experiments zeigen.

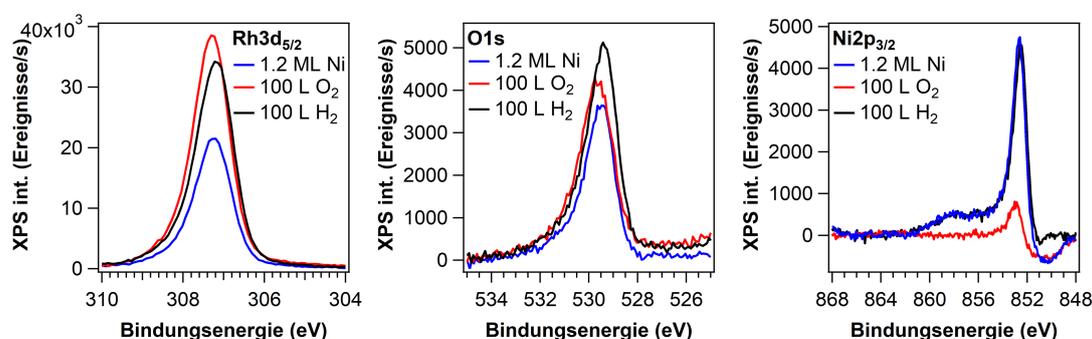


Abbildung 9.9 Sequenz von XP-Spektren nach Aufdampfen von $\theta_{\text{Ni}} = 1,2 \text{ ML}$ bei 300 K, gefolgt von 100 L O_2 Adsorption und Titration mit H_2 jeweils bei 770 K. Gezeigt sind die Hintergrund-korrigierten Spektren (OSA) von Ni $2p_{3/2}$, Rh $3d_{5/2}$, und O $1s$. Für die O_2 -Adsorption wurde $p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$ eingestellt, während der H_2 -Titration war die Oberfläche für 100 s einem Druck von $p(\text{H}_2) = 1 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$ ausgesetzt.

Da die einzelnen Teilschritte des Experiments, insbesondere die Aufnahme der Spektren, viel Zeit in Anspruch nahmen, war es unvermeidbar, dass sich Sauerstoff durch Adsorption aus dem Restgas (10^{-9} mbar Bereich) auf der Oberfläche anreicherte. Dafür war vor allem der hohe Haftkoeffizient ($s(\text{O}_2) \approx 1$) von Sauerstoff auf der Rh(110)-Oberfläche verantwortlich [48]. Zum Vergleich: auf Ni(110) ist der Haftkoeffizient mit einem Wert von 0,8 etwas kleiner [90], aber immer noch recht hoch. Wahrscheinlich aus diesem Grund ist auch in Abb. 9.9a Sauerstoff bereits nach dem Aufdampfen von Nickel auf der Oberfläche zu finden. In dem zugehörigen Ni $2p_{3/2}$ -Spektrum ist hauptsächlich metallisches Nickel zu sehen, ohne einen messbaren Anteil an NiO. Nach der Adsorption von 100 L O_2 , war das Nickelsignal deutlich abgeschwächt: Das Ni $2p_{3/2}$ /Rh $3d_{5/2}$ -Signalflächenverhältnis nahm um einen Faktor von 13 ab. Das verbliebene Nickelsignal ist weiterhin bei 852,9 eV zu finden und deutet auf metallisches Nickel hin.

Die SPEM-Bilder in Abb. 9.10 und 9.11 liefern zusätzliche Details zu den OSA-Spektren. Sie zeigen die Bildung kleiner Partikel (Durchmesser $\approx 1 \mu\text{m}$) während der Sauerstoffadsorption. Diese wiesen eine hohe Konzentration an Nickel und Sauerstoff auf. In der Rh $3d_{5/2}$ -Karte erscheinen die Partikel als dunkle Flecken, was vermuten lässt, dass sich die Partikel auf dem Rh-Substrat

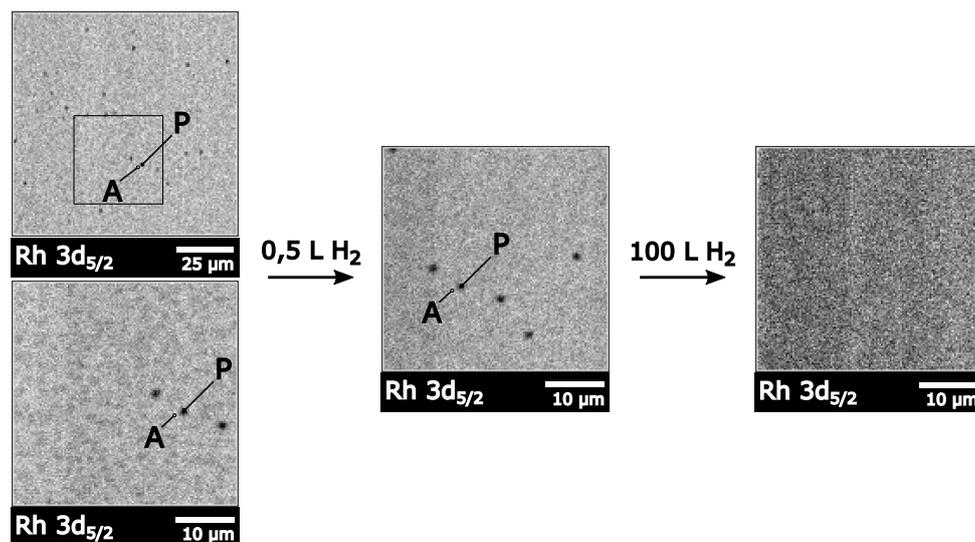


Abbildung 9.10 SPEM-Bilder zu den Experimenten aus Abb. 9.9. Es ist die Bildung von Nickeloxid-Inseln nach der Sauerstoffadsorption (100 L, $p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-6}$ mbar, 770 K, 100 s) und deren Abreaktion durch H_2 -Titration bei 770 K zu sehen. Bildausschnitt: $39 \cdot 39 \mu\text{m}^2$.

befanden. Lokale XP-Spektren von einem dieser Partikel und dessen Umgebung aus Abb. 9.11 zeigen, dass sich das Nickel im Partikel in einem oxidierten Zustand, mit charakteristischen Energien bei 854,6 eV und 861,9 eV befand. Die Umgebung hingegen zeigte metallisches Nickel, mit einer Verschiebung der Bindungsenergie zu einem höheren Wert von 853,2 eV [91]. Ein Vergleich mit NiO-Spektren von Ni/Rh(111) [11] zeigt, dass es sich bei den Partikeln um Nickeloxide handelte.

Bei dem geringen Anteil der Oberfläche, die durch die NiO-Inseln bedeckt waren, war es nicht verwunderlich, dass die OSA-XP-Spektren aus Abb. 9.9 nahezu identisch mit den lokalen Spektren von außerhalb der Partikel sind. Aus der Abschwächung des $\text{Rh } 3d_{5/2}$ Signals durch die NiO Partikel um einen Faktor von $I/I_0 = 0,55$, kann die durchschnittliche Dicke der Oxidpartikel abgeschätzt werden.

Mit der Annahme, dass $I/I_0 = \exp(-d\lambda_{\text{IMFP}} \cos \phi)$ gilt, mit ϕ als Photoelektronen Austrittswinkel und λ_{IMFP} als inelastische mittlere freie Weglänge, kann die Schichtdicke der Partikel bestimmt werden. Hier ist $\phi = 60^\circ$, und $\lambda_{\text{IMFP}} = 13,87 \text{ \AA}$ für Elektronen mit 687 eV in NiO [65]. Durch Umstellen ergibt sich schließlich $4,1 \text{ \AA}$. Der Wert entspricht nahezu der Gitterkonstante von NiO ($a_{\text{NiO}} = 4,18 \text{ \AA}$ [26]). Die NiO Inseln sind demzufolge keine 3D-Strukturen und ähneln den dünnen Oxiden³, die auf Rh(111) charakterisiert wurden [11].

Die nähere Betrachtung der Bilder in Abb. 9.11a zeigt neben den NiO-Partikeln auch eine große Anzahl undeutlicher Partikel mit einem schwachen Kontrast. Spektroskopisch konnten diese Strukturen nicht charakterisiert werden. Sie bildeten Agglomerate von Ni und O, die auch zu einer Umstrukturierung oder Aufrauung der Oberfläche verbunden sein könnten. Diese undeutlichen Partikel

³Auch vergleichbar den 2 ML dicken NiO Partikeln auf Rh(111) im LEEM-Bild aus Abb. 6.6, Kapitel 6.1.1

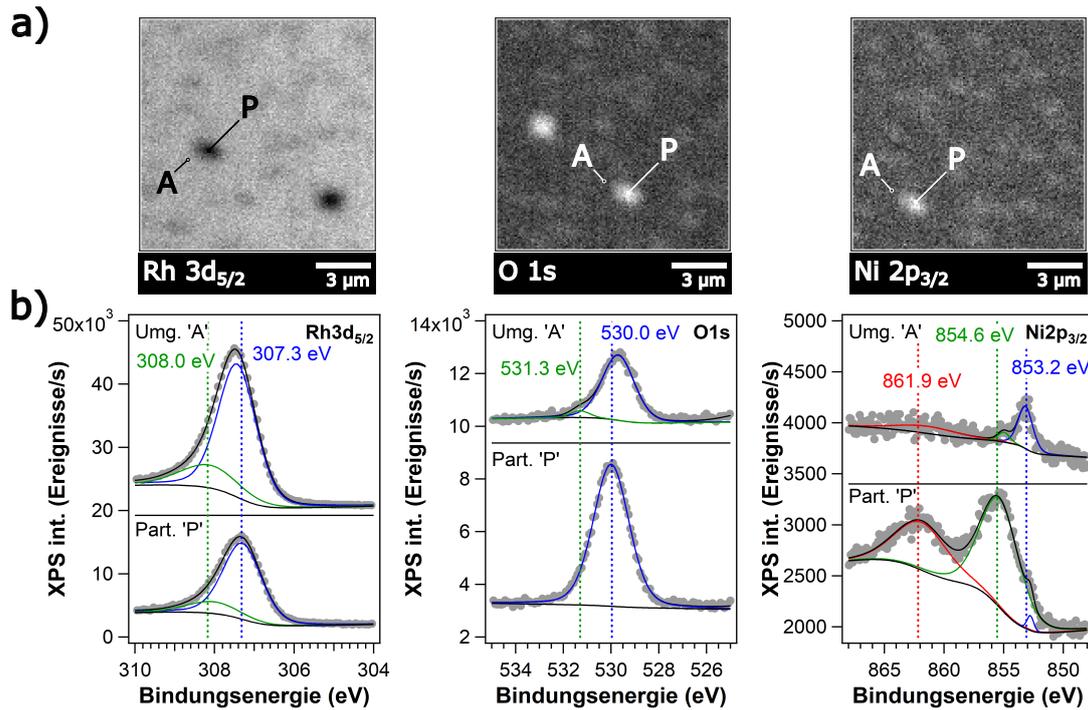


Abbildung 9.11 a) Ergänzende SPEM-Nahaufnahmen und lokale XP-Spektren zu der O₂-Adsorption/ H₂-Titration aus Abb. 9.9 und 9.10. Die SPEM-Bilder zeigen NiO und undeutliche Inseln nach der Sauerstoffadsorption (Bildausschnitt: 12,8 · 12,8 μm²). Die Bilder sind von der Rh(110)-Oberfläche mit 1,2 ML Nickel nach 100 L O₂ bei 770 K. b) Lokale XP-Spektren (ZP) von Ni 2p_{3/2}, Rh 3d_{5/2} und O 1s von der Insel P und der Umgebung A, angedeutet in (a). Die vertikalen farbigen Linien markieren die Position der Komponenten aus den angepassten Spektren.

waren sehr reaktiv: Aus den SPEM Bildern in Abb. 9.10 geht hervor, dass diese schon nach einer Dosis von 0,5 L H₂ verschwunden waren. Die NiO Partikel waren hingegen erst nach 100 L wegreaktiert.

9.2.1 Experimente mit einer dicken Ni-Schicht

Das Oxidations-Reduktions-Experiment auf Ni/Rh(110) mit 1,2 ML Ni hat die Nukleation von mikroskopischen Nickeloxid-Inseln gezeigt, die Bildung eines geschlossenen Nickeloxid-Films, wie er mit Bedeckungen um 1 ML bei ähnlichen experimentellen Bedingungen in [11] für Ni/Rh(111) beobachtet wurde, jedoch nicht.

Die Bildung eines Oxidfilms sollte von der Dicke der Nickelschicht beeinflusst werden. Um dies zu untersuchen, wurden ein Oxidations-Reduktions-Experiment mit einer mehrere Atomlagen dicken Nickelschicht auf Rh(110) durchgeführt. Nickel wurde für das Experiment bei 300 K auf die bereits benutzte Ni/Rh(110)-Oberfläche aufgedampft.

Das Ni 2p_{3/2}/Rh 3d_{5/2}-Signalflächenverhältnis betrug 8,5. Wird dieser Wert für I/I_0 in $I/I_0 = \exp(-d/\lambda_{\text{IMFP}} \cos \phi)$ als Abschwächung des Rh-Signals durch das Nickel eingesetzt, kann die Dicke d der Nickelschicht grob abgeschätzt werden. Mit $\lambda_{\text{IMFP}} = 10,64 \text{ \AA}$ als mittlere freie Weglänge der Rh 3d_{5/2}-Elektronen mit 687 eV (in metallischem Nickel) und $\phi = 60^\circ$ als Elektro-

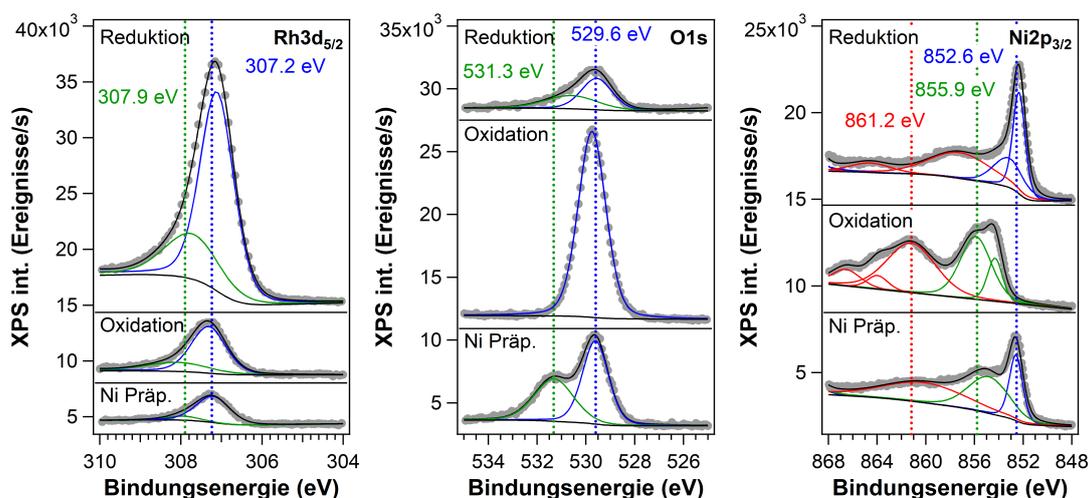


Abbildung 9.12 Charakterisierung einer dicken Nickelschicht auf Rh(110) durch XPS (OSA) während der Oxidation und Reduktion. Die gepunkteten vertikalen Linien markieren die Position der Komponenten, mit denen die Spektren angepasst wurden. Unten: nach dem Aufdampfen bei 300 K; Mitte: nach der Oxidation durch Heizen in Sauerstoff bei 770 K und $p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-6}$ mbar. Oben: Reduktion bei 770 K mit 1200 L H_2 ($p(\text{H}_2) = 1 \cdot 10^{-6}$ mbar).

nenaustrittswinkel wird $d = 11 \text{ \AA}$ erhalten. Dies entspricht ungefähr 8–9 ML Nickel (fcc-Kristall, Gitterkonstante $a_{\text{Ni}} = 3,52 \text{ \AA}$ [25]).

Oxidation

Nach der Präparation der Schicht bei 300 K, wurde die Probe in $1 \cdot 10^{-6}$ mbar Sauerstoff auf 770 K geheizt und weitere 600 s bei dieser Temperatur oxidiert. Die Ni $2p_{3/2}$ -Spektren in Abb. 9.12 zeigen, dass Nickel während dieser Prozedur komplett zu NiO oxidiert wurde, ohne detektierbare Rückstände von metallischem Nickel.

Als Folge von Adsorption aus dem Restgas, ist bereits vor der Behandlung mit Sauerstoff eine deutliche Menge an Sauerstoff auf der Oberfläche zu sehen. Das Ni $2p_{3/2}$ -Spektrum (OSA) zeigt neben dem Metallischem Nickelsignal bei 852,6 eV auch charakteristische Signale von oxidischem Nickel bei 854,8 eV und 860,1 eV. Im O 1s Spektrum sind zwei Komponenten zu finden, die NiO und $\text{Ni}/\text{O}_{\text{ad}}$ zugeordnet werden können [91].

Nach der Oxidation war für O 1s eine Komponente verblieben, dies kann am besten mit der Bildung von NiO erklärt werden. Im Ni $2p_{3/2}$ -Spektrum ist kein metallisches Nickel zu sehen, es haben sich bei 855,9 eV und 854,3 eV charakteristische Signale für oxidisches Nickel gebildet. Satelliten sind bei 861,3 eV, 864,0 eV und 866,7 eV zu sehen. Das Ni $2p_{3/2}$ -Spektrum ist praktisch mit dem, für die Oxidation dünner Nickelschichten auf Ni/Rh(111) gefundenen, identisch [11].

Reduktion

Die Oxidschicht wurde einer sehr großen Wasserstoffdosis ausgesetzt, 1200 L bei 770 K, trat eine fast vollständige Reduktion der Oberfläche ein. Dies ist durch das Verschwinden der oxidischen Komponenten und dem Erscheinen der metallischen Komponente im Ni $2p_{3/2}$ -Spektrum in Abb.

9.12 zu erkennen. Außerdem ist Sauerstoff, bis auf zwei Signale bei 529,6 eV und 530,6 eV, fast vollständig abreagiert. Da das verbliebene Sauerstoffsignal dem vor der Oxidation sehr ähnlich war, liegt die Vermutung nahe, dass es sich um Sauerstoff aus dem Restgas handelte. Die Komponente bei 530,6 eV ist neu und kann, da auch das Rhodium Signal deutlich angewachsen war, auf die Adsorption von O₂ auf Rh(110) zurückgeführt werden. Von Comelli u. a. wurde ein Wert von 530,25 eV für O_{ad} auf Rh(110) gefunden [92].

Nach Reduktion ist eine neue Komponente bei 853,2 eV im Ni 2p_{3/2}-Spektrum aus Abb. 9.12 zu erkennen, die auch als Hauptkomponente im Spektrum des dünnen Nickelfilms nach Oxidation (Abb. 9.9) zu sehen ist.

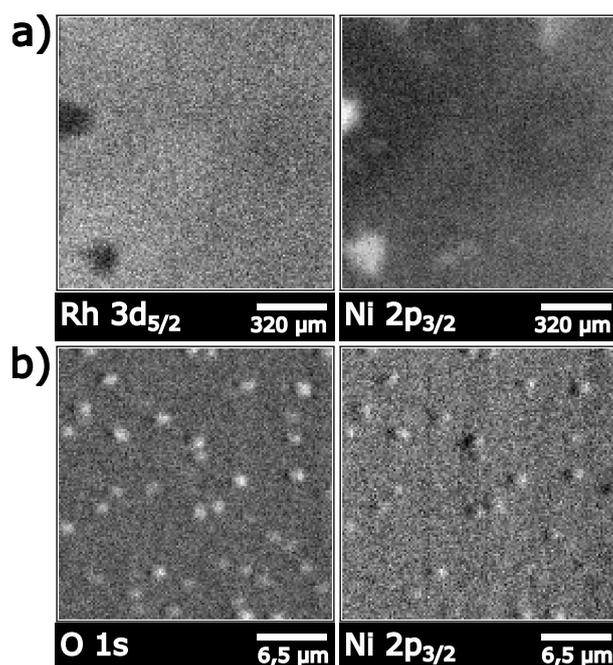


Abbildung 9.13 SPEM-Bilder nach Oxidation und Reduktion einer 8–9 ML starken Nickelschicht auf Rh(110) bei 770 K. Während der Oxidation wurde die Oberfläche einer Gesamtdosis von ca. 800–1000 L O₂ ($p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-6}$ mbar, $T = 770$ K) ausgesetzt, gefolgt von der Reduktion mit 1200 L H₂ ($p(\text{H}_2) = 1 \cdot 10^{-6}$ mbar, $T = 770$ K). a) 1,28 · 1,28 mm² großer Bildausschnitt von Ni 2p_{3/2} und Rh 3d_{5/2}. b) Vergrößerter Bildausschnitt (26 · 26 µm²) aus der Mitte von (a), der mikroskopisch kleine NiO-Partikel zeigt, deren Schattenwurf auf 3D-Strukturen hindeutet.

Das SPEM-Bild in Abb. 9.13a zeigt einen 1,28 · 1,28 mm² großen Bereich der Oberfläche am Ende des Oxidations-Reduktions-Experiments. Darin sind Regionen zu erkennen, in denen sich Nickel angereichert hat. Es könnte sich dabei um Überreste der Oxidschicht handeln. Wird die Oberfläche außerhalb dieser Regionen betrachtet (Mitte des SPEM-Bildes aus 9.13a), waren neben diesen großen (> 100 µm) nickelreichen Inseln, nach Vergrößerung auch viele kleine ca. 1 µm im Durchmesser messende Partikel zu sehen, deren Schattenwurf auf dreidimensionale Strukturen hindeutet. Ähnlich große Partikel waren auch nach der Oxidation der dünnen Schicht entstanden (siehe Abb. 9.11), zeigten aber keinen Schattenwurf, sodass es sich dabei wahrscheinlich um zweidimensionale Partikel mit einer Höhe um 4 Å handelte.

SPEM zeigt, wie inhomogen die Zusammensetzung der Oberfläche nach dem Experiment war, ob die OSA-XP-Spektren aus Abb. 9.12 von einem nickelreichen oder -armen Bereich stammten ist unklar.

Die dreidimensionalen Partikel, die Zunahme des Rh $3d_{5/2}$ -Signals und die Anwesenheit von Sauerstoff auf der Oberfläche deuten auf einen ähnlichen Prozess hin, wie er für Ni/Rh(111) in Kapitel 6 für den Übergang eines 2D-NiO zu einem 3D-NiO beschrieben wurde. Allerdings fand dieser dort während der Oxidation einer 0,8 ML dicken Ni-Schicht statt, die Reduktion hat dort zu einer Benetzung mit metallischem Nickel geführt.

Bei Ni/Rh(110) könnte eine Reaktion mit Restgassauerstoff zu der Bildung von 3D-Nickeloxidpartikeln geführt haben. Sowohl in den XPS-Spektren als auch in den SPEM-Aufnahme der Partikel war Sauerstoff erkennbar und könnte damit als Reaktionspartner für die Umordnung von Nickel(Oxid) verfügbar gewesen sein. Es besteht andererseits die Möglichkeit, dass die es sich allein um die Überreste der dicken Nickeloxidschicht handelt, allerdings deutet die Länge der Schatten auf Partikel mit wenigstens einigen Nanometern an Höhe hin, dies wäre ein Vielfaches der Höhe der ursprünglich aufgetragenen Nickelschicht.

Dass die starke Zunahme des Rh $3d_{5/2}$ -Signals nach der Reduktion auf eine Segregation von Rhodium aus dem Substrat zu der Oberfläche und mit der Interdiffusion beider Metalle einhergeht (keine Mischungslücke der Metalle im Phasendiagramm [25]), kann nicht ausgeschlossen werden. In [93] wird eine große Nukleationsbarriere für die Bildung von NiO und die Diffusion von Nickel in das Volumen von Rh(110) als Ursache für die starke Abnahme des Ni-Signals angenommen. Die Bildung von NiO unter dem Einfluss von Sauerstoff widerspricht dem allerdings. Die Abnahme des Ni-Signals kann besser über Be- und Entnetzungsprozesse erklärt werden, wie sie für Ni/Rh(111) beschrieben wurden. Wahrscheinlich ist die Bildung winziger 3D-NiO-Partikel, deren Größe unterhalb des Auflösungsvermögens von SPEM lag, auch auf Ni/Rh(110) verantwortlich für die Veränderung des Ni-Signals. Die Wiederherstellung des Signals wäre dann eine Folge von der Reduktion von 3D-Phasen und der daraus resultierenden Benetzung, analog dem Vorgang der in Kapitel 7 für Ni/Rh(111) beschrieben wurde. Dass Nickel durch Wasserstoff aus dem Volumen segregiert scheint unter Berücksichtigung der Ergebnisse für Ni/Rh(111) unwahrscheinlich.

9.3 Zusammenfassung

Auf Ni/Rh(110)-Oberflächen mit variablen Nickelmengen wurden Titrationsexperimente durchgeführt, bei denen unterschiedliche Sauerstoffmengen bei verschiedenen Temperaturen adsorbiert und anschließend mit Wasserstoff abreagiert wurden. Es hat sich gezeigt, dass Nickel genau wie auf Ni/Rh(111) die Abreaktion von Sauerstoff erschwert.

Spektroskopisch ist bei der Adsorption von Sauerstoff oberhalb einer Temperatur von 620 K das Verschwinden von Nickel festzustellen. Ein Ähnliches Phänomen wurde zuvor in den Experimenten mit Ni/Rh(111) aus Kapitel 6 beobachtet. Dort konnte gezeigt werden, dass dies durch die Koaleszenz von Nickel in 3D-Nickeloxide erklärt werden kann.

Wird das Phänomen auf Ni/Rh(110) mit SPEM untersucht zeigt sich auch auf dieser Oberfläche bei der Reaktion mit Sauerstoff die Bildung von flachen NiO-Partikeln und großen Inseln. Experimente mit einer dicken Nickelschicht konnten zeigen, dass dreidimensionale Partikel auch auf Ni/Rh(110) entstehen können, diese liegen dort gemeinsam mit sehr großen Inseln vor.

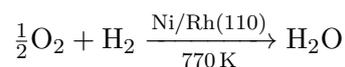
Es ist davon auszugehen, dass der Verlust von Nickel bei dünnen Ni-Schichten im Bereich von einer Monolage, ähnlich wie auf Ni/Rh(111), ebenfalls der Koaleszenz von Nickel und der Bildung von 3D-Partikeln zu zuschreiben ist. Diese weisen möglicherweise eine so geringe Größe, dass sie mit SPEM nicht nachweisbar sind (Analogie zu Ni/Rh(111)).

Dass es unter dem Einfluss von Sauerstoff zu einer Diffusion von Nickel in das Volumen des Kristalls kommt und damit der Verlust von Nickel zu erklären ist, scheint unter Berücksichtigung der aktuellen Ergebnisse für Ni/Rh(111) nicht sinnvoll. Insbesondere aufgrund der großen Ähnlichkeit von Ni/Rh(110) und Ni/Rh(111) und der hohen Affinität von Nickel gegenüber Sauerstoff.

Kapitel 10

Chemische Wellen und stationäre Muster auf $\text{O}_2 + \text{H}_2 / \text{Ni} / \text{Rh}(110)$

Bei dem System $\text{Rh}(111) / \text{O}_2 + \text{H}_2$ führt das Bedampfen mit mindestens 0,13 Monolagen Nickel dazu, dass es oberhalb von 550 K anregbar wird [10]. Es treten neben chaotischen Mustern auch chemische Wellen auf, deren Frequenz durch den Nickelanteil beeinflusst werden [9]. Dieser Befund ist die Motivation der Untersuchung von Musterbildung auf $\text{O}_2 + \text{H}_2 / \text{Ni} / \text{Rh}(110)$.



Hierfür wurden Experimente mit $\text{O}_2 + \text{H}_2 / \text{Ni} / \text{Rh}(110)$ bei 770 K durchgeführt. Die Prozedur zur Untersuchung der Musterbildung folgte analog zu $\text{O}_2 + \text{H}_2 / \text{Ni} / \text{Rh}(111)$: zunächst wurde die Probe auf 770 K geheizt, anschließend der Sauerstoffdruck eingestellt, die Probe für einige Minuten im Sauerstoff gelassen und die Musterbildung bei Variation des Wasserstoffpartialdruckes im PEEM betrachtet. Das System wurde sowohl bei $p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-5}$ mbar als auch bei $p(\text{O}_2) = 5 \cdot 10^{-6}$ mbar untersucht.

Zusätzlich wurde das Verhalten einer dicken Nickelschicht bzw. einer mit Ni legierten $\text{Rh}(110)$ -Oberfläche über einen längeren Zeitraum durch aufeinanderfolgende Experimente bei 670–770 K in einem Druckbereich von $1 \cdot 10^{-6}$ bis $1 \cdot 10^{-4}$ mbar untersucht. Die so erhaltenen Ergebnisse lieferten Informationen über die Veränderung der $\text{Ni} / \text{Rh}(110)$ -Oberfläche im Verlauf vieler Experimente über einen langen Zeitraum.

10.1 Einfluss der Bedeckung auf die Musterbildung

Mit Hilfe eines Bifurkationsdiagramms kann das Verhalten eines System bei Veränderung eines Parameters dargestellt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde vor allem der Einfluss einer variierenden Nickelbedeckung und Wasserstoffpartialdruckes auf $\text{O}_2 + \text{H}_2 / \text{Ni} / \text{Rh}(110)$ untersucht. Zur Erstellung des Bifurkationsdiagramms, wurden Experimente bei konstantem Sauerstoffdruck von $1 \cdot 10^{-5}$ mbar und konstanter Temperatur von 770 K durchgeführt. Die Musterbildung wurde bei Variation des Wasserstoffdruckes für $0,3 \leq \theta_{\text{Ni}} \leq 3 \text{ ML}$ mit Hilfe von PEEM untersucht.

10.1.1 Reine $\text{Rh}(110)$ -Oberfläche

Die Musterbildung der Wasserbildungsreaktion auf $\text{Rh}(110)$ wird in [19, 20, 22] ausführlich beschrieben. Dennoch wurden auch im Rahmen dieser Arbeit Experimente auf einer nickelfreien Oberfläche durchgeführt, um einen unmittelbaren Vergleich zu den nickelbedeckten Oberflächen

zu ermöglichen. Abb. 10.1 zeigt die Ergebnisse eines solchen Experiments.

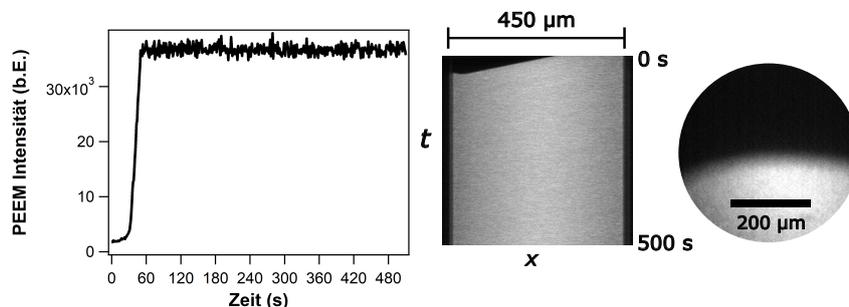


Abbildung 10.1 Charakterisierung einer reinen Rh(110)-Oberfläche durch PEEM unter einem konstantem Sauerstoffdruck von $1 \cdot 10^{-5}$ mbar und 770 K beim Aufdrehen von Wasserstoff auf $2 \cdot 10^{-5}$ mbar. Gezeigt ist das PEEM-Intensitätsprofil, ein $x-t$ -Plot der Oberfläche und das PEEM-Bild einer Reaktionsfront beim Umschalten vom sauerstoffbedeckten (dunkel) zum sauerstofffreien (hell) Zustand. Druckverhältnis bei der Reaktionsfront: $p(H_2)/p(O_2) = 0,8$.

Wie durch Abb. 10.1 verdeutlicht wird, zeigte $O_2 + H_2/Rh(110)$, ähnlich wie in der Literatur beschrieben ein bistabiles Verhalten, bei dem das Umschalten zwischen einem, im PEEM dunkel erscheinenden und einem hellen Zustand bei einem Druckverhältnis von $p(H_2)/p(O_2) = 0,8$ beobachtet wurde. Das Umschalten erfolgte über eine Reaktionsfront.

Die Adsorption von Sauerstoff erhöht die Austrittsarbeit aufgrund des Dipolmoments von O_{ad} [22]. Die Reaktionsfront deutet die Abreaktion des Sauerstoffs an, sodass eine weitgehend unbedeckte Oberfläche resultiert, die eine deutlich geringere Austrittsarbeit aufweist.

Bei weiterer Erhöhung des Wasserstoffdruckes war keine weitere Aufhellung zu beobachten. Beim Abdrehen von Wasserstoff trat ab einem Druckverhältnis von $p(H_2)/p(O_2) = 0,8$ eine Verdunkelung der Oberfläche ein, eine Reaktionsfront konnte dabei nicht beobachtet werden.

10.1.2 0,3-0,5 ML Nickel

Die geringste Ni-Bedeckung, deren Einfluss auf die Musterbildung untersucht wurde, war $\theta_{Ni} = 0,3$ ML. Die Oberfläche mit dieser Bedeckung verhielt sich unter Reaktionsbedingungen im PEEM ähnlich einer reinen Rh(110) Oberfläche: Bis zu einem Druckverhältnis von $p(H_2)/p(O_2) = 0,8$ war die Oberfläche im PEEM sehr dunkel, dann trat eine Reaktionsfront auf, über die eine Aufhellung stattfand.

Bei weiterer Erhöhung des Wasserstoffpartialdruckes traten, entsprechend des Druckverhältnisses weitere Helligkeitsstufen auf. Dabei galt: je höher der Wasserstoffpartialdruck, desto höher die PEEM-Intensität. Chemische Wellenmuster waren bei dieser Bedeckung innerhalb des untersuchten Zeitintervalls nicht erkennbar. Mit 0,5 ML Nickel trat ebenfalls eine Reaktionsfront bei $p(H_2)/p(O_2) = 0,8$ auf. Im Anschluss daran zeigten sich chemische Wellen auf der Oberfläche. Abb. 10.3 zeigt das PEEM-Intensitätsprofil. Chemische Wellen sind darin als lokale Minima/Maxima und im zugehörigen $x-t$ -Graphen anhand unterschiedlicher Helligkeitsstufen erkennbar. Die chemischen Wellen waren bis zu einem Druck von $p(H_2)/p(O_2) = 1,2$ zu beobachten. Bei weiterer Zugabe von Wasserstoff bildeten sich ab $p(H_2)/p(O_2) = 1,6$ Streifen auf der

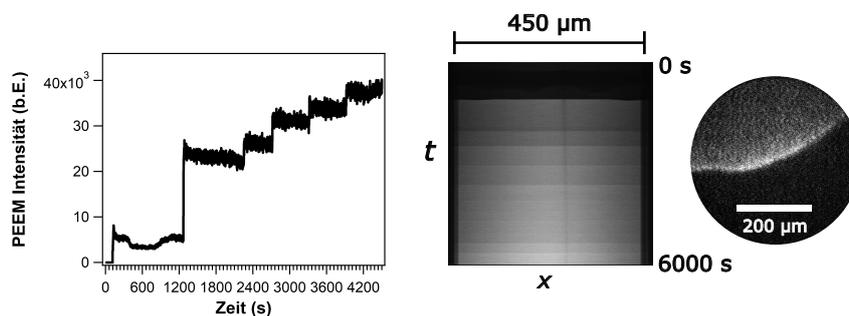


Abbildung 10.2 Reaktionsfront und Helligkeitsstufen im PEEM unter Reaktionsbedingungen auf $O_2+H_2/Ni/Rh(110)$ mit $\theta_{Ni} = 0,3$ ML. Die experimentellen Bedingungen entsprachen denen aus Abb. 10.1. Gezeigt ist das Intensitätsprofil, ein $x-t$ -Plot der Oberfläche und das PEEM-Bild einer Reaktionsfront bei $p(H_2)/p(O_2) = 0,8$. Im Unterschied zu der reinen Rh(110)-Oberfläche waren bei der schrittweisen Erhöhung des Wasserstoffpartialdruckes auf $p(H_2)/p(O_2) = 8$, weitere Helligkeitsstufen im PEEM zu erkennen.

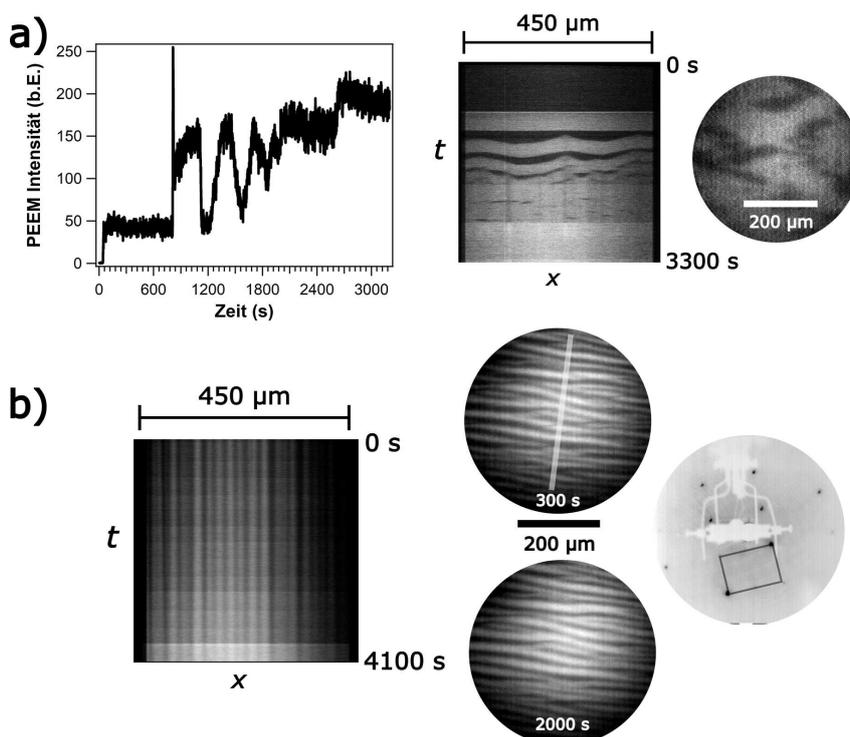


Abbildung 10.3 Chemische Wellen und Streifen auf $O_2+H_2/Ni/Rh(110)$ mit $\theta_{Ni} = 0,5$ ML. a) PEEM-Intensitätsprofil und $x-t$ -Graph in einem Druckbereich von $p(H_2)/p(O_2) = 0,7 - 1,4$ und PEEM-Bild von chemischen Wellen. b) Streifenmuster in einem Druckbereich $p(H_2)/p(O_2) = 2,4 - 20$. Der $x-t$ -Graph zeigt die zeitliche Entwicklung des Musters. Das LEED-Bild (90 eV) zeigt die Oberfläche zu einem früheren Zeitpunkt im Vakuum und dient zur Verdeutlichung der Gitterrichtungen.

Oberfläche, die auch bei deutlichem Wasserstoffüberschuss stabil waren ($p(O_2)/p(H_2) = 0,05$). Dieses Streifenmuster ist in Abb. 10.3b gezeigt. Es ist zu erkennen, dass weder die Streifenbreite noch deren Position durch eine Erhöhung des Wasserstoffpartialdruckes verändert wurde. Es ist aber trotzdem eine schrittweise Aufhellung der Oberfläche festzustellen, die ähnlich wie bei 0,3 ML Nickel mit dem Wasserstoffpartialdruck korrelierte.

10.1.3 1-3 ML Nickel

Mit einer höheren Nickelbedeckung, zeigten sich keine deutlichen Veränderungen zum Verhalten der Oberfläche mit $\theta_{Ni} = 0,5$ ML: Nachdem bei $p(H_2)/p(O_2) = 0,8$ eine Reaktionsfront über die Oberfläche wanderte, traten ebenfalls chemische Wellen auf, deren Existenzbereich für jede Bedeckung gleich war und bei $0,8 \leq p(H_2)/p(O_2) \leq 1,2$ lag.

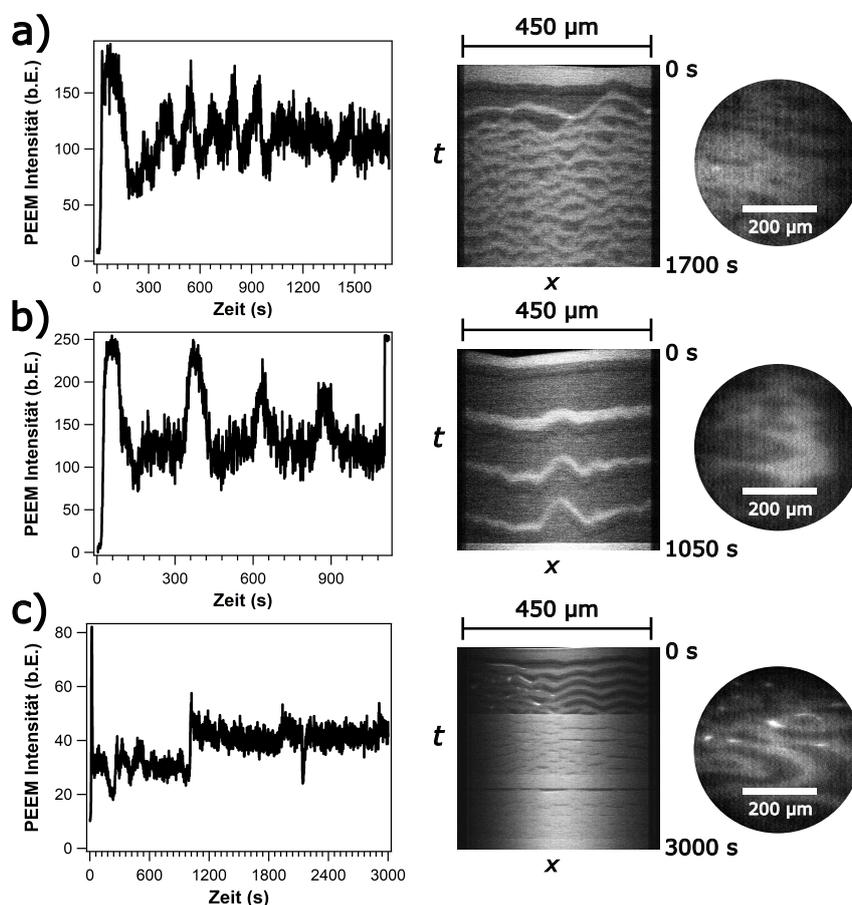


Abbildung 10.4 Vergleich chemischer Wellen auf $O_2 + H_2/Ni/Rh(110)$ mit unterschiedlichen Nickelbedeckungen. Gezeigt sind Intensitätsprofile, $x-t$ -Graphen und PEEM-Bilder chemischer Wellen von a) $\theta_{Ni} = 1$ ML ($0,8 \leq p(H_2)/p(O_2) \leq 1$), b) $\theta_{Ni} = 1,5$ ML ($p(H_2)/p(O_2) = 0,8 - 1$) und c) $\theta_{Ni} = 3$ ML ($p(H_2)/p(O_2) = 0,8 - 2$).

Im Unterschied zur Oberfläche mit $\theta_{Ni} = 0,5$ ML wurden keine Streifen beobachtet, aber die Helligkeit korrelierte, wie bei den anderen Oberflächen, mit dem Wasserstoffpartialdruck.

10.1.4 Bifurkationsdiagramm

Zu Beginn der Experimente wurden die Oberflächen stets im Vakuum auf 770 K geheizt. Dabei erschienen die Proben im PEEM, unabhängig von ihrem Nickelanteil, hell. Beim Einstellen des Sauerstoffdruckes war stets eine Verdunkelung zu beobachten. Die Oberfläche verhält sich unabhängig von der Nickelbedeckung ähnlich einer reinen Rh(110)-Oberfläche, auf der die Adsorption von Sauerstoff die Austrittsarbeit aufgrund des Dipolmoments von O_{ad} erhöht [22].

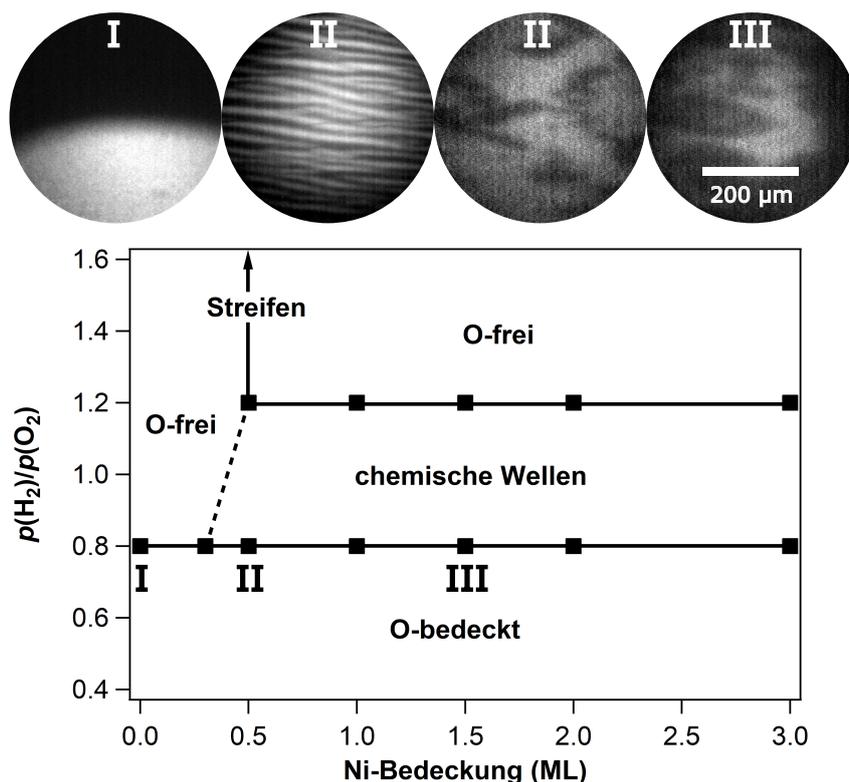


Abbildung 10.5 Bifurkationsdiagramm des Systems $O_2 + H_2/Ni/Rh(110)$ bei $T = 770\text{ K}$ mit $p(O_2) = 1 \cdot 10^{-5}\text{ mbar}$. Oben: PEEM-Bilder der Musterbildung bei unterschiedlichen Nickelbedeckungen. Ermittelt ausgehend von sauerstoffbedeckten Oberflächen.

Die Erhöhung des Wasserstoffpartialdruckes ändert an der Helligkeit solange nichts, bis ein Druckverhältnis von $p(H_2)/p(O_2) = 0,8$ ($p(O_2) = 10^{-5}\text{ mbar}$) erreicht wird. Dieser Wert stellt auf der reinen Rh(110)-Oberfläche die Grenze dar, ab der, wahrscheinlich aufgrund der Abreaktion von O_{ad} , eine Aufhellung eintritt und auf Ni/Rh(110), ab der chemische Wellenmuster in Form chaotischer Muster und auftreten (anregbares Verhalten).

Eine Erhöhung des Wasserstoffpartialdruckes auf einen Wert von $p(H_2)/p(O_2) > 1,2$, führt zum Erlöschen der chemischen Wellenmuster, die Oberfläche erscheint hell. Die nickelbedeckten Oberflächen zeigen dann eine Korrelation der Helligkeit mit dem Wasserstoffpartialdruck: ein hoher H_2 -Druck führt zu einer höheren PEEM-Helligkeit. Dieses Verhalten ist beispielsweise in dem Intensitätsprofil aus Abb. 10.2 als Stufen und in den zugehörigen $x-t$ -Graphen als abrupte Änderung der Helligkeit sichtbar. Bei $\theta_{Ni} = 0,5\text{ ML}$ bildet sich bei dieser Gaszusammensetzung

zusätzlich ein Streifenmuster.

Abb. 10.5 fasst die Resultate der Experimente zur Musterbildung für die unterschiedlichen Nickelbedeckungen in einem Bifurkationsdiagramm zusammen.

Die Experimente haben oberhalb von $\theta_{\text{Ni}} = 0,5 \text{ ML}$ keinen Einfluss der Bedeckung auf den Existenzbereich für chemische Wellen gezeigt. $\text{O}_2 + \text{H}_2/\text{Ni}/\text{Rh}(111)$ zeigt bei $p(\text{O}_2) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$ und $T = 773 \text{ K}$ ein ähnliches Verhalten für Bedeckungen von $\theta_{\text{Ni}} \leq 1,3 \text{ ML}$ [9].

In der gleichen Arbeit wird für $\text{O}_2 + \text{H}_2/\text{Ni}/\text{Rh}(111)$ eine kritische Nickelbedeckung von $\theta_{\text{Ni,krit}} = 0,13 \text{ ML}$ genannt. Anhand des Bifurkationsdiagramms aus Abb. 10.5 kann diese für $\text{O}_2 + \text{H}_2/\text{Ni}/\text{Rh}(110)$ grob auf $\theta_{\text{Ni,krit}} = 0,3 - 0,5 \text{ ML}$ abgeschätzt werden. Unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Oberflächendichten ($1,59 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ vs. $1,01 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$), ist die absolute Nickelmenge, die für Anregbarkeit erforderlich ist, mit $0,63 \cdot 0,3 \text{ ML} = 0,189 \text{ ML}$, auf $\text{O}_2 + \text{H}_2/\text{Ni}/\text{Rh}(110)$ höher.

10.2 Musterbildung im Detail

10.2.1 Streifen

Das Streifenmuster aus Abb. 10.3b war äußerst stabil. Es ist in einem deutlichen Wasserstoffüberschuss sichtbar, obwohl sich die Oberfläche im PEEM insgesamt aufhellte und die hellen Streifen einen geringeren Kontrast aufwiesen. Außerdem war es auch bei der Verringerung des Wasserstoffpartialdruckes sichtbar. In einem Folgeexperiment (gleiche Prozedur wie in Abb. 10.3) war das Muster noch schwach während der Existenz chemischer Wellen sichtbar.

Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass es sich um ein, durch die Umordnung von Nickel verursachtes Muster handelt. Die erhöhte Intensität der Streifen könnte mit der Bildung von Nickeloxid auf diesen Bereichen der Oberfläche hindeuten.

Auf einer ungleichmäßig bedampften Oberfläche mit Nickelkonzentrationsgradienten, war ein Streifenmuster auch im Grenzbereich zwischen Ni-freier und Ni-bedeckter Oberfläche erkennbar. Abb. 10.6 zeigt ein solches Streifenmuster, dass bei $p(\text{O}_2) = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$, $p(\text{H}_2) = 4,4 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$ und $T = 820 \text{ K}$ im PEEM beobachtet wurde. Die Streifen verliefen erneut entlang einer Diagonalen der Einheitszelle. Über eine Dauer von ca. 30 min trat ein langsames Wachstum der Streifen in den Ni-armen Bereich der Oberfläche auf.

10.2.2 Chemische Wellen

Induktion chemischer Wellen

Chemische Welle traten bei $\text{O}_2 + \text{H}_2/\text{Ni}/\text{Rh}(110)$ erst nach längerer Reaktionsdauer auf. Zur Induktion wurden die Oberflächen einige Minuten bei 770 K unter Sauerstoffatmosphäre $1 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$ getempert, bevor Wasserstoff zugeführt wurde.

In einigen Fällen war diese Prozedur nicht erfolgreich. Dann gelang die Induktion durch das Aussetzen der Oberfläche gegenüber Reaktionsbedingungen, dabei wurde der Wasserstoffdruck solange variiert, bis chemische Wellen auftreten.

Beim Erreichen des richtigen Druckbereichs trat eine aktivierende Reaktionsfront auf. Abb. 10.7c zeigt PEEM-Aufnahmen einiger dieser Fronten.

Um zu prüfen, inwieweit die Oberflächen unter Reaktionsbedingungen verändert wurden, wurde jedes Experiment noch einmal mit der gleichen (gebrauchten) Oberfläche wiederholt. Während die Musterbildung und der Existenzbereich weitgehend unverändert blieben, zeigt das Intensitätsprofil der aktivierenden Reaktionsfront aus Abb. 10.7 eine scheinbar systematische Verän-

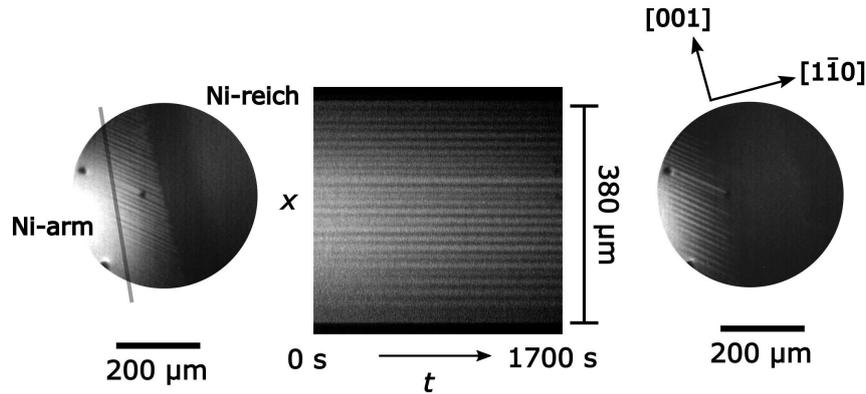


Abbildung 10.6 Streifenmuster bei Ni-Konzentrationsgradient: links wenig Nickel, rechts $\theta_{Ni} \approx 1$ ML. $p(O_2) = 5 \cdot 10^{-6}$ mbar, $p(H_2) = 4,4 \cdot 10^{-6}$ mbar, $T = 820$ K. Kristallorientierung entspricht der aus Abb. 10.3.

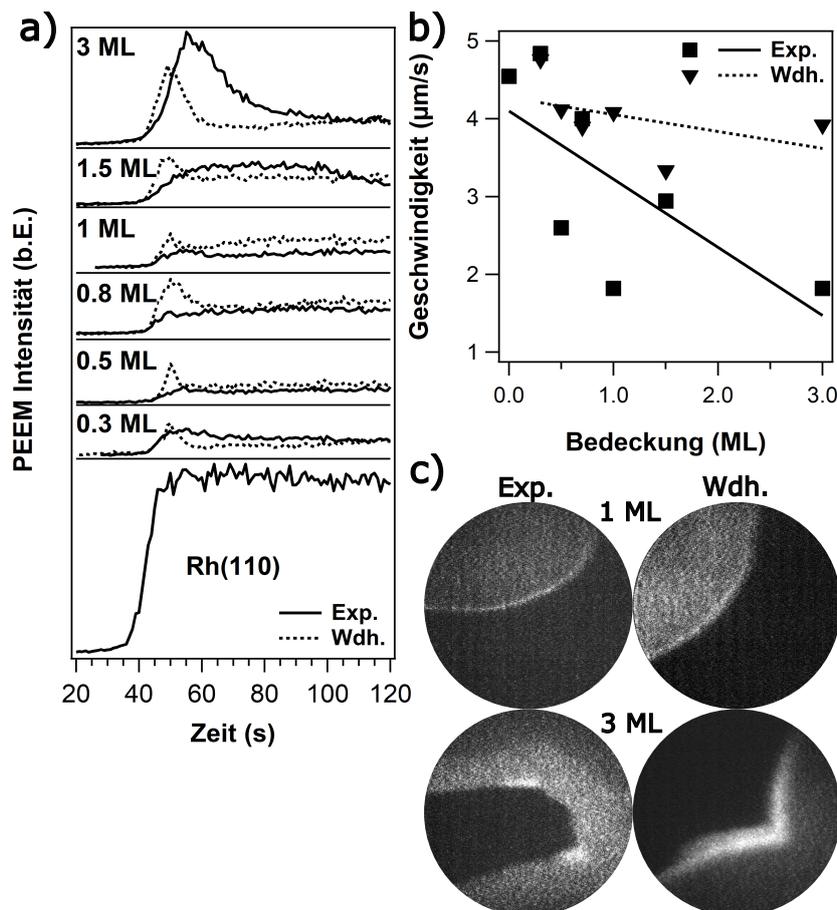


Abbildung 10.7 Veränderung von aktivierenden Reaktionsfronten auf $O_2 + H_2/Ni/Rh(110)$ in aufeinanderfolgenden Experimenten. a) PEEM-Intensitätsprofil aktivierender Reaktionsfronten für unterschiedliche Bedeckungen. b) Geschwindigkeit der Reaktionsfronten aus a). c) Beispiele von aktivierenden Fronten im PEEM.

derung: Das Profil zeigt bei $0,3 \text{ ML} \leq \theta_{\text{Ni}} \leq 1,5 \text{ ML}$ im Wiederholungsexperiment ein lokales Maximum.

Neben dem Profil wurde auch die Geschwindigkeit der Front untersucht. Diese liegt in einem Bereich von $1 - 5 \mu\text{m/s}$. Die Grafik in Abb. 10.7b zeigt eine Auftragung der Frontgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Nickelbedeckung für aufeinanderfolgende Experimente. Scheinbar gibt es eine Abnahme der Geschwindigkeit mit zunehmender Nickelbedeckung. Allerdings ist die Verteilung der Messpunkte sehr breit, hat eine schlechte Statistik, sodass es für eine endgültige Aussage über den Einfluss der Nickelmenge zu früh wäre.

Die Veränderung der aktivierenden Reaktionsfront könnte ein Hinweis auf eine sich verändernde Oberfläche sein. Möglicherweise finden auf Ni/Rh(110), ähnlich wie auf Ni/Rh(111) Reifungsprozesse statt.

Eigenschaften chemischer Wellen

Chemische Wellen hatten die Form von sich durchdringenden elliptischen Mustern. Die Morphologie war bei allen untersuchten Oberflächen ähnlich und schien eine Folge der anisotropen Oberfläche zu sein, die zu unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeiten der Adsorbatatome entlang unterschiedlicher kristallografischer Richtungen geführt haben kann. Die Elongation erfolgte, genau wie bei der Wachstumsrichtung des Streifenmusters entlang einer Diagonalen der Einheitszelle.

Der Existenzbereich lag bei einem Druckverhältnis von $0,8 \leq p(\text{H}_2)/p(\text{O}_2) \leq 1,2$. Zum Vergleich wurde bei $\text{O}_2 + \text{H}_2/\text{Ni}/\text{Rh}(111)$ mit $p(\text{O}_2) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$ Anregbarkeit bei $0,4 \leq p(\text{H}_2)/p(\text{O}_2) \leq 1,6$ beobachtet und mit $p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$ bei $0,9 \leq p(\text{H}_2)/p(\text{O}_2) \leq 1,2$ (ermittelt anhand der Abb. aus [10]).

Abb. 10.4 verdeutlicht anhand dreier Beispiele die Musterbildung. In Abb. 10.4b sind unterschiedliche Graustufen innerhalb der Pulse sichtbar, Abb. 10.4c zeigt, dass die Helligkeit der Pulse durch unterschiedliche Wasserstoffpartialdrücke verändert wurde. So dominierten innerhalb bei höheren Partialdrücken von $p(\text{H}_2) = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$ die hellen Bereiche, bei $1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$ die dunklen. Basierend auf dieser Beobachtung könnten letztere chemisorbierten Sauerstoff zugeordnet werden.

Die Zuordnung der hellen Bereich ist ungleich schwieriger, das sowohl NiO als auch die reine Metalloberfläche eine vergleichsweise geringe Austrittsarbeit aufweisen und im PEEM hell erscheinen. In einigen Fällen sind im PEEM Bereiche besonders niedriger Austrittsarbeit an den Stellen, an denen eine Überschneidung von Pulsen auftritt, zu beobachten. Ein Beispiel dafür ist in dem PEEM-Bild aus Abb. 10.4c gezeigt.

Die Pulsgeschwindigkeit auf $\text{O}_2 + \text{H}_2/\text{Ni}/\text{Rh}(111)$ liegt bei $15 - 35 \mu\text{m/s}$ [9].

Bei der Bestimmung der Pulsgeschwindigkeit für Ni/Rh(110) erschwerte die Durchdringung der Zielscheibenmuster eine Berechnung der Geschwindigkeit. Wird angenommen, dass diese ähnlich der der aktivierenden Front ist, beträgt der Wert zwischen 1 und $5 \mu\text{m/s}$ und ist deutlich niedriger als auf Ni/Rh(111). Bei diesem Vergleich müssen allerdings die unterschiedlichen Reaktionsbedingungen der Experimente berücksichtigt werden. Die Temperaturen sind vergleichbar und liegen im Bereich von 770 K , der Sauerstoffdruck der chemischen Wellen aus [9] lag aber bei $p(\text{O}_2) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$ und betrug auf Ni/Rh(110) $p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$.

10.3 Musterbildung auf einer legierten Ni/Rh(110)-Oberfläche

Vorbemerkung: Die hier beschriebenen Experimente folgten keinem systematischen Vorgehen. Chronologisch lagen sie am Anfang der Forschung mit O₂ + H₂/Ni/Rh(110) und sollten lediglich grundlegende Einblicke in das Verhalten ermöglichen, auch um herauszufinden welche Aspekte besser untersucht werden sollten.

Im Nachhinein erwiesen sich die Ergebnisse aber als überaus brauchbar, da sie einem anderen Ansatz der Erforschung folgten, viele Einblicke in das generelle Verhalten des Systems ermöglichten und die Komplexizität verdeutlichten.

Die Grundlage für die im folgenden beschriebenen Experimente stellte eine Ni/Rh(110)-Oberfläche dar, auf der ursprünglich eine solch große Nickelmenge aufgebracht wurde, dass Rh₃₀₂ im AE-Spektrum nicht mehr sichtbar war.

Auf dieser Oberfläche wurden verschiedene Experimente über einen längeren Zeitraum bei 670 – 870 K in einem Druckbereich von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar und $1 \cdot 10^{-4}$ mbar durchgeführt.

Im Anschluss an diese Experimente wurde ein Reinigungszyklus durchgeführt (Sputtern und Tempern bei $T_{\max} = 1300$ K) nach dem ein Teil des Nickels auf der Oberfläche verblieb. Unter Berücksichtigung der sehr großen ursprünglichen Nickelmenge, war dies wahrscheinlich eine Folge der Bildung von 3D-Strukturen (NiO-Partikel), von denen lediglich Teile weg gesputtert wurden. Außerdem könnte Nickel als Folge des Temperns, auch in das Volumen des Kristalls diffundiert sein.

Auf dieser verunreinigten Rh(110)-Oberfläche wurde, statt sie weiter zu reinigen, ein neuer Ni-Film aufgebracht (ca. 2 ML) und eine weitere Serie von Experimenten durchgeführt. Dabei zeigten sich neue Phänomene und teilweise starke Veränderungen der oben beschriebenen Musterbildung. Zusätzlich wurde beobachtet, wie die Oberfläche verschiedene Stadien der Musterbildung durchlief.

Verbunden war die Veränderung mit einer steten Abnahme des Ni₈₄₈/Rh₃₀₂-AES-Signalverhältnisses. Da die Charakterisierung mit AES bei den Experimenten unter Reaktionsbedingungen in der Regel nach dem Abkühlen in $1 \cdot 10^{-5}$ mbar O₂ von 770 K auf $T < 370$ K erfolgte, könnte die Reaktion mit Sauerstoff und die damit verbundene Bildung von 3D-Oxidphasen die Abnahme der Nickelmenge erklären.

Bei O₂ + H₂/Ni/Rh(111) fanden unter Reaktionsbedingungen Reifungsprozesse statt, die ebenfalls eine Veränderung des Ni-Signals zur Folge hatten (Siehe hierzu Kapitel 8). Treten solche Prozesse auch auf Ni/Rh(110) auf, sollte dies ähnliche Auswirkungen haben.

Interessanterweise wurde bei all den durchgeführten Experimenten nach Erreichen einer Nickelmenge deren AES-Intensitätsverhältnis 0,4 ML entsprach, kaum noch eine Veränderung des Ni-Signals festgestellt. Das System scheint einen stabilen Zustand zu erreichen, in dem die Umordnung von Nickel weitestgehend zum Erliegen kommt. In diesem Zustand waren chemische Wellen über Stunden hinweg stabil und konnten bei 770 K allein durch das Einstellen der richtigen Druckverhältnisse induziert werden.

10.3.1 Inseln

Bei einem der ersten Experimente nach dem Bedampfen, wurde die Oberfläche unter Reaktionsbedingungen im Wasserstoffüberschuss ($p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-5}$ mbar; $p(\text{H}_2)/p(\text{O}_2) = 10$) bei 770 K geheizt. Nach ca. 2 h war im PEEM die Bildung dunkler Inseln zu beobachten. Mit fortlaufender Reaktion erhöhte sich die Zahl der Inseln, sie wuchsen und mit zunehmender Größe bildete sich ein heller Kern aus. Dieser Prozess wird durch die PEEM-Bilder und -Intensitätsprofile in

Abb. 10.8 verdeutlicht. Auffällig war, dass die Inseln trotz der Anisotropie der unterliegenden (110)-Oberfläche eine weitestgehend kreisrunde Morphologie aufwiesen.

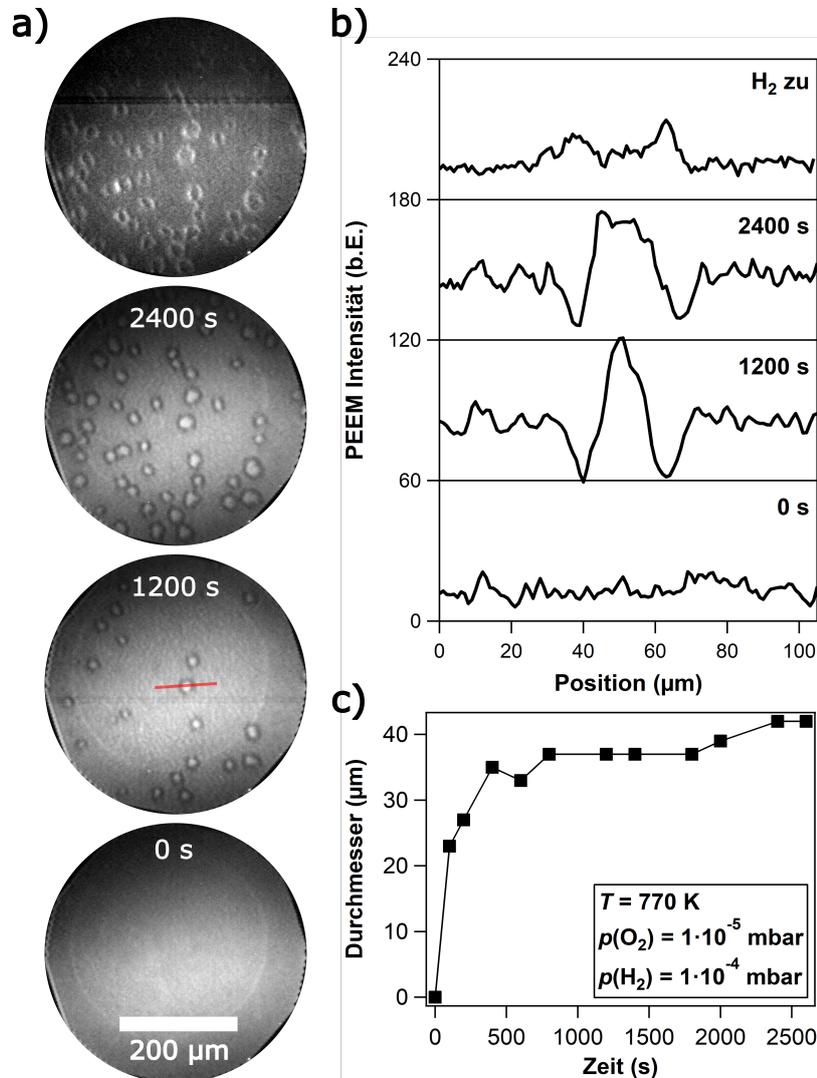


Abbildung 10.8 Bildung und Wachstum von Inseln im Wasserstoffüberschuss auf einer legierten $O_2 + H_2/Ni/Rh(110)$. Experimentelle Bedingungen: $p(O_2) = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$, $p(H_2) = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$, $T = 770 \text{ K}$. a) Serie von PEEM-Bildern des Inselwachstums und Invertierung der Helligkeit beim Abdrehen von Wasserstoff. b) PEEM-Intensitätsprofile der Inseln aus (a). c) Wachstumskurve der Inseln.

Ein früheres Experiment hat gezeigt, dass sich durch Oxidation einer dicken Nickelschicht bei 570 K in $2 \cdot 10^{-6} \text{ mbar } O_2$ eine Schicht ausbildet, die im AE-Spektrum ein großes Sauerstoffsignal aufweist, ein diffuses LEED-Bild und eine hohe PEEM-Intensität. Wahrscheinlich hat sich dort eine amorphe NiO-Schicht gebildet. NiO erscheint im PEEM hell, da bei der Oxidation von Nickel die Austrittsarbeit nicht im selben Maße zunimmt, wie bei der Chemisorption von Sauerstoff [40, 51].

Auch die Oberfläche aus Abb. 10.8 zeigte unter Sauerstoffatmosphäre ($1 \cdot 10^{-5}$ mbar) bei 770 K keine Verringerung der Helligkeit. Wahrscheinlich hat sich auch unter diesen Bedingungen eine dicke amorphe NiO-Schicht ausgebildet.

Die Bildung der Inseln führte zu einer leichten Abnahme der PEEM-Intensität (Über des Sichtfeld gemittelt) und könnte auf die Zersetzung dieser Schicht durch Reduktion hindeuten und ein Hinweis auf die Reduktion von Nickeloxid sein. Die amorphe Struktur der Oberfläche das isotrope Wachstum und die entsprechende Form der Inseln erklären.

Wird Wasserstoff komplett abgestellt, invertiert die Helligkeit im PEEM: die Inseln erscheinen hell, die restliche Oberfläche dunkel und nach der Reaktion war eine deutliche Abnahme des $\text{Ni}_{848}/\text{Rh}_{302}$ -Intensitätsverhältnisses von 0,18 auf 0,031 (ca. 0,4 ML) zu sehen.

Die Bildung von Inseln konnte in einem ähnlichen Experiment auf einer Ni/Rh(110)-Oberfläche mit $\theta_{\text{Ni}} = 8 - 9$ ML durch SPEM gesehen werden (Siehe Kapitel 9). Dabei wurde die Oberfläche durch Hochheizen in $1 \cdot 10^{-6}$ mbar Sauerstoff und weiterer Reaktion für 600 s bei 770 K oxidiert. Nach der Reaktion mit $1 \cdot 10^{-6}$ mbar Wasserstoff bei 770 K konnte im SPEM die Bildung großer nickelreicher Bereiche und kleiner dreidimensionaler Partikel auf der restlichen Oberfläche beobachtet werden. Die Analyse mit XPS hat dort eine Abnahme des Nickelsignals gezeigt.

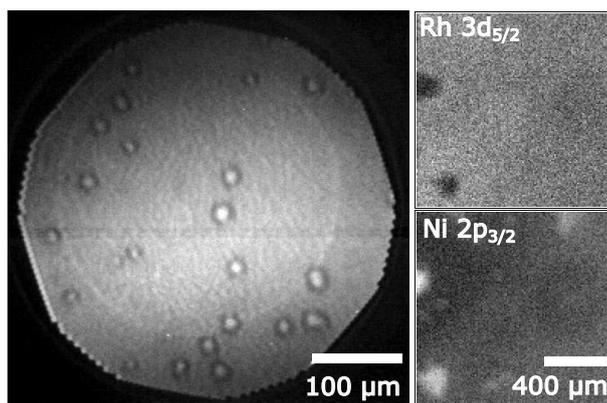


Abbildung 10.9 Vergleich von Inseln in PEEM und SPEM. Gezeigt sind PEEM-Aufnahmen der legierten Ni/Rh(110)-Oberfläche und SPEEM-Aufnahmen aus Abb. 9.13. Im PEEM unter Reaktionsbedingungen mit $p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-5}$ mbar, $p(\text{H}_2) = 1 \cdot 10^{-4}$ mbar, $T = 770$ K nach 1200 s. Im SPEM nach Oxidation von $\theta_{\text{Ni}} = 8 - 9$ ML in $1 \cdot 10^{-6}$ mbar bei 770 K und Reduktion in $1 \cdot 10^{-6}$ mbar H_2 für 1200 s bei $T = 770$ K.

Auch bei den im PEEM gesehenen Inseln handelte es sich wahrscheinlich um nickelreiche Bereiche. Die invertierte PEEM-Intensität nach Abdrehen des Wasserstoffs liefert weitere Hinweise über die Zusammensetzung der Inseln: Der größte Teil der Oberfläche erscheint jetzt dunkel (zu Beginn des Experiments in Sauerstoff sehr hell), das geringe $\text{Ni}_{848}/\text{Rh}_{302}$ -Intensitätsverhältnis deutet darauf hin, dass sich allenfalls geringe Nickelmengen auf diesem Bereichen befanden.

Die Inseln selber wiesen nach Abdrehen des Sauerstoffs einen hellen Rand auf, im Inneren ist, verglichen mit der Umgebung eine leicht erhöhte Intensität zu sehen. Die Helligkeit könnte auf die Bildung von Nickeloxid hinweisen und damit auf eine erhöhte Nickelkonzentration im Bereich der Inseln.

Neben der Aufnahme von PEEM- und SPEM-Bildern wurden die Oberflächen bei beiden Experimenten spektroskopisch untersucht. Bei PEEM mit AES von einem Oberflächenausschnitt von ca. 1 mm Durchmesser, im SPEM außerhalb der Inseln mit XPS von einer Region mit 100 μm Durchmesser. In beiden Fällen war eine deutliche Abnahme des Ni/Rh-Verhältnisses messbar. Auch dieser Befund bestärkt die Vermutung, dass die Umgebung an Nickel verarmt ist, allerdings konnten weder die Inseln aus PEEM noch die aus SPEM spektroskopisch genauer charakterisiert werden.

Bei den SPEM-Experimenten deuten hochauflösende Aufnahmen auf die Bildung von 3D-NiO-Partikeln mit einem Durchmesser von 1 μm außerhalb der Inseln hin. Solch kleine Partikel konnten durch PEEM nicht aufgelöst werden, sie könnten dort aber die Ursache für die Abnahme des Nickel-AES-Signals sein, da darin eine Teil des Nickels gebunden sein kann.

Im PEEM war der Abdruck der Inseln auch in Folgeexperimenten zu erkennen. Eine vollständige Wegreaktion gelang in den Druck- und Temperaturbereichen nicht ($p_{\text{max}} = 1 \cdot 10^{-4}$ mbar, $T_{\text{max}} = 770$ K); weder durch die Behandlung mit Wasserstoff, noch mit Sauerstoff, noch unter Reaktionsbedingungen ($1 \cdot 10^{-4}$ mbar-Bereich 770 K).

10.3.2 Chemische Wellen

Wie bei der systematischen Untersuchung der Musterbildung, waren chemische Wellen auch auf der legierten Ni/Rh(110)-Oberfläche zu beobachten.

Abb. 10.10 zeigt eine PEEM-Aufnahme mit Zielscheibenmustern, dass in einem Folgeexperiment auf der Oberfläche aus Abb. 10.8 auftraten. Diese wiesen eine elliptische Form auf, die durch unterschiedliche Ausbreitungsgeschwindigkeiten entlang der kristallographischen Achsen der Oberfläche verursacht wurde. LEED-Bilder der Oberfläche haben gezeigt, dass diese entlang der (1-10)-Richtung 1,5 $\mu\text{m}/\text{s}$ und 1 $\mu\text{m}/\text{s}$ entlang der (001)-Richtung beträgt. Die Ausbreitungsrichtungen entsprechen denen der kristallographischen Achsen und unterscheidet sich damit von den Pulsen, die in Abb. 10.4 oder 10.3 zu sehen sind, in denen die Muster entlang einer Diagonalen der Einheitszelle gestreckt sind.

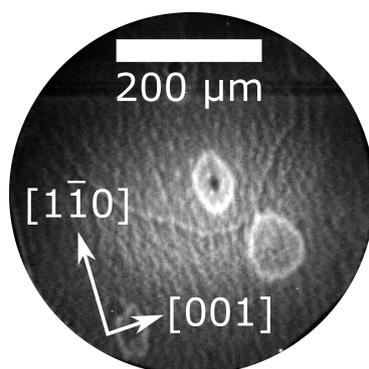


Abbildung 10.10 PEEM-Bild von chemischen Wellen bei $p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-5}$ mbar, $p(\text{H}_2) = 1,6 \cdot 10^{-5}$ mbar, $T = 770$ K auf $\text{O}_2 + \text{H}_2/\text{Ni}/\text{Rh}(110)$. Die elliptische Form wird durch die unterschiedlichen Ausbreitungsgeschwindigkeiten entlang der kristallographischen Achsen verursacht.

Zusätzlich ist in Abb. 10.10 eine Oberflächenstruktur zu erkennen, die sich über eine Dauer von einigen Stunden (verschiedene Experimente unter Reaktionsbedingungen) herausgebildet hatte. Durch chemische Wellen wurde diese Struktur nicht verändert. Ähnliche Strukturen werden auf O₂ + H₂/Ni/Rh(111) im PEEM beobachtet, wenn die Oberfläche mehrere Stunden Reaktionsbedingungen ausgesetzt ist [10]. Es handelt sich in beiden Fällen wahrscheinlich um NiO-Ausscheidungen.

Abb. 10.11 zeigt weitere Beispiele von chemischen Wellen auf O₂ + H₂/Ni/Rh(110) anhand von lokalen PEEM-Intensitätsprofile eines 50 · 50 μm² großen Oberflächenabschnitts. Die Daten stammen von aufeinanderfolgenden Experimenten der Oberfläche aus Abb. 10.8 bzw. 10.10 bei unterschiedlichen Drücken.

Die chemischen Wellen weisen unterschiedliche Frequenzen auf: bei einem Sauerstoffdruck von 1 · 10⁻⁵ mbar beträgt diese 5 mHz bzw. 8,3 mHz und 22,5 mHz bei einem höheren Druck von $p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-4}$ mbar. Die Pulsfrequenz scheint mit dem Druck zu korrelieren, die AES-Spektren haben keine größeren Veränderungen des Ni₈₄₈/Rh₃₀₂-Signalverhältnisses gezeigt, es lag um 0,03 ($\theta_{\text{Ni}} \approx 0,4 \text{ ML}$).

Die Frequenzen der chemischen Wellen lagen in einem ähnlichen Größenbereich wie bei O₂ + H₂/Ni/Rh(111). Ein direkter Vergleich beider Systeme ist im 1 · 10⁻⁵ mbar-Bereich zwar nicht möglich ist, aber im 5 · 10⁻⁵ mbar-Bereich liegt die Frequenz auf O₂ + H₂/Ni/Rh(111) mit einer ähnlichen Ni-Bedeckung bei ca. 60 mHz [9] bzw. bei 1,5 mHz im 1 · 10⁻⁶ mbar-Bereich. Abb. 10.11 zeigt, dass Pulszüge, wie sie bei O₂ + H₂/Ni/Rh(111) beobachtet werden [9], die über einen großen Bereich der Oberfläche bzw. das gesamte PEEM-Sichtfeld laufen, auch bei einer legierten Oberfläche nicht auftreten.

Stabilität chemischer Wellen

Ein Vergleich der Intensitätsprofile chemischer Wellen aus Abb. 10.4, 10.3 und 10.11 zeigt eine deutlich erhöhte Stabilität chemischer Wellen auf der legierten Oberfläche. Diese äußert sich an der gleichbleibenden Form der Pulse aus 10.11. Die Profile aus Abb. 10.4 und 10.3 stammen von einer anderen Oberfläche, dort zeigen aufeinanderfolgende Pulse eine unterschiedliche Pulsbreite und Intensität, in einigen Fällen ist das Erlöschen chemischer Wellen nach wenigen Pulsen zu beobachten. Auf der legierten Oberfläche hingegen, konnte die Musterbildung über mehrere Stunden aufrecht erhalten werden.

Die Veränderung aufeinanderfolgender Pulse und das Erlöschen chemischer Wellen war auch bei O₂ + H₂/Ni/Rh(111) eine wiederkehrendes Phänomen (siehe Kapitel 8). Dort wurde die begrenzte Lebensdauer mit einer steten Veränderung der Oberfläche durch Reifungsprozesse erklärt. Offensichtlich war bei O₂ + H₂/Ni/Rh(110) die Verteilung von Nickel die Ursache der unterschiedlichen Stabilität chemischer Wellenmuster.

Es gibt Hinweise darauf, dass auch auf Ni/Rh(110) Reifungsprozesse unter Reaktionsbedingungen auftreten, als Beispiel sei die helle Struktur genannt, die in Abb. 10.10 zu sehen ist und von der angenommen wird, das sie NiO-Ausscheidungen darstellen.

Generell könnten zwei Wege zur Stabilisierung von Musterbildung existieren: 1.) Bildung von NiO-Nanopartikel in ausreichender Zahl und Größe. 2.) Legierungsbildung (Vermischung von Nickel und Rhodium in den obersten Atomlagen) durch Tempern im Vakuum. Letzteres ist wahrscheinlich bei Ni/Rh(110) im Rahmen von Reinigungszyklen aufgetreten, da Nickel vor dem Tempern nicht vollständig entfernt wurde.

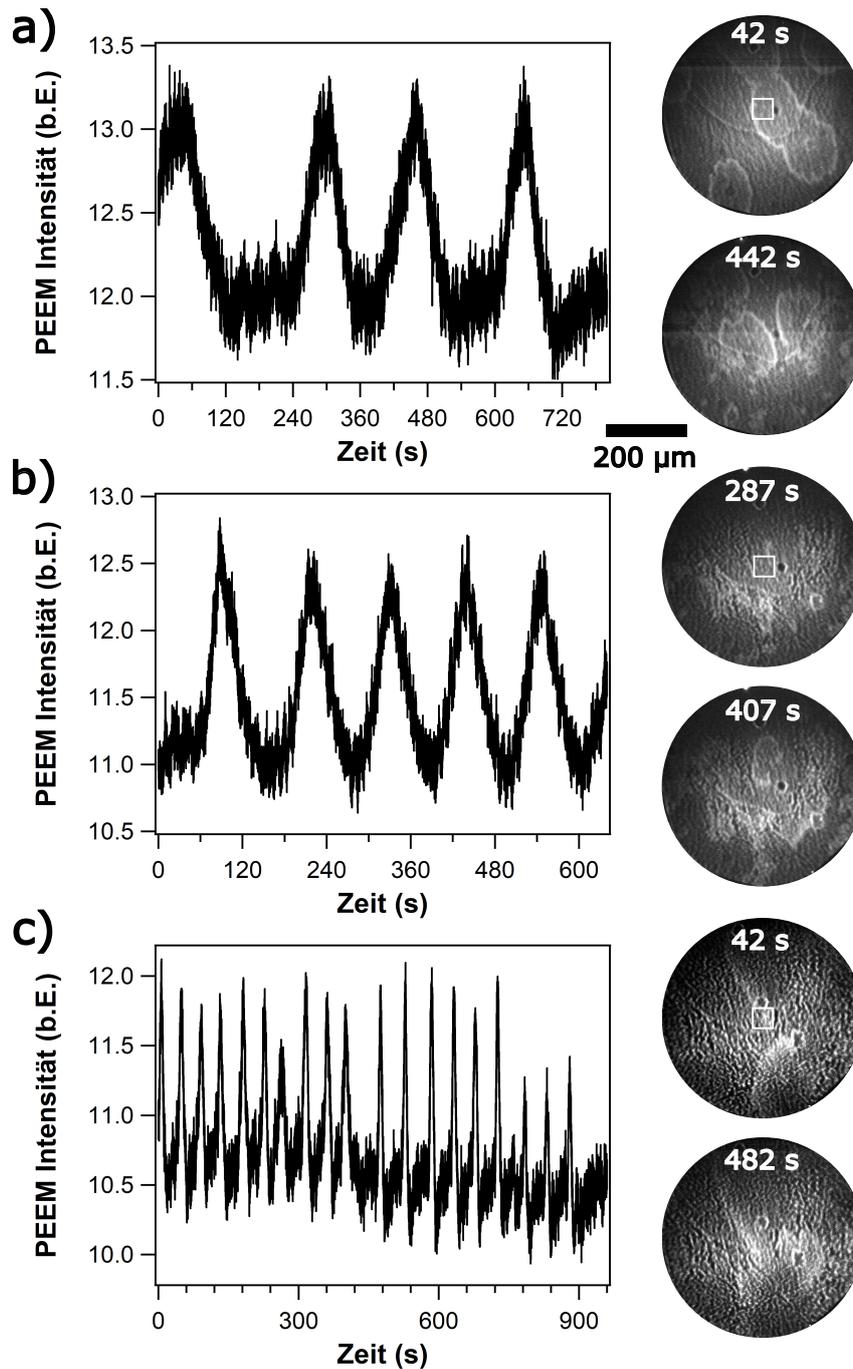


Abbildung 10.11 PEEM-Bilder und -Intensitätsprofile chemischer Wellen von aufeinanderfolgenden Experimenten während der Wasserbildungsreaktion auf $O_2 + H_2/Ni/Rh(110)$. a), b) Experimentelle Bedingungen: $p(O_2) = 1 \cdot 10^{-5}$ mbar, $p(H_2) = 1,6 \cdot 10^{-5}$ mbar, $T = 770$ K. c) Chemische Wellen bei einem höheren Druck (mit der gleichen Oberfläche) zeigen eine deutlich erhöhte Frequenz. Experimentelle Bedingungen: $p(O_2) = 1 \cdot 10^{-4}$ mbar, $p(H_2) = 8 \cdot 10^{-5}$ mbar, $T = 770$ K. Chemische Wellen treten als Maxima in der PEEM Intensität auf, die sichtbare Oberflächenstruktur stammt wahrscheinlich von der Bildung von Nickeloxiden (siehe Text). Erstellt werden die Profile durch Mittelung der Intensität über den mit dem kleinen Quadrat gekennzeichneten Bereich.

Ob lediglich metallisches Nickel in das Volumen diffundieren kann, oder das Tempern von NiO-Nanopartikeln bei 1300 K zur Legierungsbildung führt, ist unklar. Die Stabilisierung chemischer Wellenmuster ist nicht Gegenstand der Experimente gewesen, könnte aber der Ausgangspunkt für weitere Untersuchungen sein.

10.3.3 Streifen

In einem Experiment direkt nach einem Reinigungszyklus¹ ($Ni_{848}/Rh_{302} \approx 0,02 \hat{=} 0,2 ML$), traten auf der legierten Ni/Rh(110)-Oberfläche unter Reaktionsbedingungen keine chemischen Wellen auf. Stattdessen war bei $T = 770 K$, $p(O_2) = 1 \cdot 10^{-5} mbar$, $p(H_2) = 1,2 \cdot 10^{-5} mbar$ im PEEM die Bildung eines Streifenmusters auf der Oberfläche zu beobachten. Diese verliefen entlang der Grabenstruktur ((001)-Richtung) und zeigten vereinzelt Verzweigungen.

Mit andauernder Reaktion vergrößerte sich die Streifenstruktur, d.h. die Streifenbreite erhöhte sich und die Zahl der Versetzungen wurde geringer. Der Prozess ist in Abb. 10.12 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Vergrößerung einerseits über das Zusammenwachsen, andererseits über das Wachstum einzelner Streifen zugunsten anderer erfolgte.

Der Prozess wurde über eine Zeit von 800 s verfolgt. Eine Auftragung mittleren Streifenbreite gegen die Dauer des Experiments hat gezeigt, dass nach Entstehung der Streifen die mittlere Breite nahezu linear mit der Zeit von 21 μm auf 39 μm zunimmt. Zu Beginn waren die Streifen so fein, dass es aufgrund von Rauschen schwierig war die Breite zu ermitteln.

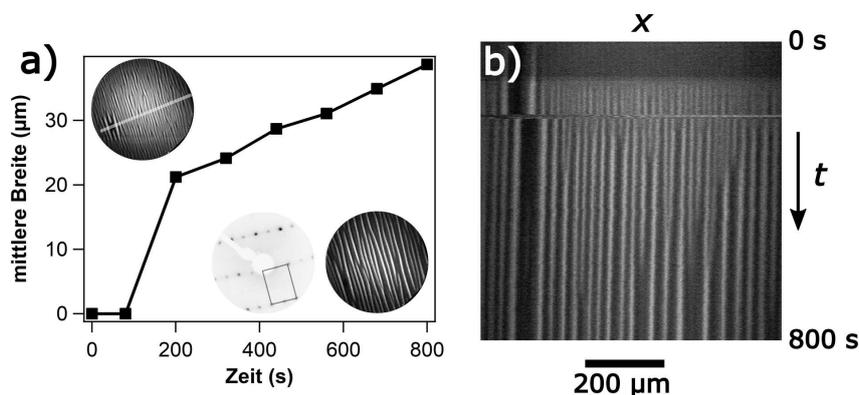


Abbildung 10.12 Charakterisierung eines Streifenmusters auf Ni/Rh(110) bei $T = 770 K$, $p(O_2) = 1 \cdot 10^{-5} mbar$, $p(H_2) = 1,2 \cdot 10^{-5} mbar$ durch PEEM. A) Streifenwachstum. Die mittlere Breite der Streifen wurde anhand von PEEM Intensitätsprofilen ermittelt. Das LEED-Bild zeigt eine (1×2) -Überstruktur, nach dem Abkühlen der Oberfläche in Sauerstoff und soll die Wachstumsrichtung der Streifen verdeutlichen. B) Zeitliche Entwicklung des Streifenmusters im PEEM ($15 \mu m$ breites Linienprofil entlang der (001)-Richtung über das gesamte Sichtfeld).

Der Vergleich mit dem Streifenmustern aus Abb. 10.3 und 10.6 zeigt einige Unterschiede. Der Existenzbereich für das Streifenmuster auf der legierten Oberfläche liegt nicht bei hohem Wasserstoffüberschuss, sondern ist sehr schmal. Eine geringfügige Änderung des Druckes führte zum Verschwinden der Streifen. Eine Erhöhung des Wasserstoffdruckes begünstigte das Wachstum der

¹Reste von Nickel

hellen Domänen und führte zu einer Aufhellung, eine Verringerung des Wasserstoffdruckes zu einer homogenen Verdunkelung der Oberfläche im PEEM. Außerdem trat hier, im Gegensatz zu der Oberfläche aus Abb. 10.3 Streifenbildung nicht zusammen mit anregbaren Verhalten auf. Auch die Wachstumsrichtung entsprach nicht der aus Abb. 10.3 und 10.6, darin sind Streifen entlang der Diagonalen der Elementarzelle (ca. 30° zur (001)-Richtung) zu sehen.

10.4 Zusammenfassung

Das System $\text{O}_2 + \text{H}_2/\text{Ni}/\text{Rh}(110)$ zeigt, ähnlich wie $\text{O}_2 + \text{H}_2/\text{Ni}/\text{Rh}(111)$ anregbares Verhalten bei einer Temperatur von 770 K, in einem Druckbereich von 10^{-5} mbar. Zusätzlich treten außerhalb des anregbaren Bereichs quasistationäre Konzentrationsmuster wie Inseln oder Streifen auf, die wahrscheinlich eine Folge der Umordnung von Nickel und der Bildung von Nickeloxid sind.

Wird auf einer Oberfläche sehr viel Nickel aufgedampft, so sind zunächst keine chemischen Wellenmuster existent. Wahrscheinlich durch eine Vielzahl von Experimenten bei $T = 670 - 870$ K und dem Tempern dicker Ni-Schichten, kann eine Legierungsbildung auftreten, die zu einer Umordnung von Nickel führt. Auf einer solchen Oberfläche, können äußerst langlebige und stabile Wellenmuster beobachtet werden.

10.5 Vergleich der Musterbildung Ni/Rh(111) und Ni/Rh(110)

Auf $\text{O}_2 + \text{H}_2/\text{Ni}/\text{Rh}(110)$ treten chemische Wellenmuster in einem ähnlichen Druck- und Temperaturbereich auf, wie bei $\text{O}_2 + \text{H}_2/\text{Ni}/\text{Rh}(111)$, außerdem ist auf beiden Oberflächen bei Temperaturen oberhalb von ca. 650 K durch XPS und AES ein Verlust von Nickel zu beobachten, wenn die Oberfläche mit Sauerstoff oxidiert wird. Eine anschließende Reduktion mit Wasserstoff kann auf beiden Oberflächen zu einer nahezu vollständigen Wiederherstellung des ursprünglichen Nickelsignals führen. Kurz gesagt: beide bimetallic Oberflächen zeigen unter dem Einfluss von Sauerstoff und Wasserstoff ein sehr ähnliches Verhalten. Die Vermutung liegt nahe, dass der auf $\text{O}_2 + \text{H}_2/\text{Ni}/\text{Rh}(111)$ gefundene Anregungsmechanismus auch auf $\text{O}_2 + \text{H}_2/\text{Ni}/\text{Rh}(110)$ anwendbar ist. Auf $\text{O}_2 + \text{H}_2/\text{Ni}/\text{Rh}(111)$ ist die Bildung chemischer Wellen mit dem Auftreten eines 2D-Nickeloxids verbunden. Dieses bildet sich wahrscheinlich durch die Reduktion von NiO-Nanopartikeln und der Oxidation des dadurch entstehenden metallischem Nickelfilms. Da dieses 2D-NiO metastabil ist, kommt es zu einer Entnetzung und der Rückbildung von Nanopartikeln.

In dem Anregungsmechanismus ist die Bildung eines 2D-NiO ein entscheidender Zwischenschritt. Auf $\text{O}_2 + \text{H}_2/\text{Ni}/\text{Rh}(110)$ konnte ein 2D-Nickeloxid bisher nicht nachgewiesen werden, auch wenn einige aufgenommene LEED-Bilder eine Folge von dessen Existenz sein könnten.

Aufgrund fehlender Daten ist nicht bekannt welche(s) LEED-Muster ein 2D-NiO auf Rh(110) verursachen würde. Aufgrund der Grabenstruktur der fcc-(110)-Oberfläche könnte die Bildung eines 2D-Nickeloxids gehemmt sein.

Um den Anregungsmechanismus für $\text{O}_2 + \text{H}_2/\text{Ni}/\text{Rh}(110)$ zu überprüfen, müssten zusätzliche Experimente durchgeführt werden. Es müsste eine reversible Änderung des LEED-Musters geben, wenn ein 2D-NiO mit charakteristischem Beugungsbild gebildet wird. Alternativ könnte auch hochauflösende Mikroskopie, ähnlich der, die für die Charakterisierung von Ni/Rh(111) eingesetzt wurde, aufklären, ob der Anregungsmechanismus übertragbar ist.

Zusätzlich entstehen auf $\text{O}_2 + \text{H}_2/\text{Ni}/\text{Rh}(110)$ stationäre Konzentrationenmuster wie Streifen und Inseln, die so auf $\text{O}_2 + \text{H}_2/\text{Ni}/\text{Rh}(111)$ bis zu diesem Zeitpunkt nicht beobachtet wurden. Die Ursache für die Bildung von Inseln ist mit großer Sicherheit eine Folge der Umordnung von Nickel, wobei die Inseln Regionen repräsentieren, auf denen eine Anreicherung von Nickel stattfindet.

Die Ursache des Streifenmusters ist bisher nicht genauer untersucht worden. Es scheint, beeinflusst von der Verteilung des Nickels auf/unter der Oberfläche von $\text{Rh}(110)$, entweder als stationäres oder quasistationäres Muster aufzutreten.

Teil V

Schlussfolgerungen und Diskussion

Kapitel 11

Diskussion und Schlussfolgerungen

11.1 Bildung und Reduktion von NiO/Rh

11.1.1 Oxidation

Durch Experimente oberhalb von 620 K, konnte das erste Mal gezeigt werden, dass durch Oxidation ultradünner Nickelschichten auf Rh(111) dreidimensionale NiO-Nanopartikel gebildet werden können. Deren Anzahl und Morphologie werden dabei durch Sauerstoffdruck, Temperatur und Nickelbedeckung beeinflusst. Auch die Reaktionsdauer hat einen Einfluss auf die Bildung der Partikel, wurde allerdings nicht systematisch untersucht.

Auch auf Rh(110) wurde die Oxidation ultradünner Nickelschichten untersucht. Die Ergebnisse deuten auf ähnliche Prozesse wie auf Ni/Rh(111) hin.

Vor diesem Hintergrund sollten die Ergebnisse aus [93], über die Oxidation von Ni/Rh(110) neu bewertet werden: darin wird das Verschwinden von Nickel durch die Adsorption von Sauerstoff bei 770 K beobachtet einer Sauerstoff-induzierten Diffusion bzw. einer hohen Nukleationsbarriere für NiO zugeschrieben. Unter Berücksichtigung der aktuellsten Ergebnisse, ist das Verschwinden von Nickel auf Rh(110) wahrscheinlich auch mit der Bildung mikroskopischer Nickeloxide verbunden.

Die Bildung von NiO-Phasen ist auch von Ni/Pt(111) bekannt [94]. Dort wurde der Einfluss des Sauerstoffdruckes auf die Oxidation dünner Nickelschichten bei 400 – 550 K mit STM untersucht [94]. Es werden ähnliche NiO-Strukturen, wie in der vorliegenden Arbeit beschrieben: Die Bildung von flachen (7×1)-NiO, sowie dreidimensionale NiO(111)-Inseln. LEED-Bilder dieser Inseln zeigen eine große Ähnlichkeit mit denen dicker oxidiertes Ni-Schichten auf Rh(111) (siehe Kapitel 6.2).

Entnetzung

Die Bildung von Partikeln oder Inseln beim Erhitzen dünner Schichten ist ein typisches Entnetzungsphänomen. Die Triebkraft hinter diesem Prozess, ist die Minimierung der freien Oberflächenenergien von Substrat und der aufgedampften Schicht [95].

Die Koaleszenz von Nickel durch die Oxidation dünner Nickelfilme bei erhöhten Temperaturen ist wahrscheinlich eine Folge einer Veränderung der Grenzflächenenergie $\gamma_{\text{NiO/Rh(111)}}$ zwischen Rh(111) und der dünnen 2D-(6×1)-NiO-Schicht. Es hat sich gezeigt, dass das 2D-Nickeloxid schon bei Temperaturen < 670 K keinen geschlossenen Film ausbildet, sondern eine Domänenstruktur, bei denen Bereiche der Oberfläche unbedeckt bleiben. Dies und die ungewöhnliche Struktur der Oxidschicht [7] könnten Hinweise auf eine erhöhte mechanische Verspannung und

eine erhöhte Grenzflächenenergie zwischen Rh-Substrat und 2D-NiO sein.

Da eine Entnetzung immer mit der Umordnung von Atomen zusammenhängt, ist der Prozess sehr von der Temperatur abhängig [95]. Dies ist der Grund, dass es erst mit zunehmender Temperatur zu einer Entnetzung und damit zu der Bildung von Nickel(II)oxid-Kristallen kommt. Gleichzeitig spielen auch kinetische Aspekte bei dem Prozess eine Rolle: auch bei 770 K kann die 2D-NiO-Schicht existieren, die Entnetzung schreitet mit einer bestimmten Rate voran.

Die Dreieckige Form vieler NiO-Kristalle und deren quadratisches LEED-Muster deuten auf eine Facettierung der Partikel und die Ausbildung bestimmter Grenzflächen mit minimaler Energie hin. Die Bildung der Partikel findet erst bei erhöhten Temperaturen von $T > 720$ K statt. Eine hohe Temperatur ist wahrscheinlich erforderlich, da diese die Beweglichkeit der Atome soweit erhöht, dass eine Umordnung stattfinden kann.

Dies, eine Verringerung der NiO/Rh(111)-Grenzfläche und dass die Nickeloxide insbesondere Stufenbündel, also Bereiche hoher Oberflächenenergie bedecken, sind eindeutige Hinweise auf Energieminimierung.

Die Reduktion der Nickeloxidpartikel hat zu einer Benetzung der Oberfläche mit einem metallischem Nickelfilm geführt. Das zeigt, dass die Grenzflächenenergie zwischen Ni und Rh(111) deutlich geringer ist als zwischen NiO und Rh(111). Auch die Bildung metallischer Partikel scheint gegenüber der Bildung eines 2D-Films ungünstig.

YOUNG-Gleichung

Sind Oberflächenenergien die Haupttriebkraft für Be- und Entnetzung, können diese mit der YOUNG-Gleichung vorhergesagt werden:

$$\gamma_{\text{Rh(111)}/\text{Gas}} = \gamma_{\text{NiO}/\text{Rh(111)}} + \gamma_{\text{NiO}/\text{Gas}} \cos \theta \quad (11.1)$$

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{\text{Rh(111)}/\text{Gas}} - \gamma_{\text{NiO}/\text{Rh(111)}}}{\gamma_{\text{NiO}/\text{Gas}}}$$

Mit $\gamma_{\text{NiO}/\text{Gas}}$, $\gamma_{\text{NiO}/\text{Rh(111)}}$ und $\gamma_{\text{Rh(111)}/\text{Gas}}$ als Grenzflächenenergien und θ als Benetzungswinkel. Eine Entnetzung findet statt, wenn

$$\gamma_{\text{Rh(111)}/\text{Gas}} > \gamma_{\text{NiO}/\text{Rh(111)}} + \gamma_{\text{NiO}/\text{Gas}}$$

gilt und der Stofftransport möglich ist [95]. Grundsätzlich sollte ein Anstieg von $\gamma_{\text{NiO}/\text{Rh(111)}}$ eine Entnetzung begünstigen, da dann $\cos \theta$ abnimmt und der Benetzungswinkel θ steigt.

Tabelle 11.1 Stark vereinfachter Zusammenhang zwischen Oxidationstemperatur und Oberflächenenergien.

$T \leq 620$ K	$\gamma_{\text{Rh(111)}/\text{Gas}} \leq \gamma_{\text{NiO}/\text{Rh(111)}} + \gamma_{\text{NiO}/\text{Gas}}$
$T > 770$ K	$\gamma_{\text{Rh(111)}/\text{Gas}} > \gamma_{\text{NiO}/\text{Rh(111)}} + \gamma_{\text{NiO}/\text{Gas}}$

Für die Berechnung der Oberflächenenergien den muss die lokale Struktur der Oberfläche berücksichtigt werden, Störungen und Defekte führen zu einer lokalen Veränderung der Grenzflächenenergie. Für Ni/Rh(111) beispielsweise wird entlang von atomaren Stufen oder Stufenbündeln eine erhöhte Anzahl von Partikeln beobachtet, sowie größere NiO-Agglomerate. Auf Terrassen treten zumeist vereinzelt kleinere Partikel auf.

11.1.2 Reduktion

Werden die gebildeten Nickeloxide in $5 \cdot 10^{-8}$ mbar H_2 reduziert, so kommt es ausgehend von den eben beschriebenen NiO-Partikeln zu einer Benetzung der Oberfläche mit metallischem Nickel. Die Ergebnisse aus Kapitel 6 und 7 zeigen, dass die auf diesem Weg erhaltene Nickelschicht sich bei der Oxidation wie eine frisch aufgedampfte verhält. Darin werden Oxidations-Reduktions-Experimente von 0,8 ML Ni/Rh(111) beschrieben, bei denen die Reduktion jedes Mal direkt auf die Oxidation der Oberfläche folgt.

An der Nanospektroskopie-Strahllinie wurden insgesamt drei Oxidations-Reduktionszyklen nacheinander mit demselben Nickelfilm durchgeführt und bei jedem Zyklus ein ähnliches Verhalten beobachtet.

Letzteres zeigt, dass die Bildung von Partikeln durch die Oxidation bzw. eine Benetzung bei der Reduktion von oxidierten Oberflächen nahezu vollständig reversibel ist. Teilweise lassen sich die NiO-Partikel nicht vollständig reduzieren und Reste von Partikeln verbleiben auch nach längerer Reduktion.

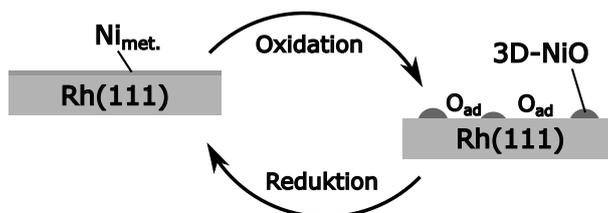


Abbildung 11.1 Stark vereinfachter Oxidations-Reduktionszyklus auf Ni/Rh(111).

Der größte Unterschied zwischen der durch Benetzung (Reduktion von NiO-Partikeln) und der durch Elektronenstrahlverdampfung erhaltenen Ni-Schichten besteht in der Verteilung des Nickels auf der Oberfläche: Nickel bildet bei der Benetzung ausgehend von NiO-Partikeln einen geschlossenen monoatomaren Film in der Peripherie der Partikel, bei der Elektronenstrahlverdampfung wird das Nickel gleichmäßig auf der Oberfläche verteilt.

Kontrolle von NiO-Morphologie

In begrenztem Maße lässt sich durch die Wahl der richtigen Reaktionsdauer und -bedingungen die Morphologie der Nickeloxide kontrollieren. Möglicherweise lassen sich dadurch bestimmte katalytische Eigenschaften erzielen. Allerdings sind die Nickeloxidphasen insbesondere bei erhöhten Temperaturen sehr empfindlich gegenüber Oxidation und Reduktion, auch die Anwendbarkeit auf reelle Katalysatoren ist fraglich.

11.2 Legierungsbildung

Legierungsbildung ist für Ni/Rh(111) ein vieldiskutiertes Thema. Im Phasendiagramm von Ni/Rh tritt eine Mischungslücke bei Temperaturen bis ca. 670 K auf [25], es sollte (in einem Volumenkristall) bei höheren Temperaturen also zu einer Vermischung beider Metalle kommen. Ein solches Verhalten wird in [5] auch für ultradünne Nickelschichten auf Rh(111) durch AES beobachtet.

In [10] hingegen wird durch AES in einem Experiment, bei dem eine 0,3 ML dicke Nickelschicht auf Rh(111) bei einem Restgasdruck von 10^{-9} mbar auf 1200 K geheizt wurde, eine Abnahme des Ni-Signals erst bei einer Temperatur von über 900 K beobachtet. Die erst bei einer deutlich höheren Temperatur einsetzende Diffusion wird in letzterem Fall der Anwesenheit von Sauerstoff zugeschrieben.

Ob bei den hier durchgeführten Experimenten bei $T = 670 - 850$ K überhaupt eine Legierungsbildung stattfindet, oder die durch AES und XPS beobachtete Abnahme des Ni-Signals allein mit der Bildung von 3D-Nickeloxiden erklärt werden kann, ist schwer zu beantworten.

Die, durch Elektronenstrahlverdampfung hergestellten Nickelschichten wiesen nach der Präparation im UHV Spuren von Sauerstoff auf. Schon solch geringe Mengen könnten zu einer Diffusionshemmung führen und erklären, warum keine ausgeprägte Legierungsbildung bzw. starke Abnahme des Nickelsignals beim Hochheizen im UHV zu beobachten ist.

Ist Sauerstoff alleine, oder in einem Gemisch aus O_2 und H_2 vorhanden verhindert dies bei $T \leq 850$ K wahrscheinlich eine Legierungsbildung und die Abnahme des Nickelsignals ist eine Folge der Bildung von 3D-NiO.

Werden die bei 770–850 K oxidierten Oberflächen mit Wasserstoff behandelt, steigt das Nickelsignal. Auch nach längerem Tempern bei $T \geq 620$ K in Wasserstoff und ohne nachweisbare Mengen an Sauerstoff, setzt keine Abnahme des Nickelsignals ein, Legierungsbildung scheint dabei nicht in einem Ausmaß stattzufinden, wie es in [5] beschrieben wird.

Dieses Verhalten war an allen Apparaturen gleichermaßen zu beobachten, daher kann die Legierungsbildung bzw. ein Segregationsgleichgewicht von Nickel als Ursache von anregbaren Verhalten ausgeschlossen werden. Die Ergebnisse deuten vielmehr darauf hin, dass eine Umordnung/Umstrukturierung von Nickel und seinen Oxide auf der Oberfläche von Rh(111) die Ursache von chemischen Wellenmustern ist, zumindest in dem Druck- und Temperaturbereich bei dem die Experimente durchgeführt wurden.

11.3 Musterbildung

Der Vergleich der Musterbildung von $O_2 + H_2/Ni/Rh(111)$ und $O_2 + H_2/Ni/Rh(110)$ zeigt eine große Ähnlichkeit im Verhalten beider Oberflächen. Nickel führt in beiden Fällen dazu, dass das bistabile System Rh/ $O_2 + H_2$ anregbar wird.

In früheren Arbeiten über die Musterbildung auf $O_2 + H_2/Ni/Rh(111)$ konnte auf der Grundlage mikroskopischer (PEEM, SPEM) und spektroskopischer Daten (AES, XPS) ein Anregungsmechanismus aufgestellt werden, der auf einer Segregation von Nickel und der Bildung von 3D-Nickeloxiden basiert [8–11]. Weder die Diffusion von Nickel noch die Existenz von 3D-Phasen konnten dabei direkt nachgewiesen werden.

In der hier vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass ein Segregationsgleichgewicht für Nickel nicht die Ursache chemischer Wellenmuster ist, sondern, dass es eine reversible Umwandlung $Ni_{met} \rightarrow 2D - NiO \rightarrow 3D - NiO \rightarrow Ni_{met}$ gibt, woraus spektroskopisch eine Variation des Nickelsignals resultiert. Tatsächlich scheint ein Verlust von Nickel im Volumen des Rh-Kristalls unter Reaktionsbedingungen nicht von Bedeutung zu sein.

Tatsächlich konnte ein Übergang $3D - NiO \rightarrow Ni_{met}$ unter Reaktionsbedingungen nicht direkt nachgewiesen werden, allerdings ist ohne diesen Zwischenschritt die Bildung des 2D-Nickeloxid nicht möglich. Die Oxidations-Reduktions-Experimente haben nämlich gezeigt, dass eine direkte Umwandlung $3D - NiO \leftrightarrow 2D - NiO$ nicht möglich ist. Gleichzeitig kann ohne die Anwesenheit eines 3D-Nickeloxids nicht die Variation der Nickelsignalintensität und die Veränderung des oxidischen Anteils im XPS-Spektrum [11] erklärt werden.

Es ist wahrscheinlich, dass die Benetzung mit metallischem Nickel die Adsorptionseigenschaften der Oberfläche verändert, sodass Sauerstoff auf der Oberfläche adsorbieren kann. Erst dadurch ist eine Bildung des, für den Mechanismus essentiellen 2D-NiO möglich.

11.4 Alterung der Oberfläche

Bei den Experimenten unter Reaktionsbedingungen ließ sich bei $O_2 + H_2/Ni/Rh(111)$ eine begrenzte Lebensdauer von chemischen Wellenmustern beobachten. Diese ist wahrscheinlich eine Folge von Reifungsprozessen, in deren Verlauf stabile NiO-Partikel gebildet werden, die Nickel unter den Bedingungen der Musterbildung irreversibel binden. Durch eine Reduktion dieser Partikel im Wasserstoffüberschuss kann Nickel wieder freigesetzt werden und durch die richtige Zusammensetzung der Gasphase die Musterbildung erneut angeregt werden.

Im LEEM konnte gesehen werden, wie durch mehrere Wiederholungen dieser Prozedur eine Oberfläche mit vielen kleinen NiO-Partikeln entstand, deren Größenverteilung Musterbildung begünstigt bzw. stabilisiert.

Die Partikel, die zuvor in verschiedenen PEEM-Experimenten beobachtet wurden [10], sind wahrscheinlich auch eine Folge von Reifungsprozessen. Diese Partikel sind einige hundert Nanometer bis Mikrometer groß. Durch LEEM konnte gezeigt werden, dass die Vorläufer dieser Partikel an Stufenbündeln entstehen und als 'stille Beobachter' während der Musterbildung unbeeinflusst bleiben. Die Bildung solcher Partikel erschwert die Musterbildung also nicht grundsätzlich, wenn daneben genügend 'aktive' Nanopartikel vorliegen.

PEEM-Experimente mit $Ni/Rh(110)/O_2 + H_2$ haben ein sehr ähnliches Verhalten dieses Systems gezeigt. Auch dort war in mehreren Experimenten ein Erlöschen chemischer Wellenmuster ohne äußeren Einfluss zu beobachten. Bisher konnten keine LEEM-Untersuchungen dieses Systems gemacht werden, aufgrund der großen Ähnlichkeit zu $O_2 + H_2/Ni/Rh(111)$, sind Reifungsprozesse wahrscheinlich auch auf $O_2 + H_2/Ni/Rh(110)$ der Grund für die begrenzte Lebensdauer chemischer Wellen.

Die Alterung der Oberfläche unter Reaktionsbedingungen könnte indirekt auch zu einer Anreicherung von Nickel und zu einer Durchmischung mit Rhodium innerhalb der oberen Atomlagen führen: Da eine vollständige Entfernung von Ni/NiO (insbesondere Entfernung der NiO-Partikel) allein durch AES nicht überprüfbar ist (kleine 3D-Partikel und sehr geringe Mengen an Nickel sind nicht nachweisbar), könnte das Tempern von, vermeintlich sauberen Oberflächen zu einer Diffusion von Nickel führen.

Kapitel 12

Übersicht und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das erste die bimetallische Ni/Rh(111)-Oberfläche mit hochauflösenden spektromikroskopischen Methoden untersucht. Dadurch konnten dreidimensionaler NiO-Nanopartikel gesehen werden, deren Existenz zuvor lediglich indirekt aus spektroskopischen Daten hervor ging.

Die Oxidation und Reduktion ultradünner Nickelschichten wurde in Echtzeit untersucht. Oberhalb von 620 K konnten dabei Be- und Entnetzungsprozesse beobachtet werden: Durch die Oxidation mit Sauerstoff entstehen zwei- und dreidimensionale NiO-Phasen, deren Morphologie durch die Ni-Bedeckung, Temperatur, Sauerstoffdruck und Reaktionsdauer beeinflusst wird. Auch Oberflächendefekte spielen eine Rolle. Durch Reduktion der NiO-Phasen mit Wasserstoff wird die Oberfläche mit einem metallischem Ni-Film benetzt.

Es konnte gezeigt werden, dass im System $O_2 + H_2/Ni/Rh(111)$ eine periodische Umwandlung $2D-NiO \longleftrightarrow 3D-NiO$ stattfindet und dadurch chemische Wellenmuster entstehen. Es konnte unter Reaktionsbedingungen auch die Veränderung der Oberfläche über einen längeren Zeitraum verfolgt und dadurch Reifungsprozesse aufgedeckt werden, die zur Deaktivierung chemischer Wellen führen können.

Die Oxidation und Reduktion ultradünner Ni-Schichten auf Rh(110) wurde im Rahmen dieser Arbeit das erste Mal untersucht. AES-, LEED-, XPS- und SPEM-Daten deuten darauf hin, dass dort ähnliche Prozesse stattfinden, wie auf Ni/Rh(111). Be- und Entnetzungsprozesse konnten allerdings nicht direkt beobachtet werden.

PEEM-Experimente des Systems $O_2 + H_2/Ni/Rh(110)$ haben gezeigt, dass dort ähnliche chemische Wellenmuster wie bei $O_2 + H_2/Ni/Rh(111)$ auftreten. Der Anregungsmechanismus konnte nicht untersucht werden. Zusätzlich wurden stationäre Konzentrationsmuster beobachtet und es konnte ein Bifurkationsdiagramm aufgestellt werden.

Die hier präsentierten Ergebnisse bieten viele Ansatzpunkte für die zukünftige Erforschung. Für Ni/Rh(111) Könnte vor allem die Untersuchung der Adsorptionseigenschaften mit QMS aufklären, wie die unterschiedlichen Nickeloxide und deren Bedeckung Haftkoeffizienten und die katalytische Aktivität verändern.

Auch die Steuerung der NiO-Morphologie könnte zukünftig z.B. durch eine gezielte Veränderung von Reaktionsbedingungen untersucht werden. Möglicherweise können durch eine Mikrostrukturierung katalytische Eigenschaften optimiert werden.

In vielen technisch relevanten Prozessen wird Sauerstoff als Oxidationsmittel eingesetzt. Es stellt sich die Frage, ob die NiO-Phasen z.B. auch bei der CO-, Ammoniak- oder Methanol-Oxidation auf Ni/Rh(111) auftreten und dort die Aktivität beeinflussen.

Auf Ni/Rh(110) sollte als nächstes vor allem geklärt werden, ob auch dort unterschiedliche NiO-Phasen auftreten. Untersuchungen mit hochauflösender LEEM in Kombination mit ortsauflösender Spektroskopie und LEED könnten der nächste Schritt der Forschung sein.

Literatur

- [1] A.F. Hollemann, E. Wiberg und N. Wiberg. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Walter de Gruyter Co., 2007.
- [2] Edgar Koberstein. “Katalysatoren zur Reinigung von Autoabgasen”. In: *Chemie in unserer Zeit* 18.2 (1984), S. 37–45.
- [3] Weiting Yu, Marc D Porosoff und Jingguang G Chen. “Review of Pt-based Bimetallic Catalysis: From Model Surfaces to Supported Catalysts”. In: *Chemical reviews* 112.11 (2012), S. 5780–5817.
- [4] Jeongjin Kim u. a. “Adsorbate-driven Reactive Interfacial Pt-NiO_{1-x} Nanostructure Formation on the Pt₃Ni(111) Alloy Surface”. In: *Science Advances* 4.7 (2018).
- [5] A. Wander u. a. “Structural Transitions in Ultra-Thin Nickel Films on Rh(111)”. In: *Surface Science* 281.1 (1993), S. 42–50.
- [6] L. Gragnaniello u. a. “Surface Structure of Nickel Oxide Layers on a Rh(111) Surface”. In: *Surface Science* 611 (2013), S. 86–93.
- [7] T. Franz u. a. “Deformed Surface Oxides: Uncommon Structure of a (6 × 1) NiO Surface Oxide on Rh(111)”. In: *The Journal of Physical Chemistry Letters* 3.2 (2012), S. 186–190.
- [8] F. Lovis u. a. “Chemical Waves and Rate Oscillations in the H₂ + O₂ Reaction on a Bimetallic Rh(111)/Ni Catalyst”. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 116.6 (2012), S. 4083–4090.
- [9] T. Smolinsky, M. Homann und R. Imbihl. “Tuning Excitability by Alloying: the Rh(111)/Ni/H₂ + O₂ System”. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2 2016), S. 970–973.
- [10] T. Smolinsky, B. von Boehn und R. Imbihl. “Chemical Waves in the O₂ + H₂ Reaction on a Rh(111) Surface Alloyed with Nickel. I. Photoelectron Emission Microscopy”. In: *The Journal of Chemical Physics* 148.15 (2018), S. 154704.
- [11] T. Smolinsky u. a. “Chemical Waves in the O₂ + H₂ Reaction on a Rh(111) Surface Alloyed with Nickel. II. Photoelectron Spectroscopy and Microscopy”. In: *The Journal of Chemical Physics* 148.15 (2018), S. 154705.
- [12] P. Hugo und M. Jakubith. “Dynamisches Verhalten und Kinetik der Kohlenmonoxid-Oxidation am Platin-Katalysator”. In: *Chemie Ingenieur Technik* 44.6 (1972), S. 383–387.
- [13] H. Beusch, P. Fieguth und E. Wicke. “Thermisch und kinetisch verursachte Instabilitäten im Reaktionsverhalten einzelner Katalysatorkörner”. In: *Chemie Ingenieur Technik* 44.7 (1972), S. 445–451.
- [14] HH Rotermund u. a. “Imaging of Spatio-Temporal Pattern Evolution During Carbon Monoxide Oxidation on Platinum”. In: *Nature* 343.6256 (1990), S. 355.

-
- [15] R. Imbihl. “Nonlinear Dynamics on Catalytic Surfaces”. In: *Catalysis Today* 105.2 (2005), S. 206–222.
- [16] J. Nagumo, S. Arimoto und S. Yoshizawa. “An Active Pulse Transmission Line Simulating Nerve Axon”. In: *Proceedings of the IRE* 50.10 (1962), S. 2061–2070.
- [17] Richard FitzHugh. “Impulses and Physiological States in Theoretical Models of Nerve Membrane”. In: *Biophysical journal* 1.6 (1961), S. 445.
- [18] D.F. Padowitz und S.J. Sibener. “Kinetics of Hydrogen Oxidation to Water on the Rh(111) Surface using Multiple Source Modulated Molecular Beam Techniques”. In: *Surface Science* 254.1 (1991), S. 125–143. ISSN: 0039-6028.
- [19] A Schaak, S Shaikhutdinov und R Imbihl. “H/D-Isotope Effects in Chemical Wave Propagation on Surfaces: the O₂+H₂ and NO+H₂ Reactions on Rh(110) and Rh(111)”. In: *Surface Science* 421.1 (1999), S. 191–203.
- [20] A. Makeev und R. Imbihl. “Simulations of Anisotropic Front Propagation in the H₂+O₂ Reaction on a Rh(110) Surface”. In: *The Journal of Chemical Physics* 113.9 (2000), S. 3854–3863.
- [21] A. Schaak und R. Imbihl. “Bistability and Formation of Low Work Function Areas in the O₂+H₂ Reaction on a Rh(111) Surface”. In: *The Journal of Chemical Physics* 113.21 (2000), S. 9822–9829.
- [22] F. Mertens und R. Imbihl. “Parameter-Dependent Anisotropy of Front Propagation in the H₂ + O₂ Reaction on Rh(110)”. In: *Chemical Physics Letters* 242.1 (1995), S. 221–227.
- [23] J. Schoiswohl u. a. “Chemical Reactivity of Ni-Rh Nanowires”. In: *Phys. Rev. Lett.* 97 (12 2006), S. 126102.
- [24] G. Parteder u. a. “Growth and Oxidation of Ni Nanostructures on Stepped Rh Surfaces”. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 112.49 (2008), S. 19272–19278.
- [25] A Nash und P Nash. “The Ni-Rh (Nickel-Rhodium) System”. In: *Journal of Phase Equilibria* 5.4 (1984), S. 403–405.
- [26] F. Fievet u. a. “Lattice Parameter, Microstrains and non-Stoichiometry in NiO. Comparison between Mosaic Microcrystals and Quasi-Perfect Single Microcrystals”. In: *Journal of Applied Crystallography* 12.4 (1979), S. 387–394.
- [27] H. P. Singh. “Determination of Thermal Expansion of Germanium, Rhodium and Iridium by X-Rays”. In: *Acta Crystallographica Section A* 24.4 (1968), S. 469–471.
- [28] Jian Wang und Shao-Qing Wang. “Surface Energy and Work Function of fcc and bcc Crystals: Density Functional Study”. In: *Surface Science* 630 (2014), S. 216–224.
- [29] H. L. Skriver und N. M. Rosengaard. “Surface Energy and Work Function of Elemental Metals”. In: *Phys. Rev. B* 46 (11 1992), S. 7157–7168.
- [30] Frank R. De Boer u. a. *Cohesion in metals*. 1988.
- [31] Herbert B. Michaelson. “The work function of the elements and its periodicity”. In: *Journal of Applied Physics* 48.11 (1977), S. 4729–4733.
- [32] W.R. Tyson und W.A. Miller. “Surface Free Energies of Solid Metals: Estimation from Liquid Surface Tension Measurements”. In: *Surface Science* 62.1 (1977), S. 267–276.
- [33] S.G. Wang, E.K. Tian und C.W. Lung. “Surface Energy of Arbitrary Crystal Plane of bcc and fcc Metals”. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 61.8 (2000), S. 1295–1300.

-
- [34] B.G. Baker, B.B. Johnson und G.L.C. Maire. “Photoelectric Work Function Measurements on Nickel Crystals and Films”. In: *Surface Science* 24.2 (1971), S. 572–586.
- [35] E. Bauer. “Epitaxy of metals on metals”. In: *Applications of Surface Science* 11-12 (1982), S. 479–494.
- [36] G.E. Rhead, M.-G. Barthès und C. Argile. “Determination of Growth Modes of Ultrathin Films from Auger Electron Spectroscopy : An Assessment and Commentary”. In: *Thin Solid Films* 82.2 (1981), S. 201–211.
- [37] Atsushi Beniya u. a. “The growth process of first water layer and crystalline ice on the Rh(111) surface”. In: *The Journal of Chemical Physics* 130.3 (2009), S. 034706.
- [38] D.G. Castner, B.A. Sexton und G.A. Somorjai. “LEED and Thermal Desorption Studies of Small Molecules (H₂, O₂, CO, CO₂, NO, C₂H₄, C₂H₂ and C) Chemisorbed on the Rhodium (111) and (100) Surfaces”. In: *Surface Science* 71.3 (1978), S. 519–540.
- [39] D.G. Castner und G.A. Somorjai. “LEED, AES and thermal desorption studies of the oxidation of the rhodium(111) surface”. In: *Applications of Surface Science* 6.1 (1980), S. 29–38.
- [40] G.E. Becker und H.D. Hagstrum. “Orbital Energy Spectra of Electrons in Chemisorption Bonds: O, S, Se on Ni(110) and Ni(111)”. In: *Surface Science* 30.3 (1972), S. 505–524. ISSN: 0039-6028.
- [41] P.H. Holloway und J.B. Hudson. “Kinetics of the Reaction of Oxygen with Clean Nickel Single Crystal Surfaces: II. Ni(111) Surface”. In: *Surface Science* 43.1 (1974), S. 141–149.
- [42] AR Kortan und Robert L Park. “Phase diagram of oxygen chemisorbed on nickel (111)”. In: *Physical Review B* 23.12 (1981), S. 6340.
- [43] S. Hildebrandt u. a. “Real Time Scanning Tunneling Microscopy Study of the initial Stages of Oxidation of Ni(111) between 400 and 470 K”. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A* 18.3 (2000), S. 1010–1015.
- [44] J. Ingo Flege u. a. “Self-limited Oxide Formation in Ni(111) Oxidation”. In: *Phys. Rev. B* 84 (11 2011), S. 115441.
- [45] T. Kamada u. a. “Mesoscopic pattern formation during initial oxidation of Ni(111) observed by electron emission microscopy”. In: *Surface Science* 602.3 (2008), S. 724–732.
- [46] Maya Kiskinova. “Surface Structure and Reactivity: Reactions on Face-Centered Cubic (110) Metal Surfaces Involving Adatom-Induced Reconstructions”. In: *Chemical reviews* 96.4 (1996), S. 1431–1448.
- [47] Michael Bowker, Quanmin Guo und Richard Joyner. “CO and O₂ Adsorption on Rh(110)”. In: *Surface Science* 253.1 (1991), S. 33–43.
- [48] E. Schwarz u. a. “The interaction of oxygen with a rhodium (110) surface”. In: *Vacuum* 41.1 (1990). Surface Science Section, S. 167–170.
- [49] H. Bu, C. D. Roux und J. W. Rabalais. “Oxygen Induced Added-Row Reconstruction of the Ni(110) Surface”. In: *The Journal of Chemical Physics* 97.2 (1992), S. 1465–1470.
- [50] L. Eierdal u. a. “Oxygen-Induced Restructuring of Ni(110) Studied by Scanning Tunneling Microscopy”. In: *Ultramicroscopy* 42-44 (1992), S. 505–510.
- [51] C. Benndorf u. a. “ELS and AES studies of the initial oxidation of Ni(110) surfaces”. In: *Surface Science* 80 (1979). The solid-vacuum interface V, S. 287–297.

- [52] J.W. May und L.H. Germer. "Incipient oxidation of (110) nickel". In: *Surface Science* 11.3 (1968), S. 443–464.
- [53] D.F. Mitchell, P.B. Sewell und M. Cohen. "A kinetic study of the initial oxidation of the Ni(110) surface by RHEED and X-ray emission". In: *Surface Science* 69.1 (1977), S. 310–324.
- [54] P.R. Norton, R.L. Tapping und J.W. Goodale. "A photoemission study of the interaction of Ni(100), (110) and (111) surfaces with oxygen". In: *Surface Science* 65.1 (1977), S. 13–36.
- [55] Jun Feng und Andreas Scholl. "Photoemission Electron Microscopy (PEEM)". In: *Science of Microscopy*. Hrsg. von John C. H. Spence Peter W. Hawkes. Bd. volume 1, part 1. Springer Verlag, 2007, 657ff.
- [56] Ernst Bauer. "Low-Energy Electron Microscopy". In: *Handbook of Nanoscopy Volume 2*. Hrsg. von Stephen J. Pennycook Gustav Van Tendeloo Dirk Van Dyck. 2012. Kap. 19.
- [57] Ernst Bauer. "LEEM and SPLEEM". In: *Science of Microscopy*. Hrsg. von John C. H. Spence Peter W. Hawkes. Bd. volume 1, part 1. Springer Verlag, 2007, 605ff.
- [58] G. Henzler und W. Göpel. B.G. Teubner Verlag, 1991.
- [59] Lawrence E. Davis u. a. *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*. Perkin-Elmer Corporation Physical Electronics Division, 1976.
- [60] John F. Moulder u. a. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Hrsg. von Jill Chastain. Minnesota: Perkin-Elmer Corporation Physical Electronics Division, 1992.
- [61] R. Imbihl. *Skript und Mitschrift zur Vorlesung Oberflächenchemie*. 2013.
- [62] C.G. Pantano und Theodore E. Madey. "Electron Beam Damage in Auger Electron Spectroscopy". In: *Applications of Surface Science* 7.1 (1981), S. 115–141.
- [63] J. C. Rivière. "Auger Electron Spectroscopy". In: *Contemporary Physics* 14.6 (1973), S. 513–539.
- [64] Chuan C. Chang. "Auger Electron Spectroscopy". In: *Surface Science* 25.1 (1971), S. 53–79.
- [65] S. Tanuma, C. J. Powell und D. R. Penn. "Calculations of Electron Inelastic Mean Free Paths. V. Data for 14 Organic Compounds over the 50–2000 eV Range". In: *Surface and Interface Analysis* 21.3 (1994), S. 165–176.
- [66] Junko Yano und Vittal K Yachandra. "X-ray Absorption Spectroscopy". In: *Photosynthesis research* 102.2-3 (2009), S. 241.
- [67] T. J. Regan u. a. "Chemical effects at metal/oxide interfaces studied by x-ray-absorption spectroscopy". In: *Phys. Rev. B* 64 (21 2001), S. 214422.
- [68] M. Pedio u. a. "Oxygen on Ni(111): A multiple-scattering analysis of the near-edge x-ray-absorption fine structure". In: *Phys. Rev. B* 41 (11 1990), S. 7462–7466.
- [69] T.E. Gallon. "A Simple Model for the Dependence of Auger Intensities on Specimen Thickness". In: *Surface Science* 17.2 (1969), S. 486–489.
- [70] M. P. Seah und W. A. Dench. "Quantitative Electron Spectroscopy of Surfaces: A Standard Data Base for Electron Inelastic Mean Free Paths in Solids". In: *Surface and Interface Analysis* 1.1 (1979), S. 2–11.

- [71] S. Tanuma, C. J. Powell und D. R. Penn. "Calculations of Electron Inelastic Mean Free Paths. II. Data for 27 Elements over the 50–2000 eV Range". In: *Surf. Interface Anal.* 17.13 (1991), S. 911–926.
- [72] S. Tanuma, C. J. Powell und D. R. Penn. "Calculations of Electron Inelastic Mean Free Paths. IX. Data for 41 Elemental Solids over the 50 eV to 30 keV Range". In: *Surface and Interface Analysis* 43.3 (2011), S. 689–713.
- [73] H. Shinotsuka u. a. "Calculations of Electron Inelastic Mean Free Paths. X. Data for 41 Elemental Solids over the 50eV to 200keV Range with the Relativistic full Penn Algorithm". In: *Surface and Interface Analysis* 47.9 (2015), S. 871–888.
- [74] J. P. Biberian und G. A. Somorjai. "Surface structures of Metallic Monolayers on Metal Crystal Surfaces". In: *Journal of Vacuum Science and Technology* 16.6 (1979), S. 2073–2085.
- [75] W. Engel u. a. "A UHV-Compatible Photoelectron Emission Microscope for Applications in Surface Science". In: *Ultramicroscopy* 36.1 (1991), S. 148 –153.
- [76] Malcolm Howells, Christopher Jacobsen und Tony Warwick. "Principles and Applications of Zone Plate X-Ray Microscopes". In: *Science of Microscopy*. Hrsg. von John C. H. Spence Peter W. Hawkes. Bd. volume 2.part 2. Springer Verlag, 2007, 835ff.
- [77] L. Casalis u. a. "ESCA Microscopy Beamline at ELETTRA". In: *Review of Scientific Instruments* 66.10 (1995), S. 4870–4875.
- [78] R. Fink u. a. "SMART: a Planned Ultrahigh-Resolution Spectromicroscope for BESSY II". In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 84.1 (1997), S. 231 –250.
- [79] A Locatelli u. a. "High lateral resolution spectroscopic imaging of surfaces: The undulator beamline "nanospectroscopy" at Elettra". In: *Journal de Physique IV (Proceedings)*. Bd. 104. EDP sciences. 2003, S. 99–102.
- [80] A Locatelli u. a. "Photoemission Electron Microscopy with Chemical Sensitivity: SPE-LEEM Methods and Applications". In: *Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films* 38.12-13 (2006), S. 1554–1557.
- [81] D Sander u. a. "Stress and Structure of Ni Monolayers on W(110): the Importance of Lattice Mismatch". In: *Physical Review B* 57.3 (1998), S. 1406.
- [82] K. Christmann, O. Schober und G. Ertl. "Adsorption of CO on a Ni(111) Surface". In: *The Journal of Chemical Physics* 60.12 (1974), S. 4719–4724.
- [83] J.T. Yates, P.A. Thiel und W.H. Weinberg. "The Catalytic Reaction between Adsorbed Oxygen and Hydrogen on Rh(111)". In: *Surface Science* 82.1 (1979), S. 45 –68.
- [84] Hideyuki Kanda u. a. "Cluster calculation of oxygen K-edge electron-energy-loss near-edge structure of NiO". In: *Phys. Rev. B* 58 (15 1998), S. 9693–9696.
- [85] A. Cornish u. a. "Oxidation of Polycrystalline Ni Studied by Spectromicroscopy: Phase Separation in the early Stages of Crystallite Growth". In: *Phys. Rev. B* 81 (8 2010), S. 085403.
- [86] Maria Veronica Ganduglia-Pirovano und Matthias Scheffler. "Structural and electronic properties of chemisorbed oxygen on Rh (111)". In: *Physical Review B* 59.23 (1999), S. 15533.
- [87] J.A. Barnard u. a. "Thermal evolution of very thin platinum films deposited on Ni(111): A PAX/work function study". In: *Surface Science* 211-212 (1989), S. 740 –748.

- [88] J.S. Villarrubia und W. Ho. “Reaction of Hydrogen with Adsorbed Oxygen on Ni(110)”. In: *Surface Science* 144.2 (1984), S. 370–384.
- [89] H Bu, CD Roux und JW Rabalais. “Oxygen Induced Added-Row Reconstruction of the Ni(110) Surface”. In: *The Journal of chemical physics* 97.2 (1992), S. 1465–1470.
- [90] J. T. Stuckless u. a. “Oxygen Chemisorption and Oxide Film Growth on Ni100, 110, and 111: Sticking Probabilities and Microcalorimetric Adsorption Heats”. In: *The Journal of Chemical Physics* 106.5 (1997), S. 2012–2030.
- [91] Andrew P. Grosvenor u. a. “New Interpretations of XPS Spectra of Nickel Metal and Oxides”. In: *Surface Science* 600.9 (2006), S. 1771–1779.
- [92] G. Comelli u. a. “Real-Time X-Ray Photoelectron Spectroscopy Study of Dissociative Oxygen Adsorption on Rh(110)”. In: *Chemical Physics Letters* 261.3 (1996), S. 253–260.
- [93] Mathias Homann u. a. “Large Nucleation Barrier for Ni Oxide on Rh (110) Driving Ni into Subsurface Sites upon Oxidation”. In: *Surface Science* 679 (2019), S. 56–63.
- [94] Ch Hagedorf u. a. “Pressure-dependent Ni–O Phase Transitions and Ni Oxide Formation on Pt (111): An in situ STM Study at Elevated Temperatures”. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 8.13 (2006), S. 1575–1583.
- [95] Carl V. Thompson. “Solid-State Dewetting of Thin Films”. In: *Annual Review of Materials Research* 42.1 (2012), S. 399–434.

Danksagung

Ich möchte mich zu aller erst bei Herrn Imbihl für die Möglichkeit die Doktorarbeit in seiner Arbeitsgruppe anzufertigen, die fantastische Arbeitsatmosphäre und die Möglichkeit weitestgehend selbstständig an dem Thema arbeiten zu dürfen, bedanken.

Ein besonderer Dank geht an meine ehemaligen Arbeitskollegen Tim Werth (geb. Smolinsky) und Bernhard von Boehn, mit denen die Arbeit sehr viel Spaß, jede Menge Motivation und wertvolle Diskussionen gebracht hat. (Ganz zu schweigen von den Messzeiten in Italien und Berlin und den Tagungen in Hahnenklee.)

Ich bedanke mich bei den Betreuern/*innen der Strahllinien in Elettra und Berlin für die Unterstützung während der Messzeiten und die tolle Arbeitsatmosphäre, weiterhin bei den Mitarbeitern des Instituts für Physikalische Chemie und Elektrochemie, die mich bei meiner Arbeit unterstützt haben, insbesondere bei den Mitarbeitern der Feinmechanik- und Elektronikwerkstatt.

Ferner bedanke ich mich bei meiner Familie, auf deren Unterstützung ich mich stets verlassen konnte und bei denen ich immer einen Rückzugsort in stressigen Zeiten gefunden habe.

Lebenslauf

Name: Mathias Homann

Nationalität: Deutsch

Geboren: 10.12.1987 in Soltau

Anschrift: Königsworther Str. 19, 30167 Hannover

Akademische Ausbildung

2014- Promotion an der Leibniz Universität Hannover

2012-2014 Masterstudium Material- und Nanochemie an der Leibniz Universität Hannover

2008-2012 Bachelorstudium Chemie an der Leibniz Universität Hannover

Zivildienst

2007-2008 Alten- und Pflegeheim Wohnstift Buxtehude

Schulausbildung

2000-2007 Gymnasium Walsrode, Abschluss Abitur

1994-2000 Grundschule und Orientierungsstufe in Soltau und Bomlitz